



Électrodes efficaces à base d'alliages Ni-Fe industriels pour le dégagement d'oxygène en milieu alcalin

Lucile Magnier ^{a,b}, Garance Cossard ^a, Vincent Martin ^a, Valérie Parry ^b, Céline Pascal ^b, Virginie Roche ^a, Irina Shchedrina ^c, Richard Bousquet ^d, Marian Chatenet ^a, Eric Sibert ^{a,*}

^a Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, 38000, Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), SIMAP, F-38000 Grenoble, France

^c Pierre Chevenard Research Center, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France

^d Product Development, APERAM Alloys Imphy, 58160, Imphy, France

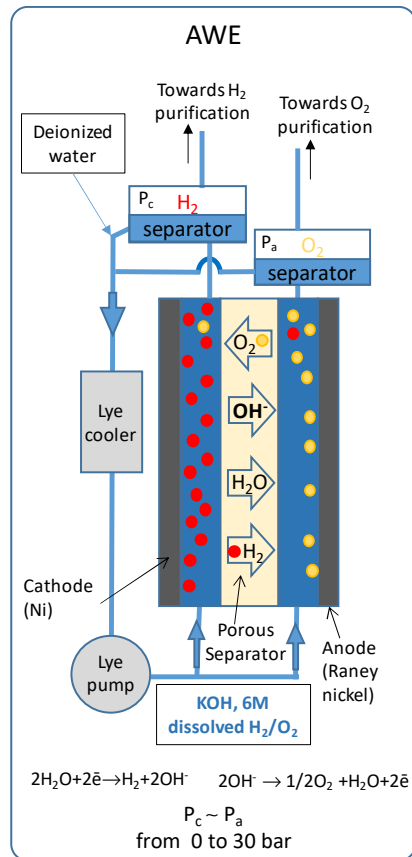
* eric.sibert@grenoble-inp.fr



25 mai 2023

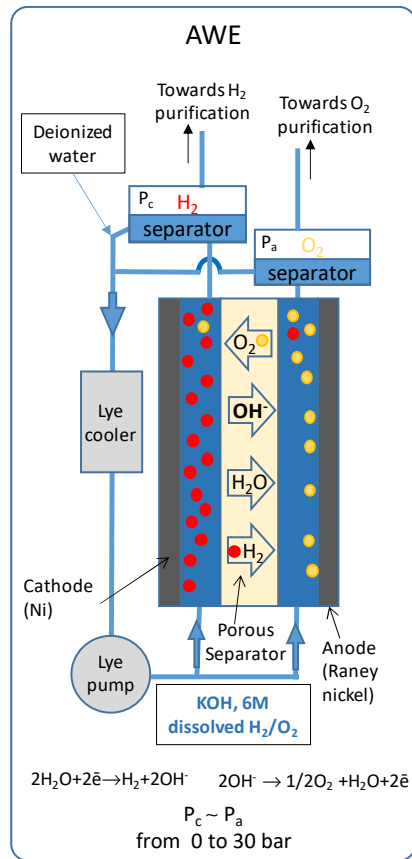


Électrolyse de l'eau

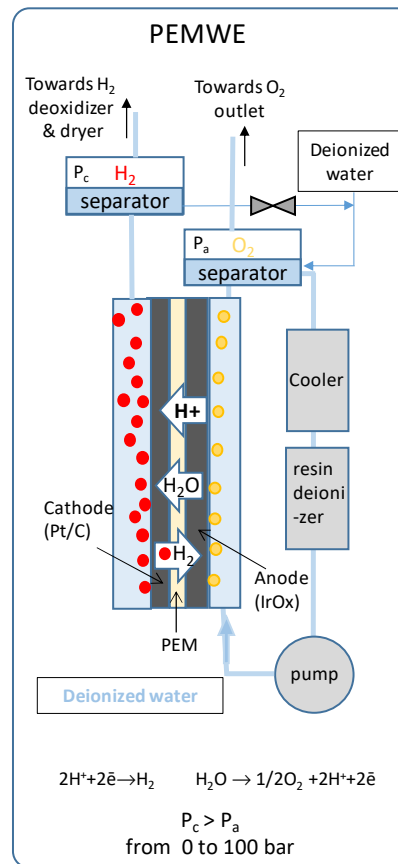


- Mature
- Coûts
- Non ajustable

Électrolyse de l'eau



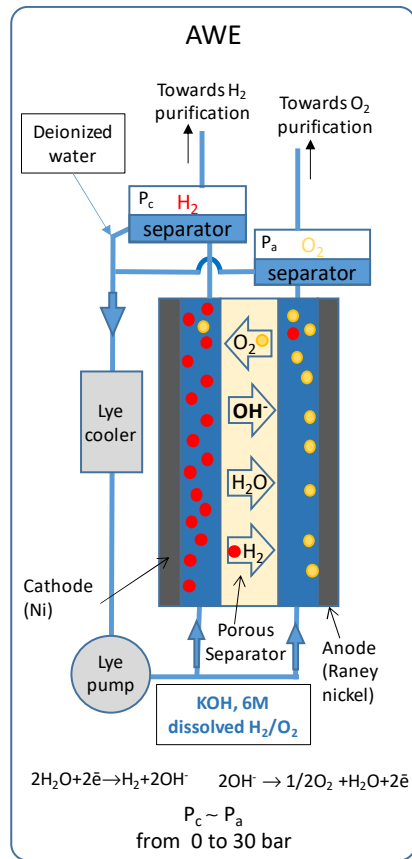
- Mature
- Coûts
- Non ajustable



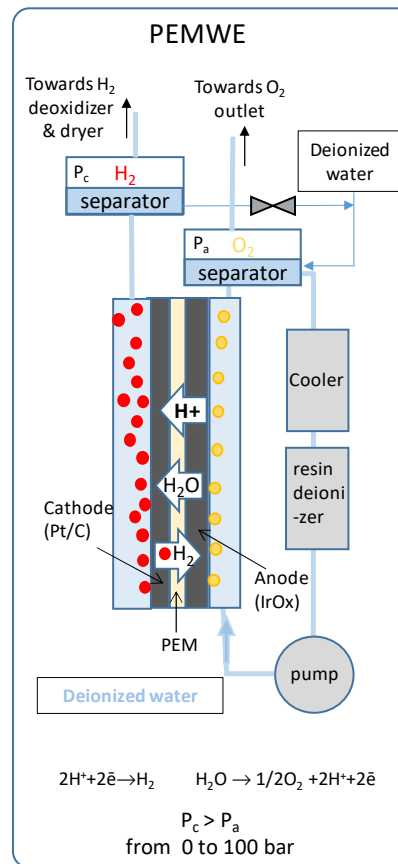
- Ajustable
- PGM (Pt, Ir)
- Coûts



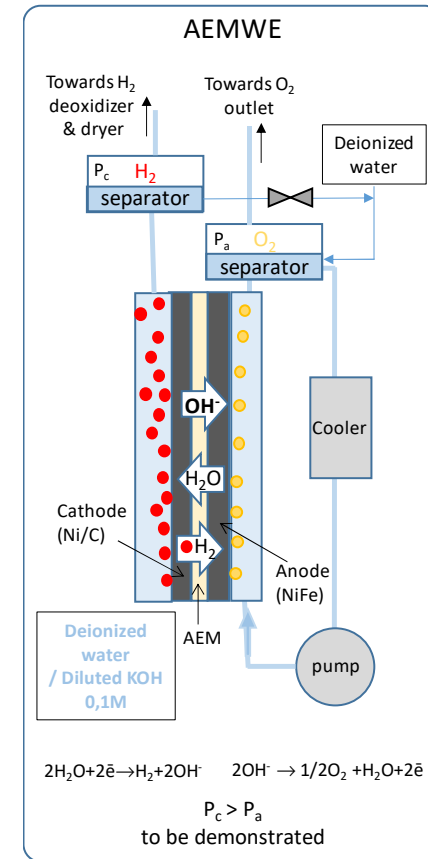
Électrolyse de l'eau



- Mature
- Coûts
- Non ajustable



- Ajustable
- PGM (Pt, Ir)
- Coûts

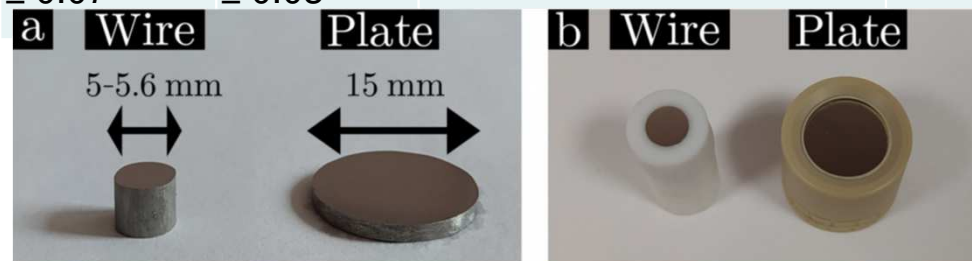


- Pas de PGM
- Pas mature

Alliages au nickel

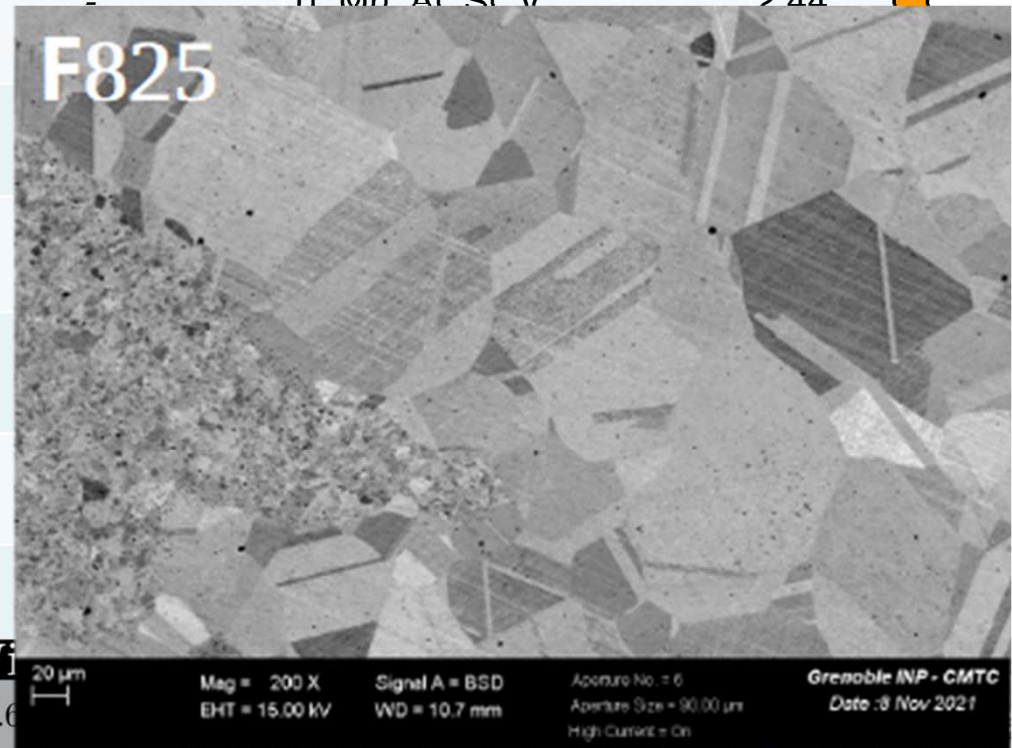
at. %	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Other addition elements	Fe/Ni
W-316L	70.50 ± 0.04	9.53 ± 0.07	17.68 ± 0.07	1.19 ± 0.01	-	Mn, Si, Al	7.40
W-286	55.6 ± 0.1	22.8 ± 0.1	15.8 ± 0.1	0.674 ± 0.005	-	Ti, Mn, Al, Si, V	2.44
W-825	35.3 ± 0.2	36.6 ± 0.3	23.4 ± 0.3	1.45 ± 0.01	-	Cu, Ti, Al, Si, Mn	0.97
P-825	33.17 ± 0.09	34.2 ± 0.2	26.5 ± 0.1	0.98 ± 0.02	-	Cu, Ti, Si, Mn, Al	0.97
W-718	21.76 ± 0.08	50.8 ± 0.1	19.95 ± 0.07	1.79 ± 0.03	3.14 ± 0.05	Ti, Al, Mn, Si	0.43
W-625	0.3 ± 0.1	65.6 ± 0.3	25.9 ± 0.2	5.08 ± 0.09	2.34 ± 0.09	Al, Ti	0.005
P-625	0.27 ± 0.01	64.7 ± 0.6	29.0 ± 0.5	3.23 ± 0.07	1.51 ± 0.03	Al, Ti, Si, Mn	0.004

➤ Wires (W) vs. Plates (P)

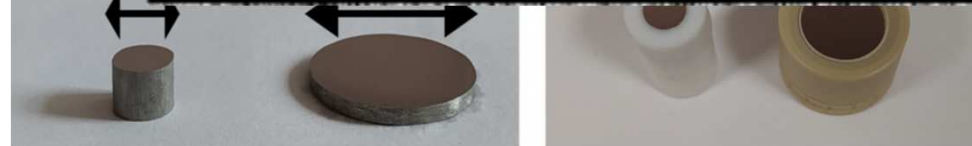


Alliages au nickel

at. %	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Other addition elements	Fe/Ni
W-316L	70.50 ± 0.04	9.53 ± 0.07	17.68 ± 0.07	1.19 ± 0.01	-	Mn, Si, Al	7.40
W-286	55.6 ± 0.1	22.8 ± 0.1	15.8 ± 0.1	0.674 ± 0.005	-	Ti, Mn, Al, Si, V	2.44
W-825	35.3 ± 0.2	36.6 ± 0.3	23.4 ± 0.3	1.45 ± 0.01	-	-	-
P-825	33.17 ± 0.09	34.2 ± 0.2	26.5 ± 0.1	0.98 ± 0.02	-	-	-
W-718	21.76 ± 0.08	50.8 ± 0.1	19.95 ± 0.07	1.79 ± 0.03	-	-	-
W-625	0.3 ± 0.1	65.6 ± 0.3	25.9 ± 0.2	5.08 ± 0.09	-	-	-
P-625	0.27 ± 0.01	64.7 ± 0.6	29.0 ± 0.5	3.23 ± 0.07	-	-	-



➤ Wires (W) vs. Plates (P)



Voltampérométrie

OCV : 2h30

Activation:

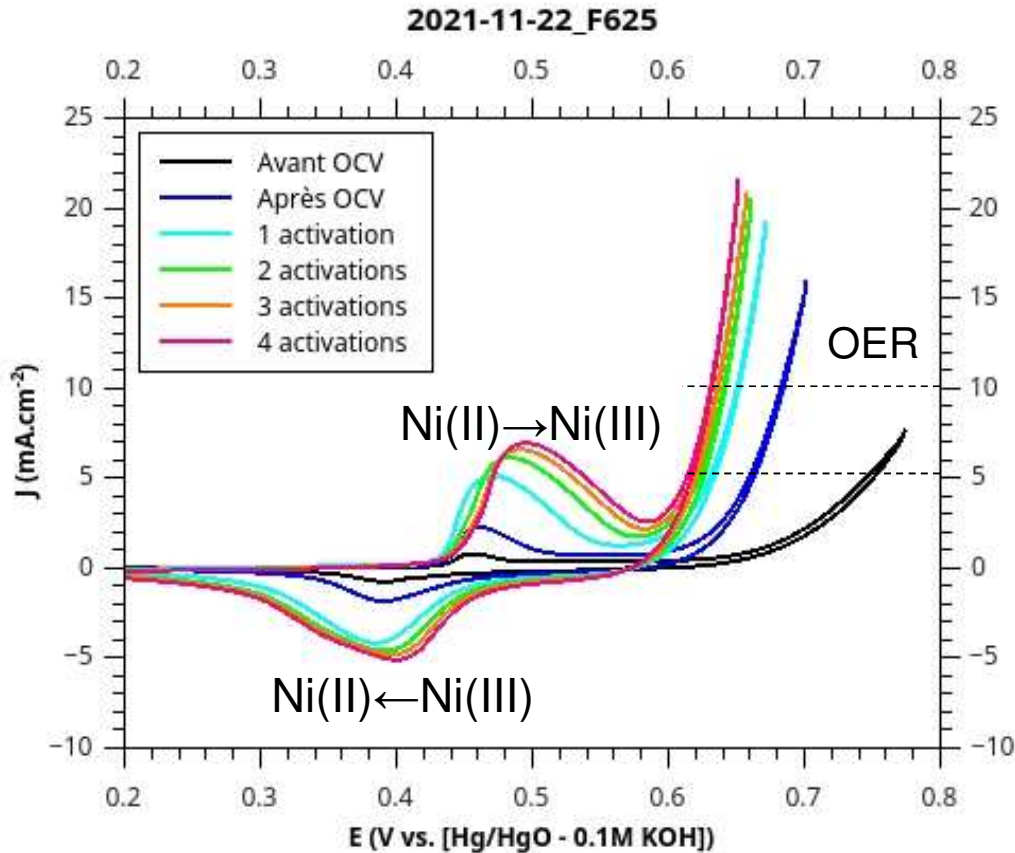
- 10 mn à 1.581 V vs. RHE
- 5 mn à 0.981 V vs. RHE
- 2 CV à 5 mV.s⁻¹

Pics Ni(II)/Ni(III):

- La charge change
- Le potentiel évolue

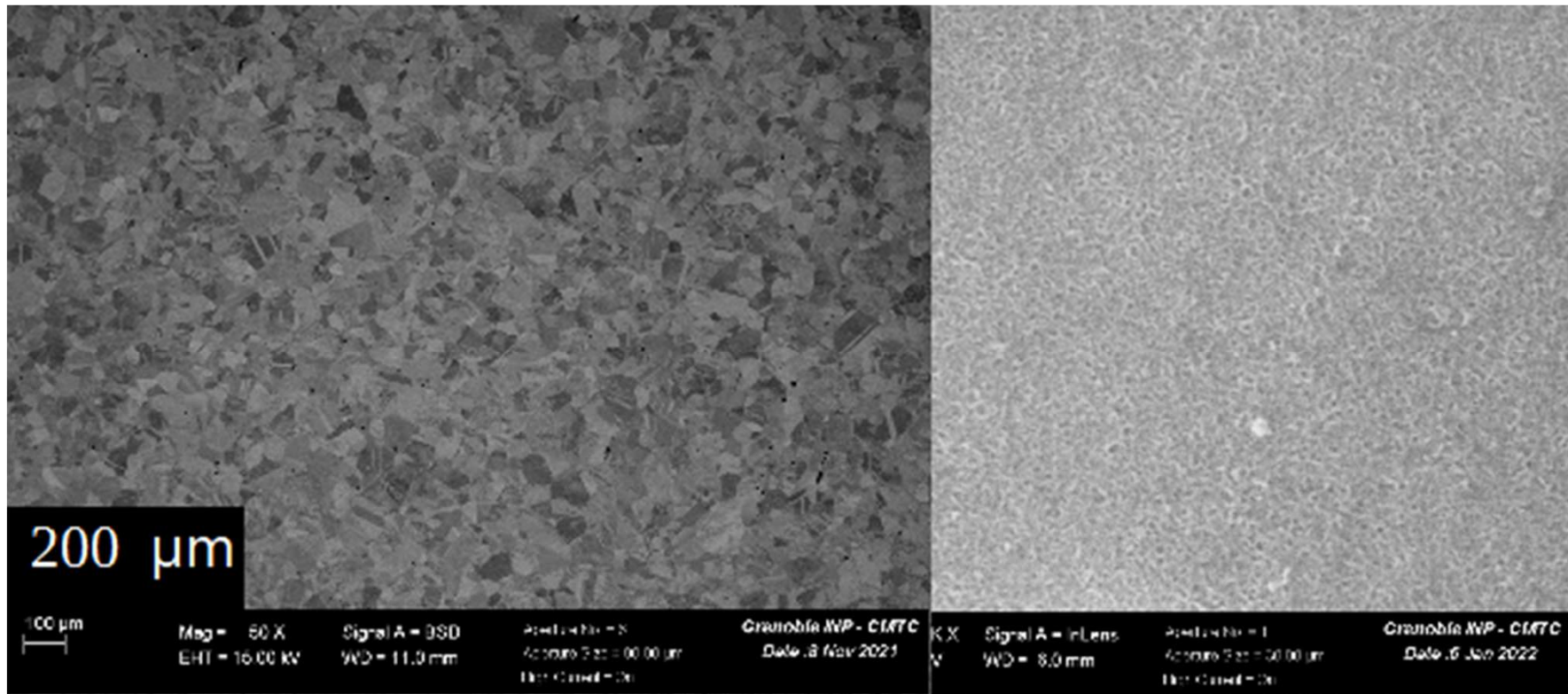
OER évaluée d'après E à:

- $J = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$
- $J = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$



0.1 M KOH à 25°C

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

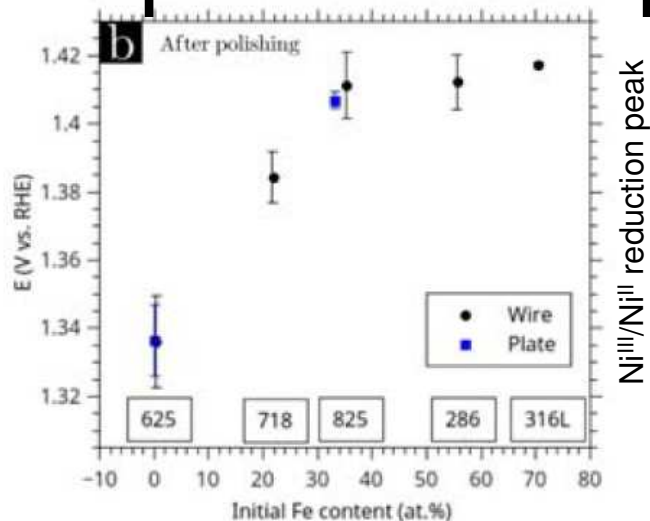
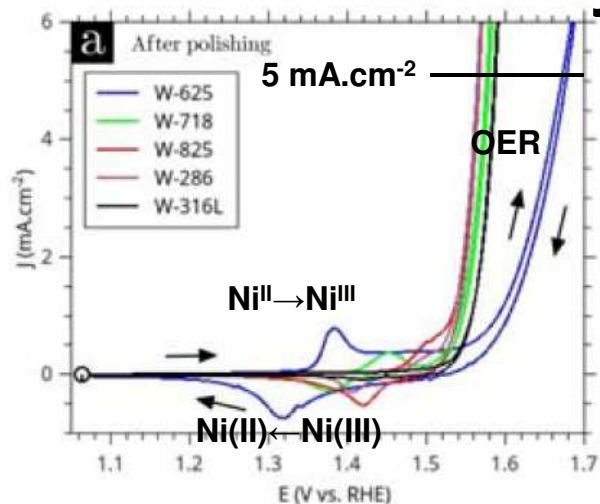


Initial

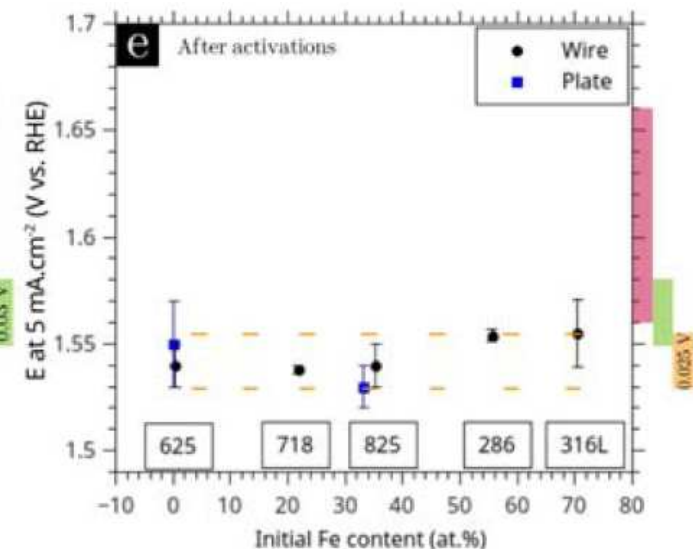
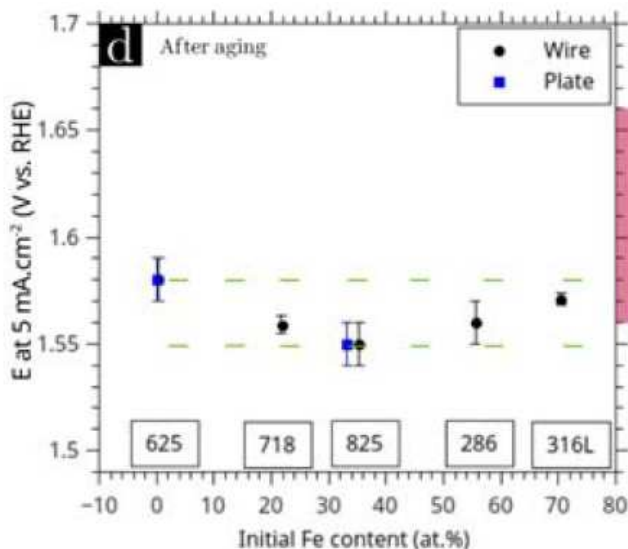
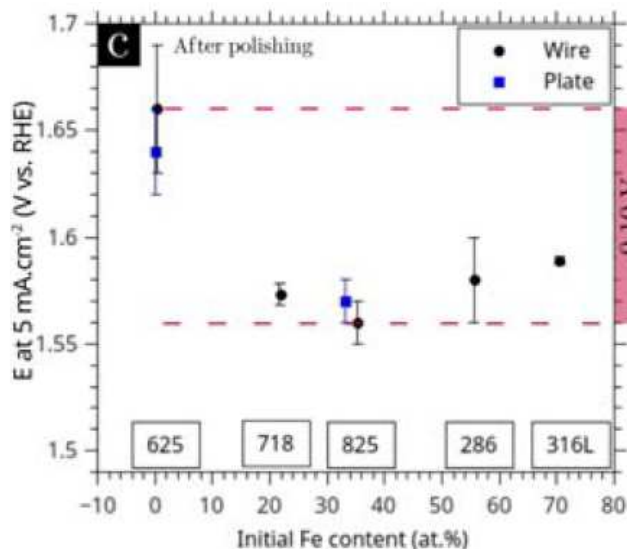
Après activation

Surface devient rugueuse et microstructurée

Analyse par Voltampérométrie

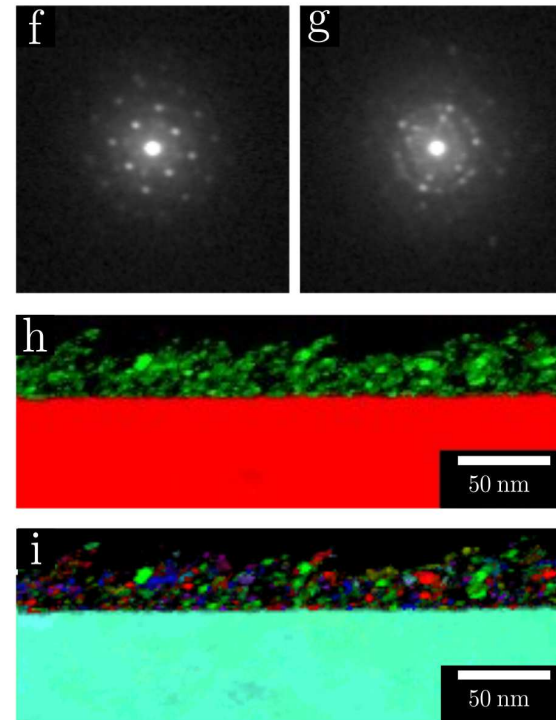
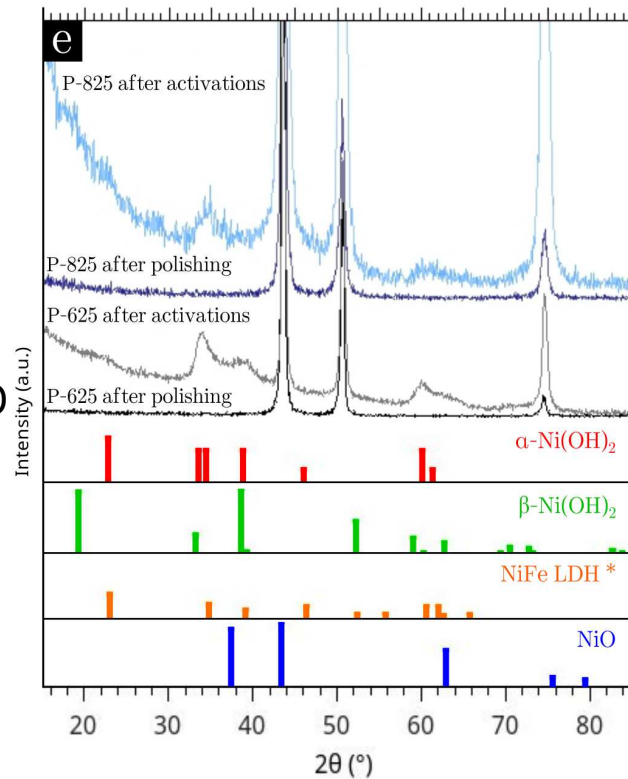
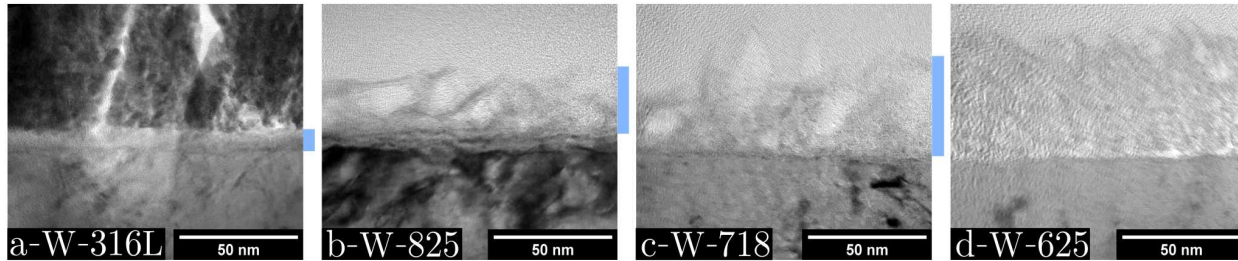


- Pas d'influence de la préparation (fil ≈ plaque)
- Différences d'activité initiale (rapport Fe/Ni)
- Nivellement des activités après OCV et cyclage



OER activity

TEM : Microscopie Electronique en Transmission

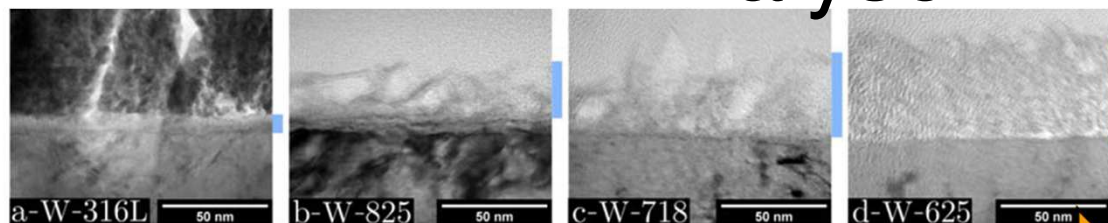


(f) et (g) : diffraction dans la couche active

(h) : cartographie des phases

(i) : cartographie des orientations cristallographiques

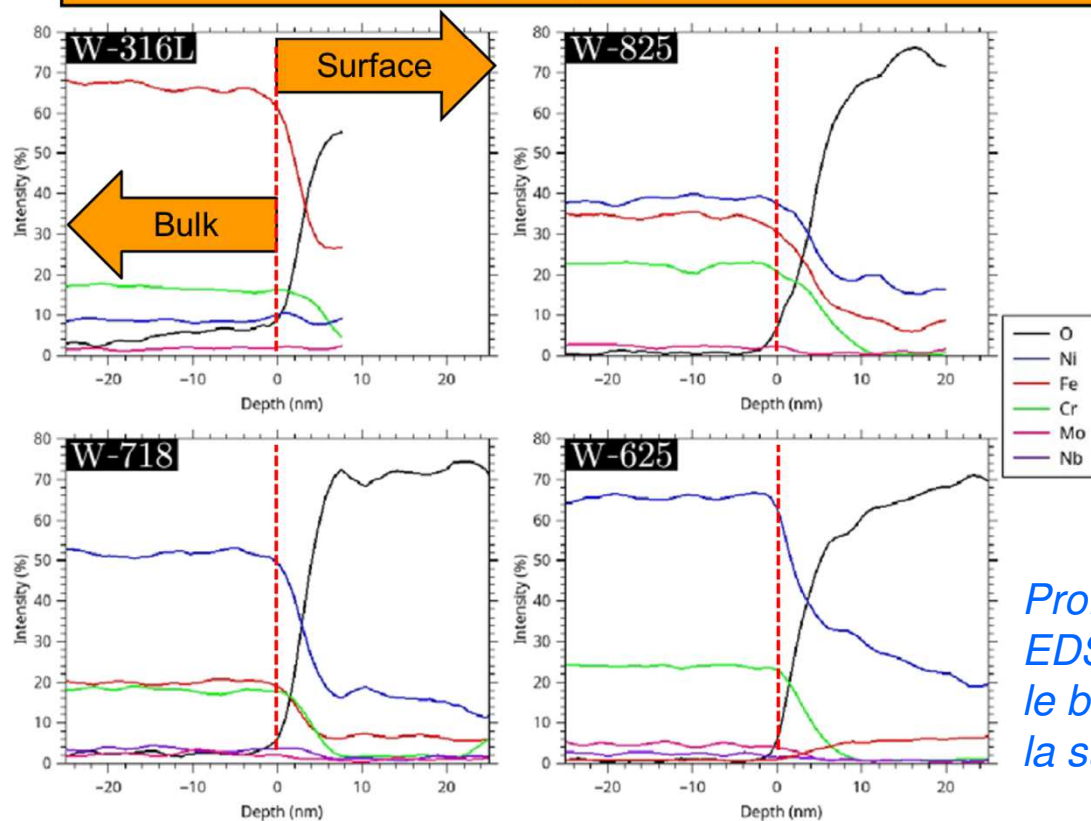
Analyse TEM-EDS



Thin

Oxides layer Thickness

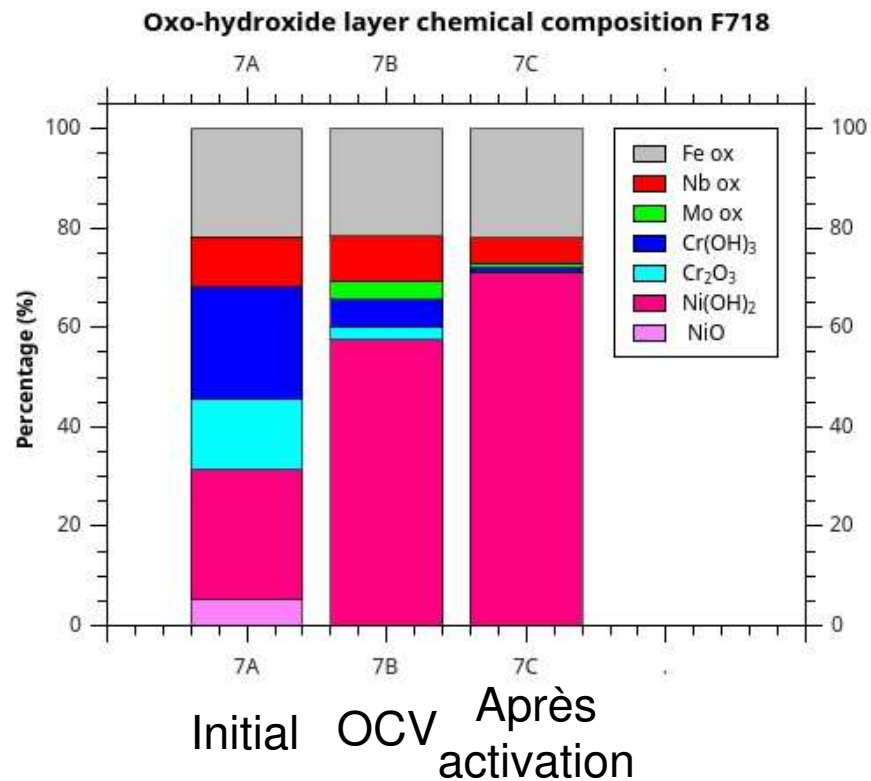
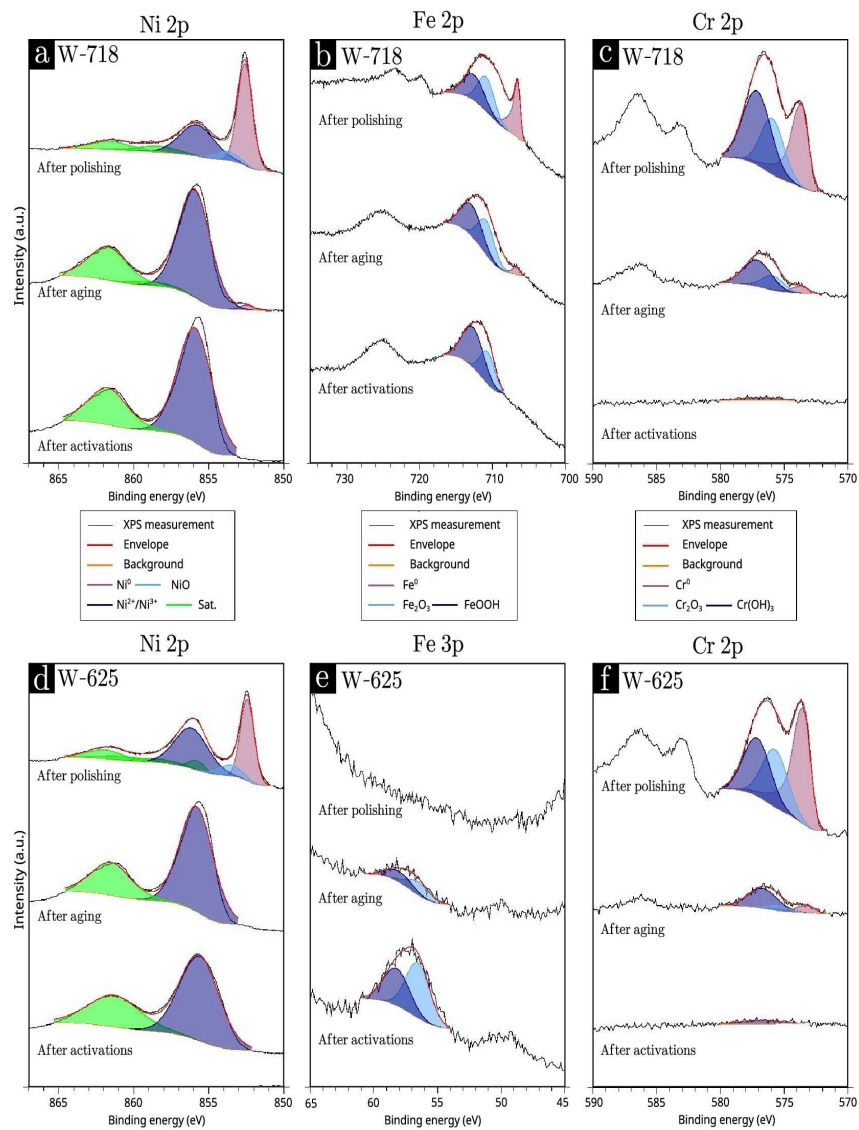
Thick



Profils TEM-EDS : depuis le bulk jusqu'à la surface

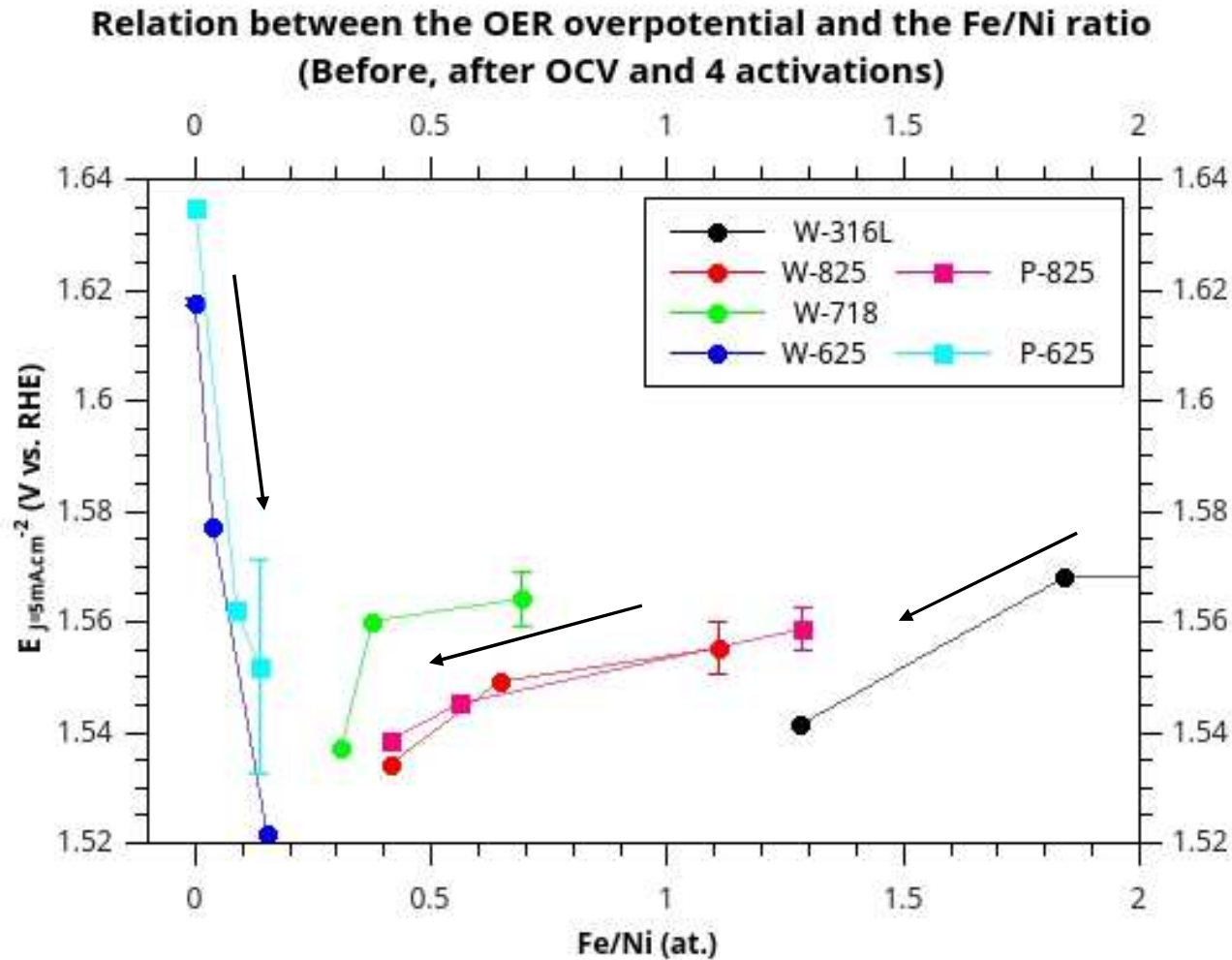
- Différentes épaisseurs de couches d'oxyde
- Toujours Ni + Fe dans les oxydes de surface
- Enrichissement en Fe pour les alliages pauvres en Fe (W625) grâce aux impuretés de KOH

Analyse XPS



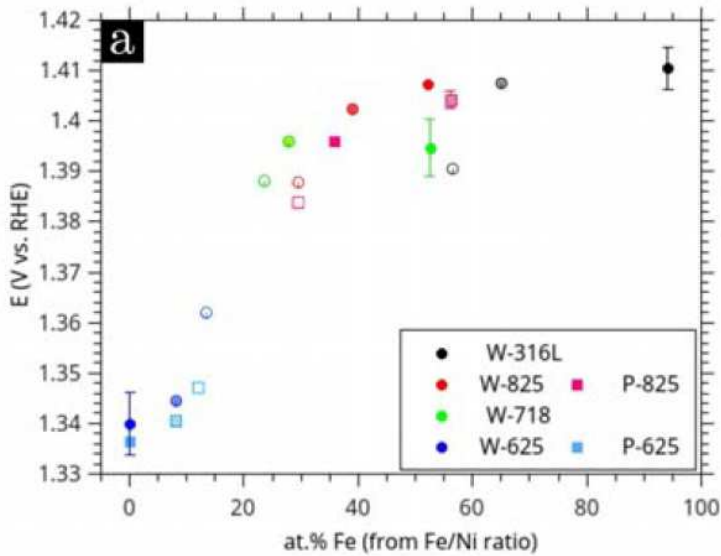
Enrichissement en Ni(OH)₂

Activité vs. composition de surface

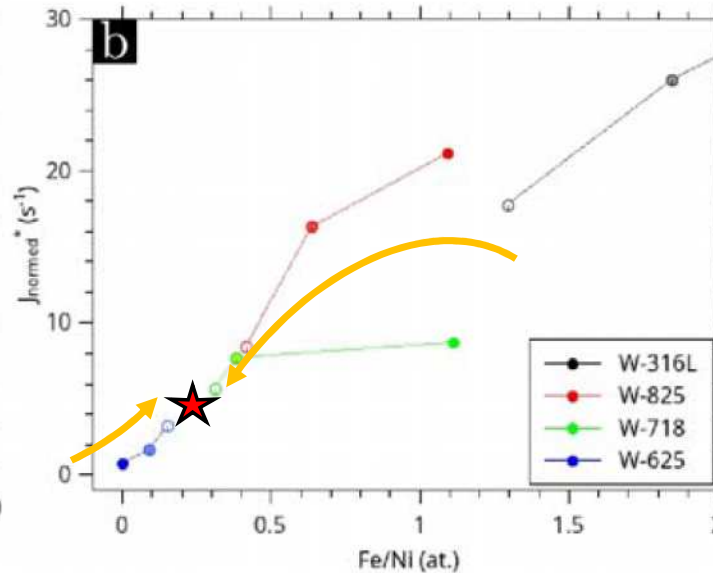


Compositions de surface convergent vers la meilleure activité

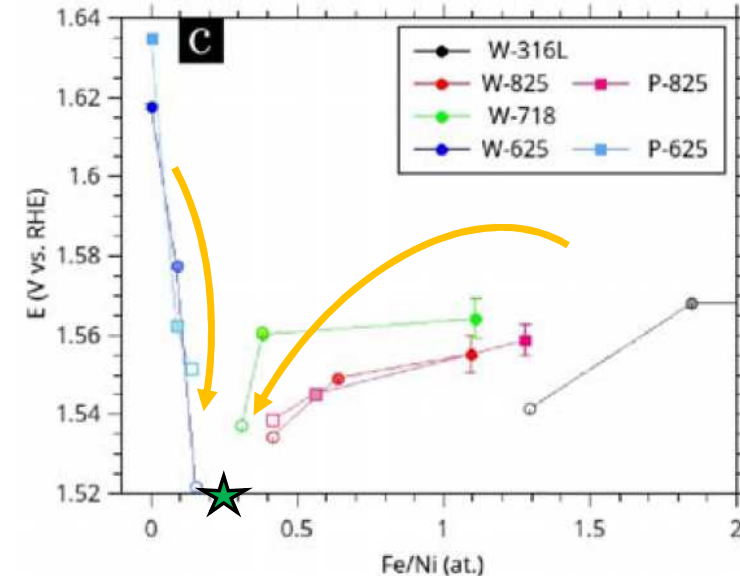
Origine de l'activité



Les centres Ni^{II}/Ni^{III} sont affectés par le rapport Fe/Ni en surface



Turn Over Frequency (TOF) s'améliore avec les sites riches en Fe

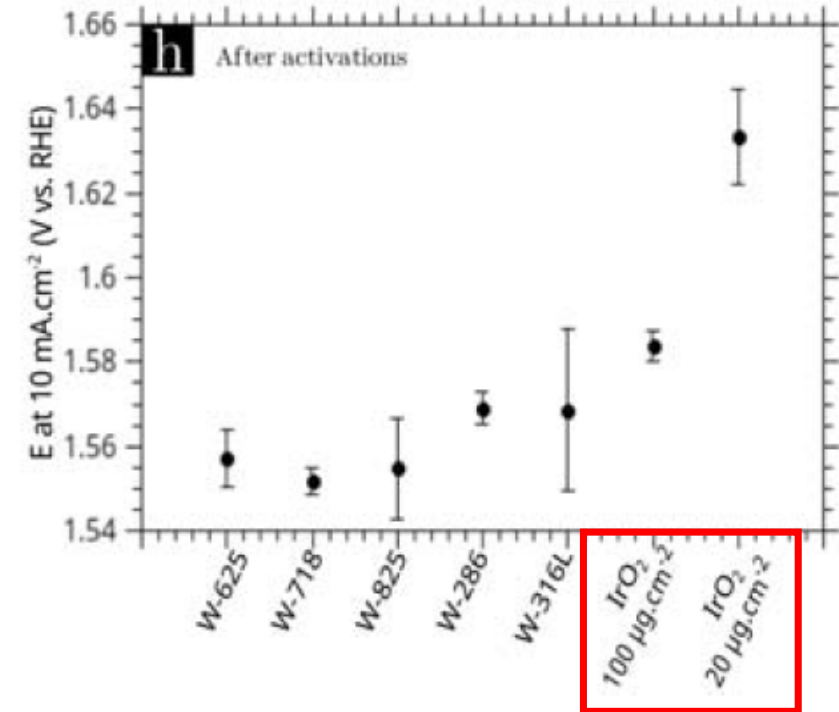


Activité OER = $f(\text{TOF} + \text{ECSA})$

- La présence de Fe à proximité des centres Ni améliore leur activité
- L'optimum d'activité résulte d'une combinaison de TOF et d'aire active

Conclusions

- Les électrodes en aciers (alliages Ni-Fe) ont une activité remarquable pour l'OER et sont stables.
- Cyclé en potentiel autour de Ni^{II}/Ni^{III} accélère l'activation.
- La présence initiale d'autres métaux est importante pour la microstructuration.
- Quelque soit la composition initiale du matériau, la composition de surface tend vers une structure NiOOH dopé Fe avec Fe/Ni ≈ 0.3.
- Les alliages Ni-Fe activés sont compétitifs par rapport à IrO₂.



Remerciements

- **Institut Carnot Énergies du Futur (projet NICKEL);**
- **PEPR-H2 : DaemonHyc;**
- **Pierre Joncourt et William Ait Idir : mesures électrochimiques préliminaires;**
- **Plateforme CMTC - Grenoble INP**
- **Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials “CEMAM” (grant ANR-10-LABX-44-01)**
- **Grégory Berthomé pour l’XPS**
- **Gilles Renou pour le TEM**
- **Stéphane Coindeau and Thierry Encinas pour la diffraction X**