

Électrodes 3D pour la production électrochimique d'hydrogène à grande échelle

Mémoire présenté par
Thomas DALNE

en vue de l'obtention du grade de Master
ingénieur civil en chimie et science des matériaux

Promoteur(s)
Joris PROOST

Lecteur(s)
Joris PROOST, Juray DE WILDE , Quentin DE RADIGUÈS DE CHENNEVIÈRES

Année académique 2016-2017

Abstract

Hydrogen nowadays represents one of the most promising way to respond environmental issues because it can be used as a fuel for vechicles (buses, cars,...) but also to store residual electricity produced by intermittent sources of energy as the wind or the sun. Using green electricity to produce hydrogen from water is actually the most sustainable way to fulfill these functions. The objective pursued in this master thesis is to study the electrochemical behaviour of an electrolytic cell in which 3D electrodes formed of metallic foams are used in order to increase the overall reactional surface which is in fact the electrolyte-electrode interface. By doing so, lowering current densities and improving mass transfer are expected.

Pumps with adaptative flows are used to feed in electrolyte the Micro Flow Cell used to realize different experiments on water electrolysis process. The electrolyte will be a solution of 1M KOH so the process is performed in an alkaline medium with a pH of 14. The metallic foams with different pores diameters and thus different specific areas are made of nickel which proves to be a good and especially cheap electrocatalyst. A cyclic voltammetry have been implemented to sweep the potential and measure the current which is the electrical representation of the gases production while a galvanostatic procedure allows to calculate the faradaic yield of the cell.

From galvanostatic procedures, it has been measured that the faradaic yield for hydrogen production is close to 100% which shows a good behaviour of nickel foams as electrocatalyst. The potential necessary to maintain the current during these procedures has prooved to be lower when 3D electrodes have been mounted both in the cathodic and anodic compartments compared to the use of simple 2D electrodes/plates. The electrical consumption is thus reduced. The cyclic voltammetries realized at different flows show that for a configuration in which the foams are only used in the cathodic side, none significative fluxes dependance has been observed for any pores diameters. On the other hand, increasing both cathodic and anodic flows exhibits an important enhancement of the current value (and thus hydrogen production) in a configuration in which foams with small pores diameters are used on both sides. Raising the cathodic flux brings to the highest increase in current.

Remerciements

Mes premiers remerciements iront à toutes les personnes ayant apporté une contribution aussi petite soit elle à l'élaboration de ce travail de fin d'études.

Je tiens à remercier particulièrement le Pr. Joris Proost, mon promoteur, pour le temps qu'il m'a accordé et les précieux conseils donnés tout au long de ces 10 mois.

Je souhaiterais également exprimer toute ma gratitude envers Quentin de Radiguès qui m'a supervisé au quotidien pour les laboratoires mais également pour m'orienter dans mes recherches. Sa disponibilité et sa rigueur m'ont permis de surpasser les obstacles rencontrés au cours de ce mémoire. Mes remerciements vont également à Frédéric Van Wonterghem et à Ronny Santoro pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté ainsi que pour leur bienveillance.

Enfin, je tiens à remercier Laurence et Nicolas, mes parents ainsi que Charlotte et Germain, ma soeur et mon frère, pour le soutien indéfectible dont ils ont fait preuve durant toute la durée de ce travail.

Table des matières

1 L'hydrogène dans tous ses états	2
1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique	3
1.1.1 Avantages	3
1.1.2 Limites	4
1.2 Techniques industrielles de production de l'hydrogène	6
1.2.1 Vaporeformage	6
1.2.2 Oxydation partielle	7
1.2.3 Electrolyse de l'eau	7
1.3 Utilisations de l'hydrogène	8
1.3.1 Dans l'industrie (pétro)chimique	8
1.3.2 La pile à combustible (PAC)	8
1.3.3 Le "power-to-gas"	9
1.3.4 La cogénération	10
2 Principes électrochimiques	11
2.1 Aspects thermodynamiques de l'électrolyse de l'eau	11
2.1.1 Milieu acide	12
2.1.2 Milieu alcalin	12
2.2 Thermodynamique électrochimique	12
2.2.1 Potentiel d'oxydoréduction	12
2.2.2 Potentiel d'équilibre de cellule et loi de Nernst	13
2.3 Les résistances électriques de la cellule	16
2.3.1 Les surtensions électriques	17
2.3.2 Les surtensions d'activation	17
2.3.3 Les surtensions de concentration	17
2.4 La cinétique électrochimique	19
2.4.1 La double couche électrique	19
2.4.2 L'équation de Butler-Vormer	20
2.4.3 Les droites de Tafel	22
2.4.4 Phénomènes de transport	22
2.5 Rendement faradique	25
3 État de l'art de la production électrochimique d'hydrogène	27
3.1 Contexte historique	27
3.2 Etat de l'art de l'électrolyse de l'eau	28
3.2.1 Le milieu réactionnel	28

TABLE DES MATIÈRES

3.2.2	La configuration de la cellule	29
3.2.3	Les électrodes	29
3.2.4	Les membranes	32
3.3	Etat de la recherche de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin	34
4	Équipements expérimentaux et méthodologie	39
4.1	Équipements expérimentaux	39
4.1.1	La cellule Micro Flow	39
4.1.2	Les mousses métalliques	40
4.1.3	La membrane	41
4.1.4	La source de courant/tension	42
4.1.5	Équipements extérieurs à la cellule	43
4.1.6	Montage final	44
4.2	L'électrolyte	46
4.3	Procédures	47
4.3.1	Voltammétrie cyclique	47
4.3.2	Procédure galvanostatique	48
5	Résultats et discussions	50
5.1	Résultats et discussions des procédures galvanostatiques	50
5.1.1	Courbes de production H_2-O_2	50
5.1.2	Rendements faradiques de la cellule	51
5.1.3	Étude du potentiel au cours du temps	55
5.2	Résistance de cellule et potentiel d'activation	58
5.2.1	Détermination de K	58
5.2.2	Détermination de E_0	64
5.3	Correspondance entre voltammétrie cyclique et procédure galvanostatique	65
5.4	Analyse du diagramme de Tafel	66
5.5	Influence du débit	67
5.5.1	Intérêt du débit	67
5.5.2	Adimensionnalisation du débit	68
5.5.3	Étude de la dépendance en débit	69
5.6	Activation des mousses	73
5.7	Caractérisation des mousses	76
5.7.1	Mousses vierges	76
5.7.2	Mousses usagées	78
A	Débits des expériences	82
A.1	Débits des procédures galvanostatiques	82
A.2	Expériences de voltammétries cycliques	83
A.3	Expériences sur l'activation des mousses	83
B	Figures supplémentaires	84
B.1	Production H_2-O_2 : Configuration 2D(Inox)-2D	84
B.2	Schéma du montage de cellule à 3 électrodes	84

Table des figures

1.1	Répartition (en %) des émissions mondiales de gaz à effet de serre en équivalent CO ₂ par secteur [1]	2
1.2	Conditions d'explosivité de l'H ₂ [2]	5
1.3	(a) Origines de l'hydrogène produit dans le monde en 2011 [3] (b) Prix de l'hydrogène en fonction du nombre d'heures de fonctionnement [4]	6
1.4	Schéma de l'électrolyse de l'eau [5]	8
1.5	Réaction d'électrolyse et réaction inverse	9
1.6	Principe de la pile à combustible hydrogène [2]	9
1.7	Schéma du projet <i>Jupiter 1000</i> à Fos-sur-Mer [6]	10
2.1	Diagramme de Pourbaix de l'eau à 25°C [7]	11
2.2	Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'eau en (a) milieu acide [8] (b) milieu alcalin [9]	13
2.3	(a) Prédiction du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma [10] (b) Potentiels standards de quelques couples rédox [11]	14
2.4	Variation du potentiel thermo-neutre (E_{th}) et du potentiel réversible (E_{rev}) avec la température pour la production d'hydrogène dans une cellule d'électrolyse de l'eau en phase liquide [9]	15
2.5	Résistances présentes dans un système d'électrolyse de l'eau [12]	16
2.6	Comparaison des pertes énergétiques causées par les différentes résistances en fonction de la densité de courant [12]	16
2.7	Illustration de l'angle de contact θ entre les 3 limites de phases entre le gaz, le liquide et le solide. γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} sont respectivement les tensions de surface de l'interface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz	18
2.8	Double couche électrique près d'une électrode chargée négativement. (a) Schéma simplifié de sa structure (b) Profil du potentiel en s'éloignant de l'électrode [13]	19
2.9	Représentation schématique de la situation thermodynamique dans la double couche électrique : (a) Situation sans l'application d'un potentiel (b) Profil du potentiel (c) Situation avec l'application d'un potentiel [14]	21
2.10	(a) Graphe de densité de transfert de charge vs. surtension d'électrode [14] (b) Impact du coefficient de transfert de charge α [15]	21
2.11	Représentation graphique des droites de Tafel [14]	22
2.12	Différentes étapes dans une réaction électrochimique [14]	23
2.13	Graphique E-log I avec apparition d'un courant limite [14]	24
2.14	Courbe de polarisation finale prenant en compte toutes les surtensions [14]	25

TABLE DES FIGURES

3.1	Premières installations industrielles pour l'électrolyse de l'eau [16]	27
3.2	Grandes installations dédiées à la production d'hydrogène par électrolyse. À gauche, Rjukan (1927 aux années 1970) et à droite, Glomfjord (1953-1991). [17]	28
3.3	Configurations unipolaire (à gauche) et bipolaire (à droite) d'une cellule électrochimique [13]	29
3.4	Diagramme en volcan entre l'activité catalytique de différents métaux et la force de la liaison Me-H [18]	31
3.5	Activité électrocatalytique pour le dégagement de l'oxygène de différents oxydes en fonction de l'enthalpie standard de la transition d'un oxyde d'un degré d'oxydation inférieur à un degré d'oxydation supérieur en milieu acide (○) et basique (●) [19]	32
3.6	Schéma de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse PEM avec une membrane en Nafion® [20]	33
3.7	Conductivité de solutions aqueuses de NaOH et de KOH [21]	34
3.8	(a) Cellule à électrode volumique de configuration perpendiculaire (b) Distribution du potentiel d'électrode (c) Variation théorique du potentiel de solution Φ_S dans l'électrode à configuration perpendiculaire [22]	36
3.9	(a) Diagramme 3D de la consommation d'énergie par mol d'H ₂ , Q et (b) Diagramme 3D de l'efficacité ϵ , obtenue dans une solution KOH 30% en masse. Comparaison est faite entre une cathode plate 2D Ni et une 3D CuNi. [23]	37
3.10	Courbes de polarisation cathodique enregistrées sur des électrocatalyseurs produit suivant différentes durées de traitements thermiques comparées à celle du nickel poli. L'électrolyte est une solution 1M KOH et les expériences ont été menées à 25°C [9]	38
4.1	Mousses <i>Alantum</i> utilisées dans le cadre de ce travail	41
4.2	Interpolation de la surface spécifique des mousses en fonction de la taille des pores	41
4.3	La membrane <i>fumasep</i> ® FAA-3-PK-130 sous forme sèche [24]	42
4.4	(a) Connexions disponibles sur l'Autolab (b) Vue schématique du montage à 2 électrodes [25]	44
4.5	Composants de la cellule dans l'ordre dans lesquels ils sont montés (de 1→14) avec de 1→6 le compartiment cathodique et de 8→14 la compartiment anodique	45
4.6	Montage de la mousse dans l'habitable en téflon	45
4.7	Schéma global du montage expérimental	46
4.8	Photo du montage expérimental	46
4.9	Dispositif de mesure de la production d'H ₂	47
4.10	(a) Balayage linéaire et mesure du courant [26] (b) Balayage en potentiel (20 mV/s) sur 3 cycles entre 0.1 et -3 V	48
4.11	Procédure galvanostatique implémentée pour les expériences	49
5.1	Volume de gaz produit en fonction du temps pour une configuration 2D(Inox)-3D avec des mousses D_{pores} = (a) 450 μm ($S_{\text{réac}}$ =479 cm^2) (b) 580 μm ($S_{\text{réac}}$ =502 cm^2) (c) 580 μm HD ($S_{\text{réac}}$ =719 cm^2) (d) 800 μm ($S_{\text{réac}}$ =389 cm^2) (e) 1200 μm ($S_{\text{réac}}$ =337 cm^2) (f) 2500 μm ($S_{\text{réac}}$ =102 cm^2) et des débits voir TABLE A.1	52
5.2	Rendement faradique de (a) l'hydrogène et de (b) l'oxygène à 20°C pour une configuration 2D(inox)-3D avec les mousses (D_{pores} = 450 μm , 580 μm , 1200 μm et 2500 μm et $S_{\text{réac}}$ =479, 502, 337 et 102 cm^2) en fonction du courant appliqué	53
5.3	Comparaisons des rendements faradiques à 20 °C de l'H ₂ en configuration 2D(Inox)-3D(D_{pores} =800 μm) : procédure croissante et décroissante	54
5.4	Rendement faradique à 20 °C en fonction de la surface réactionnelle pour différents courants (Débits : voir TABLE A.1)	55

TABLE DES FIGURES

5.5 Rendements faradiques à 20 °C de l'H ₂ et de l'O ₂ dans une configuration 2D(Inox)-3D (en noir) et 3D (Ni)-3D (en bleu) (Débits : voir TABLE A.2)	56
5.6 Potentiel de cellule en fonction du temps et du courant appliqué pour différentes configurations (Mousses utilisées : $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$)	56
5.7 Puissance électrique de la cellule en fonction du courant et de sa configuration	58
5.8 Voltammétrie cyclique pour une configuration (a) 2D(Inox)-3D (Débits : voir TABLE A.3) (b) 3D-3D (Débits : voir TABLE A.4)	59
5.9 Exemple de régression linéaire pour une configuration 2D(Inox)-3D($D_{\text{pores}} 580 \mu\text{m}$)	62
5.10 (a) Paramètre K en fonction de la surface réactionnelle $S_{\text{réac}}$ (b) avec l'épaisseur totale de l'empilement des mousses dans les compartiments	63
5.11 Paramètre K pour différentes configurations de cellule ($D_{\text{pores}} : 580\mu\text{m}$ et Débits : voir TABLE A.5)	63
5.12 (a) Représentation graphique de la détermination de E_0 (b) Potentiel d'activation E_0 en fonction de la surface réactionnelle	64
5.13 Comparaison des résultats (+ écart-types) des 2 procédures pour le couple potentiel-courant (a) pour différentes mousses dans une configuration 2D(Inox)-3D (b) pour différentes configurations avec mousses $D_{\text{pores}} = 580 \mu\text{m}$	66
5.14 Diagramme de Tafel dans une configuration (a) 2D(Inox)-3D (b) 3D-3D	67
5.15 Comparaison d'une voltammétrie cyclique avec (en vert) et sans débit (en orange et en bleu) pour une configuration 3D-3D ($D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$)	68
5.16 Voltammétries cycliques linéaires en fonction du débit cathodique et anodique pour une configuration 2D (Inox)-3D avec (a) et (b) $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=502 \text{ cm}^2$) (c) $D_{\text{pores}}=1200 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=337 \text{ cm}^2$)	70
5.17 Voltammétries cycliques linéaires en fonction du débit cathodique pour une configuration 3D-3D avec (a) $D_{\text{pores}}=450 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=479 \text{ cm}^2$) et (b) $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=719 \text{ cm}^2$) (c) $D_{\text{pores}}=1200 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=337 \text{ cm}^2$)	71
5.18 Configuration 2D(Inox)-3D(580 μm) : Procédure de voltammétrie cyclique linéaire (a) Allure globale (b) Zoom sur les pics de courant (Débits : voir TABLE A.6)	73
5.19 Configuration 2D(Inox)-3D(580 μm) : (a) Premiers cycles d'une procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant(1)/après(2) une procédure galvanostatique (b) Procédure de voltammétrie cyclique linéaire après une procédure galvanostatique. (Débits : voir TABLE A.6)	74
5.20 Configuration 2D(Inox)-2D : (a) Procédure de voltammétrie cyclique linéaire après une procédure galvanostatique (b) Premiers cycles d'une procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant(1)/après(2) une procédure galvanostatique (Débits : voir TABLE A.6)	75
5.21 Configuration 3D-3D(580 μm) : (a) Procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant une procédure galvanostatique (b) Premiers cycles d'une procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant(1)/après(2) une procédure galvanostatique (Débits : voir TABLE A.6)	75
5.22 Diagramme d'équilibres tension-pH du système nickel-eau, à 25°C	76
5.23 Agrandissement $\times 100$ des mousses vierges avec D_{pores} (a) 450 μm (b) 580 μm (c) 1200 μm (d) 2500 μm	77
5.24 Agrandissement $\times 1000$ et $\times 3000$ des mousses vierges avec D_{pores} (a) et (b) 580 μm (c) et (d) 2500 μm	78
5.25 Agrandissement $\times 100$ et $\times 1000$ des mousses usagées avec D_{pores} (a) et (b) 450 μm (c) et (d) 2500 μm	79
B.1 Volume de gaz produit en fonction du temps pour une configuration 2D(Inox)-2D	84
B.2 Schéma d'un montage de cellule à 3 électrodes [25]	84

Liste des tableaux

1.1	Pouvoir calorifique moyen (ou chaleur de combustion) ΔH_c^0 de quelques combustibles [27]	3
3.1	Tableau comparatif des technologies pour l'électrolyse de l'eau [28]	30
3.2	Densité de courant d'échange de l'évolution d'hydrogène sur différents métaux [14]	31
3.3	Tableau récapitulatif des différents matériaux présents dans les membranes en milieu alcalin et de leurs caractéristiques [29]	33
3.4	Potentiel de décharge expérimental E_{exp} et surtensions (η_{exp}) obtenu à partir de la décharge de H_2 dans une solution KOH 30% en masse [23]	37
4.1	Données techniques de la cellule <i>Micro Flow</i> [30]	39
4.2	Données des mousses fournies par <i>Alantum</i> ; En gras : les mousses qui sont utilisées dans ce travail ; (*) : Donnée interpolée	40
4.3	Configuration du placement des mousses dans la cellule et surface réactionnelle totale	42
4.4	Caractéristiques techniques de l'Autolab PGSTAT302N [31]	43
5.1	Rapport des pentes H_2/O_2 pour les différentes mousses pour chaque palier de courant	51
5.2	Diminution (en %) de la puissance électrique développée par la cellule pour le passage d'une configuration 2D(Inox)-2D et 2D(Inox)-3D vers une configuration 3D-3D avec mousses dont $D_{pores}=580 \mu m$	58
5.3	Calcul du nombre de Reynolds pour un débit de 10 [ml/s]	69
A.1	Débits anodique et cathodique des procédures galvanostatiques pour les configurations 2D(Inox)-3D	82
A.2	Débits anodique et cathodique pour les configurations avec mousses 580 μm	82
A.3	Débits anodique et cathodique pour la configuration 2D(Inox)-3D	83
A.4	Débits anodique et cathodique pour les configurations 3D-3D	83
A.5	Débits anodique et cathodique pour les configurations avec mousses 580 μm	83
A.6	Débits anodique et cathodique pour les expériences sur l'activation des mousses	83

Introduction

A moins d'avoir vécu dans une grotte depuis plusieurs années, il est d'autorité publique que le climat de la Terre est entrain de changer à cause des activités humaines. L'utilisation des ressources carbonées que celle-ci nous offre (gaz naturel, pétrole, charbon) en est pour la plus grande partie responsable. Depuis que les scientifiques ont tiré la sonnette d'alarme il y a une quarantaine d'années, les gouvernements des pays à travers le monde commencent à s'intéresser à cette question cruciale pour l'avenir de notre Terre et notre descendance. Après Kyoto en 1997, c'est l'accord de Paris signé par l'ensemble des pays du monde qui donne un nouvel élan à la lutte contre le réchauffement climatique en définissant des objectifs précis de diminution des émissions de gaz à effets de serre.

C'est dans ce contexte que le développement des énergies renouvelables s'accroît depuis plusieurs années afin de diminuer l'impact de l'Homme sur l'environnement et en particulier son émission de gaz à effet de serre. L'hydrogène fait partie de ces vecteurs d'énergie capable de répondre aux enjeux environnementaux actuels. Celui-ci est produit via la séparation des atomes d'hydrogène et d'oxygène de la molécule d'eau via l'apport d'électricité. Appelée électrolyse de l'eau, il est le procédé possédant le plus gros potentiel pour produire de façon verte ce carburant du futur. Outre le fait que l'hydrogène issu de ce procédé ne produit pas de gaz à effet de serre, il possède l'avantage de libérer 3 fois plus d'énergie que la même masse d'énergie et d'être non toxique. Toutefois, sa capacité de stockage et de transport réduite et son caractère inflammable restent des freins importants au développement de la filière hydrogène. De plus, son rendement énergétique n'est pas encore optimal.

Le but de ce mémoire est de procéder à l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin en utilisant des électrodes 3D afin de diminuer la consommation énergétique inhérente à la production d'hydrogène. Les essais seront effectués dans une cellule miniature et pour former les électrodes 3D, des mousses métalliques avec différents diamètres de pores vont être employées. L'utilisation de ces mousses permet d'augmenter la surface réactionnelle et d'ainsi diminuer la densité de courant. Ainsi, les surtensions présentes dans la cellule et donc le potentiel de cellule peuvent être minimisés. En outre, ces mousses promeuvent la turbulence et améliorent donc le transfert de masse.

Chapitre 1

L'hydrogène dans tous ses états

Avec le premier choc pétrolier au début des années 1970, les premières voix s'élèvent pour dénoncer l'impact catastrophique de l'activité humaine sur l'environnement. Le 11 décembre 1997, 196 parties (195 Etats et l'Union Européenne) signent le protocole de Kyoto qui contraint celles-ci à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. Le dioxyde de carbone CO_2 (77% des gaz émis) est particulièrement mis en cause ainsi que le méthane CH_4 (15%) ou encore les oxydes d'azote NO_x (7%). Le CO_2 et les autres gaz à effet de serre étant majoritairement émis à la suite de la combustion d'énergie, ce sont principalement les secteurs industriels (production d'énergie, de chaleur ou de produits chimiques) et du transport routier qui sont responsables de leurs émissions (voir FIGURE 1.1). Cette réalité couplée à la raréfaction de la plupart des énergies dites primaires (pétrole, gaz,...) a amené la communauté scientifique à se tourner vers de nouveaux vecteurs énergétiques dont *l'hydrogène* fait partie.

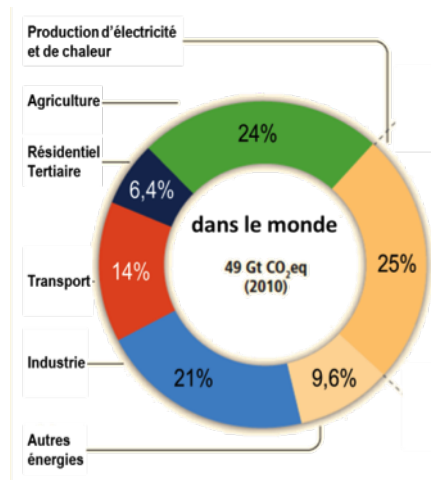


FIGURE 1.1 – Répartition (en %) des émissions mondiales de gaz à effet de serre en équivalent CO_2 par secteur [1]

L'hydrogène H, de numéro atomique 1, occupe la première place dans le tableau de Mendeleïev. Il est l'atome le plus simple, le plus léger et est composé d'un noyau composé d'un proton ainsi que d'un électron, le second gravitant autour du premier. L'hydrogène se caractérise également comme étant l'élément le plus abondant de l'Univers (près de 75 % en masse et 92% en nombre d'atomes). Sur Terre, c'est également le cas mais il n'est pas disponible à l'état pur en ce sens qu'il est la plupart du temps lié à l'oxygène (l'eau H_2O par exemple) ou encore au carbone (dans les hydrocarbures C_nH_m). Il va donc être nécessaire de dépenser de l'énergie afin de transformer

1.1. L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE

le composé initial en dihydrogène (H_2)^[1] forme moléculaire (gazeuse) stable de l'hydrogène sous des conditions standards de température et de pression. C'est sous cette forme que l'hydrogène va pouvoir être utilisé pour son intérêt énergétique mais également de stockage.

1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique

Tout d'abord, pourquoi parler d'un *vecteur énergétique* et non d'une source d'énergie ? Comme expliqué plus haut, l'hydrogène H_2 n'est pas disponible tel quel (contrairement aux énergies fossiles) et nécessite par conséquent un apport énergétique pour l'extraire de l'oxygène ou du carbone par exemple. Il est donc largement répandu de considérer l'hydrogène comme un vecteur énergétique. Cette terminologie est toutefois à nuancer et un changement de paradigme pourrait s'opérer. En effet, des émanations naturelles d'hydrogène dans certains massifs terrestres ou encore au fond des mers pourraient à l'avenir être exploitées et redéfinir alors l'hydrogène comme une *source d'énergie*.

1.1.1 Avantages

La molécule d'hydrogène est très énergétique comparée à tous les autres combustibles (voir TABLE 1.1). A titre de comparaison, 1 kg d'hydrogène H_2 libère environ 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence. Malgré qu'il ne soit pas présent sous forme naturel, les sources d'hydrogène sont abondantes (eau, hydrocarbures,...). De plus, si l'énergie requise pour le produire est une énergie renouvelable^[2], la combustion de l'hydrogène ne produisant que de l'eau (généralement sous forme vapeur), celle-ci est non carbonée et ne rejette donc pas de CO_2 dans l'atmosphère.

Combustible	[MJ/kg]	[kJ/L]	[kJ/mol]
Dihydrogène	120.5	12.75	286
Essence	47.3	35475	4200
Gazole (Diesel)	44.8	38080	7600
Ethanol	29.7	21300	1300
Propane	50.35	-	2219
Butane	49.51	-	2800
Bois	15	-	-
Charbon	15-27	-	-

TABLE 1.1 – Pouvoir calorifique moyen (ou chaleur de combustion) ΔH_c^0 de quelques combustibles ^[27]

L'hydrogène se différencie des hydrocarbures par le fait qu'il soit non-toxique et que le risque de feu, en cas de fuite, est faible. En effet, la molécule H_2 étant très légère, celle-ci se disperse très rapidement si une fuite se produit. Répondant aux normes en termes de sécurité, l'hydrogène peut être envisagé comme moyen de stocker l'électricité excédentaire produite par des sources d'énergie (renouvelables) intermittentes comme le vent (via les éoliennes) ou la lumière (via les panneaux photovoltaïques). Cette électricité pourra, par la suite, être réinjectée dans le réseau à l'aide d'une pile à combustible. L'hydrogène est dès lors entrevu par beaucoup comme la forme gazeuse/liquide de l'électricité.

1. Plus généralement appelé hydrogène par abus de langage

2. Electricité produite via une éolienne ou des panneaux photovoltaïques par exemple

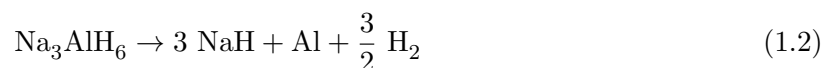
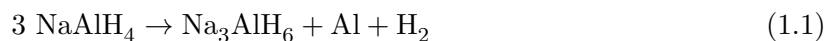
1.1. L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE

1.1.2 Limites

N'étant pas un vecteur énergétique encore tout à fait mature d'un point de vue technologique, les points à améliorer sont encore nombreux afin de pouvoir produire, stocker et transporter de façon fiable et rentable ; en d'autres mots *créer une filière hydrogène*.

Stockage Comme l'indique la TABLE 1.1, bien que le pouvoir calorifique massique de la molécule d'hydrogène soit largement supérieur aux autres combustibles, le pouvoir calorifique volumique de celle-ci est très faible au vu de sa masse moléculaire. Cela donne donc un gaz de très faible densité énergétique à pression atmosphérique. Afin de le stocker dans des volumes moins importants³ et dans l'optique de développer des applications "embarquées" (voitures, bus,...), trois solutions existent :

1. *Stockage sous haute pression* : Pour stocker plus de gaz dans un volume fixé, il convient d'augmenter la pression jusqu'à 700 bars à température constante. C'est généralement le standard adopté par les firmes automobiles afin d'obtenir une autonomie de 500 à 600 km⁴. Outre le fait que près d'un quart du contenu énergétique en hydrogène sera consommé pour effectuer cette compression, le coût des réservoirs à haute pression reste important par rapport aux réservoirs à carburant "classique".
2. *Stockage cryogénique* : Le stockage d'un maximum d'hydrogène peut également passer par une baisse drastique de la température en dessous du point d'ébullition (-252.8°C à pression atmosphérique) et donc former de l'hydrogène liquide. Malgré ses applications dans le domaine spatial, sa mise en oeuvre dans des applications plus terre à terre semble impossible au vu du coût énergétique (près d'un tiers du contenu) et des pertes dues au phénomène de *boil-off* (retour inévitable de l'hydrogène à l'état gazeux).
3. *Stockage sous forme solide* : Il est possible dans des conditions standards de température et de pression d'observer l'adsorption réversible de l'hydrogène sur la surface de certains matériaux. A titre d'exemple, la réaction de l'hydrogène avec quelques métaux peut former des hydrures métalliques solides. Les composés à base de magnésium et les alanates (ex. sodium aluminium hydride NaAlH_4 : voir RÉACTIONS 1.1 et 1.2) sont les plus encourageants car, malgré un procédé d'adsorption lent, ils libèrent de façon très rapide l'hydrogène adsorbé. Le principal problème de cette technologie est que le rapport poids d' H_2 sur le poids total du réservoir n'excède pas les 2-3% ce qui limite son utilisation actuellement. De plus, beaucoup de données doivent encore être collectées (cinétique, température et pression lors des cycle de charge et de décharge,...).



Le transport Le développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique passera nécessairement par une distribution efficace de l'hydrogène à destination de l'utilisateur final. Malheureusement, les problèmes rencontrés pour le stockage se retrouvent également à l'étape de transport au vu des propriétés physico-chimiques de l'hydrogène. Les 2 techniques privilégiées

3. Le volume massique s'exprimant comme $V_m = \frac{RT}{pM}$

4. Avec une consommation moyenne de 1 kg d' H_2 /100 km

1.1. L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE

actuellement sont le transport par pipelines de l'hydrogène comprimé et le transport routier/-maritime de l'hydrogène sous forme liquide ou comprimée.

Le réseau de l'ouest européen⁵ de pipelines d'hydrogène s'étend sur une distance d'environ 1600 km contre 1150 km pour le réseau aux Etats-Unis, loin derrière les près de 2 millions de km dédié au transport du gaz naturel. Malgré le fait que les conduites de gaz naturel remplissent les conditions techniques (particulièrement en termes de pression⁶) pour contenir l'hydrogène, l'établissement d'un réseau est inéluctable et représente donc un frein important pour le transport via pipelines. De plus, l'hydrogène a un pouvoir fragilisant important sur les structures et soudures métalliques ce qui demande de faire appel à des aciers bas carbone très spécifiques donc coûteux.

Le transport routier d'hydrogène gazeux comprimé (entre 200 et 300 bars) est également utilisé afin de le transporter sur de courtes distances (200 à 300 km) et pour des petits demandeurs (1-50 m^3/h). Des bouteilles métalliques sont utilisées ce qui induit un poids assez important et réduit donc fortement la capacité d'acheminement de l'hydrogène. En effet, celui-ci occupe qu'1 à 2% de la masse totale du camion (maximum 40 tonnes) ce qui représente entre 180 et 540 kg. À l'avenir, le métal devrait laisser sa place aux composites permettant de transporter 2 à 3 fois plus d'hydrogène avec des pressions de fonctionnement plus importantes jusqu'à 350 bars.

La sécurité Le premier élément à pointer est le caractère fortement inflammable de l'hydrogène. En effet, celui-ci possède plusieurs caractéristiques qui le classent dans la catégorie des gaz "extrêmement inflammables" :

- Plage d'inflammabilité fortement étendue⁷ : 4 à 75% en volume de l'air. En-dessous de cette limite et au-dessus de ces limites, c'est respectivement le combustible et le comburant (en l'occurrence l'oxygène) qui sont en quantité insuffisante.
- Nécessité d'un faible apport électrique (15 fois moins important que le gaz naturel). C'est la raison pour laquelle l'inflammation de l'hydrogène due à de simples charges électrostatiques est assez fréquente.

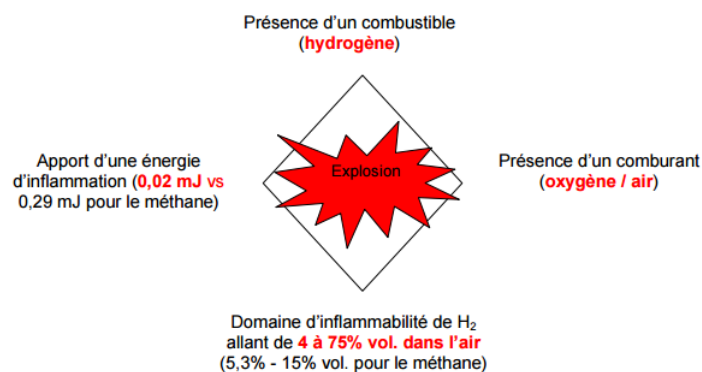


FIGURE 1.2 – Conditions d'explosivité de l' H_2 ^[2]

5. Nord de la France et Bénélux

6. 70 bars pour le gaz naturel contre 100 bars pour l' H_2

7. Par rapport au gaz naturel par exemple

1.2. TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE

Le second élément à prendre en compte est le fait que l'hydrogène est comprimé pour être stocké ce qui a précédemment soulevé des inquiétudes inconsidérées. Néanmoins, cela demande des procédures de sécurité particulières et l'utilisation domestique de l'hydrogène nécessiterait une diminution de la pression de stockage afin d'assurer la sécurité des utilisateurs.

Le dernier point important lié à la sécurité est la propension de l'hydrogène à s'échapper sous pression (via un joint non étanche par exemple) même dans le cas d'un entretien effectué avec soin. Ceci entraîne le besoin d'un contrôle permanent de l'air ambiant et d'une aération suffisante afin d'éviter de former une atmosphère explosive du au dépassement de la limite inférieure d'inflammabilité des 4%.

1.2 Techniques industrielles de production de l'hydrogène

Comme représenté sur la FIGURE 1.3 (a), la très grande majorité de la production d'hydrogène (plus de 95%) est issue d'hydrocarbures pour seulement 4% issue d'eau. Ceci s'explique par 4 facteurs :

1. La production d'hydrogène est directement intégrée dans l'industrie pétrolière car celle-ci en est la première consommatrice
2. La réactivité chimique importante des hydrocarbures
3. La solution la plus intéressante économiquement (voir FIGURE 1.3 (b))
4. La solution à base d'eau est encore très peu mature technologiquement ce qui ne permet pas une production de masse à moindre coût.

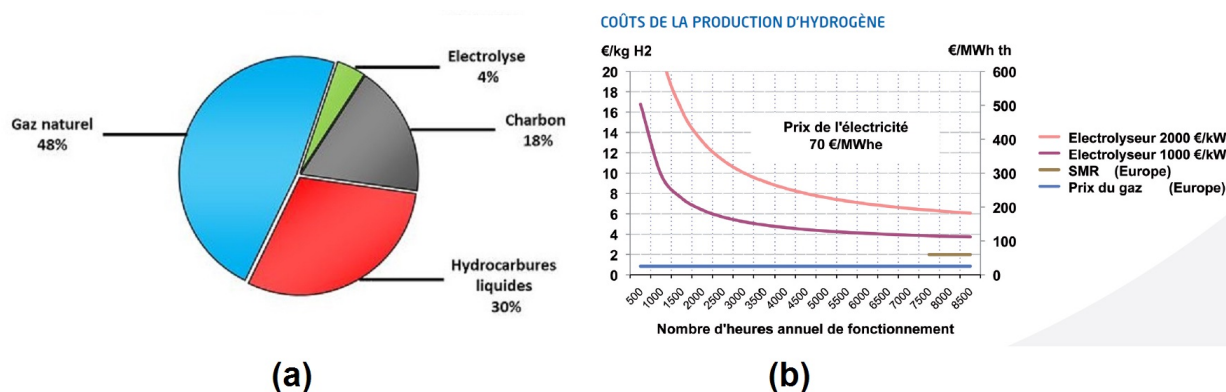


FIGURE 1.3 – (a) Origines de l'hydrogène produit dans le monde en 2011 [3] (b) Prix de l'hydrogène en fonction du nombre d'heures de fonctionnement [4]

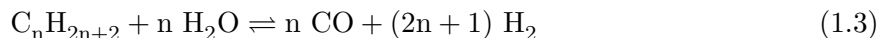
Les 3 principaux procédés industriels que sont le vaporeformage, l'oxydation partielle et l'électrolyse de l'eau seront décrits en détail dans la suite de cette section.

1.2.1 Vaporeformage

Réalisé à haute température (700-1100°C) et à l'aide d'un catalyseur à base de nickel, le vaporeformage est le procédé par lequel un gaz d'hydrocarbures est mis en présence de vapeur d'eau surchauffée pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (voir RÉACTION 1.3). Le

1.2. TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE

gaz naturel (riche en méthane CH_4) est le plus souvent utilisé comme alimentation et permet d'atteindre un rendement proche de 80%. C'est le moyen de production d'hydrogène en grande quantité et à faible coût le plus utilisé à travers le monde.



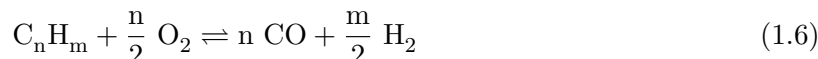
La RÉACTION 1.3 est suivie par la réaction de *water gas shift* (RÉACTION 1.5) où le monoxyde de carbone réagit avec l'eau pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.



Le gros désavantage de cette technique est le fait qu'elle produit des quantités importantes de CO_2 (entre 7 et 10 kg par kg d'hydrogène produit), de CO et de NOx qui font partie des gaz à effet de serre. De plus, les hautes températures requises dans le réacteur et l'endothermicité ($\Delta H^0 > 0$) de la réaction de vaporeformage (RÉACTION 1.3) nécessitent également beaucoup de chaleur généralement issue de combustibles fossiles.

1.2.2 Oxydation partielle

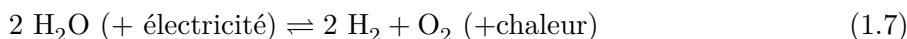
L'obtention d'hydrogène par oxydation partielle s'obtient par le mélange d'hydrocarbures lourds, de charbon, de biomasse ou encore de gaz naturel en présence d'un oxydant en défaut, l'oxygène. La RÉACTION 1.6 d'oxydation partielle est la somme de nombreuses réactions qui mènent à la production de l'hydrogène et du monoxyde de carbone mais également d'eau, de suie (C) et de gaz de synthèse (ex. méthane). Les besoins énergétiques sont beaucoup plus importants que dans le cas du vaporeformage car la réaction se déroule à très hautes températures (de 1200 à 1500°C) et à pression élevée (20-90 bars).



Dès lors, ce procédé n'est intéressant que lorsque le moindre coût de la matière première (résidus pétroliers lourds, charbon,...) compense le faible rendement et les coûts de production supplémentaires inhérents aux besoins énergétiques supplémentaires (jusqu'à 15 fois plus d'électricité et 2 fois plus de combustibles pour une même production) comparés au vaporeformage. L'industrie pétrolière qui produit en abondance des résidus lourds est donc la première utilisatrice de ce procédé. Un autre élément non négligeable est que ce procédé est très polluant puisqu'il dégage jusqu'à 2 fois plus de CO_2 que le vaporeformage pour une même quantité d'hydrogène produit.

1.2.3 Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est basée sur sa dissociation chimique en H_2 et en O_2 tous les deux sous forme gazeuse, en fournissant un courant électrique continu (voir RÉACTION 1.7). Cette réaction d'oxydo-réduction est réalisée dans une cellule électrochimique (voir FIGURE 1.4) composées de 2 électrodes (l'anode et la cathode, généralement métalliques) plongées dans une solution électrolytique.



1.3. UTILISATIONS DE L'HYDROGÈNE

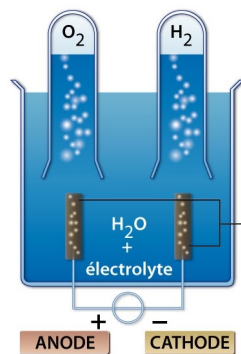


FIGURE 1.4 – Schéma de l'électrolyse de l'eau [5]

Le fait que ce procédé industriel ne représente que 4% de la production mondiale d'hydrogène s'explique par la consommation importante d'électricité qu'elle nécessite ainsi que les coûts importants inhérents aux composants des cellules. En effet, le secteur ne profite pas encore de l'effet de masse qui induirait une économie d'échelle et qui faciliterait l'installation d'unité de production rentable. Néanmoins, de nombreuses recherches sont en cours car cette technique produit de l'hydrogène très pur et "vert" si l'électricité utilisée est issue d'énergies renouvelables comme l'éolien ou le photovoltaïque par exemple.

1.3 Utilisations de l'hydrogène

1.3.1 Dans l'industrie (péto)chimique

Actuellement, près de 60 millions de tonnes d'hydrogène sont produits chaque année, une grande partie (93%) est incluse dans la production ou la purification de produits chimiques :

- 48% étant utilisée comme réactif dans la synthèse d'*ammoniac*, composé essentiel à la fabrication d'engrais :



- 37% sont nécessaires au traitement des principaux pétroles bruts dans le but d'éliminer le soufre (hydrodésulfurisation) et l'azote (hydrodénitrification) qui risqueraient d'endommager les catalyseurs présents en aval de ce procédé de purification.
- 8% sont injectés dans le procédé de synthèse du *méthanol* :



1.3.2 La pile à combustible (PAC)

Seul 1% de la production annuelle est employée comme vecteur énergétique. C'est principalement dans le domaine aérospatial pour la propulsion des satellites et de fusées que l'hydrogène est présent. Mais l'intérêt de l'hydrogène est croissant pour des applications dites mobiles. Au moyen d'une pile à combustible qui va réaliser la réaction inverse de celle d'électrolyse de l'eau (comme schématisé sur la FIGURE [1.5]), l'hydrogène en présence d'oxygène va produire de l'eau, de la chaleur et de l'électricité.

Le fonctionnement général d'une pile à combustible est présenté à la FIGURE [1.6].

1.3. UTILISATIONS DE L'HYDROGÈNE

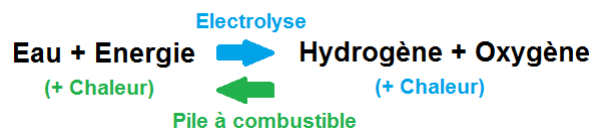


FIGURE 1.5 – Réaction d'électrolyse et réaction inverse

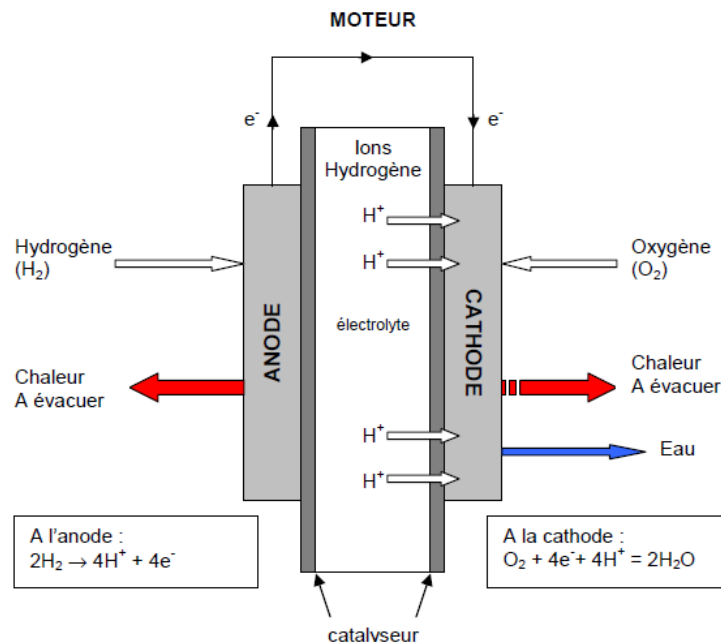


FIGURE 1.6 – Principe de la pile à combustible hydrogène [2]

L'électricité ainsi produite peut dès lors être consommée afin de faire avancer une voiture ou un bus. Si l'hydrogène utilisé est vert [8], cela permet de faire circuler des véhicules 100% verts qui ne rejettent que de l'eau et aucun gaz à effet de serre. De plus, les voitures roulant à l'hydrogène [9] peuvent se targuer de posséder un temps de plein bien moindre que celui de rechargement d'une voiture électrique (3-5 minutes contre 30 minutes minimum pour les recharges rapides sur des bornes adaptées) ainsi que d'une autonomie plus importante (650 km pour la Toyota Mirai contre 500 km pour les voitures électriques les plus chères). Toutefois, outre le prix plus onéreux de la voiture à l'achat dû aux réservoirs pressurisés (voir SECTION 1.1.2, partie *Stockage*), le plein d'hydrogène coûte actuellement 10 fois plus cher que le rechargement ce qui est un frein évident au développement de ce genre de véhicules. Le prix plus élevé de l'hydrogène est néanmoins compensé en partie par une moindre consommation des véhicules utilisant ce carburant.

1.3.3 Le "power-to-gas"

Le "power-to-gas" vise à stocker/valoriser l'excès d'électricité produit par les énergies renouvelables intermittentes grâce à sa transformation en hydrogène ou en méthane de synthèse. Concrètement, deux approches peuvent être opérées.

La première consiste à mélanger 5 à 10% d'hydrogène et du gaz naturel pour les usages domestiques et industriels classiques. Un tel mélange peut également être utilisé comme carburant

8. En d'autres mots, dont la production n'a pas dégagé de CO_2 ou d'autres gaz à effet de serre

9. Par exemple la Toyota Mirai qui est la pionnière dans le domaine

1.3. UTILISATIONS DE L'HYDROGÈNE

nommé l'Hythane® alimentant des bus.

La seconde approche vise à réaliser la réaction inverse nommée *méthanation* de celle de vaporeformage (voir RÉACTION 1.4) qui fait ainsi réagir l'hydrogène et le dioxyde de carbone. Le gaz naturel ainsi obtenu peut alors être réutilisé dans le réseau. Outre la valorisation de la sur-production d'électricité, ce procédé permet le recyclage du CO₂ présent dans des fumées d'usines chimiques. La FIGURE 1.7 schématise le projet Jupiter 1000 utilisant ce principe.

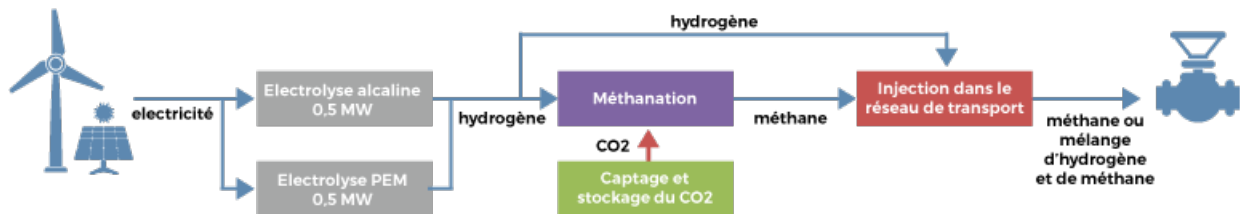


FIGURE 1.7 – Schéma du projet *Jupiter 1000* à Fos-sur-Mer [6]

1.3.4 La cogénération

Comme explicité dans la SECTION 1.3.2, la pile à combustible produit de la chaleur et de l'électricité lorsque que l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour reformer de l'eau. L'intérêt de cette technique est de récupérer cette chaleur résiduelle habituellement inexploitée afin d'augmenter le rendement énergétique global du procédé.

Chapitre 2

Principes électrochimiques

2.1 Aspects thermodynamiques de l'électrolyse de l'eau

Quelques semaines après l'invention de la pile d'Alexandre Volta, le 2 mai 1800, les chimistes anglais William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1840) réalisèrent la première électrolyse de l'eau avec cette pile et permit de mettre en évidence ses 2 composants (gazeux) que sont le dihydrogène H_2 et le dioxygène O_2 . Cette réaction se déroule généralement dans une cellule dite électrochimique composée de deux électrodes : la cathode et l'anode. La conductivité de l'eau étant très faible, la réaction d'électrolyse va s'effectuer en milieu acide (présence d'ions H^+) ou en milieu basique (présence d'ions OH^-). Les réactions et potentiels associés se retrouvent sur le diagramme de Pourbaix représenté à la FIGURE 2.1. Le côté anodique et cathodique sont généralement séparés par une membrane échangeuse de cations ou d'anions suivant le milieu où l'électrolyse s'opère.

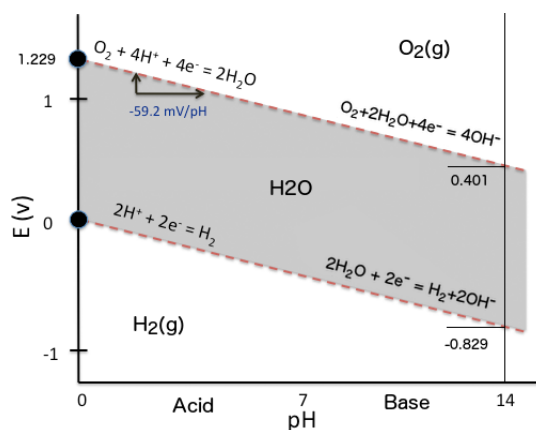
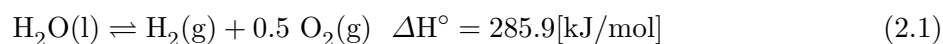


FIGURE 2.1 – Diagramme de Pourbaix de l'eau à 25°C [7]

Dans des conditions standards de température et de pression, la variation d'enthalpie standard ΔH° associée à la formation d'une mole d' H_2 (REACTION 2.1) est de 285.9 kJ pour une énergie libre de Gibbs ΔG° de 238 kJ. Au vu de ces valeurs, l'équilibre de la réaction est fortement dirigée vers la gauche et par conséquent une quantité importante d'énergie (sous forme électrique) sera nécessaire.



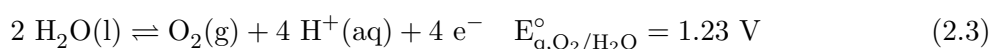
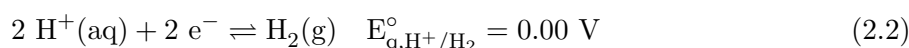
1. Eau ultra pure : $5.5 \cdot 10^{-6}$ [S/m]

2.2. THERMODYNAMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

Il faut donc introduire un courant électrique afin de procéder à la séparation des molécules d'eau et d'oxygène. La réaction chimique va faire intervenir un échange d'électrons, c'est donc une *réaction d'oxydoréduction*. Lors de ce type de réaction, l'espèce chimique qui capte les électrons est appelée *l'oxydant* et celle qui en perd est appelée *le réducteur*. L'équation d'oxydo-réduction peut être subdivisée en 2 demi-réactions. La première est *l'oxydation* durant laquelle le réducteur s'oxyde et la seconde est *la réduction* durant laquelle l'oxydant se réduit. L'oxydant et le réducteur conjugué forment un *couple oxydant-réducteur* noté Oxydant/Réducteur.

2.1.1 Milieu acide

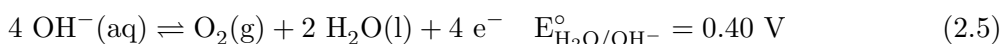
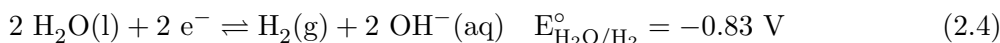
En milieu acide, les 2 demi-réactions de réduction et d'oxydation s'écrivent respectivement :



La RÉACTION 2.2 se déroule à la cathode tandis que la RÉACTION 2.3 se déroule à l'anode. Les ions H^+ étant consommés à la cathode et produits à l'anode, ceux-ci vont circuler du compartiment anodique vers le compartiment cathodique via une membrane échangeuses de cations. Le schéma typique d'une cellule d'électrolyse en milieu acide est présenté à la FIGURE 2.2 et reprend les composants typiques de celle-ci : une source de courant, 2 électrodes, une membrane et un électrolyte.

2.1.2 Milieu alcalin

En milieu alcalin, les 2 demi-réactions de réduction et d'oxydation s'écrivent respectivement :



Les ions OH^- traverseront une membrane échangeuse d'anions pour aller du compartiment cathodique où ils sont produits (voir RÉACTION 2.4) au compartiment anodique où ils sont consommés (voir RÉACTION 2.5). Le schéma de la cellule se retrouve à la FIGURE 2.2 (b)

2.2 Thermodynamique électrochimique

2.2.1 Potentiel d'oxydoréduction

Aussi appelé potentiel rédox, le potentiel d'oxydoréduction E_{eq}° exprimé en volt (V) est une mesure de la tendance d'un composé chimique à acquérir des électrons et donc de sa propension à se réduire. Chaque couple d'oxydoréduction a son propre potentiel d'équilibre standard. Plus celui-ci est élevé (faible), plus la forme oxydée (réduite) du couple a un pouvoir oxydant (réducteur) élevé.

2.2. THERMODYNAMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

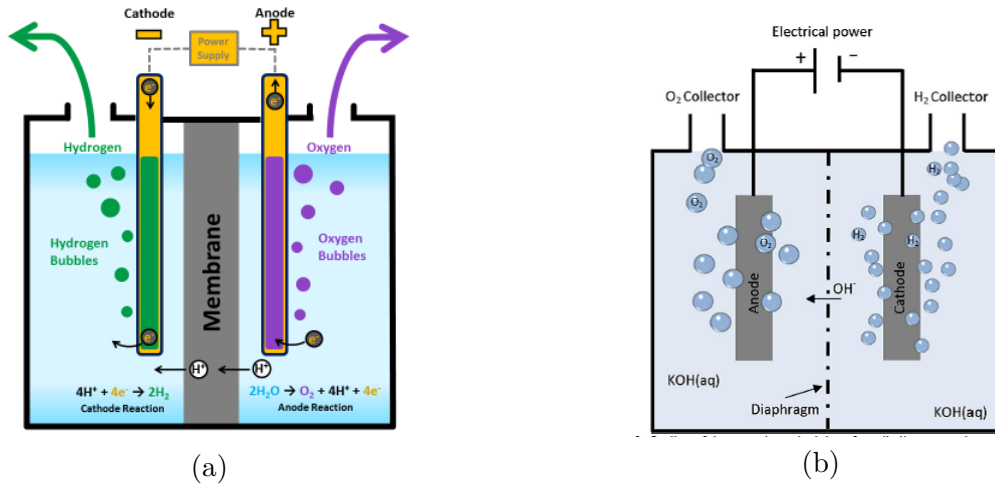


FIGURE 2.2 – Schéma d’une cellule d’électrolyse de l’eau en (a) milieu acide [8] (b) milieu alcalin [9]

Le couple de référence est le couple H^+/H_2 qui correspond à l’électrode standard à l’hydrogène (ESH) [2] qui est une électrode pour laquelle la différence de potentiel à travers l’interface avec l’électrolyte ne change pas lors du passage d’un courant. Son potentiel d’oxydo-réduction est donc fixé à 0.00 V et la réaction correspondante est la RÉACTION 2.6. Ceci est vérifié lorsqu’une lame de platine est plongée dans une solution d’ion H^+ où bullent du dihydrogène pur.



Le potentiel rédox dépend de nombreux paramètres comme la température, la pression, les concentrations ou encore le pH. Dès lors, le potentiel standard d’oxydoréduction est celui sous les conditions standards suivantes :

- à 25°C
- à une pression partielle d’1 bar pour tous les gaz prenant part à la réaction et les métaux à leur état pur
- une activité de 1 pour tous les ions participant à la réaction

Ce potentiel rédox permet de comparer la réactivité des composés chimiques et prédire leur évolution lorsqu’ils sont mis ensemble. Prenons 2 couples rédox $Ox_1/Réd_1$ et $Ox_2/Réd_2$ possédant respectivement des potentiels rédox $E_{eq,1}^\circ$ et $E_{eq,2}^\circ$ avec $E_{eq,1}^\circ > E_{eq,2}^\circ$. Des paragraphes précédents, nous savons que l’oxydant 1 (le réducteur 2) a le pouvoir oxydant (réducteur) le plus élevé. Par conséquent, l’oxydant 1 et le réducteur 2 vont réagir ensemble pour former le réducteur 1 et l’oxydant 2. De façon plus visuelle (voir FIGURE 2.3 (a)), cette règle dite du gamma, permet de prévoir le sens d’une réaction rédox. La FIGURE 2.3 (b) reprend le potentiel rédox de quelques couples.

2.2.2 Potentiel d’équilibre de cellule et loi de Nernst

Le potentiel d’équilibre de cellule E_{eq} est le potentiel pour lequel un courant nul est observé. Dans ce cas, la cellule est dite en équilibre électrochimique où les termes chimiques et électriques s’annulent. L’équation de Nernst (voir EQUATION 2.7) permet de relier le potentiel d’équilibre

2. Standard Hydrogen Electrode (SHE) dans la littérature anglophone

2.2. THERMODYNAMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

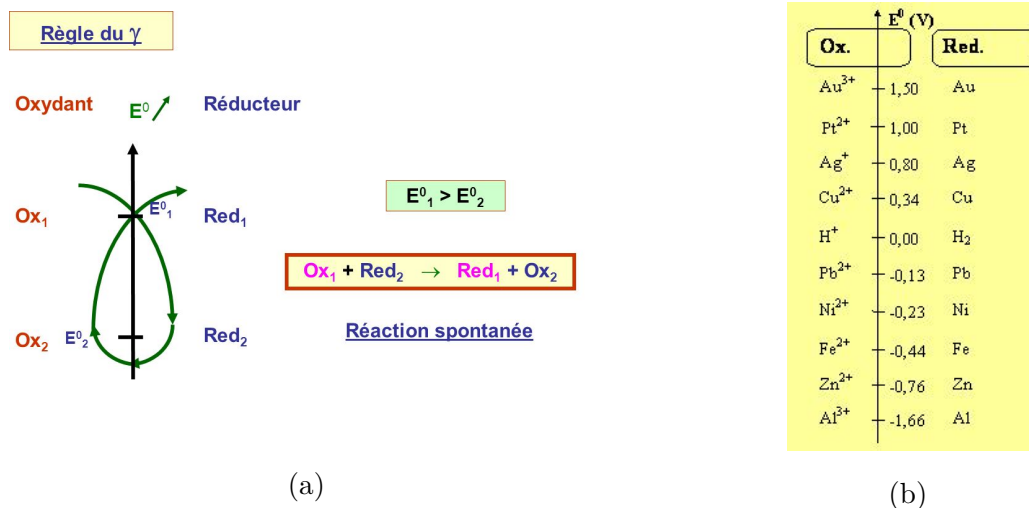


FIGURE 2.3 – (a) Prédiction du sens d’une réaction d’oxydoréduction en utilisant la règle du gamma [10] (b) Potentiels standards de quelques couples rédox [11]

de cellule au potentiel d’équilibre standard de cellule, à la température (en K) et aux activités (souvent approximées par les concentrations) des composés chimiques en présence.

$$E_{\text{éq},\text{cel}} = E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox},2} a_{\text{red},1}}{a_{\text{ox},1} a_{\text{red},2}} \quad (2.7)$$

avec R la constante des gaz parfaits = 8.3145 J [mol⁻¹ K⁻¹]

avec z le nombre d’électrons échangés = 2 pour la production d’une mole d’H₂

avec F la constante de Faraday = 96 485 [C.mol⁻¹]

Le potentiel d’équilibre standard de cellule est défini comme :

$$E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{éq},\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{éq},\text{anode}}^{\circ} \quad (2.8)$$

Or, nous savons de la première loi de Nernst que

$$E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{zF} \quad (2.9)$$

Par conséquent, lorsque

- $E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} > 0$, une réaction ainsi qu’un courant spontanés sont observés jusqu’à ce que $E_{\text{cel}} = 0$. On parle alors d’une *cellule galvanique*.
- $E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} < 0$, la réaction n’est pas spontanée et de l’énergie sous forme d’un courant électrique est donc nécessaire à apporter au système. On parle alors d’une *cellule électrolytique*.

Dans le cas de l’électrolyse de l’eau³,

En milieu acide, $E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} = 0 - 1.23 = -1.23$ V

En milieu basique, $E_{\text{éq},\text{cel}}^{\circ} = -0.83 - 0.4 = -1.23$ V

3. Voir RÉACTIONS 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5

2.2. THERMODYNAMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

Par conséquent, pour des conditions standards, le potentiel minimum (aussi appelé *potentiel réversible/standard* $E_{rév}$) à appliquer entre les 2 électrodes est de 1.23V . Selon l'ÉQUATION 2.9, ceci correspond donc à un apport d'énergie de 237.4 kJ. Or, l'énergie nécessaire ΔH° à la décomposition d'une mole l'eau est de 285.9 kJ. L'énergie restant à fournir est alors :

$$\Delta H^\circ - \Delta G^\circ = T \Delta S^\circ = 48.5 [kJ/mol] \quad (2.10)$$

Le reste de l'énergie peut soit être fourni via l'absorption de chaleur par le système, soit via un apport d'énergie électrique additionnel. Le potentiel pour cet apport supplémentaire est appelé le *potentiel thermo-neutre* E_{th} dont l'expression est présentée à l'ÉQUATION 2.11. Dans des conditions standards, ce potentiel vaut 1.48 V. Les variations du potentiel réversible et du potentiel thermo-neutre avec la température se trouvent à la FIGURE 2.4.

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{zF} = \frac{\Delta G}{zF} + \frac{T \Delta S}{zF} \quad (2.11)$$

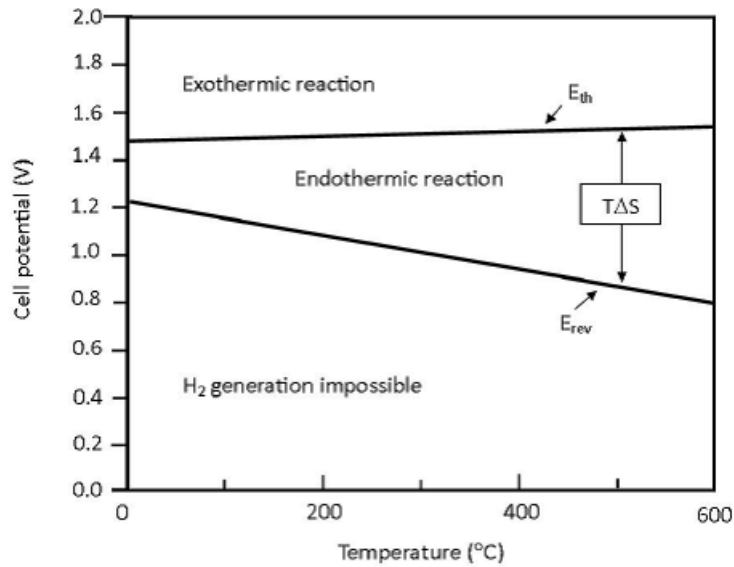


FIGURE 2.4 – Variation du potentiel thermo-neutre (E_{th}) et du potentiel réversible ($E_{rév}$) avec la température pour la production d'hydrogène dans une cellule d'électrolyse de l'eau en phase liquide [9]

Le potentiel minimum à appliquer $E_{rév}$ relève d'une situation idéale où les résistances dans la cellule sont négligées. Or, celles-ci ont toutes leur importance dans le sujet qui nous occupe. Le potentiel de cellule E_{cell} s'écrit alors :

$$E_{cell} = E_{éq,cell} + \sum \eta + IR_{cell} \quad (2.12)$$

- où $\sum \eta$ est la somme des surtensions provenant des réactions d'évolution d'hydrogène et d'oxygène, des différences dans la concentration en électrolyte et de la présence de bulles
- où R_{cell} est la somme des résistances électriques dans la cellule (fils conducteurs, membrane,...)

La SECTION 2.3 détaille les résistances présentes dans une cellule d'électrolyse.

2.3. LES RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES DE LA CELLULE

2.3 Les résistances électriques de la cellule

En plus de la consommation théorique d'énergie pendant l'électrolyse, il existe d'autres barrières électriques additionnelles qui doivent être surmontées pour que le procédé d'électrolyse puisse se dérouler. Par conséquent, une tension supplémentaire doit être appliquée d'où le nom de *surtensions*. Trois grandes catégories peuvent être dégagées :

1. Les surtensions dues aux circuits électriques du système (R_1 et R'_1)
2. Les surtensions d'activation des réactions électrochimiques se produisant à la cathode R_{cathode} et l'anode R_{anode}
3. Les surtensions de concentration dues aux phénomènes de transport ($R_{\text{bubble},\text{O}_2}$, $R_{\text{bubble},\text{H}_2}$, R_{ions} et R_{membrane})

En faisant le parallèle avec un circuit électrique, nous retrouvons le schéma qui se trouve à la FIGURE 2.5 où la résistance totale de cellule est :

$$R_{\text{tot}} = R_1 + R_{\text{anode}} + R_{\text{bubble},\text{O}_2} + R_{\text{ions}} + R_{\text{membrane}} + R_{\text{bubble},\text{H}_2} + R_{\text{cathode}} + R'_1 \quad (2.13)$$

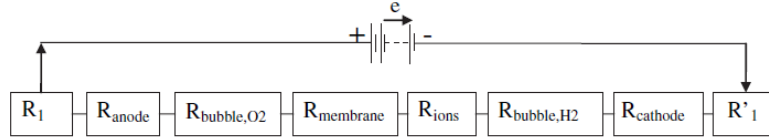


FIGURE 2.5 – Résistances présentes dans un système d'électrolyse de l'eau [12]

Les contributions d'activation et de concentration sont responsables de la plus grande partie des surtensions durant l'électrolyse. Par conséquent, il est crucial de les prendre en compte et d'essayer de les minimiser. Comme le montre la FIGURE 2.6, les surtensions augmentent avec la densité de courant appliquée à la cellule. Industriellement, il est donc intéressant de travailler à basse densité de courant pour éviter un potentiel de cellule trop important.

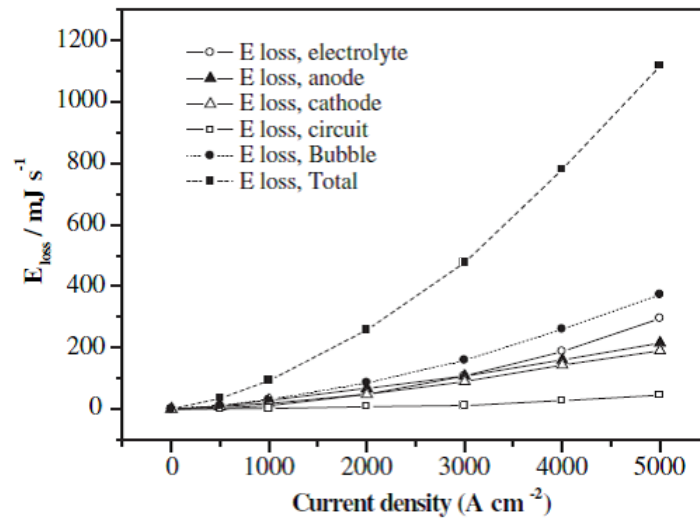


FIGURE 2.6 – Comparaison des pertes énergétiques causées par les différentes résistances en fonction de la densité de courant [12]

2.3. LES RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES DE LA CELLULE

2.3.1 Les surtensions électriques

Ces surtensions, aussi appelé *surtensions ohmiques*, sont la conséquence des résistances électriques de la cellule due aux branchements externes, aux connections électriques des électrodes et aux électrodes elles-mêmes. Elles peuvent être calculée via la loi d'Ohm : $V = RI$. Il est nécessaire de choisir de bons conducteurs électriques pour les composants de cellule, d'augmenter leurs surfaces transversales et diminuer la longueur des câbles pour réduire au maximum ce type de surtensions. Les résistances des électrodes elles-mêmes peuvent être importantes si une passivation⁴ est observée ou encore si des impuretés isolantes sont présentes.

2.3.2 Les surtensions d'activation

Des surtensions sont requises pour surmonter les énergies d'activation des réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène qui se déroulent respectivement à la cathode et l'anode. Elles sont induites par la présence de barrières énergétiques qui dépendent des activités de surfaces des électrodes utilisées et de la cinétique des réactions électrochimiques qui sera traitée dans la SECTION 2.4.

2.3.3 Les surtensions de concentration

Le contrôle de ces surtensions est capital au vu de son impact important sur les pertes énergétiques subies par la cellule. L'élément clé est le transfert ionique dans l'électrolyte qui dépend de la concentration de l'électrolyte, de la distance entre les électrodes ou encore de la membrane en elle-même. Le choix de l'électrolyte est donc crucial afin d'assurer une faible résistance ionique et donc une conductivité importante. Le choix de la membrane l'est tout autant car la résistance de celle-ci peut être 3 à 5 fois plus importantes [13] que pour une même épaisseur d'électrolyte. Enfin, parce qu'elles réduisent la surface de contact électrolyte-électrodes et augmentent donc localement la densité de courant, la formation de bulles (d' H_2 et d' O_2) est également un paramètre important à prendre en compte.

Le transfert de masse par convection contrôle le transfert ionique, la distribution et la dissipation de la chaleur ainsi que le mouvement des bulles dans l'électrolyte. C'est la raison pour laquelle il est utile de mettre en place une circulation de l'électrolyte afin d'éviter les différences de concentration à l'interface électrolyte-électrode qui mènent à des surtensions additionnelles. De plus, cette circulation a pour effet de forcer les bulles à quitter la cellule. Cependant, même si un bon transfert de masse mène à des vitesses de réactions plus importantes, cela ne veut pas nécessairement dire que la production d'hydrogène est augmentée. En effet, plus la vitesse réactionnelle est rapide, plus la quantité de bulles produites⁵ est importante ce qui peut entraver le bon contact entre l'électrolyte et l'électrode et bloquer le transfert des électrons.

Comme l'indique la FIGURE 2.6, la contribution des pertes énergétiques dues aux bulles est la plus importante, particulièrement lorsque la densité de courant augmente. La recherche s'est donc penchée sur ce problème afin d'en minimiser l'impact. Néanmoins, les bulles ont un effet positif sur la réaction d'électrolyse puisqu'elles promeuvent la turbulence dans la cellule et permettent de limiter les différences de concentration à l'interface électrolyte-électrode.

4. Formation d'une couche d'oxyde sur la surface des électrodes

5. Et donc le volume qu'elles occupent sur l'électrode

2.3. LES RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES DE LA CELLULE

Les bulles vont se détacher de l'électrode où elles sont produites qu'une fois qu'elles sont suffisamment grosses. Le détachement des bulles dépend donc de la mouillabilité de celle-ci sur les électrodes. La relation d'intérêt est la *loi de Young-Dupré* (voir ÉQUATION 2.14) qui lie l'angle de contact entre un solide (l'électrode) et un gaz (H_2 ou O_2) en équilibre avec une phase liquide (l'électrolyte) et les tensions de surface de ces 3 phases. La situation est représentée à la FIGURE 2.7.

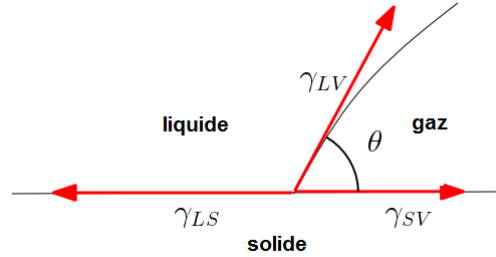


FIGURE 2.7 – Illustration de l'angle de contact θ entre les 3 limites de phases entre le gaz, le liquide et le solide. γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} sont respectivement les tensions de surface de l'interface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ls} - \gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \quad (2.14)$$

Outre le fait d'effectuer une circulation de l'électrolyte, il existe 2 autres approches afin de réduire le recouvrement des électrodes par des bulles de gaz. La première vise à appliquer un revêtement hydrophile sur les électrodes afin que l'électrolyte prenne plus facilement la place des bulles. Une autre approche propose l'ajout d'agents tensioactifs afin de diminuer la tension de surface solide-liquide γ_{sl} . Selon l'ÉQUATION 2.14, cela va augmenter l'angle de contact θ ce qui permet aux bulles d'être plus facilement chassées de la surface de l'électrode. Les agents utilisés se doivent d'être inertes pour la réaction d'électrolyse et de rester stables dans les conditions opératoires auxquelles ils sont utilisés.

La variation d'autres paramètres comme la température et le flux de l'électrolyte, la concentration de celui-ci ou encore la pression dans la cellule a également été étudiée par P. Sillen [32]. De manière assez intuitive, l'augmentation du flux d'électrolyte a pour effet de diminuer le volume des bulles attachées aux électrodes. Élever la pression a un effet identique sur ce paramètre car la taille des bulles diminue et elles sont donc plus facilement chassées par convection. Concernant la température, même si la taille des bulles va très peu être influencé, augmenter celle-ci permet également de réduire le volume occupé par les bulles. Enfin, dans une moindre mesure, jouer sur la concentration de l'électrolyte (i.e KOH dans l'étude) a un effet bénéfique pour la réaction d'oxygène et néfaste pour l'hydrogène. Ceci fait écho à ce qui a été écrit plus haut sur le fait que la vitesse de réaction va augmenter et donc plus de bulles seront produites.

Dans les paragraphes précédents, plusieurs options ont été évoquées afin de diminuer ce phénomène de bulles. Le traitement hydrophile et l'ajout d'additifs tensioactifs ne sont pas encore totalement maîtrisés et nécessitent des recherches supplémentaires. Pour l'augmentation de la pression, même si elle permet de réduire la surface occupée par les bulles, l'efficacité à plus haute pression diminue [33] et s'ajoute au coût supplémentaire engendré par la compression. Dans ce travail, nous allons donc tenter de réduire la densité de courant en augmentant la surface réactionnelle tout en augmentant au maximum notre flux d'électrolyte.

2.4 La cinétique électrochimique

2.4.1 La double couche électrique

La structure de l'électrolyte change près d'une interface avec une deuxième phase (par exemple une électrode solide) résultant d'un gradient de potentiel. Il est dès lors important d'introduire ce concept pour comprendre la cinétique électrochimique. Comme son nom l'indique et l'illustre la FIGURE 2.8 (a), la double couche électrique est composée de 2 couches. La première est composée d'ions (positifs ou négatifs) adsorbés sur la surface suite aux interactions chimiques. La seconde est elle la conséquence de la force de Coulomb qui attire les charges de signe opposé et qui écrante donc électriquement la première couche. Là où les ions de la première couche sont fortement accrochés à la surface de l'électrode, ceux de la deuxième (aussi appelée *couche diffuse*) sont plus libres.

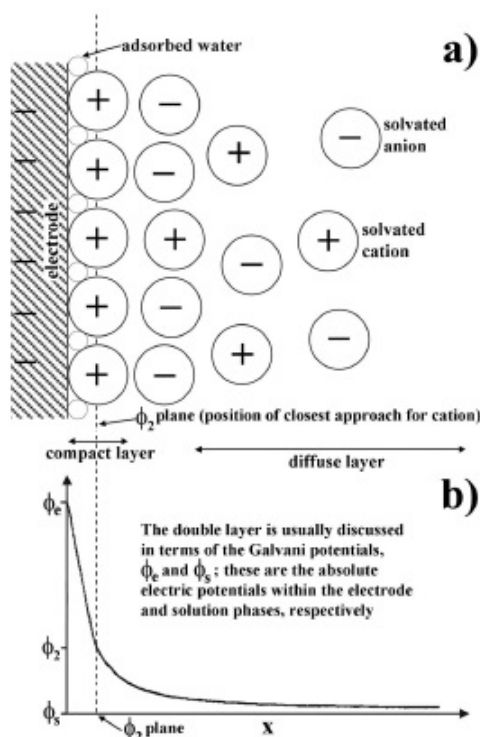


FIGURE 2.8 – Double couche électrique près d'une électrode chargée négativement. (a) Schéma simplifié de sa structure (b) Profil du potentiel en s'éloignant de l'électrode [13]

La FIGURE 2.8 (b) montre que le potentiel décroît linéairement au fil de la première couche compacte et exponentiellement ensuite. Le système peut alors être vu comme deux capacités en série. Cette double couche électrique a quelques conséquences importantes [6] :

1. La différence de potentiel $\phi_e - \phi_s$ entre l'électrode et la solution fournit une force motrice pour le transfert d'électrons à travers l'interface.
2. Cette force motrice peut être affectée par l'adsorption d'espèces (réactifs, produits, solvant, ions ou contaminants) à la surface de l'électrode.
3. La différence locale de potentiel $\phi_e - \phi_s$ peut changer la force motrice de la réaction et donc sa vitesse, l'efficacité de courant ou la sélectivité du procédé se déroulant à l'électrode

6. Traduits de [13]

2.4. LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

4. La différence de potentiel est localisée sur des distances moléculaires (de l'ordre du nm), induisant des forces motrices pouvant être très importantes et permettant ainsi l'intervention de réactions électrochimiques normalement difficiles à effectuer. Par exemple, si $\phi_e - \phi_s = 2V$ sur 0.2 nm, le gradient de potentiel sera de $10^{10} [Vm^{-1}]$.
5. La mesure capacitive de la double couche électrique peut apporter des informations utiles sur l'adsorption de composés sur l'électrode. Toutefois, particulièrement pour les électrodes à grande surface spécifique, cela tend à créer des problèmes dans l'étude cinétique lors de changements rapides de potentiels en raison de l'existence de courants de charge. Dans les unités industrielles où de grandes électrodes sont utilisées, les équipements doivent être conçus pour pouvoir contrôler ces cas (mise en service, mise en veille,...).

2.4.2 L'équation de Butler-Vormer

Prenons une demi-réaction rédox :



La FIGURE 2.9 schématise la situation proche de l'électrode où la RÉACTION 2.15 se déroule, dans la double couché électrique. En (a) est représenté la situation où aucun potentiel n'est appliqué. La barrière énergétique est telle que le sens de la réaction qui se fera est celle de réduction. Lorsqu'un potentiel⁷ est appliqué (b), cela va réduire cette barrière ce qui va permettre de favoriser des réactions non-spontanées. Enfin, la FIGURE 2.9 (c) schématise le gradient de potentiel observé dans la double couche électrique du à l'écrantage du potentiel d'électrode par les ions ancrés à sa surface.

A l'équilibre électrochimique, nous savons que :

$$I_{tot} = i_{ox} - i_{red} \equiv 0 \Rightarrow i_{red} = i_{ox} \text{ et } E_{eq} = E_{eq}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

En dehors de l'équilibre, dans les conditions rencontrées pratiquement dans l'industrie, c'est l'équation de Butler-Vormer (voir ÉQUATION 2.16) qui est utilisée :

$$I_{tot} = i_{ox} - i_{red} = I_0 \left\{ \underbrace{\exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right]}_{\text{contribution anodique}} - \underbrace{\exp \left[\frac{(-\alpha zF\eta)}{RT} \right]}_{\text{contribution cathodique}} \right\} \quad (2.16)$$

avec I_0 la densité de courant d'échange $[A/m^2]$

avec α le coefficient de transfert de charges (compris entre 0 et 1)⁸

avec η la surtension d'activation $[V] = E - E_{eq}$

De l'équation de Butler-Vormer, nous pouvons tout d'abord remarquer qu'elle possède une contribution cathodique et une contribution anodique qui s'annulent au potentiel d'équilibre. La représentation graphique de cette équation, appelée *courbe de polarisation*, est montrée sur la FIGURE 2.10 (a). Par définition, lorsque :

$\eta > 0 \rightarrow I > 0$ qui est un courant d'oxydation

$\eta < 0 \rightarrow I < 0$ qui est un courant de réduction

7. Avec le bon signe

8. Souvent fixé à $\frac{1}{2}$

2.4. LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

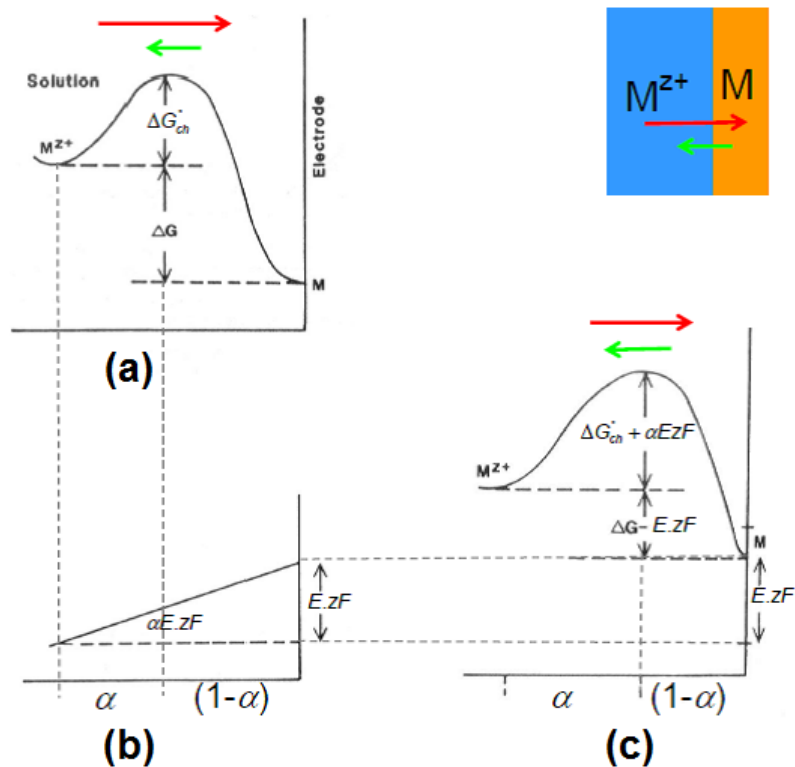


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la situation thermodynamique dans la double couche électrique : (a) Situation sans l'application d'un potentiel (b) Profil du potentiel (c) Situation avec l'application d'un potentiel [14]

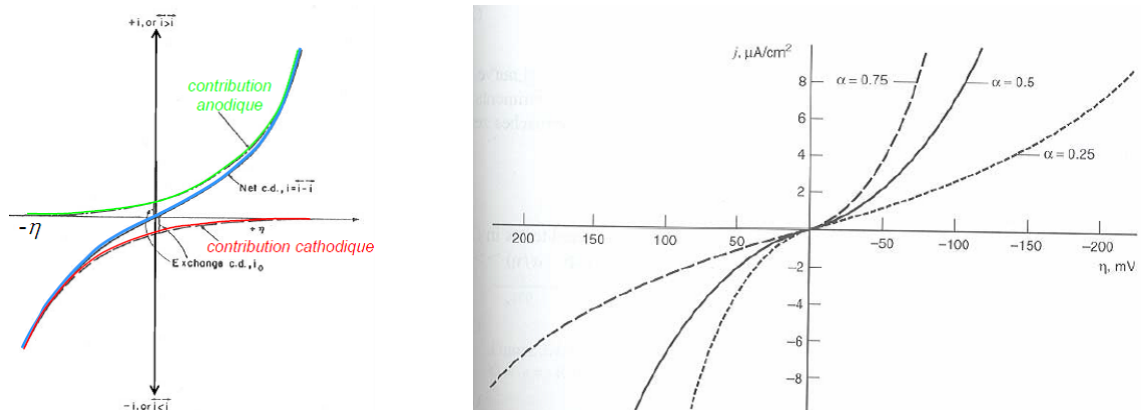


FIGURE 2.10 – (a) Graphe de densité de transfert de charge vs. surtension d'électrode [14] (b) Impact du coefficient de transfert de charge α [15]

Le coefficient de transfert de charge α donne la proportion du potentiel de l'interface électrolyte-électrode qui tend à diminuer la barrière d'énergie libre pour la réaction électrochimique. En d'autres mots, c'est la fraction du potentiel de l'interface induisant un travail sur les ions afin de les faire surmonter la barrière d'énergie. Lorsque α vaut 0.5, la courbe de polarisation est symétrique par rapport à l'axe $\eta=0$. Si α diminue, une dissymétrie est observée et la réaction de réduction est favorisée puisque pour une même surtension, un courant plus important⁹ sera

9. En valeur absolue

2.4. LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

mesuré. Cela montre bien toute l'importance du contrôle de cette double couche électrique.

Au vu de la forme de l'équation de Butler-Vormer, des cas limites dans 2 régions ont été développés afin de la simplifier :

- Pour des faibles surtensions $|\eta| \leq 20$ mV (*low-field approximation*) :

$$I_{tot} \cong I_0 \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \eta \quad (\forall \alpha) \quad (2.17)$$

- Pour des surtensions plus élevées $|\eta| \leq 100$ mV (*high-field approximation*), une de 2 contributions est négligeable :

$$\eta \gg 0 \Rightarrow \eta \cong \frac{RT}{(1-\alpha) \cdot zF} \cdot \ln \left(\frac{I_{tot}}{I_0} \right) = \frac{RT \ln 10}{(1-\alpha) \cdot zF} \cdot \log \left(\frac{I_{tot}}{I_0} \right) \quad (2.18)$$

$$\eta \ll 0 \Rightarrow \eta \cong \frac{RT}{(-\alpha) \cdot zF} \cdot \ln \left(\frac{I_{tot}}{I_0} \right) = \frac{RT \ln 10}{(-\alpha) \cdot zF} \cdot \log \left(\frac{I_{tot}}{I_0} \right) \quad (2.19)$$

2.4.3 Les droites de Tafel

Les *droites de Tafel* sont la représentation linéaire de l'approximation high-field de l'équation de Butler-Vormer (ÉQUATION 2.18 et 2.19). Elle est obtenue en dessinant les courbes dans un graphique semi-logarithmique. Comme l'indique la FIGURE 2.11, les droites vont se couper en $\log(I_0)$ où η vaudra 0. Les pentes de ces droites sont :

$$\text{Pour l'oxydation : } \frac{RT \ln 10}{(1-\alpha) \cdot zF}$$

$$\text{Pour la réduction : } \frac{RT \ln 10}{(-\alpha) \cdot zF}$$

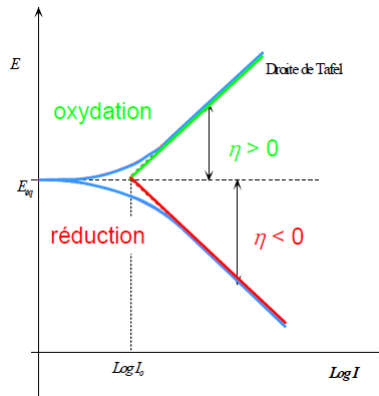


FIGURE 2.11 – Représentation graphique des droites de Tafel [14]

2.4.4 Phénomènes de transport

Jusqu'ici, nous avons considéré le transfert de charges comme l'étape limitante de vitesse pour la réaction électrochimique. Cependant, cette approximation n'est pas toujours vraie. Comme schématisé sur la FIGURE 2.12, une réaction électrochimique se divise en 3 grandes étapes :

2.4. LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

1. Le transfert de masse en direction de l'électrode
2. La désolvatation
3. Le transfert de charge (souvent en plusieurs étapes si plusieurs électrons sont échangés)

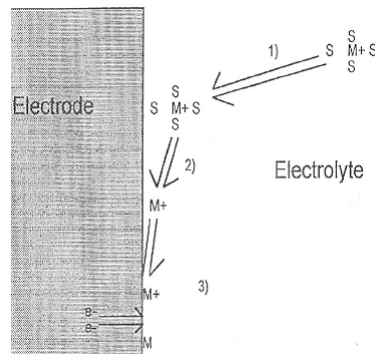


FIGURE 2.12 – Différentes étapes dans une réaction électrochimique [14]

Afin que la réaction électrochimique puisse se poursuivre dans le temps, il est nécessaire que l'apport en réactifs soit continuellement renouvelé au voisinage de l'électrode. La consommation des réactifs induit, sur une fine couche de quelques nm appelée *couche de diffusion*, une modification localisée de la concentration en réactifs. Son épaisseur δ dépend de la vitesse de circulation et de la viscosité de l'électrolyte. En dehors de cette couche, en s'éloignant de l'électrode, la concentration est considérée constante et uniforme : C_{sol} .

Si la concentration en réactif devient nulle à l'électrode ($C_e = 0$) parce que les réactifs sont directement consommés une fois arrivés à l'électrode, le gradient de concentration dans la couche sera maximal et le courant ne pourra donc plus augmenter. Ce courant maximal, appelé *courant limite de diffusion*, est noté i_{lim} et vaut :

$$i_{lim} = zFD_{diff}A\frac{C_{sol}}{\delta} \quad (2.20)$$

où A est la surface de l'électrode [m^2]
 où D_{diff} est le coefficient de diffusion [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 où δ est l'épaisseur de la couche de diffusion [m]

Par conséquent, pour des surtensions importantes, le transfert de matière dans la solution peut devenir l'étape limitante de la cinétique globale de la réaction (voir FIGURE 2.13). Le courant limite est principalement influencé par la vitesse de circulation de l'électrolyte à la surface de l'électrode, de l'agitation présente et de façon sous-jacente de l'effet de turbulence qui peut être induit par la production de bulles de gaz (voir SECTION 2.3.3). Élever la valeur de ces paramètres réduira la largeur δ de la couche de diffusion et permettra donc d'augmenter la valeur du courant limite. Lors de la partie expérimentale, nous avons dès lors tenté de maximiser la vitesse de circulation de l'électrolyte dans la cellule afin de profiter de la turbulence induite par les mousses métalliques. Enfin, l'ÉQUATION 2.20 nous indique également que l'accroissement de la surface de l'électrode va nous permettre d'observer un courant limite plus important.

Le transport de matière peut s'effectuer selon 3 mécanismes :

2.4. LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

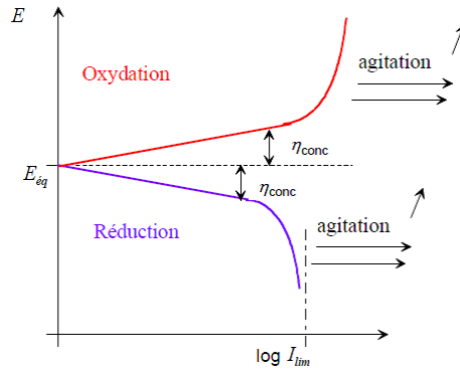


FIGURE 2.13 – Graphique E-log I avec apparition d'un courant limite [14]

1. La *diffusion* due au gradient de concentration proche de l'électrode. Cette variation va être le moteur du transport de matière du bulk de la solution vers l'électrode.

$$\text{Force motrice : } \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (Gradient de concentration)}$$

2. La *convection* qui peut être soit naturelle, soit forcée. La *convection naturelle* est la conséquence du déplacement de l'électrolyte afin de rétablir l'équilibre hydrodynamique qui peut avoir été mis à mal à cause de l'existence d'un gradient de température ou de pression par exemple. Ce dernier cas peut être rencontré lorsqu'on observe une diminution de la concentration de l'espèce électroactive dû à l'électrolyse au voisinage de l'électrode.

La *convection forcée* est le déplacement des espèces par un moyen mécanique comme l'agitation ou encore le pompage. Il est évidemment nécessaire de créer un différentiel de vitesse entre la solution et l'électrode afin d'éviter la formation d'une couche stagnante à la surface de l'électrode.

$$\text{Force motrice : } v_x \text{ (Vitesse de la solution)}$$

3. La *migration* qui s'opère par le déplacement des espèces chargées (i.e cations vers la cathode et anions vers l'anode) sous l'action d'un champ électrique créé par un gradient de potentiel ($\frac{\partial \Phi}{\partial x}$). 2 forces de sens contraires interagissent. La première, qui va dans le sens de la migration, est induite par le flux d'électrons consécutif à l'application du potentiel et la seconde d'ordre mécanique qui induit le freinage des ions à cause de la viscosité mais aussi de la barrière de diffusion au voisinage de l'électrode. Si le potentiel est suffisamment important, les ions seront attirés à l'électrode. Contrairement à la diffusion et à la convection, seules les particules chargées sont concernées par la migration.

$$\text{Force motrice : } \frac{\partial \Phi}{\partial x} \text{ (Gradient de potentiel)}$$

Ces 3 modes de transport de matières doivent être tenus en compte afin de caractériser les flux de matières dans la solution. Le flux global est donné par :

$$J_i(x) = -D_i \frac{dC_i}{dx} - C_i v(x) - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\Phi(x)}{dx} \quad (2.21)$$

Généralement, le flux associé à la migration est négligeable par rapport à la convection et à la diffusion.

2.5. RENDEMENT FARADIQUE

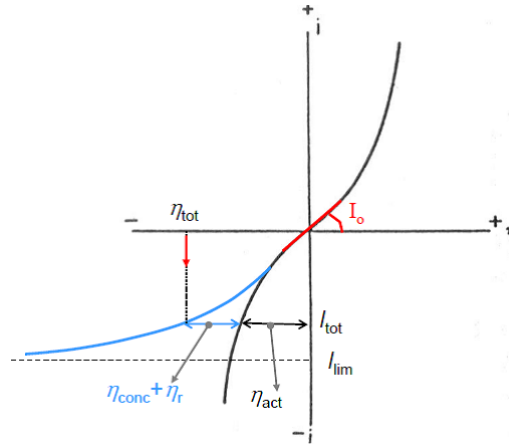


FIGURE 2.14 – Courbe de polarisation finale prenant en compte toutes les surtensions [14]

Comme nous l'avons développé dans cette section, il existe 2 phénomènes pouvant limiter la vitesse de réaction c'est à dire le transfert de matière par diffusion et le transfert de charge. Ces 2 phénomènes donnent lieu à trois régimes dans une courbe de polarisation finale comme présentée à la FIGURE 2.14 :

- Le régime I pour des faibles surtensions où le transfert de charge à l'interface est limitant par rapport aux phénomènes de transport. L'approximation de la droite de Tafel y est valable. C'est la surtension d'activation $\eta_{activation}$ qui y est associée.
- Le régime II est un régime mixte entre le régime I et III
- Le régime III pour des surtensions plus importantes est lié aux limitations causées par les phénomènes de transport (et de diffusion en particulier). C'est la surtension de concentration η_{conc} qui y est associée.

La désolvatation est également une étape électrochimique qui donnera lieu à une surtension de réaction η_r . Dans la plupart des cas, celle-ci est négligeable. L'eau étant une molécule polaire, elle va solvater les ions de la solution. Afin que ceux-ci puissent réagir à la surface de l'électrode (et atteindre la double couche électrique), il est nécessaire de les désolvater. Le potentiel additionnel que cela engendre est la surtension de réaction η_r .

2.5 Rendement faradique

Il existe divers moyens de caractériser l'efficacité d'une cellule électrochimique. L'*efficacité électrique* compare le pouvoir calorifique de l'hydrogène produit et l'électricité requise pour le produire. L'*efficacité de tension* compare la tension thermo-neutre et la tension effectivement appliquée. Pour ce travail, nous allons utiliser le *rendement faradique* qui permet de calculer la proportion d'électrons effectivement utilisés pour la réaction d'électrolyse.

Le rendement faradique r_f est le rapport entre ce que la réaction d'électrolyse produit réellement et ce qui est prédit par la *loi de Faraday*. Celle-ci montre la proportionnalité qui existe entre la quantité de gaz formé, le courant et le temps. La quantité théorique de gaz produite est donnée par :

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \xrightarrow[Q=It]{\text{si } I=\text{cst}} m = \left(\frac{It}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (2.22)$$

2.5. RENDEMENT FARADIQUE

$$n = \left(\frac{It}{F} \right) \left(\frac{1}{z} \right) \quad (2.23)$$

avec m = Masse produite à l'électrode [gr]

avec n = Nombre de moles produites [mol]

avec Q = Charge électrique totale passée à travers l'électrode [C]

avec M = Masse molaire de la substance [gr.mol⁻¹]

avec I = Intensité du courant [A] (ou [C.s⁻¹])

avec t = Temps [s]

Lors de nos expériences, c'est le volume de H₂ et d'O₂ produits que nous allons mesurer. En introduisant la loi des gaz parfaits (voir ÉQUATION 2.24), le nombre de moles n peut être lié au volume V pour obtenir l'ÉQUATION 2.25 voulue.

$$pV = nRT \iff n = \frac{pV}{RT} \quad (2.24)$$

avec p = pression [Pa]

avec V = volume de gaz [m³]

Ce qui nous donne pour l'expression du volume théorique V_{th} formé :

$$V_{th} = \frac{RT}{zF} \frac{It}{p} \quad (2.25)$$

La comparaison s'effectuera entre la pente théorique et la pente réelle dans le graphique du volume de gaz formé en fonction du temps :

$$r_f = \frac{\text{pente réelle}}{\text{pente théorique}} = \frac{\frac{dV}{dt}}{\frac{dV_{th}}{dt}} = \frac{pzF}{IRT} \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad (2.26)$$

Selon l'ÉQUATION 2.25, la réaction de production d'hydrogène (voir ÉQUATION 2.4) faisant intervenir 2 électrons ($z=2$) et la réaction de production d'oxygène (voir ÉQUATION 2.5) en faisant intervenir 4 ($z=4$), le volume d'hydrogène produit sera donc le double de celui de l'oxygène.

Chapitre 3

État de l'art de la production électrochimique d'hydrogène

Après un bref rappel historique, cette section va faire état de l'avancement de la recherche dans le domaine de l'électrolyse de l'eau avant de se concentrer sur celle en milieu alcalin.

3.1 Contexte historique

Depuis la découverte il y a plus de 200 ans de la possibilité de séparer l'eau en hydrogène et en oxygène avec de l'électricité, la technologie de l'électrolyse de l'eau n'a eu de cesse d'évoluer. La relation (voir ÉQUATION 2.26) de Faraday qui lie la consommation d'électricité et la quantité de gaz produit a permis de donner une base scientifique à ce phénomène et a donc accentué son développement industriel. En 1902, plus de 400 électrolyseurs industriels (Exemple à la FIGURE 3.1) sont recensés et en 1939 la première usine de grande capacité rentre en opération avec une production de plus de $10\,000\text{ Nm}^3\text{H}_2\text{h}^{-1}$.

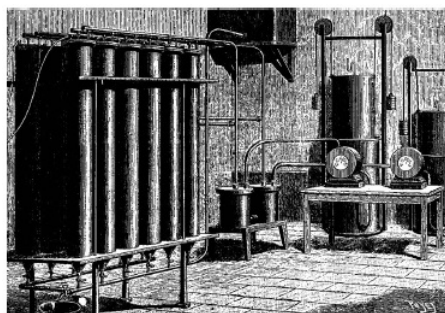


FIGURE 3.1 – Premières installations industrielles pour l'électrolyse de l'eau [16]

La période allant des années 1920 aux années 1970 fut "l'âge d'or" pour la technique de l'électrolyse de l'eau. La majorité des avancées technologiques et des équipements développés durant cette période sont encore présents dans les électrolyseurs industriels actuels. La recherche permit notamment d'optimiser les matériaux utilisés pour les cellules (principalement les électrodes et les membranes), la configuration des celles-ci ou encore les conditions opératoires.

Durant la première partie du 20^{ème} siècle, l'essor de l'électrolyse répondait à la large demande que la production d'engrais nécessitait. Au vu de la forte demande en électricité (souvent au-delà

3.2. ETAT DE L'ART DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

des 100 MW^[1] par usine) que le procédé requiert, les usines d'électrolyse étaient généralement basées proches de barrages hydroélectriques qui fournissaient de l'électricité à un prix abordable et de façon continue. La production se concentrait donc sur des pays tels que le Canada ou la Norvège. A la FIGURE 3.2, deux installations industrielles de grande échelle situées en Norvège consommant chacune 135 MW pour une production de $30\,000\text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$.

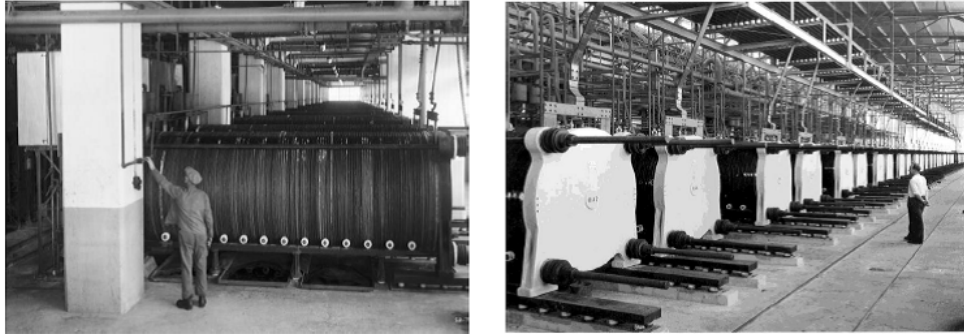


FIGURE 3.2 – Grandes installations dédiées à la production d'hydrogène par électrolyse. À gauche, Rjukan (1927 aux années 1970) et à droite, Glomfjord (1953-1991).^[17]

Ces années de développement prirent fin avec l'avènement des techniques de production d'hydrogène à partir d'énergies fossiles telles que la gazéification du charbon ou le vaporeformage du gaz naturel (voir SECTION 1.2) qui s'avèrent moins chers. La première crise pétrolière des années 70 et plus récemment la prise de conscience de l'impact de l'homme sur le dérèglement climatique ont relancé les recherches pour une production plus verte de l'hydrogène.

3.2 Etat de l'art de l'électrolyse de l'eau

3.2.1 Le milieu réactionnel

Comme la SECTION 1.2.3 l'évoque, la production d'hydrogène s'effectue en milieu acide ou basique afin d'augmenter la conductivité électrique de l'eau. Malgré qu'il permette une plus grande efficacité énergétique, de plus grandes vitesses de production et un design de cellule plus compacte, le milieu acide n'a que très peu été développé. En effet, les coûts des membranes perfluorées (par exemple Nafion®) et des électrodes (nécessité de métaux nobles comme le platine) que le procédé impose est un frein important. A contrario, la possibilité en milieu alcalin d'utiliser des métaux non-nobles pour les électrodes et de composants de cellule moins onéreux a permis une production plus rentable d'hydrogène.

Vu le coût assez important que représente l'électricité (près de 80%) pour les technologies à basse température, la recherche se porte également sur la technologie à haute température (typiquement entre 100 et 850°C) où l'énergie requise pour "casser" les liaisons de la molécule d'eau est fournie sous la forme d'énergie thermique. L'apport de chaleur étant au moins 3 fois moins chers que celui d'électricité^[2] et l'activation de la réaction d'électrolyse étant plus efficace à plus haute température, les rendements sont meilleurs.

1. Il faudrait par exemple 20 grandes éoliennes (Source : ^[34]) qui fonctionnent à puissance nominale de manière continue pour fournir suffisamment d'énergie.

2. Particulièrement quand elle provient des réacteurs nucléaires

3.2. ETAT DE L'ART DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

Les réactions qui interviennent dans l'électrolyse de l'eau à haute température sont différentes de celles à basse température. Par conséquent, les procédures diffèrent. En effet, l'eau (sous forme vapeur) est introduite du côté cathodique où la réduction produira bien de l'hydrogène mais également des ions O_2^- . Ces derniers passent à travers une membrane solide en céramiques conductrices anioniques et poreuses afin de s'oxyder à l'anode. L'électrolyse à haute température se différencie aussi des autres techniques par le fait que le gaz cathodique, initialement riche en vapeur d'eau s'enrichit au fur et à mesure en hydrogène. Une séparation est donc nécessaire par la suite. Les principales difficultés rencontrées pour ce procédé sont le travail à haute température qui nécessite l'utilisation de céramiques fragiles ainsi que des dégâts qui peuvent être causés par la dilatation thermique des matériaux présents dans la cellule.

Les avantages et inconvénients de chacune des techniques sont compilés dans la TABLE 3.1.

3.2.2 La configuration de la cellule

Comme on peut l'observer sur la FIGURE 3.3, deux configurations sont possibles. La première est dite unipolaire et se caractérise par sa simplicité et sa flexibilité là où la seconde est dite bipolaire et se caractérise par une structure plus complexe qui requiert une circulation de l'électrolyte et une séparation entre le gaz produit et le liquide. Dans le premier cas, l'électrode joue un seul et unique rôle et les cellules d'électrolyse fonctionnent donc en parallèle. Dans le second cas, l'électrode³ utilisée joue le rôle d'anode à l'une de ses faces et de cathode à l'autre face et les cellules sont donc en série. Cette dernière configuration présente l'avantage d'être plus compacte et de réduire les surtensions ce qui permet de réaliser des économies énergétiques importantes pour des applications industrielles.

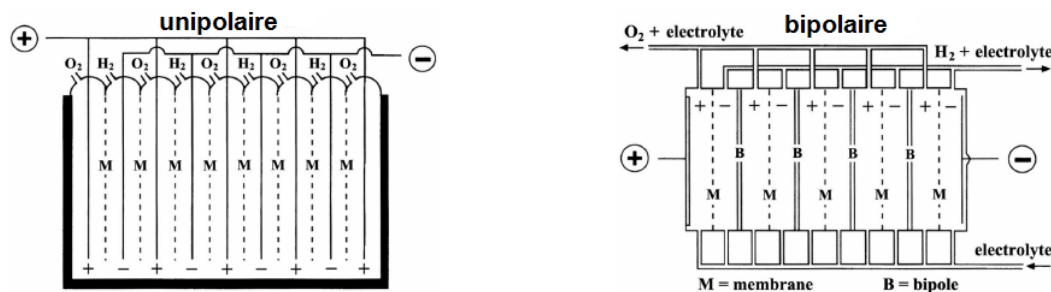


FIGURE 3.3 – Configurations unipolaire (à gauche) et bipolaire (à droite) d'une cellule électrochimique^[13]

3.2.3 Les électrodes

Côté cathodique

Une grande conductivité électrique étant requise, le choix s'est rapidement tourné vers les métaux. De plus, le métal devait également avoir une bonne résistance à la corrosion, présenter un prix réduit et être un bon électrocatalyseur. Pour quantifier cette dernière caractéristique, il est nécessaire de faire appel à la densité de courant d'échange I_0 des différents métaux pour l'évolution de l'hydrogène. En maximisant cette propriété, la cinétique globale de formation de H_2 va être favorisée.

3. Une plaque métallique dans ce cas

3.2. ETAT DE L'ART DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

	Electrolyse alcaline	Electrolyse PEM	Electrolyse à haute température
Avantages	— Technologie mature — Catalyseur non noble — Stack au niveau du MW — Durabilité	— Réponse rapide aux variations de charge — Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant) — Haute pureté des gaz produits — Fonctionnement à haute pression	— Rendement électrique élevé — Diminution des coûts nécessaires à l'électricité — Fonctionnement à haute pression — Catalyseur non noble — Compacité du système (fonctionnement à forte densité de courant)
Inconvénients	— Faibles densités de courant — Faible pureté des gaz à cause de la perméation à travers le diaphragme — Systèmes non compacts à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide — Faibles pressions de fonctionnement — Délai de réponse lors de variations de régime	— Environnement très oxydant qui limite l'éventail de matériaux potentiellement utilisables — Coût des catalyseurs (métaux nobles), de l'électrolyte, des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane — Stack inférieur au MW	— Développement à l'échelle du laboratoire — Durabilité

TABLE 3.1 – Tableau comparatif des technologies pour l'électrolyse de l'eau [28]

L'analyse de la TABLE 3.2 indique que les métaux qui catalysent le plus le dégagement d'hydrogène sont le ruthénium (Ru), le palladium (Pd), le rhodium (Rh) et le platine (Pt). Ces métaux ayant un prix très élevé pour une application industrielle⁴, la recherche s'est tournée vers le nickel⁵ et ses alliages comme matériau pour les cathodes. Ceux-ci présentent notamment une bonne résistance à la corrosion en milieu alcalin.

Comme le montre la FIGURE 3.4, il est également possible de lier la densité de courant d'échange pour l'évolution de l'hydrogène avec la force de la liaison avec un métal. En effet,

4. Ru : 18 000€/kg, Pd : 24 160€/kg, Rh : 30 220€/kg et Pt : 28 680€/kg au 24.03.2017 [35]

5. Ni : 9.2 €/kg [35]

3.2. ETAT DE L'ART DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

Métal	$-\log(I_0/A \text{ cm}^{-2})$	Métal	$-\log(I_0/A \text{ cm}^{-2})$
Ag	5.4	Ni	5.2
Au	5.5	Pb	12.2
Cd	11.0	Pd	2.3
Co	5.2	Pt	3.6
Cr	7.4	Rh	2.8
Cu	6.7	Ru	2.1
Fe	6.0	W	7.0
Hg	12.5	Zn	10.5

TABLE 3.2 – Densité de courant d'échange de l'évolution d'hydrogène sur différents métaux [14]

si le ΔG_{M-H}° est élevé, les atomes d'hydrogène adsorbés auront tendance à être stable sur la surface métallique ou si le ΔG_{M-H}° est faible, le recouvrement du métal par H_{ads} sera faible. Il existe donc un ΔG_{M-H} optimal intermédiaire qui favorise la cinétique globale de formation d'hydrogène.

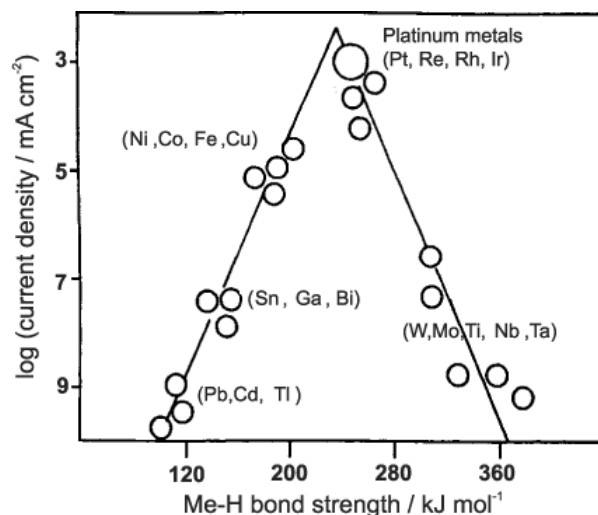


FIGURE 3.4 – Diagramme en volcan entre l'activité catalytique de différents métaux et la force de la liaison Me-H [18]

Côté anodique

Comme évoqué dans la SECTION 2.1, l'anode est le siège de la production d'oxygène via l'oxydation de l'eau. Contrairement au côté cathodique, c'est aux oxydes métalliques qu'il faut s'intéresser afin de poser un choix. En effet, dans la gamme de potentiel de la réaction voulue, de nombreux métaux subissent des phénomènes de corrosion et de passivation. L'application d'un potentiel induit l'augmentation du degré d'oxydation du métal. Ce phénomène couplé à la présence d'eau conduit à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins conductrice à la surface. Par conséquent, il faut s'assurer de la bonne conductivité électrique et de la stabilité de l'oxyde dans les conditions opératoires afin d'éviter que celui-ci n'accède à un degré d'oxydation encore plus élevé.

3.2. ETAT DE L'ART DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

Tout comme la réaction de réduction qui entraîne la production d'hydrogène, l'eau doit tout d'abord s'adsorber sur la surface et donc former un intermédiaire réactionnel. Le degré d'oxydation de l'élément va donc changer. Afin de pouvoir observer un dégagement d'oxygène, la molécule va ensuite devoir désorber de la surface. De manière générale, tout au long du processus, la formation et la rupture de liaisons vont être observées entre le métal, l'eau et l'oxygène. La combinaison de toutes ces réactions a permis à Trasatti⁶ de tracer le même type de diagramme en volcan (voir FIGURE 3.5) que la FIGURE 3.4.

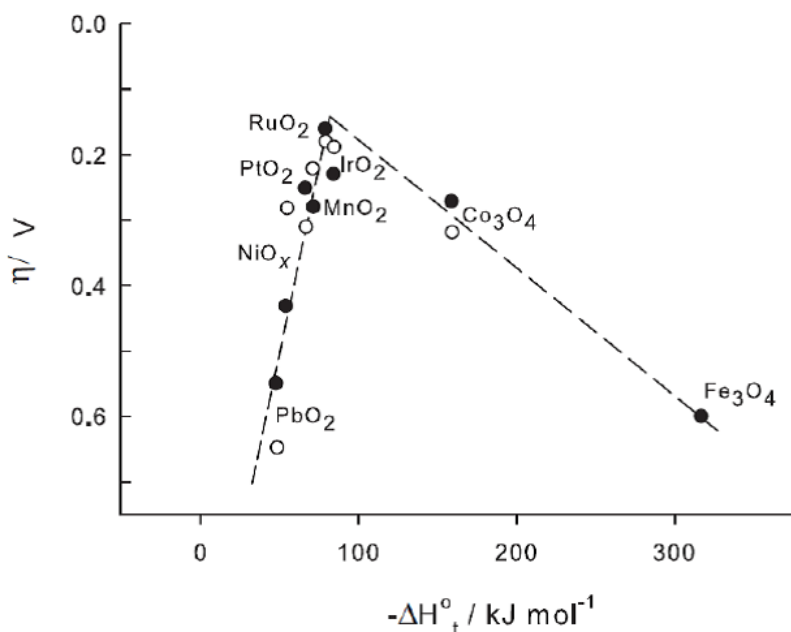


FIGURE 3.5 – Activité électrocatalytique pour le dégagement de l'oxygène de différents oxydes en fonction de l'enthalpie standard de la transition d'un oxyde d'un degré d'oxydation inférieur à un degré d'oxydation supérieur en milieu acide (○) et basique (●)^[19]

A l'instar de ce qui a pu être observé pour le cas cathodique, ce sont les oxydes ayant des valeurs intermédiaires d'enthalpie de transition ΔH_t^0 (RuO₂, PtO₂ ou encore IrO₂) qui présentent les plus petites surtensions et donc les plus grandes activités électrocatalytiques. En effet, ceux possédant les plus grandes enthalpies absolues ($|\Delta H_t^0|$) comme la magnétite Fe₃O₄ ont tendance à s'oxyder trop facilement et à fortement se lier avec les intermédiaires réactionnels contrairement aux matériaux avec de faible $|\Delta H_t^0|$ qui se caractérisent par une grande difficulté à s'oxyder et à permettre l'adsorption de l'eau en quantité importante.

3.2.4 Les membranes

Milieu alcalin

La membrane présente dans une cellule (que l'électrolyte soit alcalin ou acide) doit tout d'abord servir de barrière physique entre les 2 compartiments hydrauliques (cathodique et anodique). Elle doit éviter la convection et la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène produits (qui pourraient alors se recombiner) tout en restant perméable de façon sélective à la migration des

6. Source : ^[19]

3.2. ETAT DE L'ART DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

ions. Dans le cas d'un électrolyte alcalin, c'est une membrane échangeuses d'anions (OH^-) qui est utilisée.

La membrane [7] doit tenter de minimiser la chute ohmique en étant de faible épaisseur, d'une porosité élevée et d'un faible diamètre moyen des pores ($1\text{ }\mu\text{m}$). Elle doit également posséder de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité importante dans des conditions de pH extrême. Les différents matériaux utilisés dans l'industrie se retrouvent dans la TABLE 3.3.

	Type	T [°C]	Epaisseur [μm]	$R_{\text{spéc}}$ [$\Omega.\text{cm}^2$]
Amiante	inorganique	<100	2000-5000	0.74
Polymère renforcé avec de l'amiante	composite	<100	200-500	0.15 - 0.2
PTFE lié avec du titane de potassium	composite	120-150	300	0.1 - 0.15
PTFE lié avec du zirconium	composite	<160	200-500	0.25

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif des différents matériaux présents dans les membranes en milieu alcalin et de leurs caractéristiques [29]

Milieu acide

Comme évoqué dans la SECTION 3.2.1, la technologie en milieu acide requiert l'utilisation d'une membrane polymère PEM (Proton Exchange Membrane), conductrice de protons. Le Nafion® est le principal polymère utilisé au vu de sa grande résistance chimique et mécanique ainsi que sa forte conductivité protonique ($\sim 10^{-1}$ [S/cm] à 80°C). Il se caractérise par sa colonne vertébrale contenant exclusivement des groupements CF_n branchée à des groupements d'acide sulfonique. Généralement, il est crucial d'introduire de l'eau très pure du côté anodique et cathodique afin d'éviter la contamination de la membrane qui affecterait fortement sa conductivité. Le schéma d'une cellule PEM est repris à la FIGURE 3.6.

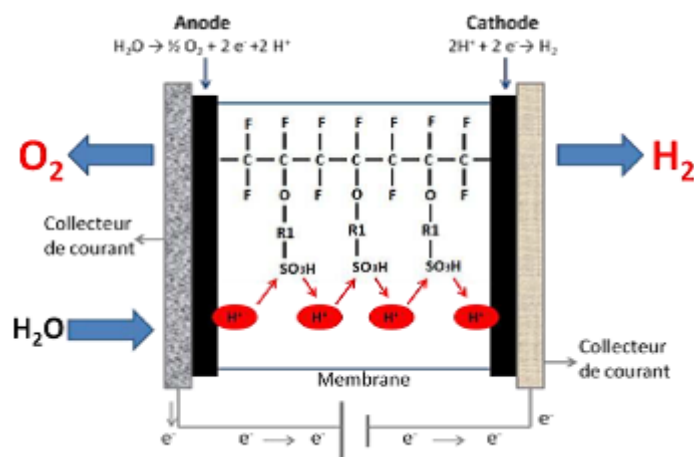


FIGURE 3.6 – Schéma de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse PEM avec une membrane en Nafion® [20]

7. Parfois appelée *diaphragme* dans la littérature

3.3 Etat de la recherche de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin

Pour des raisons économiques et de maturité technologique évoquées dans la précédente section, c'est la technique d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin qui va être privilégiée dans ce travail. Nous allons par conséquent nous intéresser plus spécifiquement à l'état de la recherche pour cette technique.

Comme évoqué dans la SECTION 3.1, la production d'hydrogène à plus ou moins grande échelle s'est déjà développée au milieu du siècle dernier. L'idée était d'empiler un grand nombre de cellules électrochimiques composée d'électrodes 2D afin de produire une plus grande quantité d'hydrogène (et d'oxygène). La grande capacité de stockage d'électricité (à l'échelle du MW) que requièrent ces unités de production représente un (trop) gros handicap pour ce type de technique. Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques, plus élégantes, afin de réduire ces demandes énergétiques importantes et se rapprocher du prix de l'hydrogène issu du vaporeformage.

Dans l'industrie, c'est la potasse KOH qui est généralement préférée à la soude NaOH pour l'électrolyse en milieu alcalin. En effet, comme le montre la FIGURE 3.7, la première solution aqueuse possède une plus grande conductivité spécifique que la seconde pour des concentrations plus importantes. De plus, le contrôle des impuretés chlorures et sulfates y est plus aisé pour la potasse que pour la soude. La concentration en KOH pour la plupart des applications industrielles se situe autour de 30%⁸ car c'est à cette concentration qu'un pic de conductivité est observé. Il est également important de noter qu'au fur et à mesure de la production, la concentration doit être adaptée afin de compenser les pertes dues aux gaz produits⁹. Les changements de solution sont assez fréquents dans l'industrie afin d'éviter une concentration trop importante d'impuretés issues de la dégradation des électrodes ou de la membrane.

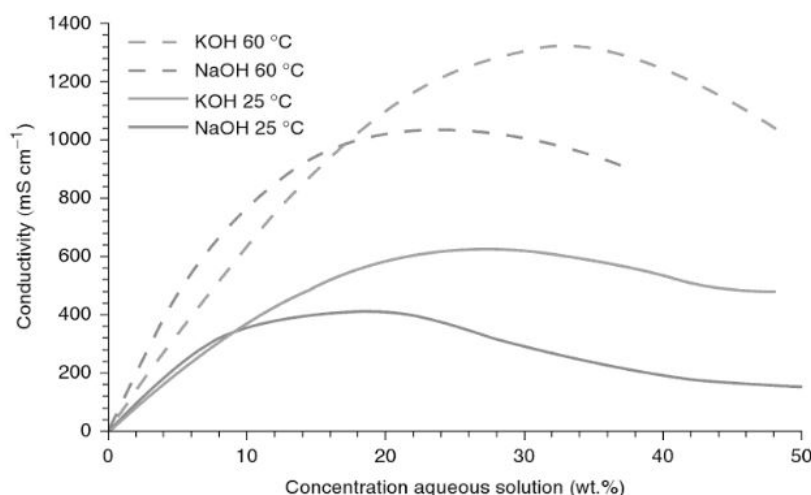


FIGURE 3.7 – Conductivité de solutions aqueuses de NaOH et de KOH [21]

Comme exprimé dans la SECTION 2.5, la quantité d'hydrogène produite est proportionnelle au courant électrique appliqué dans la cellule. Cependant, même si l'envie est grande d'augmenter ce courant, la FIGURE 2.6 nous rappelle que plus la densité de courant va augmenter, plus

8. Soit 300 gr/L

9. Typiquement 1mg de KOH par Nm³H₂ [21]

3.3. ETAT DE LA RECHERCHE DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU EN MILIEU ALCALIN

les surtensions seront importantes et donc la consommation en électricité également. L'idée est alors d'augmenter la surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode afin que, pour un même courant, les surtensions diminuent.

Outre l'augmentation de la surface spécifique, il est essentiel de faciliter l'échappement des gaz produits afin d'éviter d'une part, la diminution de la surface de réaction et d'autre part, l'augmentation de la résistance de la cellule. A cet égard, une circulation de l'électrolyte est généralement mise en place pour balayer la surface réactive. Cela passe aussi par l'utilisation de structures promotrices de turbulences dans le flux d'électrolyte afin d'améliorer le transfert de masse. Enfin, il est également primordial de limiter les pertes de charge afin de réduire les coûts de pompage.

L'utilisation d'électrodes volumiques (3D) va toutefois comporter un inconvénient gênant : la distribution du potentiel d'électrode E . En effet, dans la configuration d'une électrode volumique à écoulement perpendiculaire (voir FIGURE 3.8 (a)), configuration choisie dans ce travail^[10], une distribution $E(x, y)$ dans la direction x et y du potentiel est inévitable : des chutes de potentiel s'opèrent à la fois dans la partie métallique et dans les pores occupés par l'électrolyte. Cette distribution, schématisée à la FIGURE 3.8 (b), comporte assez logiquement une contribution de la phase métallique $\Phi_M(x, y)$ et une de l'électrolyte $\Phi_S(x, y)$:

$$E(x, y) = \Phi_M(x, y) - \Phi_S(x, y) \quad (3.1)$$

Cette variation du potentiel d'électrode en tout point de l'électrode 3D amène donc à la conclusion qu'il n'est pas possible d'obtenir une électrode poreuse parfaitement tridimensionnelle c'est à dire *equipotentielle*. La *surface géométrique* n'est par conséquent pas identique à la *surface effective électrochimiquement active*. Ceci nécessite de contrôler/mesurer ces variations afin de garantir la sélectivité de la réaction voulue (i.e la production d'hydrogène) et d'éviter les réactions secondaires. Il est important de noter que la conductivité électrique de la mousse métallique ($\sigma = 14.3 \times 10^6$ [S/m]^[11]) est bien plus grande que celle ($\kappa = 330$ [S/m] pour une solution 1M^[12]) de l'électrolyte, la porosité de la mousse ayant donc un impact non négligeable sur celle-ci.

Dans l'argumentaire effectué précédemment, l'option d'augmenter au maximum le débit a été discutée afin de détacher les bulles de la mousse métallique. Tracée à la FIGURE 3.8 (c), l'étude théorique de la variation du potentiel de la solution avec la vitesse (et de façon sous-jacente du débit) tend à montrer que cette dernière accentue la chute de potentiel dans l'épaisseur de la mousse. Par conséquent, augmenter le débit n'a pas qu'une conséquence positive sur la production d'hydrogène.

Vu qu'il est le meilleur matériau electrocatalytique non nobles pour l'évolution d'hydrogène, le nickel et ses alliages sont très étudiés en vue de la réduction des coûts de production. Il existe divers techniques afin d'augmenter la surface réelle de réaction tout en conservant le même volume de réacteur :

1. La technique développée par Murray Raney^[13] qui vise à la lixiviation d'un alliage Ni-Al ou Ni-Zn avec une solution acide (par exemple HF) ou alcaline. La majeure partie de l'Al

10. voir SECTION 4.1.1

11. 36

12. Déterminée à partir de la FIGURE 3.7

13. Il a d'ailleurs donné son nom au nickel de Raney utilisé comme catalyseur dans de nombreux procédés industriels.

3.3. ETAT DE LA RECHERCHE DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU EN MILIEU ALCALIN

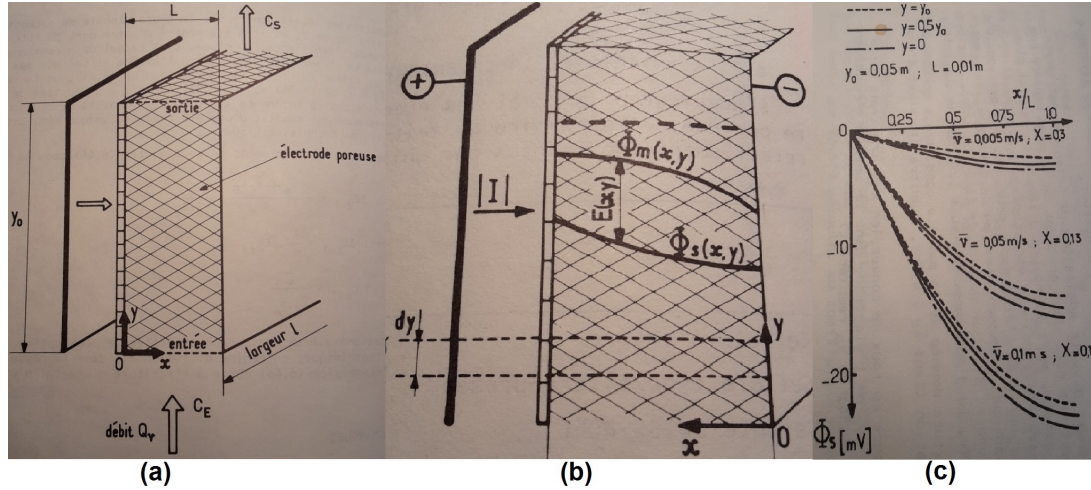


FIGURE 3.8 – (a) Cellule à électrode volumique de configuration perpendiculaire (b) Distribution du potentiel d'électrode (c) Variation théorique du potentiel de solution Φ_S dans l'électrode à configuration perpendiculaire [22]

ou du Zn vont être dissous ce qui permet l'obtention d'une structure poreuse/spongieuse possédant une grande surface spécifique.

2. Électrodéposition de Ni à grande densité de courant
3. Électrodéposition de Ni sur des réseaux faits de silice ou de polystyrène avec des porosités et des épaisseurs bien précises suivie d'une suppression sélective des réseaux
4. Utilisation de mousses métalliques à grande surface spécifique
5. Utilisation d'un lit fixe de sphères ou d'anneaux

L'étude effectuée par Herraiz-Cardona et al. [23] compare les performances énergétiques des traditionnelles cathodes 2D de Ni et de réseaux 3D d'une déposition de Cu et de Ni sur une plaque d'acier inoxydable. L'anode est une électrode de platine possédant une surface importante. Les expériences s'effectuent dans une solution aqueuse de KOH 30% en masse et l'influence de la température y a également été étudiée.

La première observation qui a été faite est que le potentiel de minimum de décharge d'hydrogène E_{exp} , soit le potentiel auquel de l'hydrogène commence à se former, est plus petit pour le CuNi 3D que pour la plaque de Ni. Nous remarquons également qu'au plus la température augmente, au plus E_{exp} diminue. En soustrayant ce potentiel mesuré au potentiel théorique/thermodynamique E_{rev} (voir EQUATION 3.2) pour la séparation de l'eau, nous pouvons déterminer la surtension de cellule η_{exp} (voir EQUATION 3.3). La TABLE 3.4 compile les résultats expérimentaux obtenus par Herraiz-Cardona et al.

$$E_{rev}(T/K) = 1.5184 - 1.5421 \cdot 10^3 T + 9.523 \cdot 10^{-5} T \ln T + 9.84 \cdot 10^{-8} T^2 \quad (3.2)$$

$$\eta_{exp} = E_{exp} - E_{rev} \quad (3.3)$$

3.3. ETAT DE LA RECHERCHE DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU EN MILIEU ALCALIN

Catalyseur		Température (°C)					
		30	40	50	60	70	80
Smooth Ni	E_{exp} (V)	1.830	1.820	1.810	1.801	1.794	1.780
	η_{exp} (V)	0.605	0.603	0.602	0.601	0.602	0.596
3D CuNi	E_{exp} (V)	1.637	1.628	1.618	1.594	1.574	1.567
	η_{exp} (V)	0.412	0.411	0.410	0.394	0.382	0.383

TABLE 3.4 – Potentiel de décharge expérimental E_{exp} et surtensions (η_{exp}) obtenu à partir de la décharge de H_2 dans une solution KOH 30% en masse [23]

Dans un second temps, cet article s'est penché sur l'énergie consommée pour produire une mole de H_2 en fonction de la température et de la densité de courant ainsi que l'efficacité ϵ observée en fonction de ces 2 mêmes facteurs. La première tendance, visible sur la FIGURE 3.9 (a), est que la consommation d'énergie Q pour la cathode 3D CuNi est plus petite que pour le cas d'une plaque Ni 2D. De plus, l'efficacité énergétique est 10-30% plus importante pour le premier type de cathode comparé au second. La seconde tendance intéressante est le fait que l'efficacité énergétique augmente lorsque la densité de courant j diminue (voir FIGURE 3.9 (b)) ce qui est cohérent avec la baisse des surtensions dans la cellule.

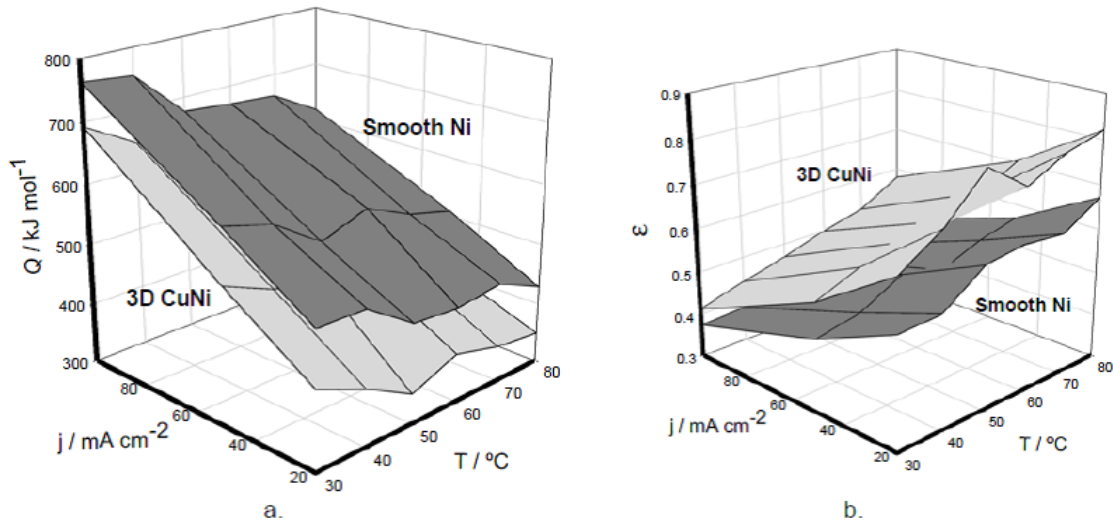


FIGURE 3.9 – (a) Diagramme 3D de la consommation d'énergie par mol d' H_2 , Q et (b) Diagramme 3D de l'efficacité ϵ , obtenue dans une solution KOH 30% en masse. Comparaison est faite entre une cathode plate 2D Ni et une 3D CuNi. [23]

Les recherches menées par Kjartansdottir et al. [9, 37, 38] utilisent la méthode mise au point par Raney afin d'obtenir une structure poreuse uniforme. L'aluminium va être déposé sous forme vapeur [14] sur un substrat de nickel. Des traitements thermiques de différentes durées [9] (10 min, 20 min, 30 min et 24h) ont été effectués avant une lixiviation sélective de l'aluminium. Différentes méthodes de lixiviation ont également été testées [37].

14. Physical vapour depositing (PVD) en anglais

3.3. ETAT DE LA RECHERCHE DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU EN MILIEU ALCALIN

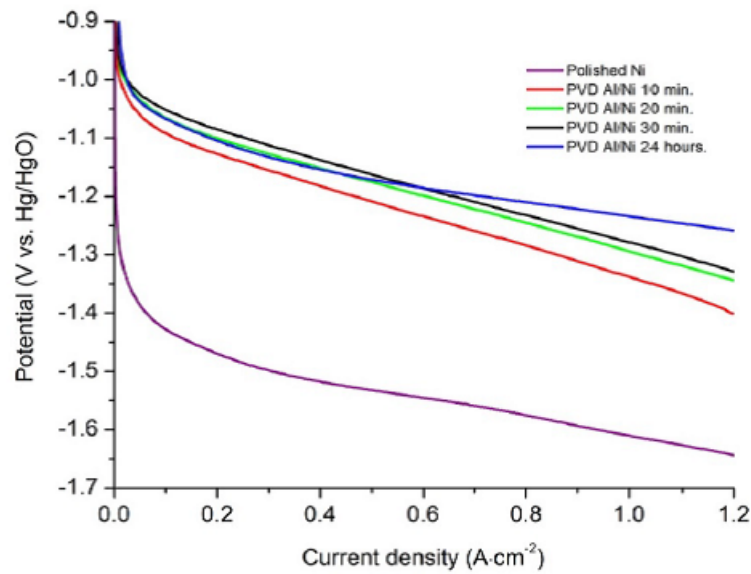


FIGURE 3.10 – Courbes de polarisation cathodique enregistrées sur des électrocatalyseurs produit suivant différentes durées de traitements thermiques comparées à celle du nickel poli. L'électrolyte est une solution 1M KOH et les expériences ont été menées à 25°C [9]

Comme l'indique la FIGURE 3.10, ce type de cathodes a permis de diminuer jusqu'à 400mV le potentiel nécessaire à la séparation de l'eau en hydrogène par rapport aux électrodes nickel polie dans une solution 1M KOH à température ambiante. De plus, d'autres tests effectués dans le cadre de cette étude ont montré que le comportement de l'électrode est assez stable et qu'aucune désactivation importante des sites actifs n'a été observée après plus de 9000 heures de travail.

Chapitre 4

Équipements expérimentaux et méthodologie

4.1 Équipements expérimentaux

Dans cette section sont repris les équipements utilisés au cours des expériences réalisées dans le cadre de ce travail. Elle reprendra les caractéristiques des différents composants de la cellule et permettra finalement au lecteur de visualiser le montage expérimental.

4.1.1 La cellule Micro Flow

La cellule d'électrolyse que nous avons utilisée est la *Micro Flow Cell* commercialisée par *Electrocell* [30]. Les données techniques de cette cellule sont présentées dans la TABLE 4.1. Elle permet des mesures de laboratoire pour des procédés électrochimiques dans lesquels un flux minimal et l'utilisation de produits chimiques sont requis. Ses caractéristiques principales sont :

- La possibilité d'avoir 4 flux différents d'électrolyte (2 d'entrée et 2 de sortie)
- L'étanchéité est assurée ce qui est une condition sine qua non lorsqu'une production de gaz rentre en jeu
- Des électrodes (Pb, Ni, graphite,...) sont fournies
- Permet le réchauffement et le refroidissement interne
- Un petit volume interne de cellule
- Promoteur de turbulences pour un meilleur transfert de masse

Caractéristiques	Valeurs
Hauteur de la cellule	120 [mm]
Largeur de la cellule	70 [mm]
Longueur de la cellule	33-38 [mm]
Flux d'électrolyte par entrée	0.18-1.5 [L/min]
Volume d'électrolyte par cellule	0.01 [L]
Flux dans chaque cellule	0.05-0.4 [m/s]
Surface de l'électrode	0.001 [m ²]
Diamètre des entrées	1/4" (= 6.35 [mm])

TABLE 4.1 – Données techniques de la cellule *Micro Flow* [30]

4.1. ÉQUIPEMENTS EXPÉRIMENTAUX

Afin d'éviter d'éventuelles fuites, la cellule est un empilement compact composé de 2 compartiments (anodique et cathodique) séparés par une membrane. Chaque compartiment est délimité par une fenêtre en téflon¹ dans lequel viendra se glisser (ou non) la mousse métallique formant ainsi l'électrode 3D. Le téflon est choisi car il est inerte et ne va donc pas réagir chimiquement en présence de l'électrolyte. De plus, il a un grand pouvoir antiadhésif ce qui empêche le dépôt de bulles (par exemple) sur celui-ci.

Les électrodes 2D sont également des éléments essentiels de la cellule. A la cathode, *l'électrode de travail* est en Ni pur tandis qu'à l'anode, *la contre-électrode* est en acier inoxydable ou en Ni pur. Si une mousse métallique est présente, il est crucial d'assurer le contact entre l'électrode 2D et celle-ci afin d'alimenter la mousse en électricité. Enfin, les joints entre les différents composants sont en viton (famille des caoutchoucs) qui est un composé fluoré présentant la meilleure résistance chimique aux solvants.

4.1.2 Les mousses métalliques

L'état de l'art réalisé dans la SECTION 3.3 a montré tout l'intérêt d'augmenter la surface de l'interface électrolyte-électrode afin de réduire les surtensions. Dans le cadre de ce travail, des mousses de nickel pur sont utilisées pour leur bonne activité électrocatalytique et leur coût abordable (voir SECTION 3.2.3). Celles sont fournies par *Alantum*, leader mondial de la technologie des mousses composées d'alliage métallique. Différentes tailles de pores (et donc de surfaces spécifiques) sont disponibles. Les propriétés de ces différentes mousses sont présentées à la TABLE 4.2.

D_{pores} [μm]	$S_{\text{spéc}}$ [m^2/dm^3]	Épaisseur [mm]	Porosité ϵ [%]
450	7.8	1.6	85
580	6.9	1.9	90
580 HD	10	1.9	-
800	6	2.5	90
1200	4.3	3	90
2000	1.7	-	-
2500	1.48 (*)	4.5	-
3000	1.1	4.5	94

TABLE 4.2 – Données des mousses fournies par *Alantum* ; En gras : les mousses qui sont utilisées dans ce travail ; (*) : Donnée interpolée

Dans le cadre de ce travail, nous avons travaillé avec les mousses possédant un diamètre de pores D_{pores} de 450, 580, 800, 1200 et 2500 μm ainsi qu'avec une mousse à grande surface spécifique $S_{\text{spéc}}$ *HD* ayant un diamètre de pores de 580 μm .

La donnée de la surface spécifique de la mousse avec une taille de pores de 2500 μm n'étant pas fournie par *Alantum*, une interpolation est nécessaire (voir FIGURE 4.2). Une interpolation de type "Puissance" est effectuée car celle-ci approxime bien les données pour des tailles de pores importantes (i.e entre 2000 et 3000 μm). En résulte :

1. Marque déposée du PTFE (polytétrafluoroéthylène)

4.1. ÉQUIPEMENTS EXPÉRIMENTAUX

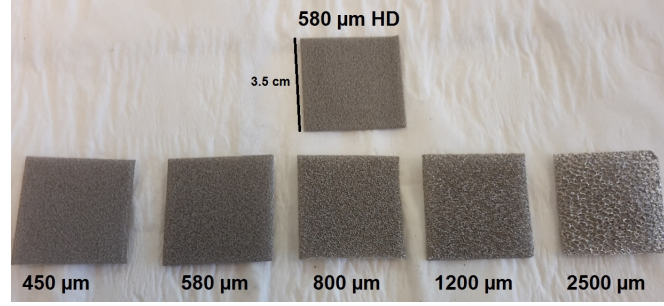


FIGURE 4.1 – Mousses *Alantum* utilisées dans le cadre de ce travail

$$S_{\text{spéc}}^{580 \text{ HD}} = 6874.6 \times 2500^{-1.0788} \quad (4.1)$$

$$= 1.48 [m^2] \quad (4.2)$$

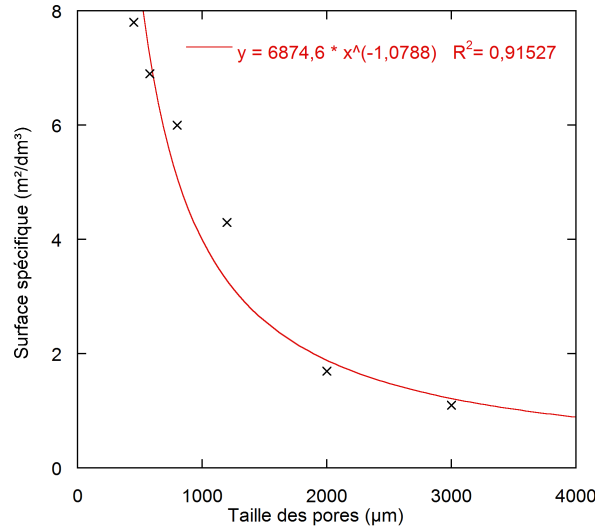


FIGURE 4.2 – Interpolation de la surface spécifique des mousses en fonction de la taille des pores

L’empreinte de la mousse de Ni sur l’électrode (le plus souvent la cathode) est un carré de dimensions $3.5\text{cm} \times 3.5\text{cm}$. La fenêtre de téflon pouvant accueillir une épaisseur de mousse de 6 mm maximum, plusieurs mousses seront empilées afin de maximiser l’aire de l’interface électrolyte-électrode. Le nombre de mousses empilées et la surface réactionnelle totale pour chaque diamètre de pores sont repris dans la TABLE 4.3. Notons qu’en plus de la surface de la mousse S_{mousse} , il faut ajouter la surface de la cathode 2D en Ni pur pour obtenir la surface réactionnelle totale $S_{\text{réac}}$.

4.1.3 La membrane

La SECTION 3.2.4 détaille les différentes membranes qui sont généralement utilisées pour l’électrolyse de l’eau. Pour ce travail, nous utilisons la membrane échangeuse d’anions *fumasep*[®] *FAA-3-PK-130* fournie par *Fumatech* photographiée à la FIGURE 4.3. Cette membrane est réalisée à partir de polycétones (PK), une famille de polymères thermoplastiques de hautes performances

4.1. ÉQUIPEMENTS EXPÉRIMENTAUX

Diamètre de pores [μm]	450	580	580 <i>HD</i>	800	1200	2500	Sans mousse
Nombre de mousses	3	3	3	2	2	1	0
Épaisseur totale [mm]	4.8	5.7	5.7	5	6	4.5	0
S_{mousse} [cm^2]	459	482	698	368	316	82	0
$S_{\text{réac}}$ [cm^2]	479	502	719	389	337	102	20.5

TABLE 4.3 – Configuration du placement des mousses dans la cellule et surface réactionnelle totale

qui se caractérise par une faible résistance électrique (et donc une grande conductivité), une grande sélectivité ionique, une très grande stabilité mécanique et cela dans des environnements de pH extrêmes (aussi bien acide qu'alcalin). Ses caractéristiques techniques sont [24] :

- Épaisseur : 130 [μm]
- Domaine de stabilité : pH=1-14 à 25 [$^{\circ}\text{C}$]
- $R_{\text{spéc}}$ [2] : 1.9 [$\Omega.\text{cm}^2$]

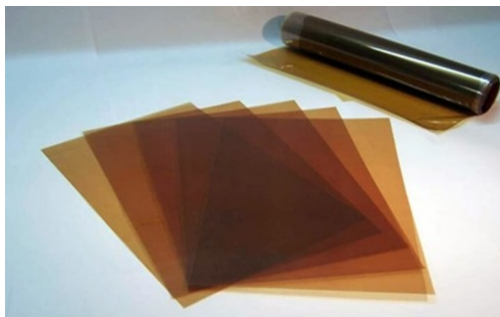


FIGURE 4.3 – La membrane *fumasep*® *FAA-3-PK-130* sous forme sèche [24]

4.1.4 La source de courant/tension

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé le potentiostat/galvanostat *Autolab PG-STAT302N* fabriqué par *Metrohm* qui est un outil de choix dans la caractérisation des phénomènes électrochimiques. En effet, cet instrument permet de réaliser des procédures de base telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, etc. Ses caractéristiques sont reprises dans la TABLE 4.4.

L'Autolab possède un set de 5 connections disponibles dont l'une est directement reliée à la terre. Par conséquent, l'Autolab peut être relié à la cellule d'électrolyse via 2,3 ou 4 connections (voir FIGURE 4.4 (a)) qui sont :

1. La contre-électrode (ou *counter electrode*) (CE) qui va être connectée à l'anode et va fermer le circuit électrique de la cellule. Ne participant pas en tant que telle à la réaction électrochimique (elle ne fournit pas d'électrons), l'électrode est composée d'un matériau inerte.
2. L'électrode de référence (ou *reference electrode*) (RE) est une électrode stable et de potentiel connu qui va servir de point de référence pour le contrôle et la mesure du potentiel.

2. Pour l'ion Cl^-

4.1. ÉQUIPEMENTS EXPÉRIMENTAUX

Nombre de connections pour électrodes	jusqu'à 4
Gamme de potentiel	± 10 V
Compliance de potentiel	± 30 V
Courant maximum	± 2 A
Gammes de courant	1 A à 10 nA
Précision de potentiel	$\pm 0.2\%$
Résolution du potentiel	$0.3 \mu\text{V}$
Précision de courant	$\pm 0.2\%$
Résolution de courant	0.0003%
Impédance d'entrée	> 1 TOhm
Bande passante du potentiostat	1 MHz
Interface de l'ordinateur	USB
Programme de contrôle	NOVA

TABLE 4.4 – Caractéristiques techniques de l'Autolab PGSTAT302N [31]

3. L'électrode de travail (ou *working electrode*) (WE) qui va être connectée à la cathode et qui va être le centre d'attention puisque c'est là que la production d'hydrogène se produit.
4. L'électrode sense (S) qui est également reliée à la cathode. Sa présence est due au fait que le potentiel est toujours pris entre les électrodes RE et S tandis que le courant est toujours mesuré entre les électrodes WE et CE.

Nous allons privilégier de travailler sur un montage à 2 électrodes car le pilote de plus grandes dimensions qui sera utilisé dans les futures recherches adoptera cette configuration. Le but sera alors de pouvoir comparer les données obtenues à plus petite et à plus grande échelle. Comme le montre la FIGURE 4.4 (b), la configuration à 2 électrodes s'obtient en court-circuitant la contre-électrode avec l'électrode de référence *RE*. C'est donc le potentiel de la cellule entière qui est mesuré. Pour ce qui est du courant, celui-ci circule (et est mesuré) entre la *CE* (siège de la réaction d'oxydation) et la *WE* donc sa mesure ne va pas être influencée par le montage choisi (par ex. dans un schéma à 3 électrodes).

Une autre raison qui nous pousse à pencher pour cette configuration est la conséquence de ce qui a été développé dans la SECTION 3.3 et aux FIGURES 3.8. En effet, dans une configuration à 3 électrodes, présentée en annexe à la FIGURE B.2, l'électrode de référence ne permet de mesurer la différence de potentiel qu'en un seul point de la mousse. Or, il a été expliqué que cette différence était variable en tout point de la mousse. Par conséquent, la configuration à 3 électrodes ne permet de donner qu'un ordre d'idée sur ce qui se passe à la cathode par exemple.

4.1.5 Équipements extérieurs à la cellule

Dans la SECTION 2.3.3 est rappelée toute l'importance d'instaurer une circulation de l'électrolyte afin de diminuer l'impact de l'accrochage des bulles à l'interface électrolyte-électrode et d'augmenter la turbulence. A cette fin, nous avons utilisé 2 pompes du type *Masterflex L/S Controller and Motor*³ fournies par Cole Parmer Instrument Company. La vitesse de rotation peut varier de 6 à 600 rotations par minutes. 10 niveaux de vitesse sont disponibles ce qui permet de moduler les flux anodique et cathodique. Des tuyaux avec des diamètres internes de 1.6, 6.4 et 7.9 mm compatibles avec les têtes de pompes assurent la circulation de l'électrolyte.

3. N° 7553-77

4.1. ÉQUIPEMENTS EXPÉRIMENTAUX

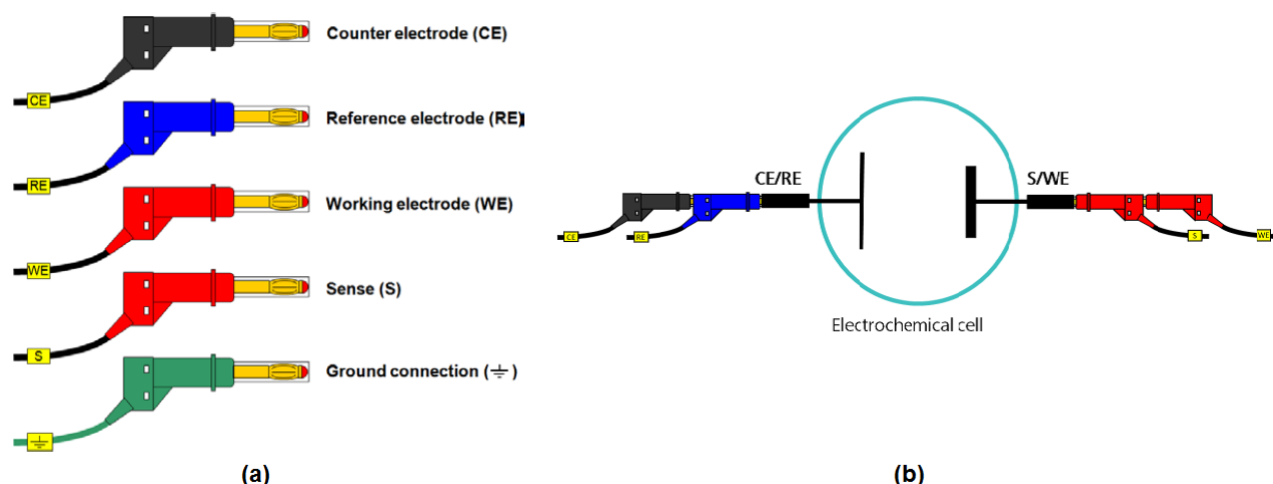


FIGURE 4.4 – (a) Connexions disponibles sur l'Autolab (b) Vue schématique du montage à 2 électrodes [25]

Un autre élément important est de s'assurer d'avoir une eau ultra pure comme solvant pour le KOH. En effet, toute impureté pourrait se révéler être une source de surtensions ou partie prenante d'une réaction secondaire et donc fausser nos résultats. Pour s'assurer du contraire, le système *Arium 611 DI* produit par la société *Sartorius Stedim Biotech* est utilisé. Celui-ci fournit une eau ultra pure avec une résistivité de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ et une teneur en carbone organique total (COT) en dessous de 1 ppb⁴.

4.1.6 Montage final

Le montage de la cellule s'effectue en empilant les différents composants repris sur la FIGURE 4.5 en s'assurant de l'étanchéité entre eux-ci. La première ligne est l'ensemble des composants du compartiment cathodique et la deuxième, anodique. L'empilement se fait en "miroir" par rapport à la membrane (7) qui permet de séparer les 2 compartiments et éviter la recombinaison des gaz.

Les parties 1 et 14 sont des supports où les 6 vis vont se glisser afin d'assurer l'unité de la cellule. En 3 et en 12, nous retrouvons respectivement la cathode en nickel et l'anode en acier inoxydable. Une tête circulaire conductrice est vissée sur les plaques 2D afin de pouvoir y insérer les électrodes. Les composants 5 et 9 sont les habitacles en téflon dans lesquels vont venir se glisser les mousses métalliques (voir FIGURE 4.6) ou à défaut des quadrillages en losange (10) qui vont protéger la membrane et promouvoir la turbulence. Les joints en viton (2,4,6,8,11 et 13) assurent une bonne accroche entre les composants métalliques et en téflon et empêchent donc qu'ils glissent entre eux.

L'électrolyte se trouve de part et d'autre dans un réservoir hermétique en verre d'un volume d'1 L. Les supports 1 et 14 de la FIGURE 4.5 comportent une entrée (en bas) et une sortie (en haut). L'entrée est alimentée en électrolyte via une pompe et la sortie (électrolyte + H_2 ou O_2) est directement ramenée dans le réservoir de départ. Du côté cathodique, le préalable à toute expérience sera d'effectuer un *barbotage/bullage* à l'azote N_2 de 10 minutes afin de retirer l'oxygène dissout dans l'électrolyte. Les bulles d'azote, en remontant à la surface, vont

4. Partie par milliard

4.1. ÉQUIPEMENTS EXPÉRIMENTAUX

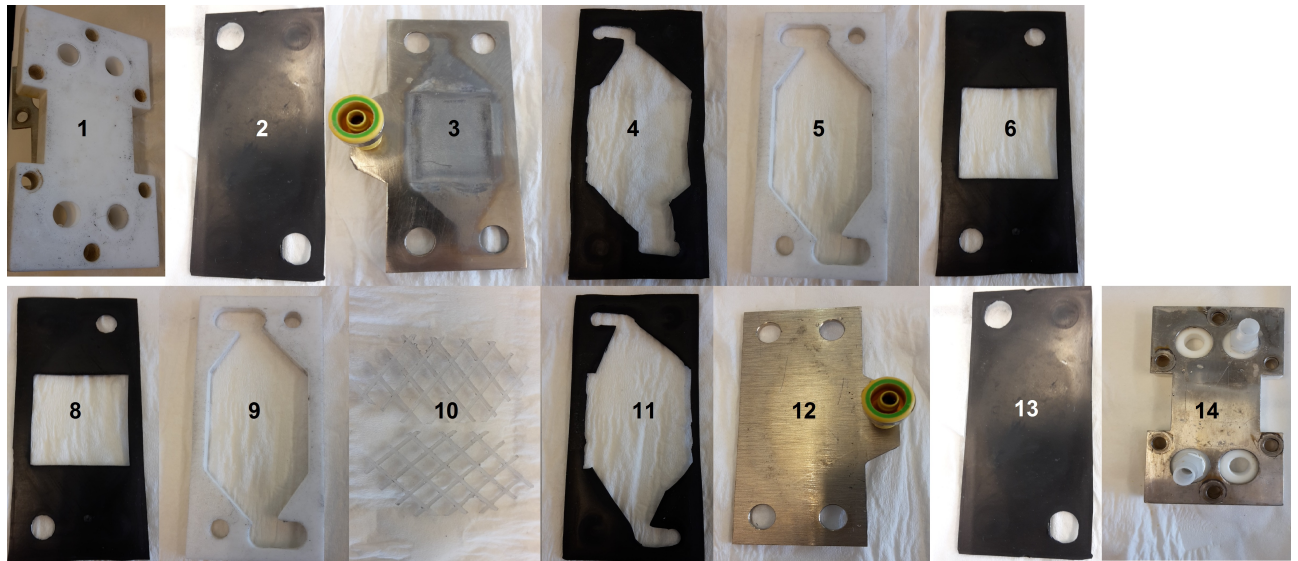


FIGURE 4.5 – Composants de la cellule dans l'ordre dans lesquels ils sont montés (de 1→14) avec de 1→6 le compartiment cathodique et de 8→14 la compartiment anodique

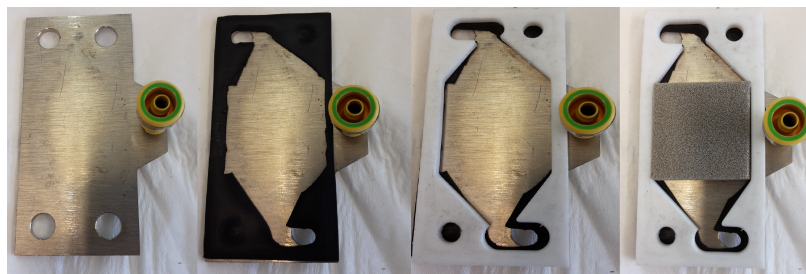
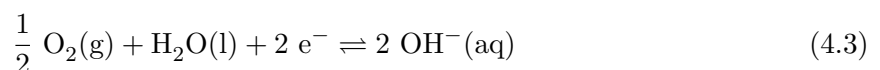


FIGURE 4.6 – Montage de la mousse dans l'habacle en téflon

capter l'oxygène pour le libérer ensuite dans l'atmosphère. En effet, celui-ci pourrait servir de réactif pour une réaction parasite, utiliser des électrons initialement prévus pour la production d'hydrogène et donc réduire le rendement de la réaction d'intérêt. La RÉACTION 4.3 (qui n'est autre que la réaction inverse de celle qui se produit normalement à l'anode), en est un exemple. Du côté anodique, l'électrolyte peut être considéré saturé en oxygène ce qui permettra une mesure directe de la quantité d'oxygène produit. Le schéma global du montage est représenté à la FIGURE 4.7.



De part et d'autre le réservoir d'électrolyte est relié à un dispositif de mesure de la production de gaz (voir FIGURE 4.9). Nous utilisons 2 dispositifs de mesure/stockage de la société *H-Tec Systems*, spécialisée dans la production et le stockage d'hydrogène. Du côté anodique, un volume total de 30 cm^3 peut être stocké pour un volume de 80 cm^3 pour le côté cathodique. Leur principe de fonctionnement est simple :

1. Le réservoir supérieur est rempli d'eau. Celui-ci est relié au réservoir inférieur par un tuyau occupant une position centrale.
2. En ouvrant la vanne supérieure de ce réservoir inférieur, un appel d'air est créé ce qui va permettre à l'eau de s'écouler du haut vers le bas.

4.2. L'ÉLECTROLYTE

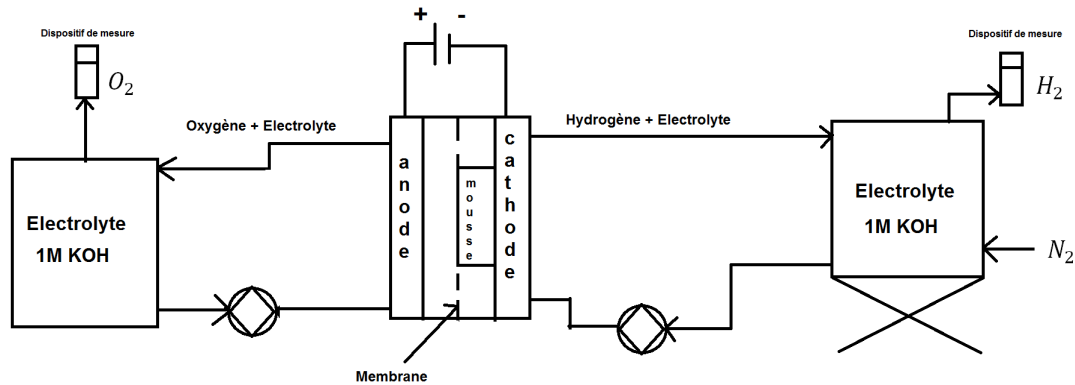


FIGURE 4.7 – Schéma global du montage expérimental



FIGURE 4.8 – Photo du montage expérimental

3. Au fur et à mesure de la production de gaz, celui-ci va prendre la place du liquide. L'eau n'a comme autre choix de retourner dans le réservoir supérieur via le tuyau central et le volume de gaz produit peut donc être mesuré.
4. Une fois le réservoir rempli, l'étape 2 est reproduite.

Un des principaux désavantages de ce type de dispositif de mesure est qu'il est impossible de s'assurer que c'est bien de l'hydrogène et de l'oxygène qui sont formés de part et d'autre. Le second point faible est qu'il est très difficile d'assurer une étanchéité totale aussi bien au niveau de la cellule qu'aux différents branchements entre les tuyaux et le réservoir. Par conséquent, la mesure s'en retrouvera légèrement biaisée. Un point pouvant également être une source d'erreur supplémentaire est que la mesure se fait par la lecture par un être humain, des erreurs d'appréciation peuvent donc se produire.

4.2 L'électrolyte

Pour effectuer l'électrolyse de l'eau en milieu basique, il est nécessaire d'introduire des ions OH^- . C'est la potasse KOH qui est privilégiée pour les raisons évoquées à la SECTION 3.3. Pour des questions de sécurité, il n'est pas possible d'effectuer les expériences avec une solution de 30% en masse⁵ de KOH. Nous allons dès lors utiliser une solution de 1M. 56.1 gr de pastilles

5. Pour rappel : un peu plus de 5.3 [mol/L]

4.3. PROCÉDURES

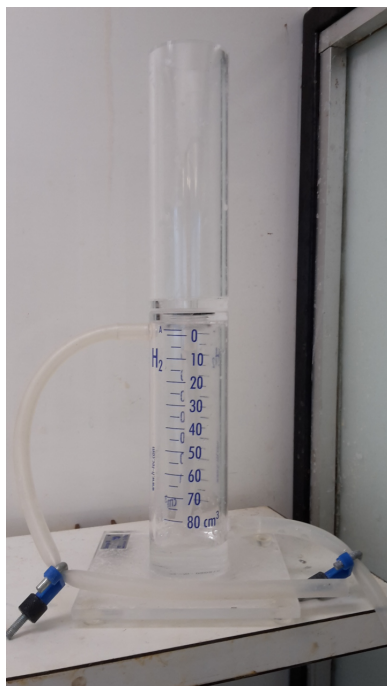
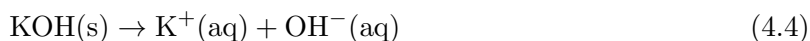


FIGURE 4.9 – Dispositif de mesure de la production d'H₂

de KOH sont donc dissoutes dans 1L d'eau ultra pure. La RÉACTION 4.4 se produit et 1 mole d'ions OH⁻ est libérée ce qui donne une solution à un pH de 14.



4.3 Procédures

Dans le cadre de ce travail, deux types de procédures implémentées sur l'*Autolab* vont être utilisées afin d'étudier l'influence de différents paramètres (surface réactionnelle, débit, ...) sur le procédé d'électrolyse de l'eau. La première est une procédure de *voltammétrie cyclique* où un balayage en potentiel va être effectué afin de mesurer le courant. La deuxième procédure est une *procédure galvanostatique* où différents courants sont appliqués afin de mesurer le potentiel. Cette deuxième procédure va également permettre de calculer le rendement faradique pour chacune des mousses à notre disposition.

4.3.1 Voltammétrie cyclique

Comme expliqué plus haut, la voltammétrie consiste à étudier la variation du courant (ou densité de courant) en fonction du potentiel. Rappelons ici que le courant est dans un sens la manifestation électrique de la production d'H₂ et d'O₂ et lui est d'ailleurs directement proportionnel via la relation de Faraday (voir ÉQUATION 2.23). En d'autres mots, cette technique permet d'étudier la réponse d'un système électrochimique étant soumis à une polarisation en fonction du temps $E(t)$. Celle-ci peut être de plusieurs types : voltammétrie linéaire, cyclique ou encore à vague carrée. Les courbes obtenues permettent de récolter de riches informations dans l'étude de procédés rédox (par ex. cinétique réactionnelle, le nombre d'état d'oxydation,...).

4.3. PROCÉDURES

Pour ce travail, une voltammétrie cyclique linéaire est utilisée où le potentiel est imposé de manière entièrement continue. Contrairement au potentiel, la mesure de courant ne peut être continue et doit donc subir un échantillonnage. Cette situation est illustrée à la FIGURE 4.10 (a). Nous allons ici appliquer un balayage entre 0.1 V et -3 V en mesurant le courant correspondant. Une variation linéaire de potentiel de 20 mV/s est appliquée. La mesure de courant est échantillonnée avec un pas de 2 mV, soit toutes les 0.1 secondes. Ceci donne la variation temporelle du potentiel représentée à la FIGURE 4.10 (b) :

$$E(t) = E(t = 0) \pm v.t \quad (4.5)$$

$$= 0.1 \pm 0.02 t \quad (4.6)$$

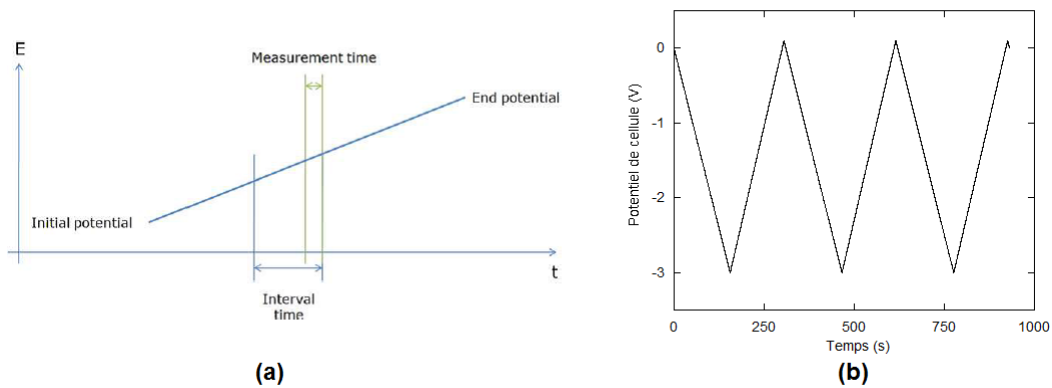


FIGURE 4.10 – (a) Balayage linéaire et mesure du courant [26] (b) Balayage en potentiel (20 mV/s) sur 3 cycles entre 0.1 et -3 V

Le balayage linéaire va faire apparaître un *courant de charge/courant capacitif*, conséquence de la double couche électrique expliquée dans la SECTION 2.4.1. La variation du potentiel étant constant, le courant de charge l'est également et est donné par :

$$i_c = C_{dl}.V \quad (4.7)$$

où i_c est le courant de charge [A]

où C_{dl} est la capacité de la double couche électrique [F] ou [A.s/V]

où V est la vitesse de balayage [V/s]

4.3.2 Procédure galvanostatique

Un courant constant est imposé aux bornes de la cellule électrochimique et le potentiel de cellule est mesuré en fonction du temps. L'objectif est d'essayer de déterminer la mousse qui va permettre de réduire au maximum ce potentiel. Sur la FIGURE 4.11, la procédure implémentée renseigne 5 paliers de courant (-2A, -1.5A, -1A, -0.5A et -0.2A) de 600 secondes espacés d'absence de courant ($I=0$) de 200 secondes. Outre la mesure de potentiel, cette procédure permet de déterminer les rendements faradiques de la production d'hydrogène et d'oxygène associés à chaque mousse. La raison pour laquelle les courants les plus importants sont appliqués en premier est de réduire l'impact sur le rendement faradique de la réaction parasite impliquant l'oxygène résiduel n'ayant pas été retiré préalablement par l'opération de barbotage par le N_2 .

4.3. PROCÉDURES

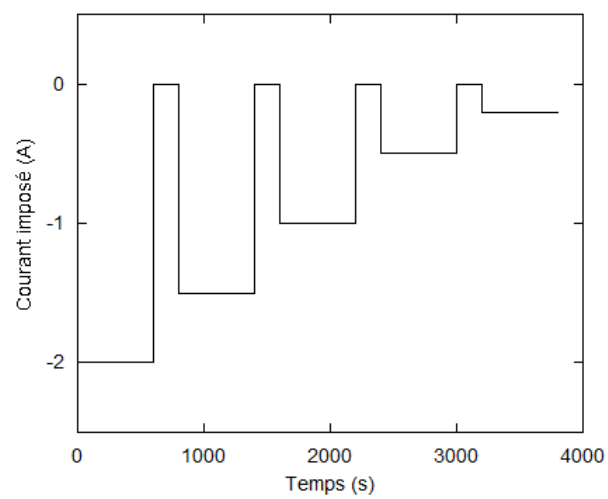


FIGURE 4.11 – Procédure galvanostatique implémentée pour les expériences

Chapitre 5

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différentes expériences que nous avons eu l'occasion de réaliser dans le cadre de ce travail. Les performances (rendement faradique, influence du débit, potentiel d'activation,...) de 4 configurations de cellule vont être systématiquement comparées afin de tenter d'identifier laquelle est la plus intéressante pour la production d'hydrogène. Ces 4 configurations sont :

1. la configuration 2D(Inox)-2D avec à l'anode une plaque en acier inoxydable et à la cathode une plaque en nickel pur
2. la configuration 2D(Inox)-3D avec à l'anode une plaque en acier inoxydable et à la cathode des mousses métalliques en contact avec une plaque en nickel pur
3. la configuration 2D(Ni)-3D avec à l'anode une plaque en nickel pur et à la cathode des mousses métalliques en contact avec une plaque en nickel pur
4. la configuration 3D-3D avec à l'anode et à la cathode des mousses métalliques en contact avec une plaque en nickel pur. Pour cette configuration, des mousses avec un diamètre de pores identique ont toujours été utilisées de part et d'autre de la membrane. En d'autres mots, si des mousses avec $D_{\text{pores}}=450 \text{ }\mu\text{m}$ était utilisées à l'anode, les mêmes mousses étaient installées à la cathode.

Ce chapitre se clôture par une caractérisation des mousses en nickel que nous avons à notre disposition.

5.1 Résultats et discussions des procédures galvanostatiques

Dans cette première section, nous allons présenter les résultats des différentes procédures galvanostatiques que nous avons réalisées. Durant la procédure galvanostatique implémentée détaillée à la SECTION 4.3.2, des paliers de courant vont être imposés afin de mesurer le potentiel. Durant cette procédure, la quantité de gaz produit dans les 2 compartiments sera également mesurée et comparée à la valeur théorique attendue afin de déterminer le rendement faradique de la cellule (voir ÉQUATION 2.26). Il est en effet essentiel de s'assurer du bon comportement électrochimique de notre cellule et en particulier qu'une quantité suffisante d'hydrogène est produite par rapport au courant appliqué.

5.1.1 Courbes de production $\text{H}_2\text{-O}_2$

Grâce aux dispositifs de stockage représentés à la FIGURE 4.9, il a été possible de mesurer la quantité de gaz produite dans les 2 compartiments au cours du temps. Par la *loi de Faraday* (voir

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

ÉQUATION 2.23), nous savons que cette production est censée être linéaire au cours du temps, ce sont donc des droites qui sont attendues. La pente de la production d' H_2 est théoriquement 2 fois plus grande que celle d' O_2 pour un même courant appliqué. Les voltammétries cycliques réalisées en parallèle ont montré que plus les débits étaient importants, plus la cellule était performante (voir SECTION 5.5). Il a donc été décidé de maximiser les débits pour les procédures galvanostatiques. Ceux-ci sont repris dans la TABLE A.1 en annexe. Les FIGURES 5.1 (a) à (f)¹ reprennent les mesures effectuées lors des expériences en configuration 2D(Inox)-3D avec les différentes mousses à notre disposition.

Sur les FIGURES 5.1 (a) à (f), c'est bien un comportement linéaire qui est observé pour la production de gaz au cours du temps après l'application successive de -2 A, -1.5 A, -1 A, -0.5 A et -0.2 A. Toutefois, pour les plus grands courants appliqués, plusieurs pentes sont mesurées pour un même courant car les dispositifs doivent être vidés lorsqu'ils sont remplis. Il existe donc un temps mort durant lequel la mesure de la production de gaz n'est plus possible. Les pentes qui permettront de calculer plus tard le rendement faradique seront donc la moyenne arithmétique des valeurs des différentes pentes. Il est également possible de remarquer que pour certaines expériences (i.e (b), (d) et (f)), la mesure de la production d' O_2 n'a pu être effectuée pour des faibles courants. Ceci est dû à divers problèmes rencontrés avec le dispositif de stockage de l' O_2 .

Les rapports des pentes H_2/O_2 sont repris dans la TABLE 5.1. À la lecture de cette table, nous remarquons que presque tous les rapports sont largement supérieurs à 2. Cela veut donc dire que la production de H_2 est proportionnellement plus importante par rapport à celle d' O_2 . 2 raisons peuvent être avancées. La première est qu'une réaction parasite se produit avec l'anode en acier inoxydable qui utilise donc des électrons normalement destinés à la réaction d'oxydation des ions OH^- . La seconde est d'ordre expérimentale. En effet, tout au long de nos expériences, nous avons rencontré des problèmes avec le dispositif de mesure de l'oxygène. Une éventuelle fuite causée par un des composants est exclue vu les changements opérés afin de tenter de trouver la cause de cette différence.

	0.5 [A]	1 [A]	1.5 [A]	2 [A]
450 μm	1.935	2.143	2.201	2.136
580 μm	3.350	2.514	2.285	2.304
580 μm HD	2.087	2.033	2.019	2.067
800 μm	-	2.068	2.085	2.335
1200 μm	-	3.020	2.574	2.333
2500 μm	-	2.825	2.372	2.189
Sans mousse	2.697	2.381	2.194	2.155

TABLE 5.1 – Rapport des pentes H_2/O_2 pour les différentes mousses pour chaque palier de courant

5.1.2 Rendements faradiques de la cellule

À l'aide des pentes obtenues par une régression linéaire à partir des mesures de volume produit en fonction du temps, les rendements faradiques des différentes configurations 2D(Inox)-3D

1. Le même graphique pour la configuration 2D(Inox)-2D est représenté en annexe à la FIGURE B.1

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

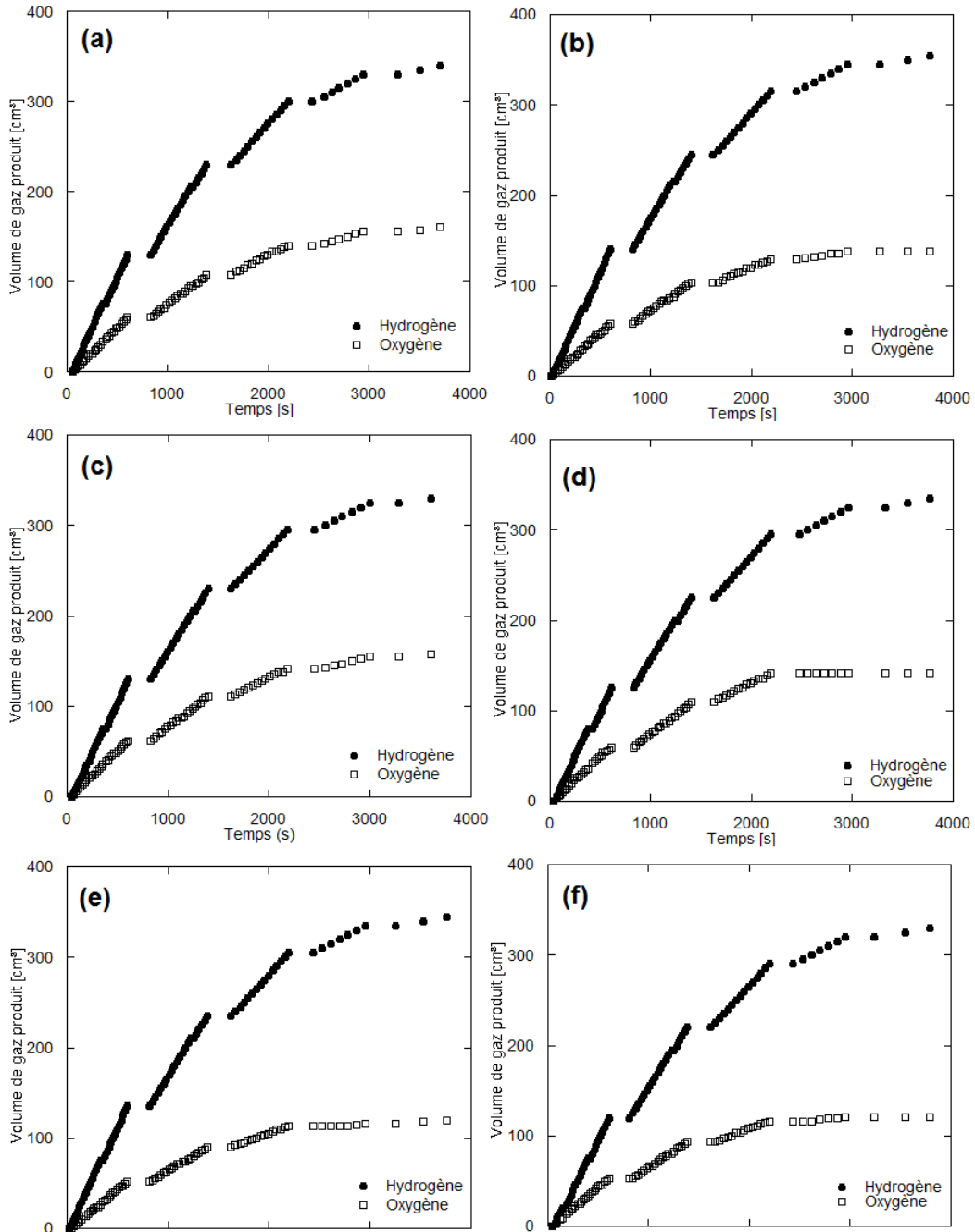


FIGURE 5.1 – Volume de gaz produit en fonction du temps pour une configuration 2D(Inox)-3D avec des mousses D_{pores} = (a) 450 μm ($S_{\text{réac}}=479 \text{ cm}^2$) (b) 580 μm ($S_{\text{réac}}=502 \text{ cm}^2$) (c) 580 μm HD ($S_{\text{réac}}=719 \text{ cm}^2$) (d) 800 μm ($S_{\text{réac}}=389 \text{ cm}^2$) (e) 1200 μm ($S_{\text{réac}}=337 \text{ cm}^2$) (f) 2500 μm ($S_{\text{réac}}=102 \text{ cm}^2$) et des débits voir TABLE [A.1](#)

peuvent être calculés via l'ÉQUATION [2.26](#) reprise ci-dessous :

$$r_f = \frac{\text{pente réelle}}{\text{pente théorique}} = \frac{\frac{dV}{dt}}{\frac{dV_{th}}{dt}} = \frac{pzF}{IRT} \left(\frac{dV}{dt} \right)$$

Comme détaillé à la SECTION [2.5](#), le rendement faradique compare le volume de gaz produit expérimentalement au volume de gaz théorique découlant de la loi de Faraday.

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

Les graphiques présentés aux FIGURES 5.2 (a) et (b) comparent la variation des rendements faradiques de l' H_2 et de l' O_2 pour une configuration 2D(Inox)-3D de cellule pour différentes mousses à notre disposition. Sur la (a), nous pouvons tout d'abord observer que pour toutes les mousses et pour presque tous les courants (sauf 0.2 A), le rendement faradique d' H_2 oscille entre 90 et 100% ce qui montre le bon comportement des mousses à notre disposition pour la production d'hydrogène. A contrario, comme attendu vu que le rapport des pentes H_2/O_2 était supérieur à 2, les rendements faradiques pour l' O_2 sont généralement inférieurs à 90% pour les grands courants et descendent (largement) en dessous de 80% pour les plus petits. Les raisons qui peuvent expliquer cela ont été développées à la fin de la SECTION 5.1.1.

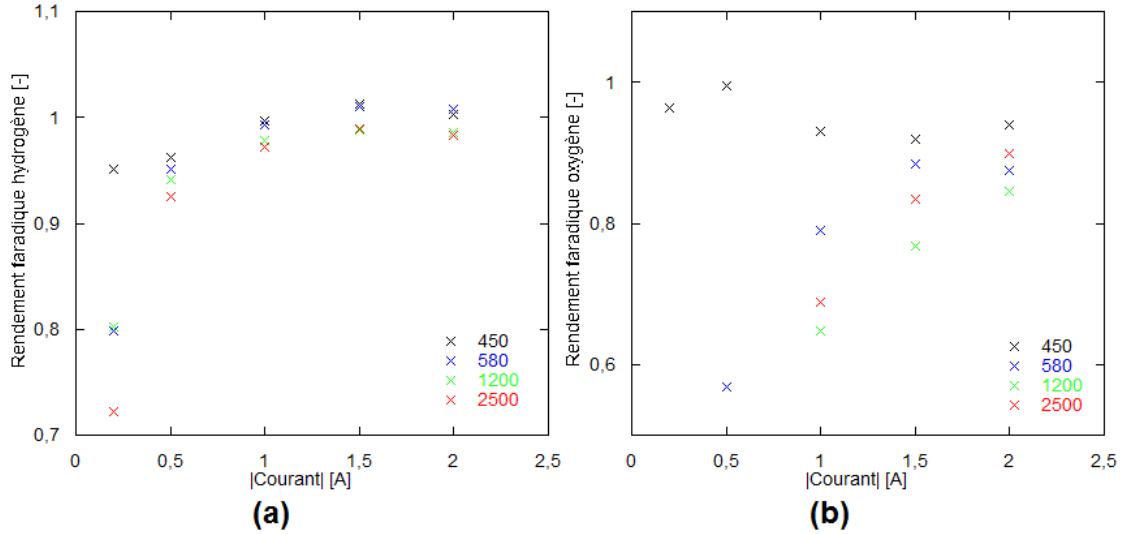


FIGURE 5.2 – Rendement faradique de (a) l'hydrogène et de (b) l'oxygène à 20°C pour une configuration 2D(inox)-3D avec les mousses ($D_{pores} = 450 \mu m, 580 \mu m, 1200 \mu m$ et $2500 \mu m$ et $S_{réac} = 479, 502, 337$ et $102 cm^2$) en fonction du courant appliqué

La seconde observation est la tendance du rendement faradique de l' H_2 (et de l' O_2) à diminuer avec le courant appliqué. Pour des plus petits courants, moins de gaz est formé et donc l'hydrogène est produit sous forme de plus petites bulles. Celles-ci vont se détacher moins facilement de la surface ce qui réduit la capacité de coalescence et d'entraînement des bulles entre elles en dehors des mousses. Cette hypothèse semble tout de même un peu simpliste. La deuxième hypothèse est la présence d'une fuite aux raccordements de la tuyauterie qui aurait donc un impact plus important lorsque des volumes moins importants doivent être mesurés.

La troisième hypothèse investiguée est le fait que ce soit tout simplement "l'ordre" dans lequel les paliers de courant sont appliqués qui explique cette variation du rendement avec le courant. Les grands courants profitant d'une cinétique plus avantageuse en début de procédure. Nous avons dès lors implémenté une procédure où les paliers de courant étaient appliqués dans l'ordre inverse (du plus petit 0.2 A au plus grand 2 A). À la lecture de la FIGURE 5.3, l'hypothèse émise plus haut peut être infirmée puisque des rendements encore plus faibles sont observés pour des petits courants. Ceci nous rappelle la raison pour laquelle les grands courants sont appliqués en premier : réduire l'impact sur le rendement faradique de l' H_2 de l'oxygène encore présent dans la solution après le barbotage à l'azote.

2. À l'exception des mousses avec $D_{pores} = 450 \mu m$

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

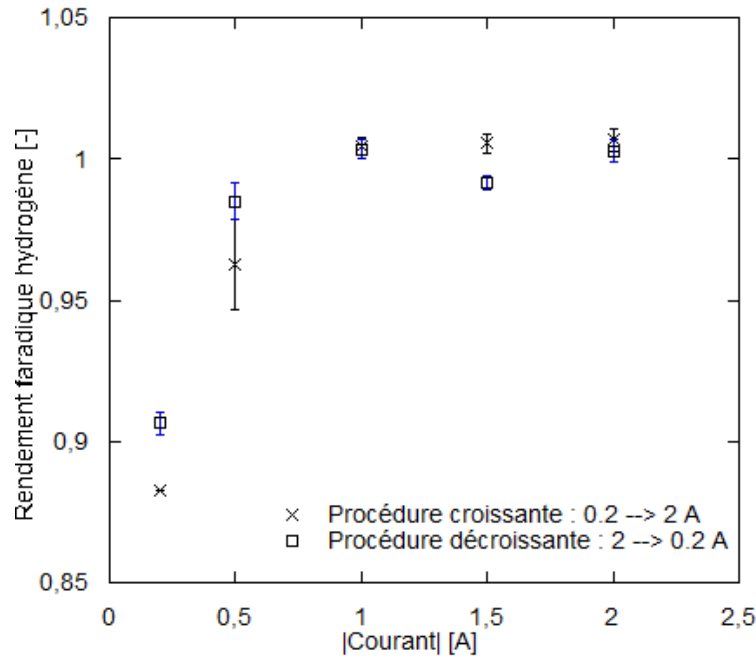


FIGURE 5.3 – Comparaisons des rendements faradiques à 20 °C de l'H₂ en configuration 2D(Inox)-3D($D_{\text{pores}}=800 \mu\text{m}$) : procédure croissante et décroissante

Afin d'identifier une éventuelle dépendance du rendement faradique avec la surface réactionnelle $S_{\text{réac}}$, nous avons représenté cela sous forme de graphique aux FIGURES 5.4. La première tendance que nous pouvons observer est que le rendement faradique de l'H₂ reste stable (et proche de 100%) avec la surface réactionnelle pour tous les courants. La surface réactionnelle ne semble donc pas d'avoir un impact significatif sur l'efficacité de la production d'hydrogène. La deuxième tendance est le fait que le rendement faradique de l'O₂ lors de la même expérience est entaché d'une erreur largement supérieure à celle observée pour celui de l'H₂. Ceci est dû à la répercussion de l'erreur de la pente sur le rendement faradique qui est doublée pour l'O₂ comparée à l'H₂³.

Comme déjà expliqué dans l'introduction, nous avons décidé de mesurer l'impact qu'installer une électrode 3D du côté anodique pourrait avoir sur les performances de la cellule. Pour remplir cet objectif, nous avons comparé les rendements faradiques de l'H₂ et de l'O₂ dans une configuration 2D(Inox)-3D et dans une configuration 3D-3D à la FIGURE 5.5. La considération principale que nous pouvons faire est qu'à la fois le rendement faradique de l'H₂ mais surtout de l'O₂ se retrouvent améliorés. La hausse est particulièrement observable lors de l'application de faibles courants. Toutefois, comme dans la configuration 2D(Inox)-3D, une diminution globale du rendement avec le courant est encore présente. La configuration 3D-3D ne comportant pas d'acier inoxydable à l'anode, ces observations tendent à renforcer l'hypothèse selon laquelle une réaction parasite se produit à l'anode en acier inoxydable ce qui entrave la formation d'oxygène.

Cette section a permis de mettre en lumière les très bons rendements faradiques (proches de 100%) pour la production d'hydrogène que les mousses d'*Alantum* permettent. Cela assure que le courant et donc les électrons injectés du côté cathodique dans la cellule soient bel et bien utilisés

3. Voir ÉQUATION 2.25

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

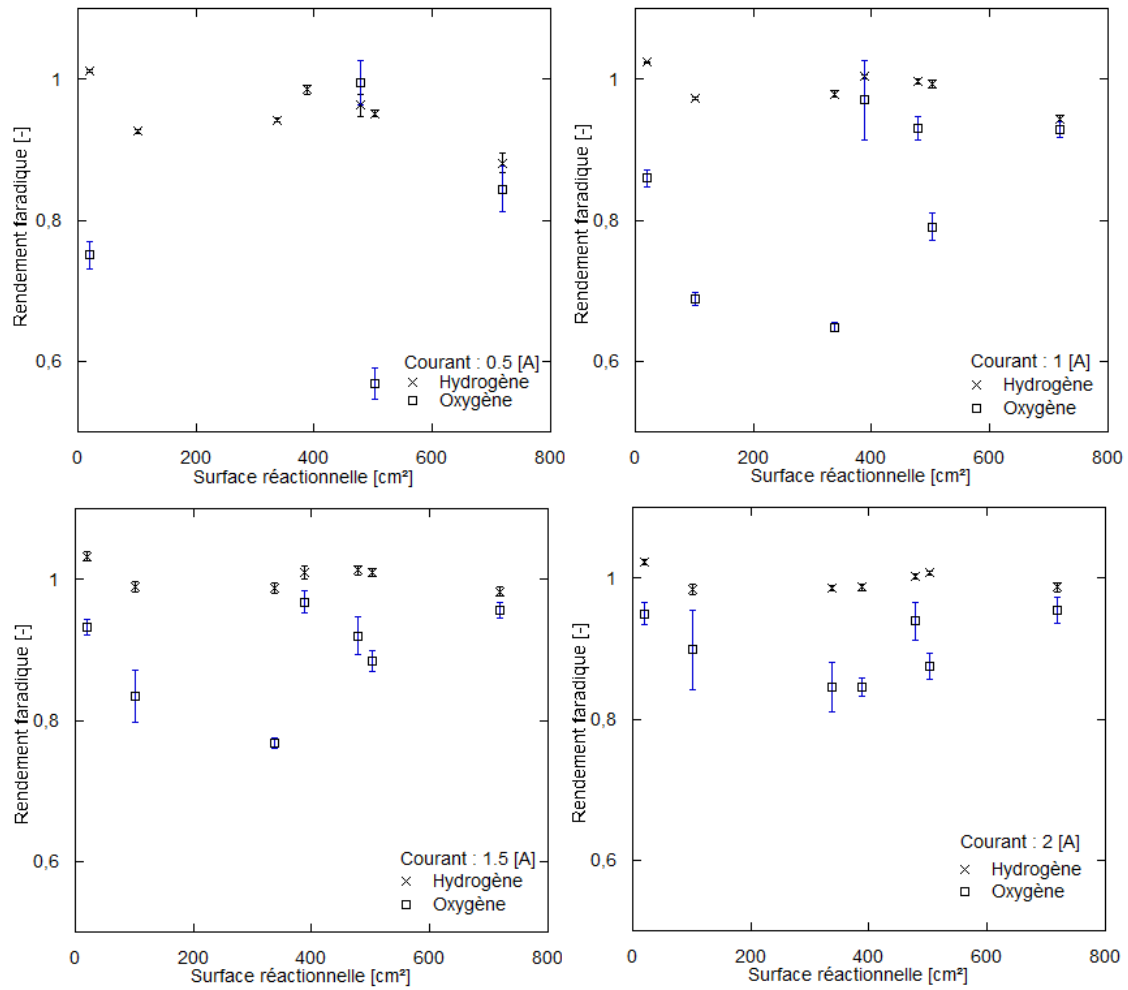


FIGURE 5.4 – Rendement faradique à 20 °C en fonction de la surface réactionnelle pour différents courants (Débits : voir TABLE [A.1](#))

pour réaliser la réaction voulue. De ce fait, ceci évite une consommation inutile d'électricité pour alimenter des réactions parasites.

5.1.3 Étude du potentiel au cours du temps

De la section précédente, nous avons pu voir que les mousses sont performantes au vu du rendement faradique proche des 100% qu'elles permettent pour la production d'hydrogène et en particulier lorsque d'importants courants sont appliqués. Ceci est de bon augure dans le cadre d'une application à plus grande échelle. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que dans une application comme celle-ci où de l'électricité est requise, en minimiser la consommation est essentiel. Cette section s'intéresse à l'impact des différentes mousses et configurations sur le potentiel de cellule. La puissance électrique étant définie par l'ÉQUATION [5.1](#) et I étant fixé, c'est le potentiel V qui doit être minimisé. Pour rappel, des paliers de courant (-2, -1.5, -1, -0.5 et -0.2 A) successifs de 10 minutes sont appliqués séparés par des périodes de courant nul de 200 secondes.

$$P_{\text{elec}} = V \times I \quad (5.1)$$

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

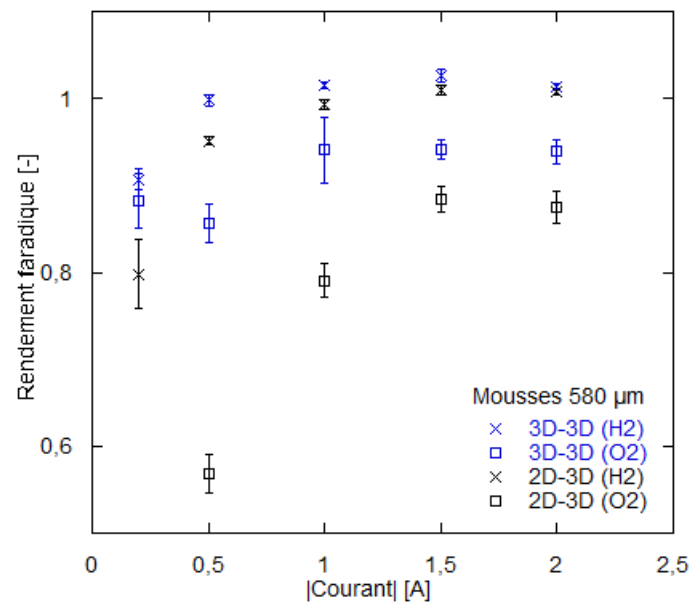


FIGURE 5.5 – Rendements faradiques à 20 °C de l'H₂ et de l'O₂ dans une configuration 2D(Inox)-3D (en noir) et 3D (Ni)-3D (en bleu) (Débits : voir TABLE A.2)

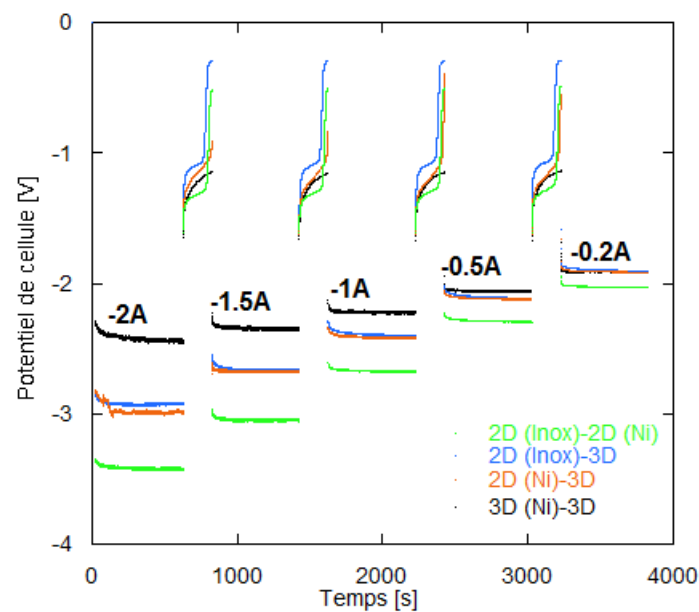


FIGURE 5.6 – Potentiel de cellule en fonction du temps et du courant appliqué pour différentes configurations (Mousses utilisées : $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$ et Débits : voir TABLE A.2)

Sur la FIGURE 5.6, nous avons rassemblé les potentiels mesurés de la situation 2D(Inox)-2D (en vert) jusqu'à la situation 3D-3D (en noir) en passant par un changement de la plaque 2D en acier inoxydable (en bleu) par une plaque en nickel (en orange). En regardant tout d'abord la tendance que suit le potentiel pour chaque palier, nous pouvons remarquer que le potentiel décroît quelques secondes au début de l'application d'un courant avant de se stabiliser. De manière identique, lorsque le courant est remis à 0, le potentiel ne retourne pas à sa valeur d'équilibre de manière

5.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DES PROCÉDURES GALVANOSTATIQUES

immédiate⁴. Comme nous l'expliquons dans la SECTION 2.4.1, la double couche électrique qui se forme à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode s'apparente à un condensateur électrique qui va se charger et se décharger au cours du temps. Les mesures de potentiel réalisées sont la conséquence de l'existence de ces couches d'ions à la surface de l'électrode. À noter également que lorsque des potentiels plus importants sont induits, le temps de charge est moins grand ce qui est le comportement normal d'un condensateur soumis à un potentiel plus grand.

Les temps de charge et de décharge des couches électriques évoqués au paragraphe précédent ne peuvent expliquer à eux seuls le comportement du potentiel après l'application du courant vu que ces temps sont généralement de l'ordre de la μs (et donc bien plus que les dizaines de secondes observées ici). Une explication peut être par le fait que les mousses se chargent peu à peu en bulles qui isolent donc une partie de la surface réactionnelle, ce qui implique une hausse du potentiel pour maintenir le courant. Une fois que le volume des bulles figées à la surface des mousses métalliques devient constant, le potentiel se stabilise également.

Au niveau de la décharge, nous remarquons que les comportements diffèrent en fonction de la configuration de la cellule. Le montage à 2 électrodes que nous utilisons rend difficile d'attribuer ceux-ci au compartiment anodique ou cathodique. Toutefois, au vu des tendances des courbes verte et bleue, une réaction doit probablement se produire avec la plaque 2D en acier inoxydable. La courbe noire (configuration 3D-3D) est la seule des courbes où l'on peut vraiment identifier une exponentielle qui pourrait être assimilée à un circuit RC classique.

En comparant les différents potentiels obtenus, nous pouvons voir que l'option d'utiliser la configuration 3D-3D par rapport à la 2D-3D et a fortiori de la 2D-2D permet de réduire drastiquement le potentiel pour les grands courants qui sont évidemment le plus intéressant pour une production de masse de l' H_2 . Par l'ÉQUATION 5.1, la puissance électrique totale développée par la cellule pour chaque palier de courant et chacune de ses configurations peut être calculée et est reprise à la FIGURE 5.7 et la TABLE 5.2 compare elle la diminution de puissance électrique que ces changements de configuration permettent. En analysant cette table (particulièrement pour $I \geq 1 \text{ A}$), nous remarquons à quel point l'utilisation d'électrodes 3D dans les compartiments anodique et cathodique sont intéressants avec des diminutions de puissance entre 15 et 30% par rapport à la configuration 2D-2D et de 7 à plus de 17% par rapport à la 2D(Inox)-3D. Bien entendu, cette baisse de coût énergétique devra contre-balancer le coût des mousses métalliques en elles-même pour que la configuration 3D-3D soit avantageuse d'un point de vue industriel. Nous remarquerons enfin que contrairement à ce qui est attendu, l'utilisation d'une plaque de nickel à la place de l'acier inoxydable à l'anode ne permet pas de diminuer le potentiel de cellule malgré le fait que le premier soit supposé être un meilleur électrocatalyseur que le second.

4. Les courbes de potentiel diffèrent fort entre elles, cela sera expliqué dans les paragraphes suivants

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

	2D(Inox)-2D → 3D-3D	2D(Inox)-3D → 3D-3D
2 [A]	29.2 %	17.3 %
1.5 [A]	23.2 %	11.9 %
1 [A]	16.9 %	7 %
0.5 [A]	10 %	2.2 %
0.2 [A]	6 %	0 %

TABLE 5.2 – Diminution (en %) de la puissance électrique développée par la cellule pour le passage d'une configuration 2D(Inox)-2D et 2D(Inox)-3D vers une configuration 3D-3D avec mousses dont $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$

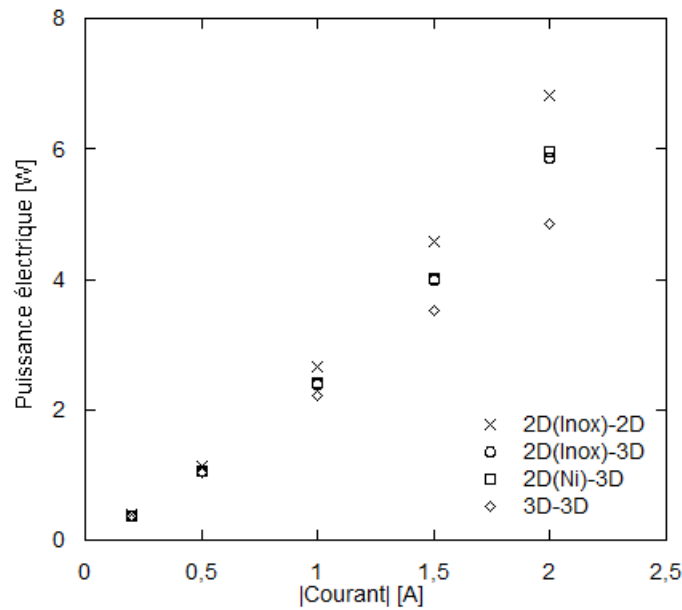


FIGURE 5.7 – Puissance électrique de la cellule en fonction du courant et de sa configuration

5.2 Résistance de cellule et potentiel d'activation

Après avoir analysé et discuté des résultats des procédures galvanostatiques, nous allons nous pencher sur le deuxième type de procédure implémentée : la voltammétrie cyclique linéaire. Celle-ci permet d'obtenir le courant induit pour un continuum de potentiels vu qu'un balayage est effectué. De ces voltammétries cycliques effectuées pour chacune des 4 configurations (i.e 2D(Inox)-2D, 2D(Ni)-2D, 2D(Inox)-3D et 3D-3D)), nous tenterons d'appréhender la notion de résistance de cellule ainsi que de potentiel d'activation de la réaction d'électrolyse.

5.2.1 Détermination de K

Aux FIGURES 5.8, les résultats des différentes voltammétries cycliques sont représentés. Nous remarquons tout d'abord qu'elles possèdent toutes la même allure avec une division en trois régimes principaux :

1. Courant mesuré nul et pas de production d' H_2 ni d' O_2 car la force motrice (i.e le potentiel) de la réaction d'électrolyse n'est pas suffisant.
2. La réaction s'amorce car le potentiel devient suffisant qui induit donc un courant. Un régime logarithmique est observé.

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

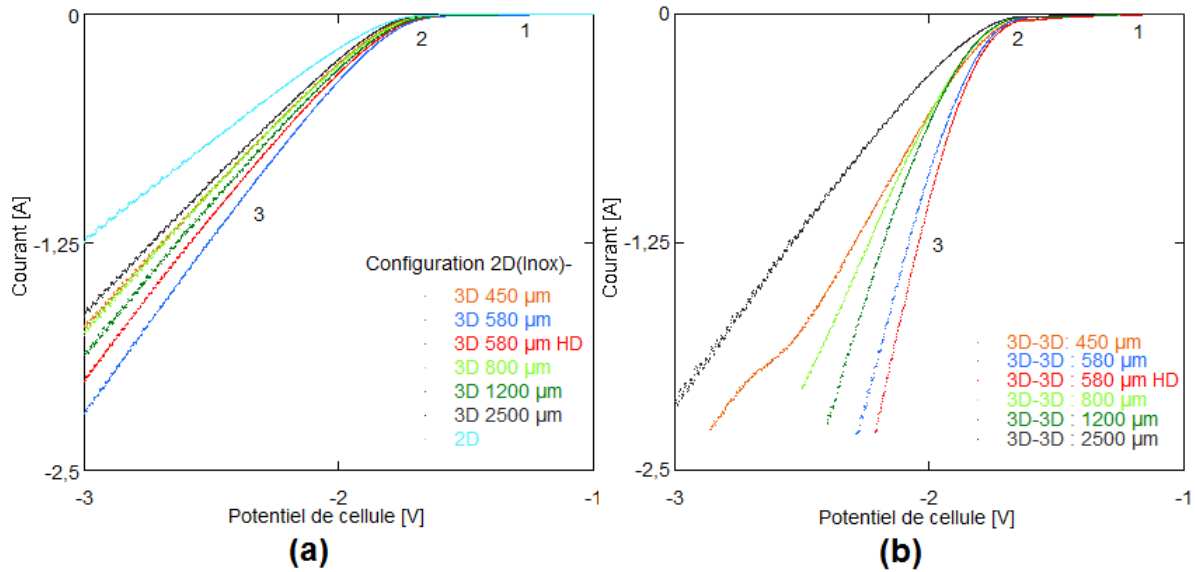


FIGURE 5.8 – Voltammétrie cyclique pour une configuration (a) 2D(Inox)-3D (Débits : voir TABLE [A.3](#)) (b) 3D-3D (Débits : voir TABLE [A.4](#))

3. Pour des potentiels plus importants (à partir de -1.8 V environ), un régime linéaire s'opère.

Afin de s'assurer de la pertinence de la comparaison des résultats pour toutes les configurations de cellule, nous avons sélectionné des voltammétries cycliques pour des mousses totalement actives (notion développée dans la SECTION [5.6](#) et pour des débits cathodiques et anodiques comparables (voir les TABLES [A.3](#) et [A.4](#)) lorsque des mousses s'y trouvaient.

Une première remarque en analysant ces figures est le fait que lorsque le cycle atteint des plus hauts potentiels, des oscillations plus importantes de courant sont observées. Celles-ci sont sans doute causées par une production plus importante de bulles de gaz. Ces bulles recouvrent en plus grande quantité la surface des mousses et ont donc plus tendance à faire plus fluctuer le courant. Ceci est particulièrement vérifié lorsque des mousses avec une taille de pores de 450 μm sont utilisées à l'anode et à la cathode puisqu'un changement de pente est observé autour de -2.5 V pour la courbe orange sur la FIGURE [5.8](#) (b). La première explication peut être le fait que les débits ne soient pas suffisants. Au vu de la TABLE [A.3](#), Q_{cath} est l'un des plus importants mesuré donc cette explication ne peut être retenue. Concernant Q_{an} , il est égal à celui observé pour les mousses de 800 μm pour lesquelles ce changement de pente n'est pas présent malgré un courant mesuré plus important (et donc une production de bulles plus grandes).

La deuxième explication, qui semble plus plausible, est le fait que la taille des pores devienne critique de façon à ce que les bulles de gaz produites aient du mal à s'échapper de l'électrode 3D. Ces bulles vont isoler électriquement celle-ci ce qui nécessitera d'appliquer un potentiel plus grand pour maintenir le même courant. La raison pour laquelle nous n'avons pas remarqué cela dans le cas 2D-3D est que les courants (et donc la production de gaz) induits dans cette configuration sont moindres. Cette observation est évidemment essentielle en vue de l'utilisation de ces mousses pour des applications de plus grande taille.

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

Dans le cadre d'une analyse qui vise à augmenter la taille de l'installation d'électrolyse, il est nécessaire de se pencher sur la résistance de la cellule et tenter de mesurer l'impact des électrodes 3D sur ce paramètre. Nous avons dès lors tenté de modéliser les courbes potentiel-courant obtenues via l'ÉQUATION 2.12 qui, couplée à l'équation des surtensions d'activation développée par *Butler-Volmer* à l'ÉQUATION 2.16, nous donne :

$$V_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{éq,cath}} - E_{\text{éq,an}}}_{E_0} + \underbrace{\eta_{\text{an}} - \eta_{\text{cath}}}_{\sum \eta} + R_{\text{cell}} I_{\text{cell}} \quad (5.2)$$

$$= E_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln \left(\frac{J}{J_{0,\text{an}}} \right) + \frac{RT}{\alpha zF} \ln \left(\frac{J}{J_{0,\text{cath}}} \right) + R_{\text{cell}} I_{\text{cell}} \quad (5.3)$$

$$= E_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln \left(\frac{I_{\text{cell}}}{S_{\text{réac}} J_{0,\text{an}}} \right) + \frac{RT}{\alpha zF} \ln \left(\frac{I_{\text{cell}}}{S_{\text{réac}} J_{0,\text{cath}}} \right) + R_{\text{cell}} I_{\text{cell}} \quad (5.4)$$

$$= m_1 + m_2 \ln \left(\frac{I_{\text{cell}}}{m_3} \right) + m_4 \ln \left(\frac{I_{\text{cell}}}{m_5} \right) + m_6 I_{\text{cell}} \quad (5.5)$$

- où V_{cell} et I_{cell} sont le potentiel et le courant de cellule mesurés par la voltammétrie cyclique
- où m_1 est le potentiel d'équilibre de la réaction d'électrolyse de l'eau = 1.23 [V] 5
- où m_2 et m_4 sont les pentes de Tafel à un facteur $\ln 10$ près
- où J_{cell} est la densité de courant et peut laisse apparaître I_{cell} en le divisant par $S_{\text{réac}}$ (surface de l'électrode qui est une valeur connue)
- où $J_{0,\text{an}}$ ou $J_{0,\text{cath}}$ est la densité de courant d'échange de l'anode ou de la cathode dépendante de la température et de la rugosité de l'électrode

Pour réaliser la modélisation, nous allons prendre pour les pentes de Tafel une approximation de 120 mV/dec du côté anodique et cathodique. Cette approximation est présente dans la littérature et en particulier dans les travaux de Franceschini et al. ([39]) pour le côté cathodique et de Shinagawa et Al. ([40]) pour le côté anodique. Le passage à l'échelle logarithmique requiert de diviser ces pentes de Tafel par $\ln 10$ afin de correspondre à l'équation de V_{cell} exposée plus haut. Les valeurs des paramètres m_2 et m_4 sont donc :

$$m_2 = m_4 = \frac{0.12}{\ln 10} = 0.052 \text{ [mV/dec]} \quad (5.6)$$

Tous les coefficients de la modélisation sont connus et ont de plus l'avantage de tous avoir un sens physique ce qui la rend intéressante celle-ci. Toutefois, un premier écueil se présente car il est nécessaire de fixer les valeurs de départ de nos paramètres afin de lancer la modélisation. Ce cas de figure est particulièrement vérifié pour les coefficients m_3 et m_5 qui nécessitent la valeur des densités de courant d'échange J_0 anodique et cathodique. Comme évoqué plus haut, celles-ci dépendant fortement des propriétés de l'électrode, il n'est pas possible de trouver une estimation pertinente dans la littérature. De plus, les déterminer expérimentalement l'est tout autant et a fortiori dans une configuration à 2 électrodes. Nous avons donc dû fonctionner par essai-erreur afin de trouver une valeur qui permettait au fit de renvoyer les différents coefficients m . Après plusieurs essais, les valeurs suivantes :

$$m_1 = 1.6 \quad m_2 = 0.052 \quad m_3 = 0.003 \quad m_4 = 0.052 \quad m_5 = 0.003 \quad m_6 = 1 \quad (5.7)$$

5. Nous le fixerons toutefois à une valeur plus élevée dans la modélisation vu qu'un courant non nul n'est véritablement observé qu'autour de 1.6 V à cause des surtensions présentes dans la cellule.

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

ont permis d'obtenir un fit plutôt fidèle. Cependant, les erreurs sur la plupart des paramètres sont trop importantes que pour pouvoir les interpréter. C'est la raison pour laquelle cette piste n'a pas été poursuivie.

Un autre modèle aboutissant sur l'ÉQUATION 5.8 a également été développé dans l'article scientifique 41 pour lier le potentiel et le courant. Celui-ci permet notamment de comparer les performances de cellules/procédés électrolytiques de tout bord. Toutefois, les hypothèses mathématiques un peu simplistes couplées au manque de sens physique du paramètre P nous ont amenés à abandonner cette piste également.

$$I = \frac{V + 2Pr(V - E_0) - \sqrt{V^2 + 4PrE_0(V - E_0)}}{2r(1 + Pr)} \quad (5.8)$$

où r est la résistance de cellule [Ω]

où E_0 est le potentiel d'équilibre standard [V]

où P est le coefficient de conversion de puissance [Ω^{-1}]

Suite à ces recherches infructueuses, nous avons tenté de revenir à la loi fondamentale de l'électricité : la *loi d'Ohm*. Nous savons que :

$$V = RI \quad (5.9)$$

$$dV = R dI + I dR \quad (5.10)$$

Posons $R = \text{constante} \rightarrow dR=0$

$$R = \frac{dV}{dI} \quad (5.11)$$

où R est la résistance de cellule [Ω]

où V est le potentiel de cellule [V]

où I est le courant de cellule [A]

Nous allons donc calculer la pente inverse de la partie linéaire des voltammétries cycliques que nous avons réalisées. Cette partie linéaire, nous avons pu l'observer expérimentalement pour des potentiels inférieurs à -1.8 V (régime 3). Une régression linéaire nous donnant une valeur de la pente peut donc être effectuée pour les différents cas de figure dans l'intervalle [-1.8V, -3V]. Toutefois, même si elle en les unités, il est possible que cette pente ne soit que la conséquence d'un circuit plus complexe de résistances, capacités, etc dans la cellule. Par conséquent, nous avons fait le choix de nommer cette pente avec le paramètre K . Ce paramètre va tenter d'être minimisé via l'utilisation des électrodes 3D car le minimiser permet d'observer un courant plus grand pour un même potentiel. La nouvelle égalité s'écrit donc :

$$K = \frac{dV}{dI} \text{ et } V = KI \text{ pour l'intervalle } [-1.8V, -3V] \quad (5.12)$$

Un exemple de régression linéaire est présenté à FIGURE 5.9 où la pente K est représentée et vaut 0.561 avec une erreur assez négligeable (0.2 %).

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

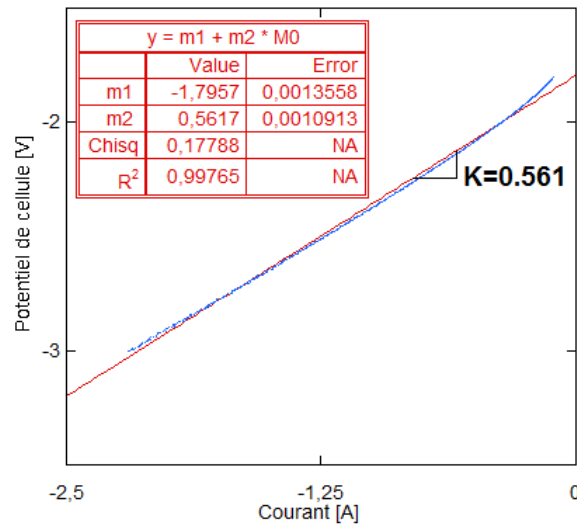


FIGURE 5.9 – Exemple de régression linéaire pour une configuration 2D(Inox)-3D(D_{pores} 580 μm)

Les régressions linéaires mènent donc au tracé du graphique se trouvant à la FIGURE 5.10 (a). Dans le cas d'une configuration 2D-3D, c'est bien la surface réactionnelle cathodique que nous considérons. Cette figure laisse transparaître 2 tendances générales :

1. Aussi bien pour la configuration 2D(Inox)-3D et 3D-3D, augmenter la surface réactionnelle tend à diminuer la valeur du paramètre K ce qui était recherché. En d'autres mots, augmenter la surface réactionnelle permet bien de diminuer les surtensions dans la cellule.
2. L'ajout de mousses du côté anodique pour adopter une configuration 3D-3D permet de diminuer sensiblement la valeur de K d'un facteur 1.3 (pour une surface réactionnelle de 102 cm^2) jusqu'à un facteur 3 (pour une surface réactionnelle de 719 cm^2) par rapport à une configuration 2D(Inox)-3D. À noter que malgré l'ajout de mousses du côté anodique, la surface réactionnelle reste identique car la réaction cathodique et anodique s'effectue bien dans des compartiments distincts, de part et d'autre de la membrane, il n'y a donc pas lieu d'additionner les surfaces des mousses de ces 2 compartiments.

Avec ces tendances générales, il est aussi observable que pour des surfaces réactionnelles $S_{\text{réac}}$ entre 479 et 502 cm^2 aussi bien pour la configuration 2D(Inox)-3D que pour la 3D-3D (i.e respectivement les points 1-2 et les points 3-4), la variation de K est importante malgré la faible différence de $S_{\text{réac}}$. À noter que ceci est également observé pour la différence de K entre 337 et 389 cm^2 (i.e points 5-6) pour une configuration 3D-3D. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'épaisseur totale de l'empilement des mousses de 450 μm est 0.9 mm plus petite que celui des mousses de 580 μm . Ceci laisse donc un espace plus grand uniquement occupé par la solution entre l'électrode 3D et la membrane.

Comme expliqué dans la SECTION 3.3, la conductivité électrique κ de la solution est beaucoup plus petite que celle du métal (σ). Par conséquent, comme le montre la FIGURE 5.10 (b), lorsque l'épaisseur de l'empilement des mousses augmente entre 479 et 502 cm^2 , la différence des valeurs du paramètre K est accentuée. Cet effet est moins vérifié pour la configuration 2D-3D car le côté anodique ne comporte pas de mousses et donc l'impact du "vide" occupé par la solution entre la cathode et la membrane a un impact moins important. Ces résultats montrent tout l'intérêt

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

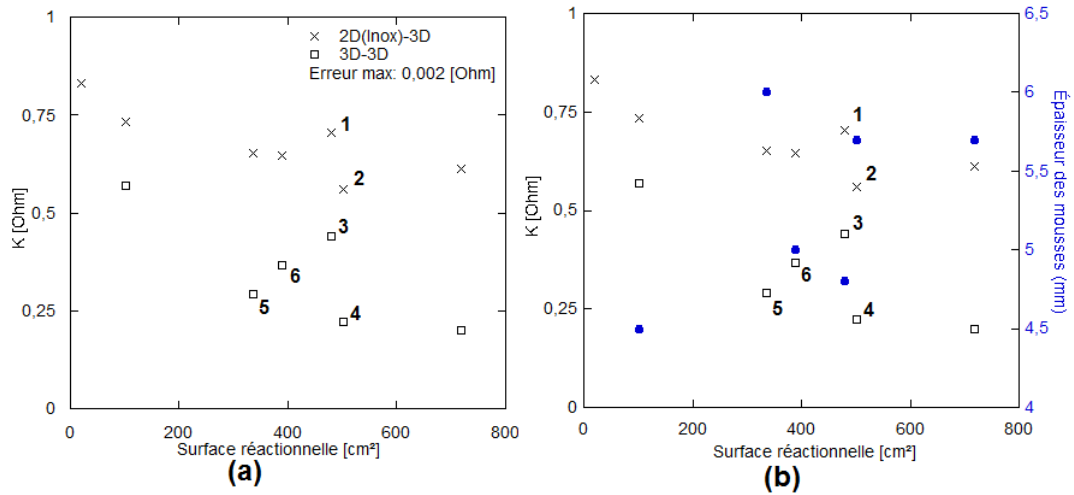


FIGURE 5.10 – (a) Paramètre K en fonction de la surface réactionnelle $S_{\text{réac}}$ (b) avec l'épaisseur totale de l'empilement des mousses dans les compartiments

de tenter de minimiser la distance entre la membrane et les mousses pour éviter de réduire la conductivité électrique dans la cellule.

Lors de la comparaison sur la FIGURE 5.10 (a), la plaque 2D était une fois en inox pour la configuration 2D-3D et une fois en Ni pour la configuration 3D-3D. La question de l'impact de ce changement doit donc être déterminé pour savoir si ce sont bien les mousses du côté anodique qui mène à la réduction drastique du paramètre K et non la plaque 2D en Ni. La FIGURE 5.11 reprend les valeurs de K pour différentes configurations.

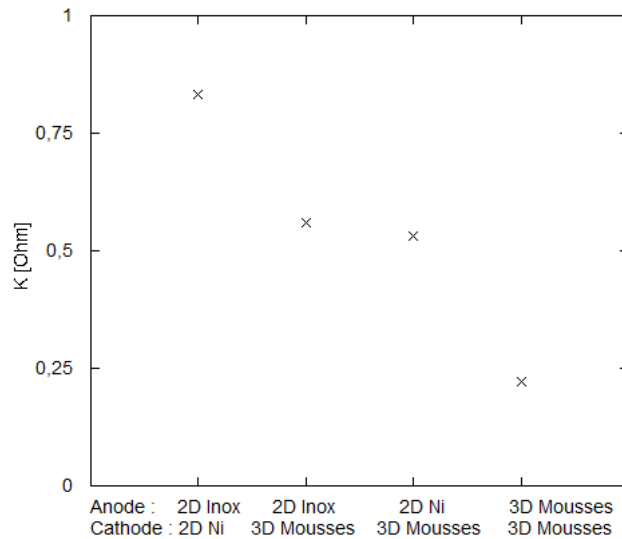


FIGURE 5.11 – Paramètre K pour différentes configurations de cellule (D_{pores} : 580 μm et Débits : voir TABLE A.5)

Tout d'abord, nous pouvons observer que le fait d'ajouter des mousses du côté cathodique permet de faire chuter la valeur de K de près de 33%. Le remplacement de la plaque 2D d'inox

5.2. RÉSISTANCE DE CELLULE ET POTENTIEL D'ACTIVATION

par du Ni n'a qu'un faible effet de l'ordre de 5%. Cette tendance avait déjà pu être observée à la FIGURE 5.6. Toutefois, il n'est pas étonnant d'observer cette diminution car le NiO_2 a une activité électrocatalytique plus importante que celle de l'acier inoxydable. La diminution la plus spectaculaire de K est associée à l'addition des mousses métalliques du côté anodique. En effet, K a perdu près de 58% après cet ajout ce qui est considérable à l'échelle de la cellule. En conclusion, de la configuration 2D(Inox)-2D à la configuration 3D-3D, le paramètre K passe de 0.832 à 0.222 Ω , soit une perte de 73% ce qui montre tout l'intérêt d'augmenter la surface réactionnelle lors d'un procédé d'électrolyse de l'eau.

5.2.2 Détermination de E_0

Outre le paramètre K , les voltammétries cycliques permettent également de déterminer le potentiel pour lequel la réaction va commencer à se produire. Malgré que le potentiel soit inférieur (en valeur absolue) au potentiel théorique d'activation (-1.23 V), nous avons pu observer un faible courant de réduction de l'ordre du mA. Dès lors, afin d'observer une éventuelle dépendance du potentiel d'activation suivant les configurations, nous avons fixé arbitrairement celui-ci comme le potentiel pour lequel un courant de -10 mA est observé. Nous pouvons remarquer sur la FIGURE 5.12 (a) que ce choix semble se justifier puisque c'est autour de ce courant que la courbe quitte sa zone de stabilité près de la valeur du courant de fond. E_0 est donc bien le potentiel pour lequel la réaction d'électrolyse est totalement lancée.

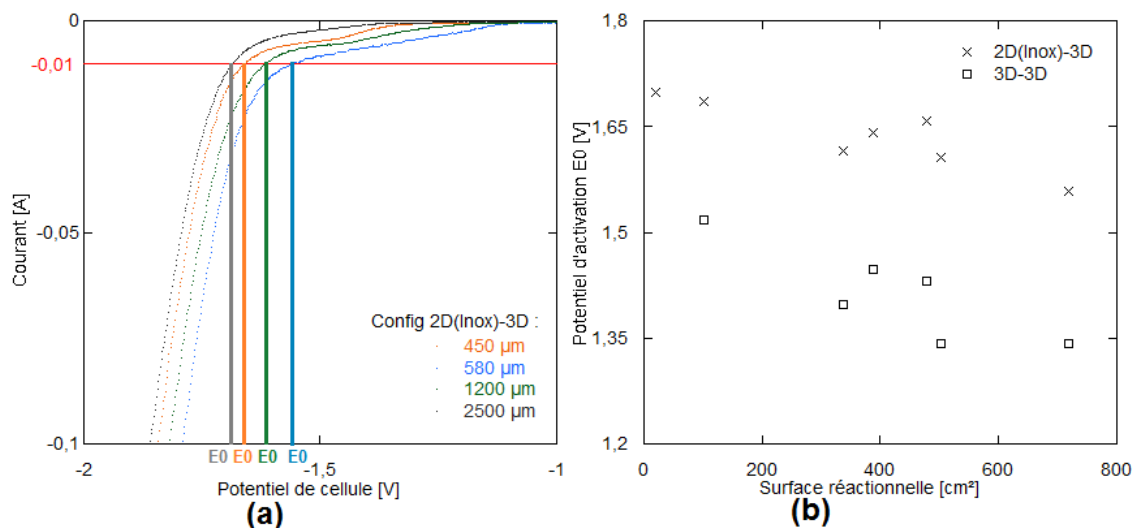


FIGURE 5.12 – (a) Représentation graphique de la détermination de E_0 (b) Potentiel d'activation E_0 en fonction de la surface réactionnelle

La FIGURE 5.12 (b) reprend ce potentiel d'activation en fonction de la surface réactionnelle dans une configuration 2D-3D (les croix) et 3D-3D (les carrés). Premièrement, nous pouvons voir qu'aussi bien pour la première configuration que pour la deuxième, la valeur de E_0 diminue avec la surface réactionnelle. En deuxième lieu, comme nous avons pu le pointer pour le paramètre K , l'ajout de mousses du côté anodique permet également de réduire le potentiel d'activation de l'ordre de 10% à 20%. Entre la configuration sans mousse et la configuration 3D-3D avec la plus grande surface réactionnelle, un gain de 26.5% (1.7 contre 1.342 V) est enregistré. Avoir une valeur de E_0 la plus basse possible participe à la diminution de consommation globale de la cellule puisque cette diminution permet d'observer un courant plus important pour un même potentiel appliqué. Enfin, nous pouvons remarquer que la valeur de ce potentiel d'activation est

5.3. CORRESPONDANCE ENTRE VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE ET PROCÉDURE GALVANOSTATIQUE

plus élevé de quelques dixièmes de volt que le potentiel standard d'équilibre de l'électrolyse de l'eau ce qui est la conséquence directe des surtensions présentes dans la cellule.

Cette section a donc pu montrer qu'augmenter la surface réactionnelle et ajouter les mousses métalliques du côté anodique a un impact positif sur le paramètre K et sur le potentiel d'activation E_0 .

5.3 Correspondance entre voltammétrie cyclique et procédure galvanostatique

Deux types de procédure ont été utilisées dans le cadre de ce mémoire qui sont l'application d'un potentiel en mesurant le courant (i.e *la voltammétrie cyclique*) et l'application d'un courant (i.e *la procédure galvanostatique*) pour en mesurer le potentiel. Tout l'intérêt de la première procédure est qu'en effectuant des balayages successifs, nous sommes capables de mesurer le courant induit pour un continuum de potentiel là où la seconde méthode ne donne des informations que pour des points à des valeurs fixées. De plus, la durée de la voltammétrie cyclique est de l'ordre de 15 minutes là où la procédure galvanostatique que nous utilisons prend plus de 60 minutes pour obtenir 5 valeurs. Il est dès lors intéressant de vérifier si ces 2 procédures donnent le même couple de valeur potentiel-courant ce qui permettrait un gain de temps non négligeable pour les futurs travaux sur la cellule. Cette comparaison est reprise aux FIGURES 5.13 (a) et (b) où le potentiel moyen calculé pour chaque palier de la procédure galvanostatique est renseigné d'une croix. Les écarts-types ont également été repris sur ces figures pour tenter de quantifier la distribution des données autour de la moyenne mais nous pouvons voir que ceux-ci sont petits et donc négligeables.

En regardant la FIGURE 5.13 (a) et la courbe noire sur la (b) qui représentent la configuration 2D(Inox)-3D, nous pouvons voir qu'à l'exception des mousses $D_{\text{pores}}=800 \mu\text{m}$, la procédure galvanostatique montre une nécessité d'imposer des potentiels plus importants (3 à 4.5% de plus) que ceux de la cyclovoltammétrie pour obtenir le même courant. Cette observation vaut également pour la configuration 3D-3D et 2D-2D où le potentiel doit être respectivement augmenté de 6 à 7.5% et de 3-4 %. Toutefois, pour cette dernière configuration, la courbe de voltammétrie cyclique semble se conformer à ce que nous avons mesuré par la procédure galvanostatique pour les courants de 1.5 et 2 A.

Les observations réalisées dans le paragraphe précédent montrent bien que les 2 procédures ne donnent pas les mêmes couples potentiel-courant. Néanmoins, comme exposé précédemment, la durée du balayage en potentiel est beaucoup plus petite que celle de la procédure galvanostatique et il suffirait donc de prendre en considération une erreur-type (3-4 % pour une configuration 2D-3D et 6-7% pour une 3D-3D) afin de se rapprocher au plus près du comportement de la cellule en courant continu.

5.4. ANALYSE DU DIAGRAMME DE TAFEL

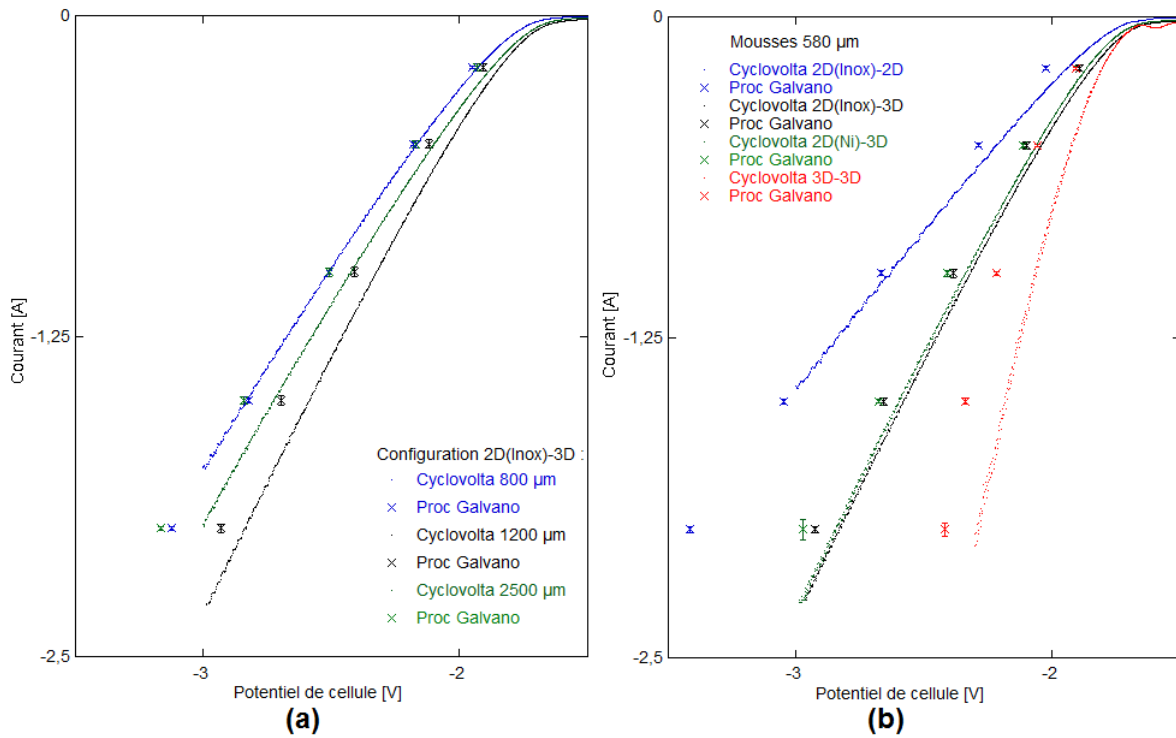


FIGURE 5.13 – Comparaison des résultats (+ écart-types) des 2 procédures pour le couple potentiel-courant (a) pour différentes mousses dans une configuration 2D(Inox)-3D (b) pour différentes configurations avec mousses $D_{\text{pores}} = 580 \mu\text{m}$

5.4 Analyse du diagramme de Tafel

La FIGURE 5.14 (a) reprend la mesure de la densité de courant en fonction du potentiel de cellule pour les différentes mousses à notre disposition. Les mesures qui ont permis de tracer les FIGURES 5.8 (a) et (b) ont été reprises pour calculer ces densités de courant J . La première observation générale est que les droites de Tafel attendues pour des surtensions supérieures à 100 mV, seuil à de surtension à partir duquel les droites de Tafel ont généralement observées, ne sont pas présentes (excepté en l'absence de mousses). Ceci peut s'expliquer par le montage mis en place pour réaliser nos mesures. En effet, la configuration à 2 électrodes ne permet d'avoir qu'une image de ce qu'il se produit dans toute la cellule et non que du côté cathodique comme le montage à 3 électrodes le permet.

La deuxième observation est le fait qu'en l'absence de mousses ou pour une faible surface réactionnelle (i.e pour la mousse $D_{\text{pores}} = 2500 \mu\text{m}$), les densités de courant mesurées sont beaucoup plus importantes ce qui induit une augmentation des surtensions et donc des pertes énergétiques dans la cellule. La troisième observation est le fait que l'apparition d'un courant limite semble se profiler lorsque des potentiels importants sont appliqués (au-dessus de la limite de -3 V dictée par l'Autolab). Cela sous-entend que dans chacune des configurations 2D(Inox)-3D, les phénomènes de transport deviennent limitants par rapport à la cinétique globale de la réaction. Les débits et la turbulence ne sont donc plus suffisants pour assurer une diffusion convenable des composés du *bulk* de la solution vers l'électrode.

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT

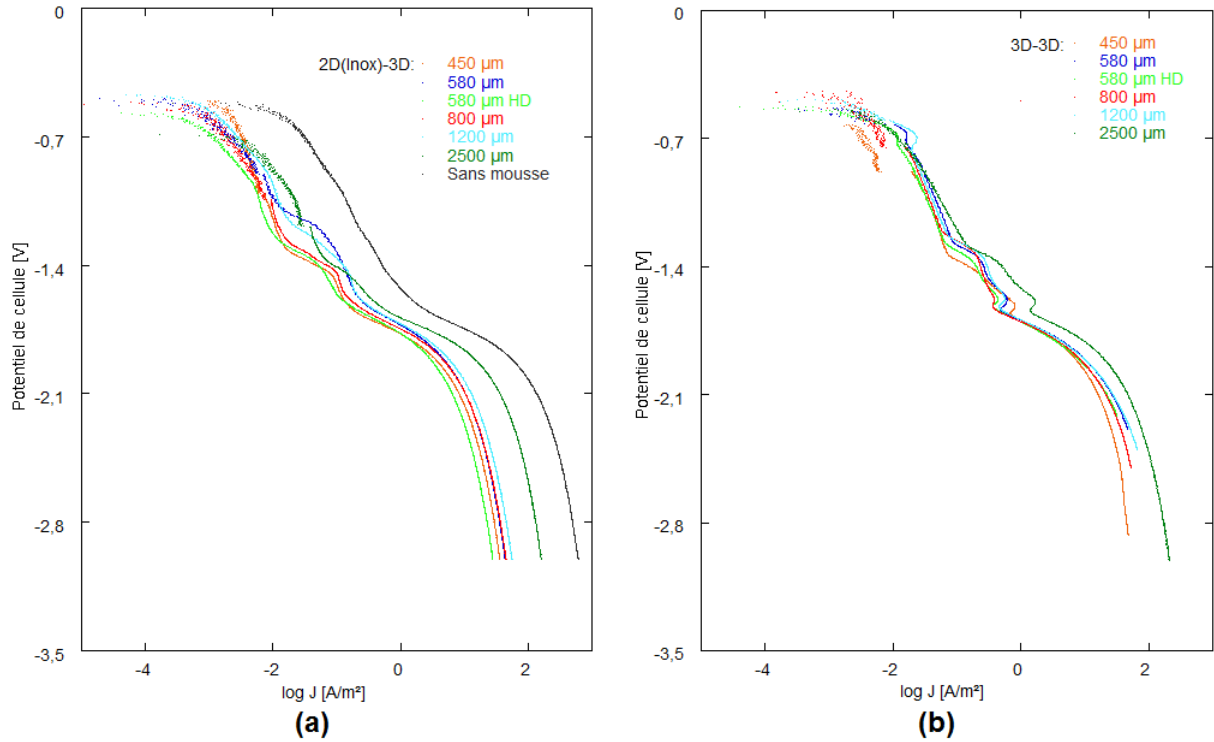


FIGURE 5.14 – Diagramme de Tafel dans une configuration (a) 2D(Inox)-3D (b) 3D-3D

À la FIGURE 5.14 (a), l'analyse des courbes associées aux mousses avec D_{pores} de 450 à 1200 μm nous indique que l'augmentation de la surface réactionnelle⁶ n'amène pas une différence significative au niveau de la densité de courant. Les mousses n'étant présentes que du côté cathodique, il peut être supposé que les limitations proviennent du côté anodique où seule une plaque 2D en acier inoxydable est présente. La présence des mousses du côté cathodique promeut la turbulence qui est un paramètre déterminant pour un meilleur transfert de masse par la réduction de l'épaisseur δ de la couche de diffusion.

En analysant la FIGURE 5.14 (b), nous remarquons que les mêmes observations émises en (a) y sont transposables. Toutefois, il peut être noté que l'ajout de mousses du côté anodique a permis d'augmenter la valeur du courant limite pour toutes les mousses de 5% à 18% (excepté pour les mousses où $D_{\text{pores}} = 450 \mu\text{m}$ avec 34%). Cette augmentation tend à soutenir l'hypothèse selon laquelle les limitations provenaient de l'anode.

5.5 Influence du débit

5.5.1 Intérêt du débit

Comme évoqué dans l'état de l'art et comme le montre la FIGURE 2.6, la plus grande contribution aux pertes énergétiques dans la cellule sont à mettre à l'actif des bulles de gaz. Il est donc crucial de les chasser afin d'assurer un faible recouvrement de la surface réactionnelle par ces bulles. Une des premières expériences menées a donc été de comparer le courant mesuré en présence et en l'absence de convection forcée (i.e de débit). Ce graphique se retrouve à la FIGURE 5.15.

6. Qui peut aller du simple (pour les mousses 1200 μm) au double (pour les mousses 580 μm HD)

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT

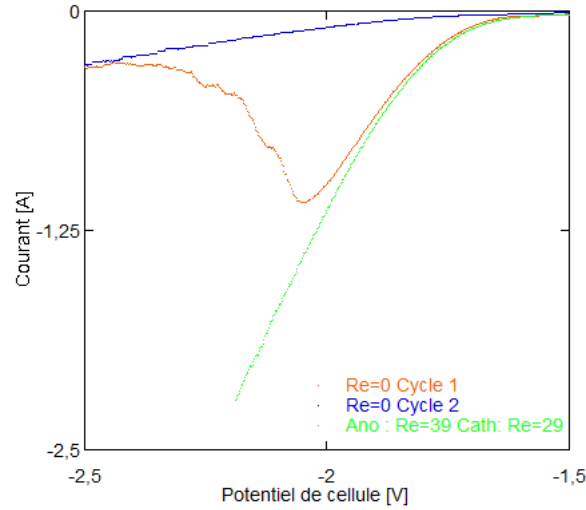


FIGURE 5.15 – Comparaison d’une voltammétrie cyclique avec (en vert) et sans débit (en orange et en bleu) pour une configuration 3D-3D ($D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$)

Sur cette figure, nous pouvons voir que dans le premier cycle (courbe orange) la courbe de l’expérience sans débit est presque identique à celle avec débit. Autour de -2 V, la courbe (orange) de courant remonte car les mousses cathodiques sont entièrement chargées en hydrogène ce qui réduit la disponibilité de la surface métallique pour l’électrolyte. Lorsque le potentiel maximal du cycle est atteint à -2.5 V, le courant semble se stabiliser autour de -0.3 A. Le deuxième cycle va atteindre le même "pic" ce qui tend à montrer qu’une faible production de gaz s’effectue encore malgré l’absence de débit. Cette production résiduelle est sans doute due à la convection naturelle qui fait partie des mécanismes de transport de matière évoqués dans la SECTION 2.4.4. Une autre éventualité est que la cellule ne soit pas 100% étanche et donc que des fuites d’ H_2 (qui est très volatile) soient présentes.

5.5.2 Adimensionnalisation du débit

Comme expliqué dans la SECTION 3.3, le débit va avoir un impact important sur les performances de la cellule d’électrolyse de l’eau car si celui-ci est élevé, il va permettre de chasser les bulles de gaz produit et améliorer le transfert de masse à l’électrode. Afin de rendre possible la comparaison du débit pour des unités de production de plus grande taille⁷, nous allons chercher à adimensionnaliser le débit pour le rendre indépendant des caractéristiques de notre cellule. Pour cela, le nombre de Reynolds Re_D va être utilisé :

$$Re_D = \frac{\text{forces d'inertie}}{\text{forces visqueuses}} \quad (5.13)$$

$$= \frac{\rho \bar{v} D_h}{\mu} \quad \text{où} \quad \bar{v} = \frac{Q}{A} \quad (5.14)$$

$$= \frac{\rho Q D_h}{\mu A} \quad (5.15)$$

avec :

ρ : la masse volumique de l’électrolyte⁸ = 1042 [kg/m³] [42]

7. Particulièrement au vu du scale-up qui aura lieu dans le futur.

8. Solution KOH 1M

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT

$\bar{v}$: vitesse moyenne dans les pores [m/s]
 D_h : diamètre hydraulique [m]
 μ : la viscosité dynamique de l'électrolyte = 1.11 [mPa.s] [42]
 Q : le débit d'électrolyte [m^3/s]
 A : l'aire de la coupe transversale de l'habitacle en téflon = 210 [mm^2] [9]

Pour déterminer l'ÉQUATION 5.15, nous avons que le diamètre hydraulique est le diamètre des pores des mousses puisque ceux-ci sont supposés circulaires. Par conséquent, les pores sont considérés comme des petites conduites dans lesquelles s'écoulent l'électrolyte. En l'absence de mousses, c'est le diamètre hydraulique de la section de cellule qui sera pris en compte. Étant donné que celle-ci soit un rectangle de dimensions 35mm×6mm, le diamètre hydraulique peut être défini comme :

$$D_h \equiv \frac{4 \times \text{Aire de la section}}{\text{Périmètre de la section}} \quad (5.16)$$

$$= \frac{4 \times 35 \times 6}{2 \times (35 + 6)} \quad (5.17)$$

$$= 10.24 [mm] \quad (5.18)$$

La TABLE 5.3 donne une idée des nombres de Reynolds rencontrés dans la cellule pour les différentes mousses à notre disposition. À la lecture de cette table, nous remarquons que les Re_D atteints sont assez faibles comparés au seuil de 2000-3000 qui marquent l'entrée dans l'écoulement dans un régime turbulent. Cela montre toutes les limites de notre hypothèse de considérer les pores comme des petites conduites au lieu d'un enchevêtrement de pores dans les 3 directions de l'espace mais peut-être également le fait que les débits présents dans les compartiments ne soient pas suffisants que pour assurer un comportement turbulent de l'écoulement de l'électrolyte.

$D_{\text{pores}} [\mu m]$	450	580	800	1200	2500	Plaque 2D
$Re_D [-]$	20	26	36	54	112	458

TABLE 5.3 – Calcul du nombre de Reynolds pour un débit de 10 [ml/s]

5.5.3 Étude de la dépendance en débit

Après avoir montré toute l'importance d'imposer un débit, il est intéressant de connaître sa réelle influence pour notre cellule. Nous allons étudier l'influence du nombre de Reynolds Re_D dans une configuration 2D-3D et 3D-3D. Le débit étant la seule donnée qui va varier, l'influence du débit sera directement identifiable.

Configuration 2D(Inox)-3D

Dans un premier temps, nous allons donc étudier l'influence des débits dans une configuration avec une plaque 2D en acier inoxydable à l'anode et une électrode 3D à la cathode. Sur les FIGURES 5.16 (a) et (c), nous pouvons remarquer que le débit cathodique n'a qu'un impact négligeable sur la mesure de courant [10] malgré que les débits puissent varier respectivement d'un facteur 38 et 10. Cette observation est assez surprenante tant il aurait été attendu que pour des débits cathodiques faibles et pour un petit D_{pores} , les bulles restent piégées et diminuent donc le courant mesuré pour un même potentiel appliqué. Dans cette configuration, il serait donc

9. En considérant un rectangle de 35 mm×6 mm

10. Malgré sa valeur élevée (de l'ordre de 2 A)

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT

plus intéressant de travailler à plus bas débit afin d'économiser l'énergie utile au pompage de l'électrolyte.

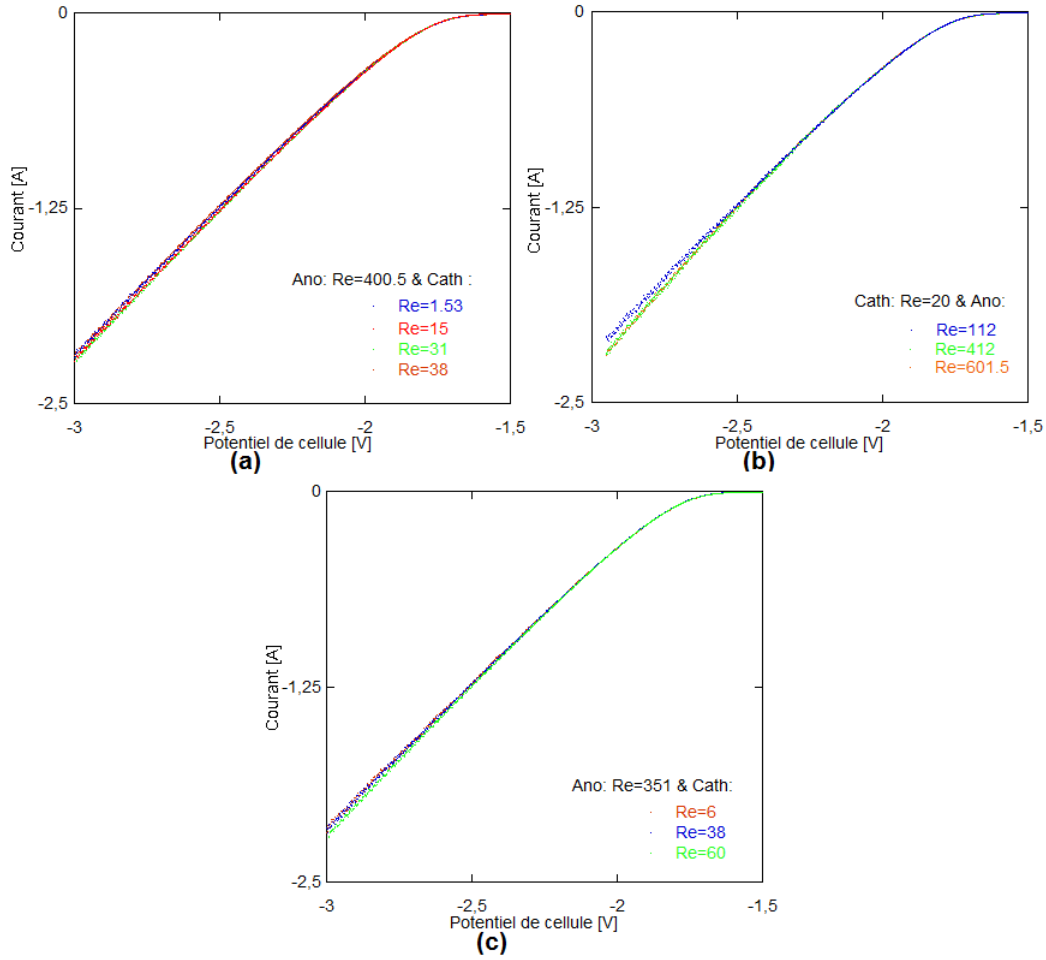


FIGURE 5.16 – Voltammétries cycliques linéaires en fonction du débit cathodique et anodique pour une configuration 2D (Inox)-3D avec (a) et (b) $D_{\text{pores}}=580 \text{ } \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=502 \text{ cm}^2$) (c) $D_{\text{pores}}=1200 \text{ } \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=337 \text{ cm}^2$)

Au vu de cette observation réalisée grâce aux figures (a) et (c), nous avons tenté d'identifier si c'est le débit anodique qui est limitant. Ceci pourrait s'expliquer par un manque de turbulence qui empêcherait les bulles de se détacher aisément de la plaque 2D servant d'anode et limiterait donc la production d' O_2 (et par ricochet d' H_2). Sur la FIGURE 5.16 (b), nous pouvons observer que lorsque le flux anodique est réduit de façon importante (courbe bleue), le pic de courant mesuré (à 2.95 V) perd un peu moins de 6% de sa valeur. Cette diminution de la valeur du pic de courant confirme le fait que le débit anodique doit être maintenu suffisamment élevé afin d'assurer un échappement suffisant des bulles d' O_2 de la plaque 2D.

Configuration 3D-3D

Comme présenté à la FIGURE 5.10, l'ajout de mousses du côté anodique permet de réduire la consommation énergétique de notre cellule. Au vu de cette observation, il est pertinent d'observer si le débit influe sur les courants observés. Contrairement au cas 2D(Inox)-3D, nous avons tenté

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT

d'appliquer des flux cathodiques et anodiques identiques, situation plus facilement gérable d'un point de vue industriel. Les FIGURES 5.17 (a), (b) et (c) regroupent les balayages en potentiel avec la mesure de courant associée.

Nous commençons cette section en discutant des différences surprenantes pour des flux similaires au niveau des courbes observées pour les mousses $D_{\text{pores}}=1200 \mu\text{m}$ [1]. Les 3 premières expériences (orange-bleue foncée-verte claire) et les 3 dernières expériences (rouge-bleu ciel-verte foncée) en suivant l'ordre de la légende ont été réalisées à des moments distincts mais dans les mêmes conditions et avec le même matériel à notre disposition. Il est dès lors très étonnant d'observer de tels écarts. Ces différences sont peut-être imputables au changement de membrane effectué entre les 2 séries d'expérience. La raison de ces différences n'étant pas identifiée clairement, nous tâcherons de comparer uniquement les 3 premières mesures entre elles et pareillement pour les 3 dernières afin d'éviter toute conclusion hâtive.

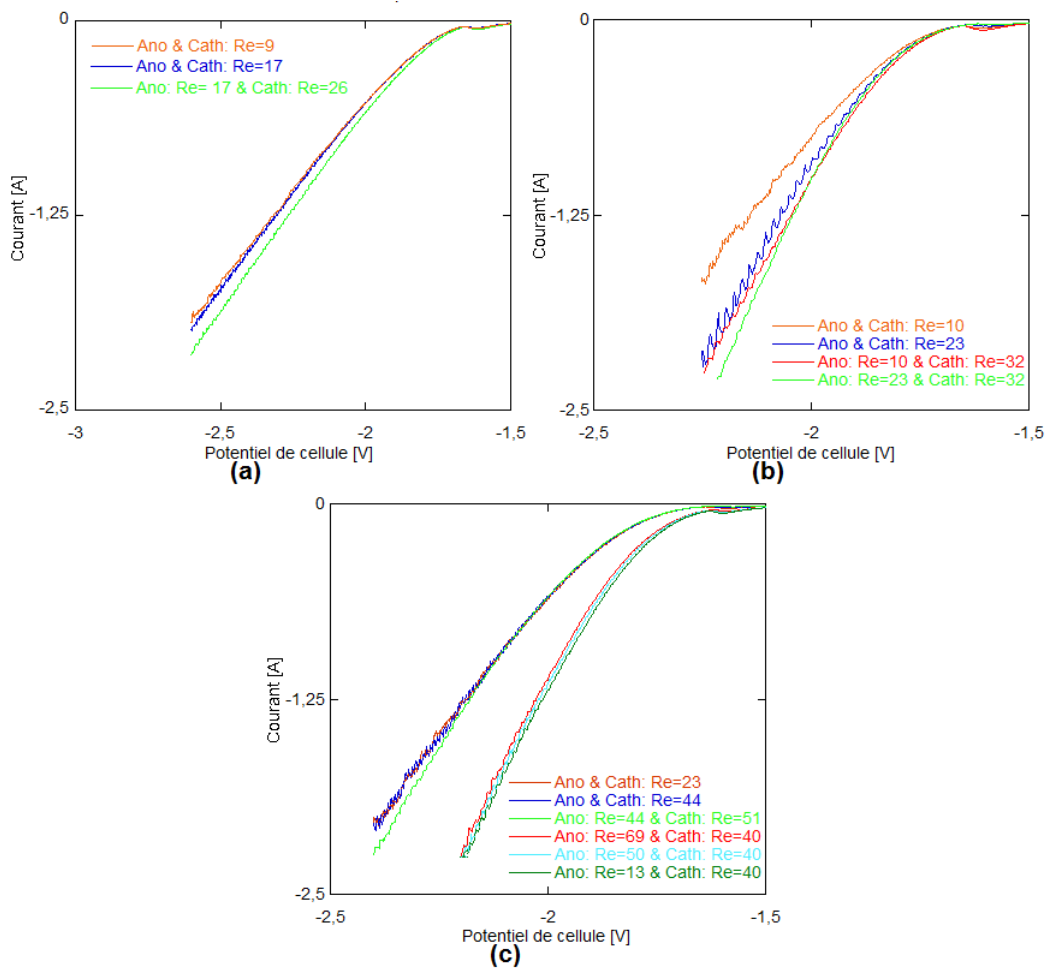


FIGURE 5.17 – Voltammétries cycliques linéaires en fonction du débit cathodique pour une configuration 3D-3D avec (a) $D_{\text{pores}}=450 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=479 \text{ cm}^2$) et (b) $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$ HD ($S_{\text{réac}}=719 \text{ cm}^2$) (c) $D_{\text{pores}}=1200 \mu\text{m}$ ($S_{\text{réac}}=337 \text{ cm}^2$)

La première observation que nous pouvons faire est que les FIGURES 5.17 (a) et (c) sont fort semblables comparées à la (b). En effet, lorsque les débits anodiques et cathodiques sont

11. Voir FIGURE 5.17 (c)

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT

simultanément augmentés (courbes orange et bleue), le courant mesuré ne change que très peu voire pas du tout. A contrario, pour la FIGURE 5.17 (b), l'augmentation simultanée des flux entraînent une augmentation de courant de l'ordre de 35%. Ceci peut s'expliquer par le fait que la surface spécifique $S_{\text{spéc}}$ ¹² des mousses 580 HD est plus grande ce qui induit une porosité moindre et donc le besoin d'un débit important pour évacuer les gaz produits. Cette explication vaut également pour les fortes oscillations qui sont observées pour des potentiels élevés, imputables aux bulles qui restent bloquées dans l'électrode 3D.

La deuxième observation est qu'appliquer un débit cathodique maximum (courbe verte) permet pour les 3 mousses d'augmenter la valeur des pics de courant (en comparaison avec la courbe bleue) de 8%, 18%¹³ et 7% pour le cas (a), (b) et (c) respectivement. Ce résultat n'est pas étonnant étant donné que le compartiment cathodique est responsable d'une production 2 fois plus importante de gaz (H_2) que le compartiment anodique. Par conséquent, il est normal qu'augmenter le débit cathodique améliore le transfert de masse et l'échappement des bulles et donc les performances de la cellule d'électrolyse. À noter également qu'augmenter le débit cathodique dans le cas (b) permet de supprimer les oscillations importantes enregistrées pour des courants/potentiels importants. Au demeurant, cette observation est contradictoire avec celle effectuée avec la configuration 2D-3D où le débit cathodique n'influe que très peu sur la mesure de courant.

À la FIGURE 5.17 (b) et (c), l'influence du débit anodique a également été étudiée. Pour la (b) avec une électrode 3D composée de mousses $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$ HD, le débit du côté cathodique a été triplé (de 230 ml/min à 733 ml/min entre la courbe orange et la courbe rouge) tandis que le débit anodique a été maintenu constant. Cette seule manœuvre permet de gagner 37% en courant. Entre la courbe rouge et la courbe verte, le débit anodique a été plus que doublé pour un même débit et seul un gain de 11% est mesuré. A contrario, pour les mousses avec $D_{\text{pores}}=1200 \mu\text{m}$, augmenter le flux anodique ne semble pas avoir un quelconque effet sur le courant observé si le flux cathodique est suffisant. Cela montre que le diamètre des pores et par conséquent la porosité des mousses jouent ici un rôle cruciale. En effet, des mousses ayant des diamètres de pores plus importants sont moins dépendantes du débit avec lequel l'électrolyte circule car les bulles s'y meuvent/échappent plus facilement.

Les observations réalisées pour la configuration 3D-3D tendent à montrer que la priorité dans une installation avec des électrodes 3D dans les 2 compartiments est de d'abord d'augmenter le débit cathodique avant le débit anodique car c'est cette opération qui permettra d'obtenir la plus grande amélioration au niveau du courant. De plus, nous avons pu mettre en évidence que les courants mesurés pour les mousses possédant les plus grands diamètres de pores (en d'autres mots, les porosités les plus importantes) sont moins dépendants du débit avec lequel l'électrolyte les traverse. Par conséquent, des économies en termes d'énergie mécanique de pompage sont donc possibles. Néanmoins, il faut se rappeler qu'utiliser ces mousses requièrent l'application de potentiel plus important pour maintenir un certain courant vu leur plus faible $S_{\text{réac}}$ ce qui augmente la puissance électrique nécessaire pour alimenter la cellule.

12. Voir TABLE 4.2

13. Pour un potentiel équivalent de -2.215 V

5.6 Activation des mousses

Lors des premières expériences de voltammétries cycliques menées avec des mousses 'vierges', il a été remarqué que le pic de courant observé pour un même potentiel était plus important (en valeur absolue) au fil des cycles¹⁴. La FIGURE 5.18 en est un exemple. En valeur absolue, le courant à -3V est 4% plus élevé entre le premier et le troisième cycle. Pour une application industrielle de grande capacité, ceci n'est pas négligeable et il est donc nécessaire de s'y intéresser.

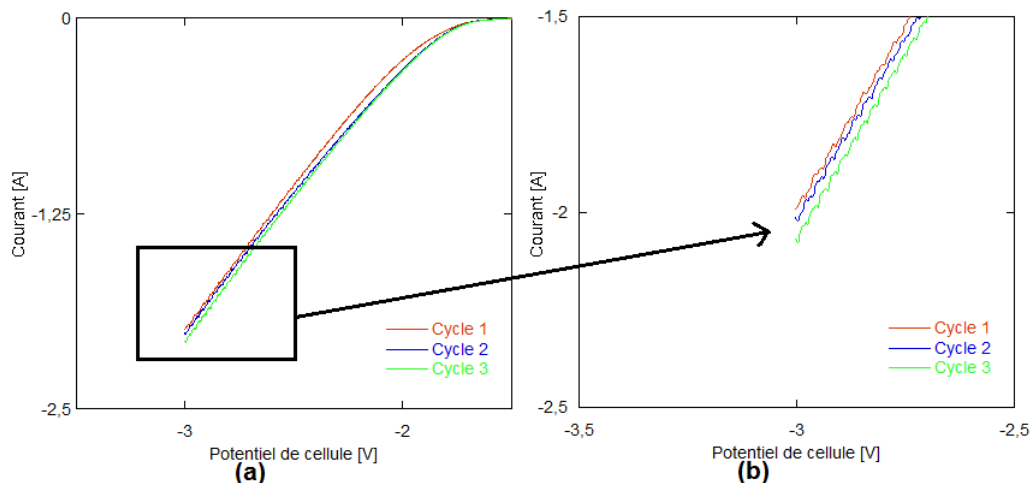


FIGURE 5.18 – Configuration 2D(Inox)-3D(580 μm) : Procédure de voltammétrie cyclique linéaire (a) Allure globale (b) Zoom sur les pics de courant (Débits : voir TABLE A.6)

Le montage à 2 électrodes ne permettant de caractériser la cellule que d'un point de vue global, des comparaisons sont nécessaires afin d'émettre des hypothèses concernant l'origine de ces résultats. Afin de comparer cet effet dans le temps et non seulement sur une voltammétrie cyclique, la procédure suivante est mise en place :

1. Voltammétrie classique avec des mousses 3D du côté cathodique et une plaque 2D soit en nickel soit en inox du côté anodique.
2. À la suite de cela, une procédure galvanostatique tel que décrite dans la SECTION 4.3 est réalisée. Le but de cette procédure est de s'assurer que les derniers % de gain en courant ont été grignotés et que les mousses soient totalement *activées*.
3. Procédure identique à [1.].
4. Comparaison du 1er cycle de la voltammétrie 1 avec celui de la voltammétrie 2 pour mesurer la différence entre le premier cycle réalisé avec une mousse vierge et un cycle réalisé lorsque la mousse est 100% active.

En effectuant la procédure évoquée plus haut pour une configuration 2D(Inox)-3D, la FIGURE 5.19 (a) est obtenue. Nous remarquons aisément que le pic (et plus globalement le cycle) de courant est plus grand pour l'application d'un même potentiel lors de la deuxième cyclovoltammétrie (courbe bleue)¹⁵ que lors de la première cyclovoltammétrie (courbe rouge). Cela tend à confirmer les observations réalisées dans un même cycle à la FIGURE 5.18 (a) et (b). Dans le cas présent, le gain est de plus de 15%. Par conséquent, pour une implantation à plus grande

14. Pour rappel, 3 cycles par voltammétrie sont effectués (voir SECTION 4.3)

15. celle qui suit la procédure galvanostatique

5.6. ACTIVATION DES MOUSSES

échelle, un certain temps sera requis afin d'atteindre une production de régime. Pour la seconde voltammétrie cyclique dont les trois cycles sont présentés à la FIGURE 5.19 (b), nous pouvons voir que ceux-ci se superposent parfaitement ce qui nous indique que le régime est atteint et que les mousses sont totalement "actives".

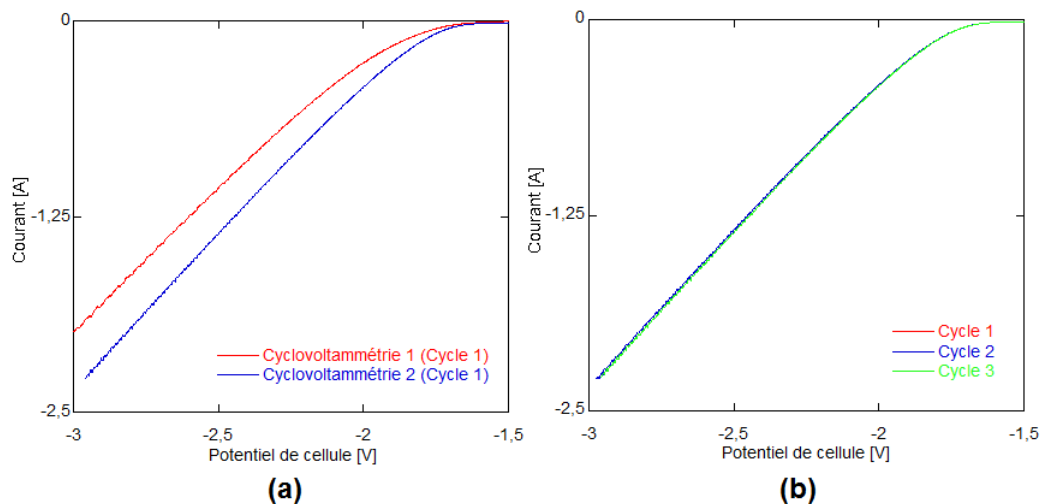


FIGURE 5.19 – Configuration 2D(Inox)-3D(580 μm) : (a) Premiers cycles d'une procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant(1)/après(2) une procédure galvanostatique (b) Procédure de voltammétrie cyclique linéaire après une procédure galvanostatique. (Débits : voir TABLE A.6)

La première hypothèse étudiée est d'identifier si la présence de mousses du côté cathodique influence ou non ce phénomène. Nous avons tenté d'observer si ce comportement était également vérifié pour une configuration 2D(Inox)-2D où aucune mousse n'est utilisée. À la lecture des FIGURES 5.20 (a) et (b), il semble probable que ce soit bel et bien les mousses en Ni qui soient responsables du "phénomène d'activation". En effet, pour la première cyclovoltammétrie (voir (a)), les cycles successifs n'ont qu'un impact très limité sur l'évolution des pics de courant à -3V. En (b), pour la seconde cyclovoltammétrie, la procédure galvanostatique n'a pas d'obtenir un pic de courant beaucoup plus important avec une différence de $\pm 4\%$ seulement (contre 15% pour le cas avec mousses).

Afin de tenter d'aller plus loin dans l'analyse de ce phénomène, les mêmes mousses métalliques ont été ajoutées du côté anodique dans une configuration 3D-3D. La FIGURE 5.21 (a) indique une plus forte augmentation du pic de courant pour un potentiel identique que dans le cas de l'ajout de mousses uniquement du côté cathodique¹⁶. En effet, à -2.3 V, le courant absolu mesuré passe de 1.52 à 2.28 A ce qui représente un gain de plus de 50%. La FIGURE 5.21 (b) tend à confirmer ces améliorations de courant avec un gain ici de près de 60% à -2.25V.

Au vu de ces résultats, il est nécessaire de tenter d'expliquer ce phénomène qui semble être imputable aux mousses. Pour rappel, ces mousses métalliques sont composées de Ni pur qui est un bon électrocatalyseur. Celles-ci vont être plongées dans une solution 1M de KOH, soit un pH de 14. Sur la FIGURE 5.22 est repris le diagramme E-pH (ou *diagramme de Pourbaix*) du nickel qui fait apparaître les domaines de prédominance ou d'existence du nickel et de ses oxydes

16. Pour les expériences avec des mousses du côté anodique, il ne nous a pas été possible d'aller jusqu'au potentiel de -3V car la limite de courant de l'Autolab (-2.3 A) a été atteinte.

5.6. ACTIVATION DES MOUSSES

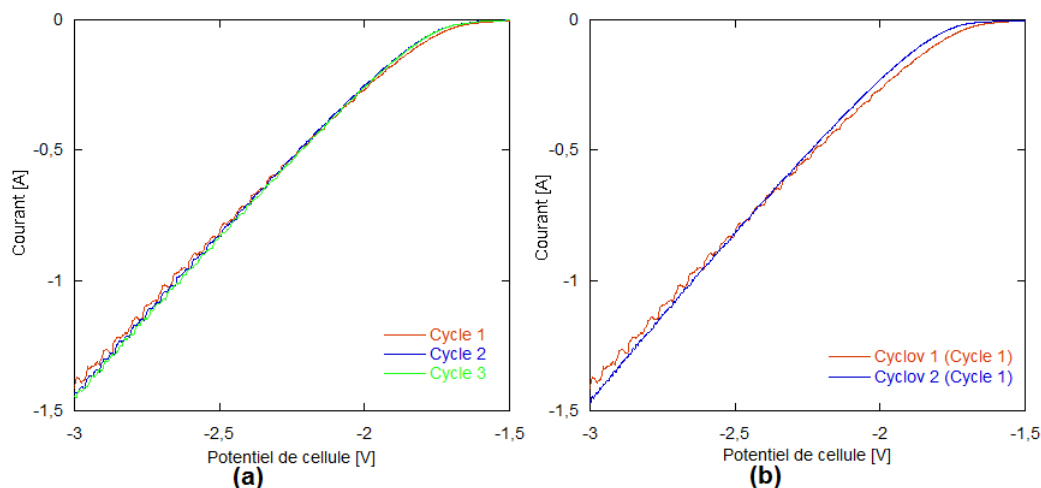


FIGURE 5.20 – Configuration 2D(Inox)-2D : (a) Procédure de voltammétrie cyclique linéaire après une procédure galvanostatique (b) Premiers cycles d’une procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant(1)/après(2) une procédure galvanostatique (Débits : voir TABLE [A.6](#))

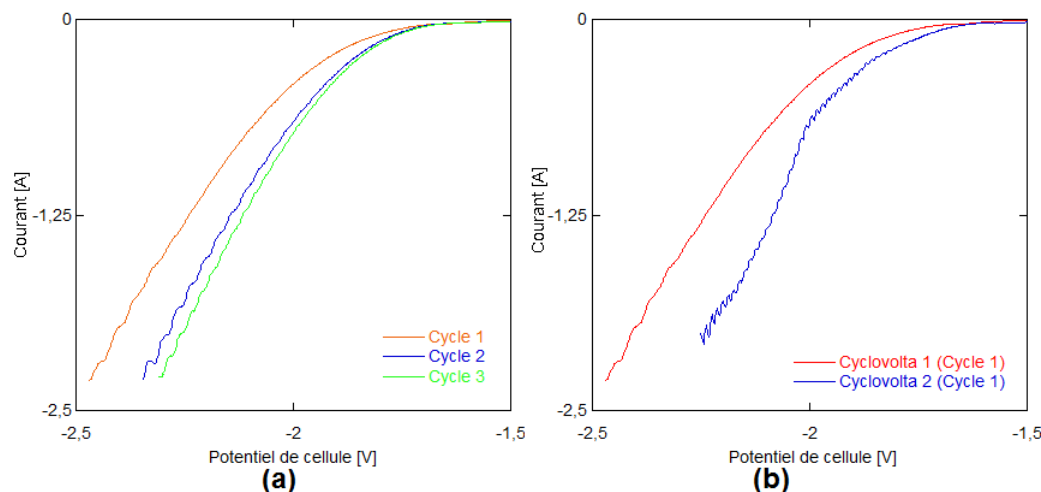
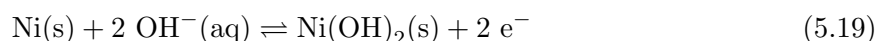


FIGURE 5.21 – Configuration 3D-3D(580 μm) : (a) Procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant une procédure galvanostatique (b) Premiers cycles d’une procédure de voltammétrie cyclique linéaire avant(1)/après(2) une procédure galvanostatique (Débits : voir TABLE [A.6](#))

en fonction du potentiel et du pH de la solution dans laquelle il est présent. À la lecture de ce diagramme, à un potentiel nul et à pH 14 (ligne bleue foncée sur le diagramme), la RÉACTION [5.19](#) se produit et du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est formé à la surface des mousses, sur les plaques 2D cathodique et anodique [17](#)



Lorsqu’une différence suffisante de potentiel est appliquée pour rentrer dans le domaine de stabilité du Ni avec l’ O_2 (zone verte sur le diagramme E-pH) et l’ H_2 (zone rouge), la production de gaz peut commencer. La réaction à la cathode va être la réaction inverse de la RÉACTION [5.19](#). À l’anode, le Ni va successivement se transformer en Ni_3O_4 et en Ni_2O_3 pour finalement former

17. Si elle est en Ni

5.7. CARACTÉRISATION DES MOUSSES

du NiO_2 (via RÉACTION 5.20). La supposition que nous pouvons avancer est que les réactions qui mènent à former du Ni (à la cathode) ou du NiO_2 (à l'anode) soient lentes. Vu que le premier composé catalyse la réaction cathodique (voir FIGURE 3.4) et le second la réaction anodique (voir FIGURE 3.5), ceci expliquerait la nécessité d'un certain temps avant que de plus importants courants soient mesurés dans la cellule.

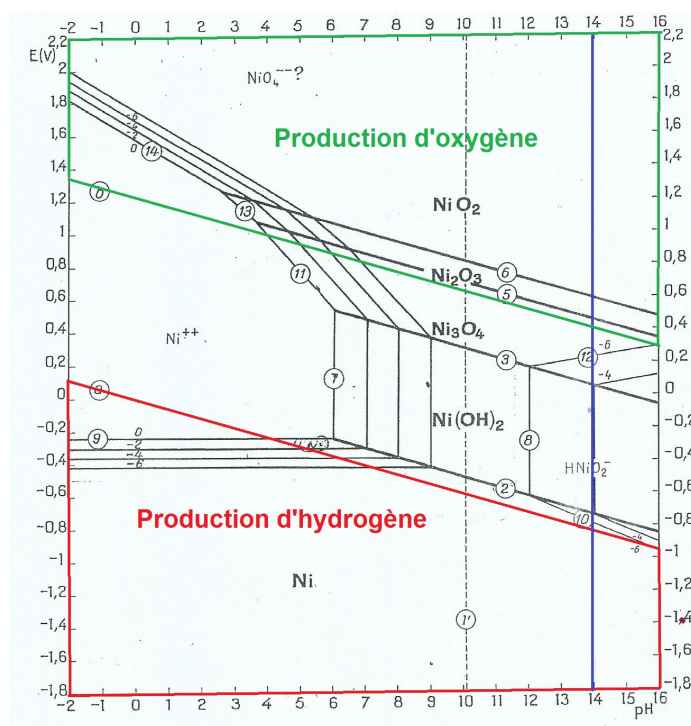
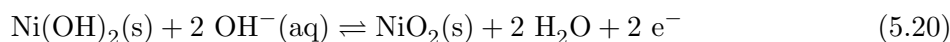


FIGURE 5.22 – Diagramme d'équilibres tension-pH du système nickel-eau, à 25°C

5.7 Caractérisation des mousses

Dans cette section, nous allons tenter de caractériser la surface des mousses servant pour former les électrodes 3D avant et après utilisation via la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM *Scanning Electron Microscopy* en anglais). Cet instrument va scanner de manière séquentielle la matière en envoyant un faisceau d'électrons qui va interagir avec celle-ci. Les électrons ré-émis par la matière (de façon élastique ou non) vont permettre d'obtenir une image de la surface avec une très bonne résolution (entre 0.4 et 20 nm). Dans un premier temps, des mousses cathodiques avec $D_{\text{pores}}=450, 580, 1200$ et $2500 \mu\text{m}$ ont pu être analysés. Dans un second, des mousses cathodiques et anodiques avec $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$ afin d'identifier d'éventuelles différences.

5.7.1 Mousses vierges

À la FIGURE 5.23, nous pouvons voir des images agrandies 100× de 4 mousses. La première observation que nous pouvons faire est que les pores n'ont pas tous une forme parfaitement circulaire. Certains pores se rapprochent plus d'un carré voire d'un ovale (voir (d)) De plus, le diamètre des pores ne semble pas régulier. Par conséquent, les informations en termes de

5.7. CARACTÉRISATION DES MOUSSES

diamètre donné par le fournisseur *Alantum* sont plus un ordre d'idée qu'une mesure exacte. Pour toutes les mousses, de petites excroissances sont présentes autour de certains pores ce qui augmentent donc la surface réactionnelle. Ceci est bien entendu un atout pour l'application qui nous occupe. Sur les trois premières images, nous pouvons remarquer que la composition de la surface semble homogène vu que les niveaux de gris le sont également. Sur la dernière image, la présence de quelques impuretés plus sombres sont présentes.

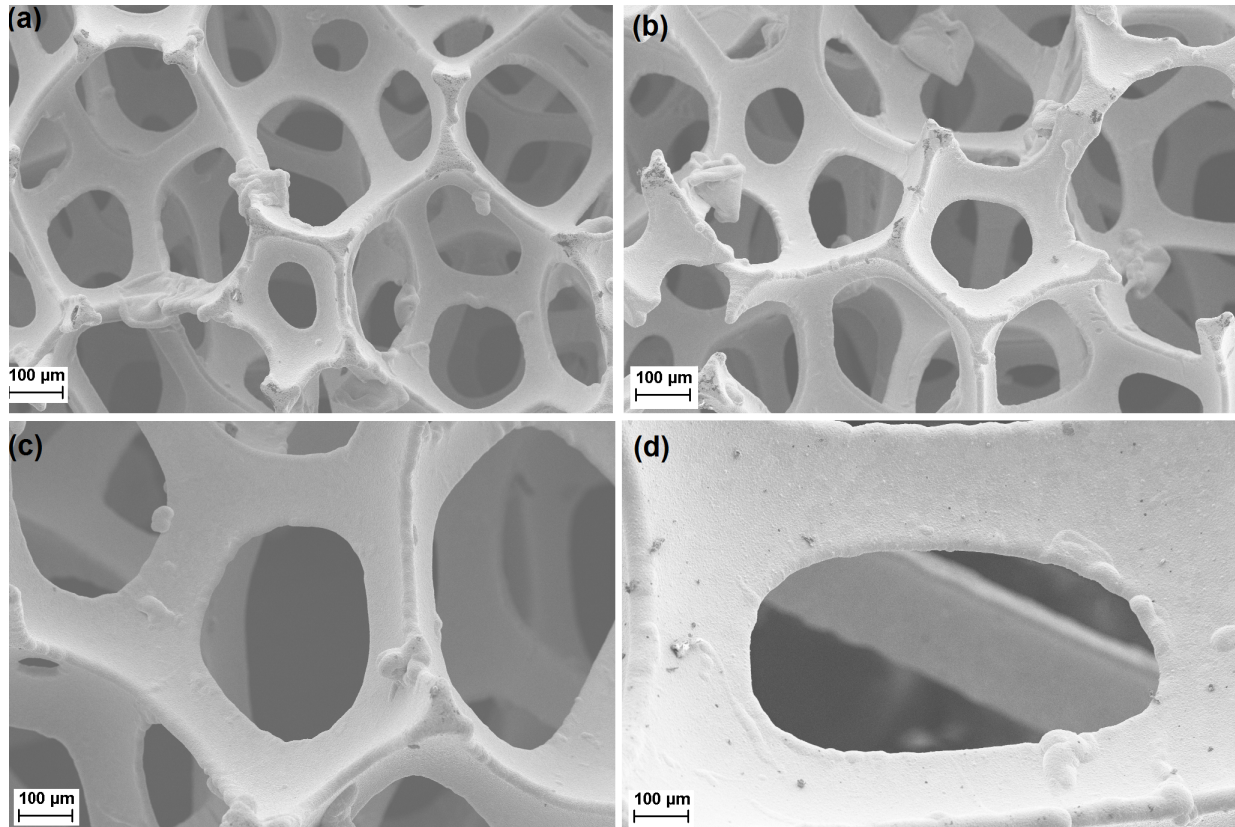


FIGURE 5.23 – Agrandissement $\times 100$ des mousses vierges avec D_{pores} (a) 450 μm (b) 580 μm (c) 1200 μm (d) 2500 μm

Sur la FIGURE 5.24 (a) et (c), nous pouvons voir que la surface est assez rugueuse ce qui augmente encore la surface réactionnelle de mousses. Les figures (b) et (d) mettent en évidence ce qui semble être des grains¹⁸ ainsi que des mâcles, des défauts d'empilement. Ceux-ci sont caractéristiques des métaux comme le nickel à structure cubique face centrée (CFC) ayant subi une déformation plastique.

Les deux dernières images confirment la présence d'impuretés à la surface de la mousse dont le diamètre de pores est de 2500 μm . Vu qu'elles apparaissent plus sombres, elles sont plus légères que la phase de nickel puisque la réflexion des électrons est moindre. Une des hypothèses la plus probable est que ce soit des impuretés organiques suite à un procédé de fabrication qui diffère des autres mousses. Une analyse de *diffraction par rayons X* n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'une autre phase métallique et ne révèle que du nickel et un peu d'oxygène ce qui

18. Cette affirmation est toutefois trop hâtive à ce stade. Une diffraction d'électrons rétrodiffusés (*Electron Back Scattered Diffraction* ou EBSD) permettant de mettre en évidence les orientations cristallographiques du nickel est nécessaire afin de s'assurer de l'existence de ces grains.

5.7. CARACTÉRISATION DES MOUSSES

confirme cette hypothèse. Plusieurs fois lors de nos premières expériences, nous avons rencontré des problèmes uniquement avec ces mousses en observant de fortes oscillations ou des profils qui nous faisaient penser à des court-circuits dans la cellule. Sans doute ces petites impuretés y sont pour quelque chose.

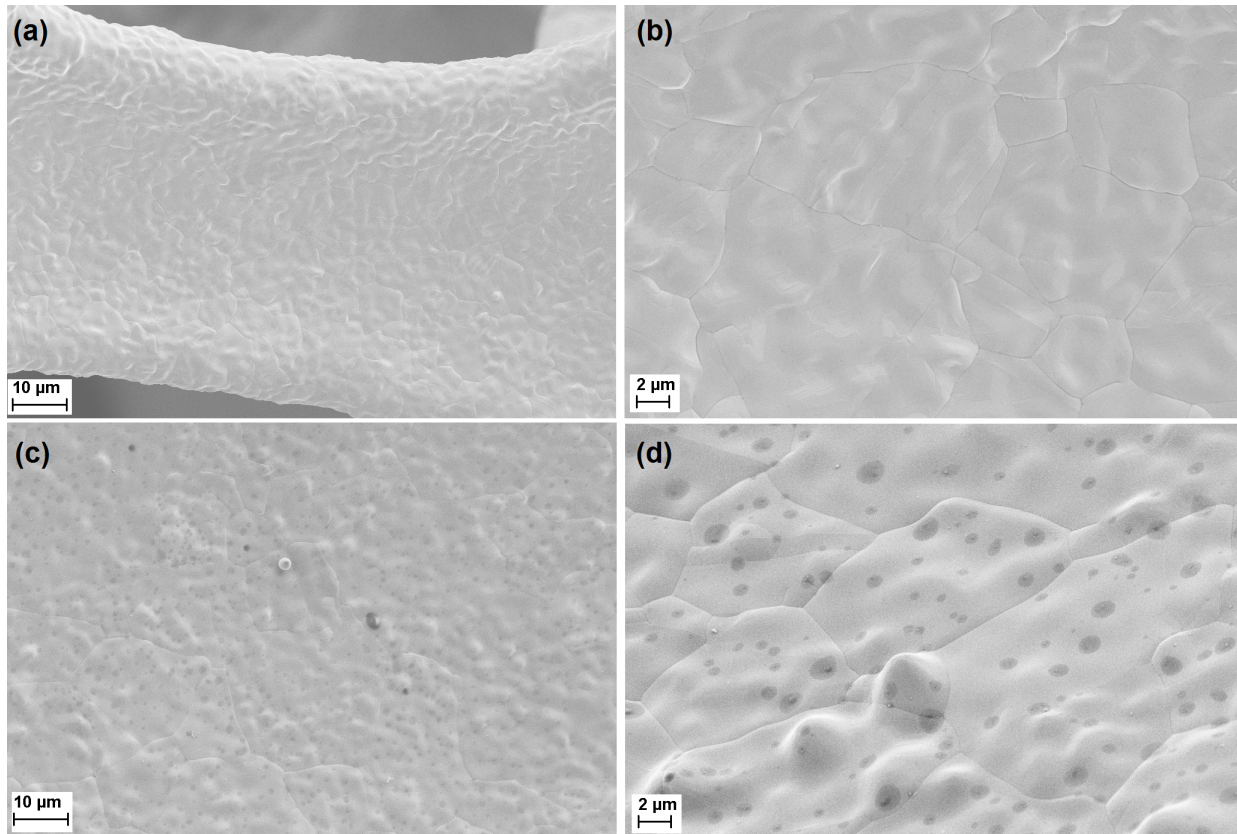


FIGURE 5.24 – Agrandissement $\times 1000$ et $\times 3000$ des mousses vierges avec D_{pores} (a) et (b) 580 μm (c) et (d) 2500 μm

5.7.2 Mousses usagées

Aux FIGURES 5.25 sont reprises les surfaces des mousses après utilisation. La mousse de 450 μm a subi une quinzaine de voltammétries cycliques et 2 procédures galvanostatiques tandis que la mousse de 2500 μm n'a subi que 2 voltammétries cycliques et 1 procédure galvanostatique. La première observation que nous pouvons faire sur l'image (a) est que la mousse est noircie de petites impuretés sur lesquelles nous avons zoomées à l'image (b). Celles-ci sont sans doute des petits hydroxydes se formant à la suite du travail en milieu alcalin. Ce type d'observation a également été observé sur les mousses avec $D_{\text{pores}}=580$ et 1200 μm . Au vu de l'argumentaire développé à la SECTION 5.6, ces impuretés n'altèrent pas les performances des mousses.

Pour la surface de la mousse représentée aux images (c) et (d) (i.e $D_{\text{pores}}=2500$ μm), des sortes de dendrites de quelques dizaines de μm sont observées et les tâches présentes à la FIGURE 5.24 (d) ont disparu. Dans le cas présent, ce ne sont pas des dendrites au sens métallurgique du terme car celles-ci se forment normalement à la suite de la solidification d'un métal depuis une phase liquide. Toutefois, il peut être supposé que les tâches sombres vues sur les mousses vierges sont des sites propices au développement d'une phase organique à la surface de la mousse cathodique.

5.7. CARACTÉRISATION DES MOUSSES

Comme pour les autres mousses étudiées, cette phase ne semble pas détériorer les performances de la cellule.

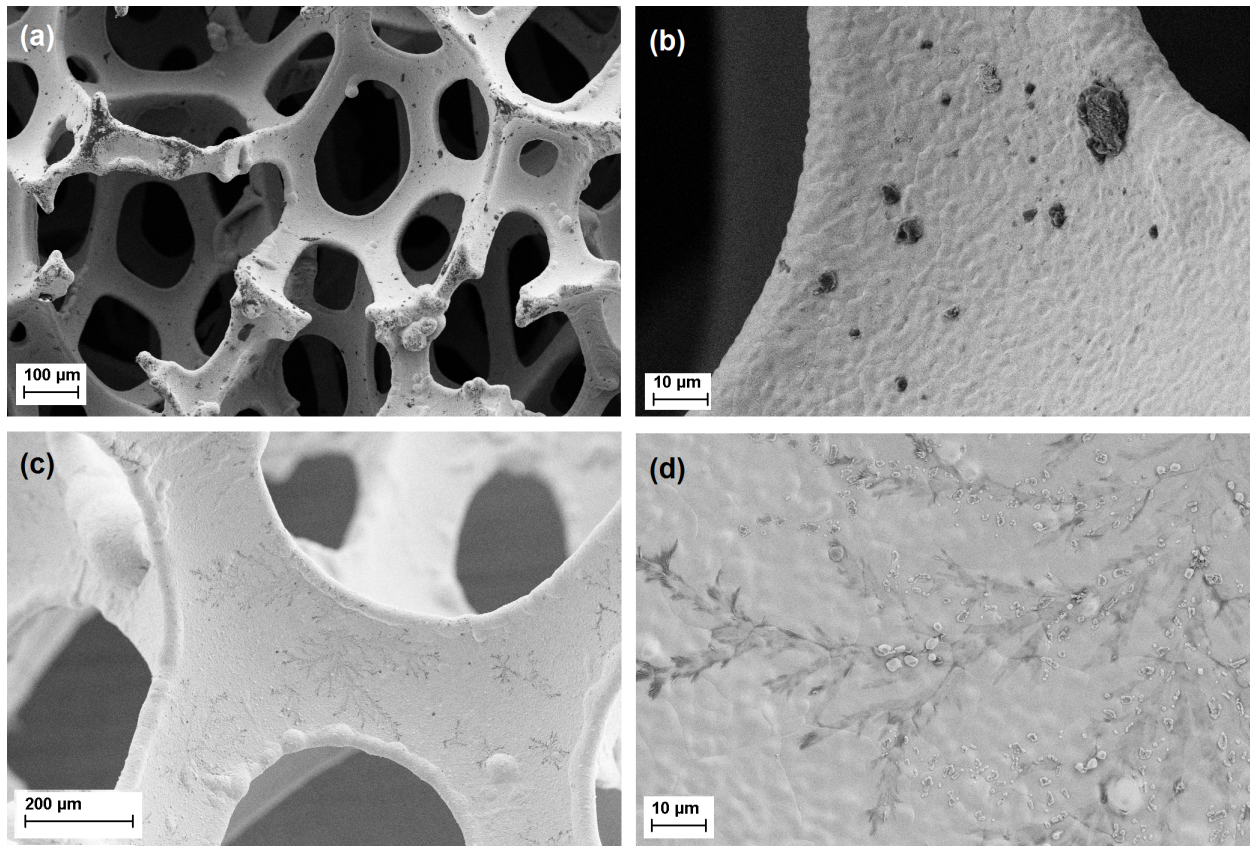


FIGURE 5.25 – Agrandissement $\times 100$ et $\times 1000$ des mousses usagées avec D_{pores} (a) et (b) $450 \mu\text{m}$ (c) et (d) $2500 \mu\text{m}$

Dans une dernière série d'analyses, nous avons tenté d'analyser d'éventuelles différences de surface entre des mousses cathodique et anodique avec $D_{\text{pores}}=580 \mu\text{m}$. Nous avons également décidé de les passer au four à $\pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de les sécher. Ce passage au four a eu pour effet de retirer intégralement les petites impuretés aussi bien du côté cathodique qu'anodique si bien que les mousses avaient un aspect absolument identique aux images des mousses vierges. Cela confirme l'hypothèse de petits composés organiques très légers et qui s'évaporent lorsqu'ils sont soumis à une certaine température.

Conclusion

L'objectif de ce travail de fin d'études était d'étudier l'impact sur la réaction d'électrolyse de l'eau de l'utilisation d'électrodes 3D réalisées à partir de mousses en nickel de différents diamètres de pores. L'influence des débits anodique et cathodique sur la mesure de courant a également été étudiée puisque c'est un des paramètres clés afin de minimiser la consommation d'électricité que la production d'hydrogène requiert.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons présenté les avantages et les inconvénients de l'hydrogène ainsi que les moyens de le produire et les principales utilisations qui en sont faites. L'emploi de l'hydrogène, combustible à fort potentiel énergétique, dans une pile permet de produire de l'électricité et constitue donc à terme une façon de remplacer les énergies fossiles comme le gaz naturel ou l'essence.

Dans le second chapitre, nous avons établi les principes électrochimiques généraux mais aussi propres à la réaction d'électrolyse de l'eau. L'existence des 3 grandes catégories de surtensions présentes dans la cellule a mis en évidence l'importance de l'établissement d'une circulation de l'électrolyte afin d'éviter le recouvrement de la surface de l'électrode par les bulles de gaz produit. La présence et l'impact de la double couche électrique, la cinétique électrochimique et la notion de rendement faradique ont aussi été évoqués. Le troisième chapitre fait lui la part belle à l'état de la recherche du procédé d'électrolyse de l'eau, en particulier en milieu alcalin.

Le chapitre 4 décrit le schéma expérimental mis en place pour réaliser les expériences ainsi que les procédures implémentées qui vont permettre de comparer les différentes configurations de cellule. Il reprend également les caractéristiques importantes des mousses métalliques et de la membrane échangeuse d'anions. Enfin, le dernier chapitre présente les résultats de nos mesures et leur discussion.

Dans celui-ci, nous avons tout d'abord pu nous rendre compte que les rendements faradiques pour la production d'hydrogène approchaient les 100% ce qui assure le fait que l'électricité fournie soit bien utilisée pour celle-ci et non pour la réalisation de réactions parasites. Toutefois, nous avons remarqué que ces rendements avaient tendance à diminuer avec le courant appliqué (particulièrement en-dessous de 1 A) sans pouvoir en identifier précisément la cause. A noter également qu'augmenter la surface réactionnelle à la cathode n'a pas d'impact significatif sur le rendement faradique. Enfin, les procédures galvanostatiques ont permis de confirmer le fait qu'une augmentation de la surface réactionnelle permet de réduire les surtensions dans la cellule ce qui se traduit par une réduction du potentiel requis pour maintenir un certain courant. Passer d'une configuration avec des plaques 2D comme électrodes à une configuration où des mousses

5.7. CARACTÉRISATION DES MOUSSES

sont utilisées de part et d'autre induit une diminution de près de 30% du potentiel requis pour maintenir un courant de 2 A.

Les voltammétries cycliques ont confirmé cette tendance où le paramètre K pouvant être assimilé à la résistance de cellule est moins important au fil que la valeur de la surface réactionnelle augmente. Celles-ci ont également attiré l'attention sur le fait que l'espace entre l'électrode 3D et la membrane doit être réduit au maximum car la conductivité de l'électrolyte est plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des mousses métalliques. Par conséquent, laisser un espace uniquement occupé par l'électrolyte a tendance à augmenter le potentiel requis pour observer un certain courant. Il a également pu être observé que l'utilisation d'électrodes 3D a pour effet de réduire le potentiel seuil pour lequel la réaction d'électrolyse s'enclenche.

L'influence du débit sur les mesures du courant en fonction du potentiel a pu être quantifiée. Pour la configuration 2D-3D, où seule la cathode comporte une électrode 3D, aussi bien le débit cathodique que le débit anodique n'ont qu'un effet négligeable (voir aucun effet) sur le courant et ce quelque soit le diamètre des pores des mousses utilisées. Dans une configuration 3D-3D, appliquer un débit cathodique plus important permet une hausse importante du courant pour des mousses avec des petits diamètres de pores (i.e 450-580 μm). Le même type de remarque est possible pour le débit anodique mais la hausse du courant y est moins grande. Pour des mousses avec des diamètres de pores plus importants (i.e 1200 μm), augmenter les débits a un effet plus restreint sur le courant vu que les bulles ont plus facile à quitter les mousses.

Lors de nos recherches, nous avons remarqué que les mousses prenaient un certain temps avant d'atteindre leur régime. En effet, lorsque des mousses vierges sont utilisées, il a été nécessaire que les mousses subissent plusieurs balayages en potentiel afin d'être 100% actives. C'est la cinétique lente d'une des réactions faisant intervenir le nickel qui semble être à l'origine de ce phénomène. En effet, plusieurs réactions sont nécessaires afin d'obtenir le nickel pur à la surface de la cathode et le NiO_2 à l'anode qui sont les 2 composés catalysant respectivement la réduction et l'oxydation. Enfin, la caractérisation de la surface des mousses à l'aide de la microscopie électronique à balayage a permis de voir que celle-ci était composée d'excroissance et était très rugueuse ce qui augmente encore la surface réactionnelle disponible pour l'électrolyte.

En conclusion, les mousses servant à former les électrodes 3D présentent de très bonnes dispositions pour la production d'hydrogène et ont permis de confirmer l'intérêt que représente l'augmentation de la surface réactionnelle. L'électrolyseur devant arriver dans peu de temps permettra d'étudier le comportement de ces mousses dans une installation de taille beaucoup plus importante.

Annexe A

Débits des expériences

A.1 Débits des procédures galvanostatiques

Taille des pores	$S_{\text{réac}} [cm^2]$	$Q_{\text{an}} [ml/s]$	$Q_{\text{cath}} [ml/s]$	Re_{an}	Re_{cath}
450 μm	479	1	22.1	46	44.5
580 μm	502	9.4	16.7	430.5	43.5
580 μm HD	719	6.5	12.9	298	33.5
800 μm	389	2.3	16.8	105.5	60
1200 μm	337	9	14.1	412	76
2500 μm	102	9.9	17.3	453.5	193
2D(Inox)-2D	20.5	9.4	14.9	430.5	682.5

TABLE A.1 – Débits anodique et cathodique des procédures galvanostatiques pour les configurations 2D(Inox)-3D

Configuration	$Q_{\text{an}} [ml/s]$	$Q_{\text{cath}} [ml/s]$	Re_{an}	Re_{cath}
2D(Inox)-2D	9.4	14.9	430.5	682.5
2D(Inox)-3D	9.4	16.8	430.5	769.5
2D(Ni)-3D	9.6	11.4	439.5	522
3D-3D	8	8	20.5	20.5

TABLE A.2 – Débits anodique et cathodique pour les configurations avec mousses 580 μm

A.2 Expériences de voltammétries cycliques

Taille de pores	$S_{\text{réac}} [cm^2]$	$Q_{\text{an}} [ml/s]$	$Q_{\text{cath}} [ml/s]$	Re_{an}	Re_{cath}
450 μm	479	2.9	10.3	133	20.7
580 μm	502	8.8	14.6	403	38
580 μm HD	719	6.5	12.9	297.5	33.5
800 μm	389	5.3	14.3	242.5	51
1200 μm	337	3.8	14.8	174	79.5
2500 μm	102	20.8	10.2	952.5	54.5
2D(Inox)-2D	20.5	5.9	18.5	270	847

TABLE A.3 – Débits anodique et cathodique pour la configuration 2D(Inox)-3D

Taille des pores	$S_{\text{réac}} [cm^2]$	$Q_{\text{ano}} [ml/s]$	$Q_{\text{cath}} [ml/s]$	Re_{an}	Re_{cath}
450 μm	479	7.8	12.5	15.5	25
580 μm	502	8.1	9	21	23.5
580 μm HD	719	8.9	12.2	23	31.5
800 μm	389	7.8	9.1	28	32.5
1200 μm	337	9.4	8.1	50.5	43.5
2500 μm	102	9.6	12.7	107.5	142

TABLE A.4 – Débits anodique et cathodique pour les configurations 3D-3D

Configuration	$Q_{\text{an}} [ml/s]$	$Q_{\text{cath}} [ml/s]$	Re_{an}	Re_{cath}
2D(Inox)-2D	5.9	18.5	270	847
2D(Inox)-3D	8.8	14.6	403	38
2D(Ni)-3D	9.6	11.4	439.5	29.5
3D-3D	8.1	9	21	23.5

TABLE A.5 – Débits anodique et cathodique pour les configurations avec mousses 580 μm

A.3 Expériences sur l'activation des mousses

Configuration	$Q_{\text{an}} [ml/s]$	$Q_{\text{cath}} [ml/s]$	Re_{an}	Re_{cath}
2D(Inox)-2D	9.4	14.9	430.5	682.5
2D(Inox)-3D	9.4	16.8	430.5	769.5
3D-3D	9.6	11.4	439.5	522

TABLE A.6 – Débits anodique et cathodique pour les expériences sur l'activation des mousses

Annexe B

Figures supplémentaires

B.1 Production H_2 - O_2 : Configuration 2D(Inox)-2D

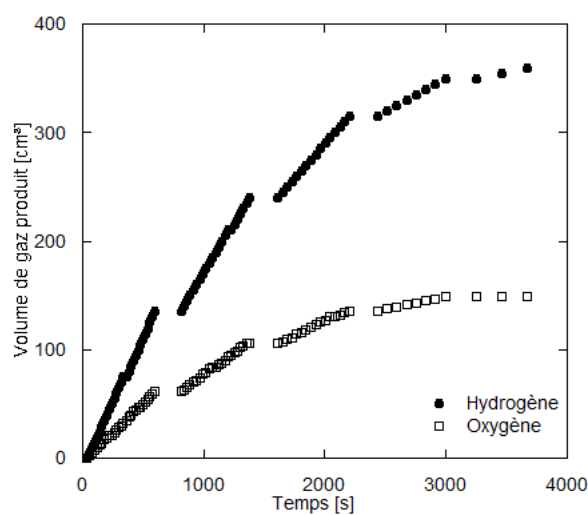


FIGURE B.1 – Volume de gaz produit en fonction du temps pour une configuration 2D(Inox)-2D

B.2 Schéma du montage de cellule à 3 électrodes

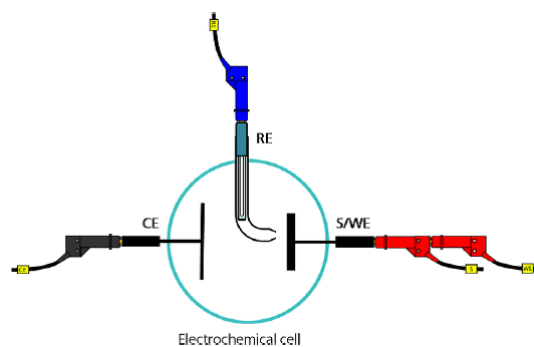


FIGURE B.2 – Schéma d'un montage de cellule à 3 électrodes [25]

Bibliographie

- [1] Bus. Réponses du quizz sur le dérèglement climatique, Consulté le 27/11/2016. <http://b-u-s.fr/reponses-du-quizz-sur-le-dereglement-climatique/>.
- [2] Ineris. Maîtriser le risque pour un développement durable : "l'hydrogène, vecteur d'énergie.
- [3] Observatoire de l'Industrie Electrique. Qu'est-ce que l'hydrogène ?, Consulté le 30/01/2017. <http://www.observatoire-electricite.fr/Le-role-de-l-hydrogene-dans-un-mix>.
- [4] AFHYYPAC. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Mémento de l'hydrogène, fiche 3.2.1, 2015.
- [5] Larousse/J.Pajoues. Electrolyse de l'eau, Consulté le 31/01/2017. http://www.larousse.fr/encyclopedie/images/%C3%89lectrolyse_de_l%E2%80%99eau/1313208.
- [6] GRTgaz. Power to gas, l'avenir de l'énergie, Consulté le 31/01/2017. <http://www.jupiter1000.com/powertogas.html>.
- [7] Wikipedia. Electrolysis of water, Consulté le 12/04/2017. https://en.wikipedia.org/wiki/Electrolysis_of_water
- [8] U.S Department of Energy. Hydrogen production : electrolysis, Consulté le 03/04/2017. <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>.
- [9] Kjartansdottir C.K Moller P. Development of hydrogen electrodes for alkaline water electrolysis. Technical University of Denmark, 2014.
- [10] Pr. Bahoueddine T. Oxydo-réduction, Consulté le 09/04/2017. <http://slideplayer.fr/slide/8360374/>.
- [11] Mémoire Lycéen. Les réactions d'oxydo-réduction, Consulté le 09/04/2017. <http://memoirelyceen.free.fr/sciences/chimie/oxydoreduction/ctsmco07.htm>.
- [12] Zeng K. Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and application. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 307-326, 2010.
- [13] Santos D.M.F Sequeira C.A.C. Figueiredo J.L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quimica Nova*, Vol. 36, no.8, Sao Paulo, 2013.
- [14] Proost J. Procédés de chimie inorganique. UCL, LMAPR1231, 2015.
- [15] School of Enginerring University of Connecticut. Electrode kinetics, Consulté le 12/04/2017. http://www.engr.uconn.edu/~jmfent/CHEG320_electrode%20kinetics%20lectures.pdf.
- [16] The production of hydrogen and oxygen through the electrolysis of water. *Scientific American Supplement*, Vol. XXXII, no.819, New-York, 1891.
- [17] Langas H.G. Renewable hydrogen production with norwegian electrolyser technology. NEL Hydrogen, 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- [18] Wendt H. Spinacé E.V. Neto A.O. Linardi M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells : fundamentals, state of the art, research and development. *Quimica Nova*, Vol. 28, 1066-1075, 2005.
- [19] Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, Vol. 29, 1503-1512, 1984.
- [20] Audichon T. Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques : activation anodique de l'eau dans un électrolyseur pem. Université de Poitiers, 2014.
- [21] Godula-Jopek A. *Hydrogen production : by electrolysis*. John Wiley & Sons, 2015.
- [22] Coeuret F. Storck A. *Eléments de génie électrochimique*. Lavoisier, 1989.
- [23] Herraiz-Cardona I. Gonzalez-Buch C. Ortega E. Garcia-Anton J. Perez-Herranz V. Energy improvement of alkaline water electrolysis by using 3d ni cathodes fabricated via a double-template electrochemical process. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 451-456, 2015.
- [24] FuelCellStore. fumasep®faa-3-pk-130, Consulté le 25/04/2017. <http://www.fuelcellstore.com/fumasep-faa-3-pk-130>.
- [25] Metrohm. Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (pgstat) - electrochemical cell setup. Autolab Application Note EC08.
- [26] Metrohm. Comparison between staircase cyclic voltammetry and cyclic voltammetry linear scan. Autolab Application Note EC07.
- [27] Wikipedia. Pouvoir calorifique, Consulté le 28/11/2016. https://fr.wikipedia.org/wiki/Pouvoir_calorifique.
- [28] Rozain C. Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [29] Stolten D. *Hydrogen and Fuel Cells : Fundamentals, Technologies and Applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [30] ElectroCell. Micro flow cell, Consulté le 22/04/2017. <http://www.electrocell.com/micro-flow-cell.html>.
- [31] Metrohm. Autolab pgstat302 n- high performance, Consulté le 25/04/2017. <http://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT302N>.
- [32] Sillen X.W.M.P. The effect of gas bubble evolution on the energy efficiency in water electrolysis. Technische Hogeschool Eindhoven, 1983.
- [33] Schalenbach M. Carmo M. Fritz D. Mergel J. Stolten D. Current and voltage efficiency of high pressure pem water electrolyzers. The Electrochemical Society, 224th ECS Meeting, 2013.
- [34] Experts d'Ooreka. Puissance éolienne, Consulté le 27/03/2017. <https://eolienne.ooreka.fr/astuce/voir/352953/puissance-eolienne>.
- [35] Cours des métaux, Consulté le 26/03/2017. www.le-decolletage.fr/services/prix-cours-des-metaux.html.
- [36] Tibtech Innovation. Tableau propriétés des aciers inoxydables , métaux et matériaux conducteurs, Consulté le 15/05/2017. www.tibtech.com/fr/conductivite.php.
- [37] Kjartansdottir C.K Nielsen L.P Moller P. Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 8221-8231, 2013.
- [38] Kjartansdottir C.K Caspersen M. Egelund E. Moller P. Electrochemical investigation of surface area effects on pvd al-ni as electrocatalyst for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 142, 324-335, 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- [39] Franceschini E.A. Lacconi G.I. Corti H.R. Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution : new insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis. *Electrochimica Acta*, 159, 210-218, 2015.
- [40] Shinagawa T. Garcia-Esparza A.T. Takanabe K. Insight on tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5, 13801.
- [41] Shen M. Benett N. Dong Y. Scott K. A concise model for evaluating water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 14335-14341, 2011.
- [42] Wolf A.V. *Aqueous solutions and body fluids : their concentrative properties and conversion tables*. Hoeber Medical Division, Harper & Row.

