



HAL
open science

Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et effets de la mouillabilité des électrodes sur le flux des charges électriques

Charles Brussieux

► **To cite this version:**

Charles Brussieux. Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et effets de la mouillabilité des électrodes sur le flux des charges électriques. Génie des procédés. Ecole Centrale Paris, 2011. Français. NNT : 2011ECAP0033 . tel-00647080

HAL Id: tel-00647080

<https://theses.hal.science/tel-00647080v1>

Submitted on 1 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE CENTRALE DES ARTS

ET MANUFACTURES

« ÉCOLE CENTRALE PARIS »

THÈSE

présentée par

Charles Brussieux

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux

SUJET :

Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et étude des effets de la mouillabilité des électrodes sur le flux des charges électriques

soutenue le : 27 juillet 2011

devant un jury composé de :

**Marian Chatenet
Laszlo Kiss
Patrick Perré
Mohammed Rakib
Hervé Roustan
Philippe Viers
Helmut Vogt**

**Rapporteur
Rapporteur
Examineur – Président du jury
Examineur – Directeur de Thèse
Examineur
Examineur
Examineur**

*A mes frères et sœurs, meilleur des équipages,
A mon père capitaine de la famille,
A ma mère étoile bienveillante,
A Caroline accalmie entre les risées du temps.*

Une thèse est le fruit d'un travail d'équipe. Avant toute chose, merci à tous ceux qui m'ont accompagnés durant ces trois ans et demi. En premiers lieux, je tiens à saluer Mohammed Rakib sous la direction de qui on prend plaisir à travailler et au contact de qui on apprend à se méfier de toute certitude. Ces trois années n'auraient pas eu la même saveur sans la codirection de cette thèse par Philippe Viers. Après les si nombreuses discussions que nous avons partagées, le Lot, l'ensemble du contenu des tiroirs - caves - sous sols du LGPM, les « techniques innovantes de l'électrochimie » et l'histoire de France n'ont plus de secrets pour moi.

J'exprime toute ma gratitude à Hervé Roustan. Je le remercie particulièrement pour ses conseils et son soutien. Bravo à lui d'avoir lancé et coordonné le projet ANR-AMELHYFLAM avec tant de panache (et de panaches de bulles).

Ce fut un grand honneur d'avoir eu comme président de jury Patrick Perré, nouveau directeur du LGPM à qui je souhaite une bonne prise de fonctions. J'exprime mes plus vifs remerciements à Marian Chatenet et Laszlo Kiss d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit au jury. Qu'ils soient remerciés pour la correction détaillée et pour le temps qu'ils ont consacré en relecture malgré leur activité scientifique et académique intense. Enfin, je remercie Helmut Vogt d'avoir accepté de participer à ce jury. Ses travaux ont profondément inspirés les miens. Je manifeste à tous les membres du jury ma plus grande reconnaissance et ma profonde considération.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des partenaires du projet AMELHYFLAM. Marc Dupoizat et Céline Belhomme d'AREVA qui m'ont permis de découvrir l'électrolyse (d)étonnante de l'acide fluorhydrique en fluor et hydrogène. Denis Ode et Sophie Charton du CEA pour m'avoir introduit au procédé hybride Westinghouse de production de l'hydrogène. En particulier à Sophie Charton pour avoir participé à la correction de ma première publication. Les membres d'EPA-MISTRAS dont Alain Proust, Benoit Legros et Mickael Boinet, grâce à qui les expérimentations d'émission acoustique ont été un succès. Jacques Morandini, Maxime Peyrard d'ASTEK-Rhône Alpes et Jérôme Hamburger de TRANSOFT-Fluydyn grâce à qui j'ai pris goût au calcul numérique. Enfin je salue nos partenaires universitaires dont Jean Pierre Caire et Pascal Pleurdeau du LEPMI et Philippe Mandin et Zine Derhoumi du LIMATB à qui je souhaite beaucoup de succès scientifiques.

Merci à tous les membres du LGPM qui ont rendu cette thèse agréable dont Jamila El-Bekri, Annie Boemard, Nathalie Ruscassier, Arnaud Buch, Marie Laurence Giorgi, Hervé Duval, Pierre Pontiaud, François Wenger, Moncef Stambouli, Anna et Victor Zymla, Cyril Breton, Emilie Bouvier, Sandra Julien-Anchier, Jean Trubuil, Louis Moudic, Jean Alexandre, Dominique Parraud, Arsène Isambert, Thiery Martin, Corinne Roussel, Carole Bernard et Jean Bernard Guillot. Je remercie en particulier les membres de « l'équipe Rakib » qui m'ont le plus côtoyés dont Barbara Malinovska, Hélène Santigny, Estelle Couallier et Vincent Butin. Merci aussi à mon premier stagiaire Matthieu.

Merci aussi à tous les thésards du labo dont Jules Diawara, Barbara Clément-Larosière, Mustapha Sager, Si Chen, Carole Garnier, Yassine El Ferchichi, Arunvady Xayasen, Ka-Ho Yim, Caroline Freyssinet, Frédéric Lagrèze et Salvador Jaime-Ferrer. Je remercie en particulier mon ex voisin de bureau Clément Baudequin dont j'ai beaucoup apprécié la sagesse, les discussions de sociologie et d'ingénierie et la tapenade. A tous mes compagnons de galère (façon de parler), je souhaite bon vent !

Mes plus vifs remerciements vont à Marc Brussieux pour ses conseils avisés et son expérience sur la démarche à suivre pour réussir une bonne thèse. Merci à Yvette et Dominique Berthoud pour leur soutien et pour avoir préparé le pot de soutenance. Tout mon amour va à Caroline Brussieux, ma femme, qui m'a suivi à Paris, épousé et encouragé.

Sommaire

Notations	9
Introduction générale	15
Contexte de l'étude	15
Plan du manuscrit	16
1 Electrochimie appliquée aux cellules produisant du gaz	21
1.1 Les différents flux dans une cellule d'électrolyse	21
1.2 Le flux des charges électriques	23
1.2.1 Bilan de charges, rendement énergétique et tension de cellule.....	23
1.2.2 Le champ électrique dans une cellule d'électrolyse.....	26
1.2.3 Le saut de potentiel électrique aux électrodes.....	27
1.3 L'effet des gaz sur le flux des espèces chargés	34
1.3.1 Effets résistifs et surtensions engendrés par les bulles attachées	34
1.3.2 Effet du gaz sur le transport et la surtension de concentration.....	38
1.3.3 Effet des bulles sur la conductivité	44
1.4 Modélisation des cellules d'électrolyse générant des gaz	46
1.4.1 Le calcul de la distribution de potentiel	46
1.4.2 Evolution historique des modèles	48
1.4.3 Le modèle de Tobias	49
1.5 Conclusion	52
2 Le dégagement gazeux dans les cellules d'électrolyse	57
2.1 Le devenir du gaz produit à l'électrode	57
2.2 Les régimes de dégagement gazeux	60
2.3 Formation d'une bulle, la germination	62
2.3.1 Importance, description théorique.....	62
2.3.2 Description empirique	64
2.4 La croissance des bulles	65
2.4.1 Croissance par captation de gaz dissous	65
2.4.2 Croissance sur les électrodes de faibles dimensions	67
2.5 La coalescence	68
2.5.1 Description théorique de la coalescence	68
2.5.2 Inhibition de la coalescence dans les électrolytes	68
2.5.3 Prise en compte de la coalescence dans les modèles.....	69
2.6 Taille des bulles au détachement de l'électrode	70

2.6.1	La force de capillarité à l'interface gaz-liquide-solide.....	70
2.6.2	Cas de la ligne triple fixe.....	73
2.6.3	Cas de la ligne triple libre.....	74
2.6.4	Tailles expérimentales des bulles dans les électrolyseurs.....	77
2.7	La quantité de bulles attachées à l'électrode	81
2.7.1	Description théorique de la couche des bulles attachées.....	81
2.7.2	Description empirique et effet des conditions opératoires	82
2.8	Mouvement du gaz dans l'électrolyte	86
2.8.1	Généralités sur la modélisation des écoulements diphasiques	86
2.8.2	Force de traînée, poussée d'Archimède et vitesse terminale	88
2.8.3	Effets des parois et des gradients de vitesse.....	92
2.8.4	Autres forces et interactions entre bulles	95
2.9	Conclusion de chapitre.....	98
3	Dégagement gazeux sur électrodes à mouillabilité modifiée	103
3.1	Introduction	103
3.2	Préparation d'électrodes à mouillabilité modifiée	103
3.2.1	Choix du revêtement	103
3.2.2	Détails expérimentaux.....	105
3.2.3	Résultats et discussion.....	108
3.2.4	Bilan	114
3.3	Le dégagement gazeux sur les électrodes hydrophobes.....	115
3.3.1	Méthodes d'observation du dégagement gazeux	115
3.3.2	Protocole expérimental.....	116
3.3.3	Résultats et discussion.....	117
3.3.4	Bilan	121
3.4	Dégagement gazeux contrôlé sur une électrode plane	121
3.4.1	Introduction	121
3.4.2	Détails expérimentaux.....	122
3.4.3	Observation des bulles générées sur des îlots hydrophobes.....	124
3.4.4	Bilan	137
3.5	Conclusions	137
4	Emission acoustique de la production électrochimique de gaz ..	143
4.1	Introduction	143
4.1.1	Généralités sur les notions d'émission acoustique	143

4.1.2	Acoustique dans les milieux gaz - liquide.....	145
4.1.3	Description des conditions d'enregistrement employées.....	150
4.2	Recherche des sources de l'émission acoustique	154
4.2.1	Etude de la signature acoustique d'une bulle isolée	154
4.2.2	Etude de la signature d'une bulle isolée sur une microélectrode.....	161
4.2.3	Conclusions sur l'étude des sources d'émission acoustique	166
4.3	Emission acoustique de l'électrolyse	166
4.3.1	Activité acoustique et transport aux électrodes.....	167
4.3.2	Fréquences du son émis par les cellules.....	171
4.3.3	Emission acoustique d'une cellule lors d'un créneau de courant.....	178
4.4	Conclusions	183
5	Etude d'une cellule d'électrolyse	187
5.1	Introduction	187
5.1.1	Objet de l'étude	187
5.1.2	Choix de la méthode de mesure	188
5.2	Description du dispositif et protocole	189
5.2.1	Description de la cellule employée	189
5.2.2	Résistance de la cellule et surtension d'activation aux électrodes.....	192
5.2.3	Mesures de la distribution du courant et de résistance.....	195
5.2.4	Mesure de la vitesse des bulles d'hydrogène produites sur le nickel	196
5.3	Résultats et discussion.....	198
5.3.1	Température dans la cellule.....	198
5.3.2	Courbe courant tension.....	200
5.3.3	La distribution de la densité de courant	201
5.3.4	Le taux de vide	203
5.3.5	La vitesse des bulles	205
5.4	Conclusion.....	206
	Conclusion générale.....	211
	Bibliographie	215
	Annexe 1 : Rappels d'acoustique	227
	Annexe 2 : Acoustique au sein des mélanges gaz - liquide	231
	Annexe 3 : Description d'électrolyses industrielles	233
	Le procédé Hall-Hérault.....	233

Le procédé hybride Westinghouse	236
Le procédé de production du fluor	237
Annexe 4 : Equations de Naviers Stokes, loi de Laplace et transfert par convection et conduction - diffusion.....	239
Annexe 5 : Courbes U/I - électrodes segmentées.....	241

Nomenclature

Notations

Lettres et symboles

- a : coefficient de Tafel (V)
 a_i, b_i, c_i, d_i : constantes numérotées
 A : coefficient stœchiométrique
 AP : rapport des temps de résidence (5.7)
 b : coefficient de Tafel (V par décade)
 B : coefficient stœchiométrique
 c : vitesse de propagation des ondes (m s^{-1})
 C : concentration (mol m^{-3})
 C_d : coefficient de traînée
 C_{DT} : coefficient de diffusion turbulente
 C_L : coefficient de portance
 C_m : coefficient de masse ajoutée
 D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 E : potentiel (V vs ref.)
 E° : potentiel thermodynamique (V vs ref.)
ECS: électrode de référence au calomel saturé
 E_{cin} : énergie cinétique
 E_{int} : énergie potentielle
 E_y : module d'Young (Pa)
 f : fréquence (Hz)
 f_p : fréquence au maximum de la DSP (Hz)
 F : constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
 F_a : force capillaire à la ligne triple quand l'angle de contact est l'angle d'avancée (N)
 F_{DT} : force de dispersion turbulente – d'interactions entre bulles (N)
 F_L : force de portance (N)
 F_r : force capillaire à la ligne triple quand l'angle de contact est l'angle de recul (N)
 F_i : force de masse ajoutée (N)
 g : accélération gravitationnelle terrestre (m s^{-2})
 $\text{grad}()$: opérateur gradient
 h : hauteur dans la cellule par rapport au point le plus bas dans l'espace inter électrodes (m)
 H : hauteur totale de la cellule (m)
 i : angle d'inclinaison (degrés ou radians)
 I : courant (A)
 I_{ac} : Intensité acoustique (W m^{-2})
 j : densité de courant (A m^{-2})
 J : densité de flux de matière ($\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$)
 k : coefficient de transport ou constante de vitesse de réaction (m s^{-1})
 l : distance inter électrode (m)
 L : longueur caractéristique (m)
 L_I : niveau d'intensité acoustique ou de pression acoustique (dB)
 n : mode des oscillations (3.10)
 N_b : nombre de bulles
 O : facteur de traînée défini par (1.50)
 p_g : proportion du gaz produit à l'électrode capté par les bulles attachées
 P : pression (Pa ou vecteur)
PTFE: polytétrafluoroéthylène
 Q : charge électrique (C)
 r : rayon (m)
 r_Δ : amplitude maximum des variations de rayon; $r_\Delta = \max(|r(t) - r_e|)$ (m)
 R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 $\text{Re}()$: partie réelle
 R_{cell} : résistance de cellule (Ohm)
 R_{ndF} : rendement Faraday
 R_{ndE} : rendement énergétique
 R_e : coefficient de réflexion
 S : surface (m^2)
 t : temps (s)
 T : température (K)
 T_e : coefficient de transmission
 U : tension (V)
 v : vitesse de déplacement (m s^{-1})
 v : vitesse de réaction ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
 V : volume (m^3)
 x, y : coordonnées dans un plan
 X : pression acoustique ou déplacement dans la relation (a1.1)
 z : nombre de charges dépensées pour produire/consommer un ion
 Z : impédance
 α : coefficient de transfert de charge
 β : coefficient, relations (2.7)
 χ : compressibilité (Pa^{-1})
 γ : coefficient adiabatique
 δ : épaisseur de la couche limite (m)
 δ_{pan} : épaisseur de la zone du panache dense en bulles (m)
 Δ : opérateur Laplacien

ΔE° : différence des potentiels thermodynamiques des couples réagissant à l'anode et à la cathode (V)
 Δn : quantité de matière produite ou consommée (mol)
 $\Delta \rho$: différence entre la masse volumique du liquide et la masse volumique du gaz (kg m^{-3})
 ε : taux de vide ou fraction volumique en gaz
 ε_Δ : déplacement d'un élément de volume par le passage de l'onde (vecteur ou m)
 ε_Δ : vitesse de déplacement d'un élément de volume (m s^{-1})
 η : surtension (V)
 θ : angle de contact
 θ_i : angle d'incidence de l'onde
 θ_t : angle d'incidence de l'onde
 Θ : taux de masquage
 κ : énergie cinétique de turbulence
 κ : -coefficient polytropique
 λ : rayon de la bulle rapporté au diamètre hydraulique de la conduite
 μ : viscosité (Pa s)
 ν : coefficient stœchiométrique
 ρ : polarisation ou masse volumique (V vs ref. ou kg m^{-3})
 σ : conductivité électrique ($\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$)
 $\sigma_l, \sigma_s, \sigma_{ls}$: tensions interfaciales aux interfaces liquide/gaz, solide/gaz, liquide/solide (N m^{-1})
 σ_{dist} : écart type
 σ_p : coefficient de Poisson
 ϕ : densité de flux volumique (m s^{-1})
 Φ : débit volumique ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
 ψ : coefficient de correction-relation (2.16)

Indices et exposants

a: d'avancée
 an: anodique
 atm: atmosphérique
 b: bulle
 ba: bulle attachée à l'électrode
 bi: bulle isolée – très distante de toute autre bulle
 cat: cathodique
 cell: de cellule
 conc: de concentration

-d: détaché de l'électrode
 diff: par la diffusion en absence d'agitation par les bulles
 e: à l'équilibre
 eld: électrode
 eq: équivalent
 ext: externe
 g: du gaz
 gliss: au glissement
 grp: de groupe
 HR: d'Hadamard Rybczinsky
 -hydro: hydrodynamique
 i: indice de sommation
 int: interne
 l: du liquide
 L: de traînée
 Lo: de l'onde longitudinale
 lim: limite
 lt: ligne triple
 M: de Minnaert
 mol: moléculaire
 Mol: molaire
 moy: moyen
 ox: oxydant
 p (ou s): au pied de la bulle
 -p: de pénétration
 -p+c: de pénétration et de coalescence
 -paroi: de paroi
 +prom: du promoteur de turbulence
 r: de résidence (pour le temps)
 r: de recul (pour un angle)
 section: de la section de la conduite
 red: réducteur
 ref: de référence
 s: du solide
 spé: spécifique
 sat: à saturation
 St: de Stokes
 t: total
 tc: de transfert de charge
 Tr: de l'onde transversale
 vap: de vapeur
 *: dans le cœur de l'électrolyte
 - μ : microconvectif

Nombres sans dimension usuels

Bo: nombre de Bond
 Eo: nombre d'Eötvös
 Fr: nombre de Froude

Gr: nombre de Grashof
Ja: nombre de Jakob
K: nombre d'asymétrie
M: nombre de Morton
Re: nombre de Reynolds
Re_{el}: nombre de Reynolds de l'électrolyse
produisant du gaz

Sc: nombre de Schmidt
Sh: nombre de Sherwood
Wa: nombre de Wagner

Introduction générale

Introduction générale

Contexte de l'étude

Le fluor et l'aluminium élémentaires n'ont été isolés qu'au XIX^{ème} siècle. La raison de cette obtention tardive est l'aspect exceptionnellement réactif de ces composés qui rend aujourd'hui encore délicate leur obtention. La rigueur des conditions d'extraction de l'aluminium et du fluor transparaît dans l'aspect rudimentaire des cellules industrielles de production dont la configuration s'approche le plus de celle de l'électrolyseur originel de Carlisle et Nicholson à savoir un bac rempli d'électrolyte dans lequel plongent deux électrodes. Cet aspect est bien évidemment trompeur puisque ces électrolyseurs sont d'un haut degré de sophistication. Les contraintes économiques et environnementales poussent à toujours plus d'efficacité, ces procédés continuent donc d'évoluer avec les progrès de la science et de la technologie. Les dernières avancées dans le domaine proviennent de la conception assistée par la simulation. Le travail ayant donné naissance au contenu de ce manuscrit s'est inscrit dans cette optique d'amélioration des électrolyseurs ayant en commun la production de gaz sous forme de bulles. Effectuée en amont du projet, cette étude n'est pas axée directement sur la modélisation mais plutôt sur le recueil des informations nécessaires à celle-ci. L'étude de l'émission acoustique, méthode d'acoustique passive qui permettrait de compléter cette récolte d'informations, a par ailleurs été effectuée.

Les nombreux procédés électrochimiques industriels qui produisent du gaz sont concernés par cette étude, citons les procédés de production de chlore-soude, d'aluminium, d'hydrogène-oxygène, de chlorate et de fluor. Les cellules d'électrolyse qui produisent des gaz dans des "conditions douces" bénéficient de technologies permettant de contrôler le temps de résidence du gaz et sa répartition, ce qui simplifie leur modélisation. Les simplifications sont telles que la modélisation électrochimique, thermique et mécanique des fluides de ces cellules est aujourd'hui maîtrisée de façon satisfaisante. Cette thèse se concentre donc sur les procédés dans lesquels l'électrolyte est suffisamment agressif pour que sa manutention soit limitée et pour que les compartiments anodique et cathodique ne soient pas séparés de façon étanche. La modélisation de ce type de cellules n'est pas acquise. Nous verrons que la description de la couche des bulles attachées à l'électrode, de la répartition des bulles dans le panache en convection libre pose problème.

Cette étude concerne donc les procédés de production d'aluminium, de fluor et le procédé hybride thermique/électrochimique Westinghouse. Les expériences qui seront présentées dans ce manuscrit ne reproduisent pas les conditions des procédés de production d'aluminium, de fluor ou d'hydrogène - Westinghouse. Par contre, les électrolyses de l'eau employées ont été réalisées dans un souci de transposition, particulièrement en ce qui concerne la configuration des cellules et le dégagement gazeux qu'elles produisent. Les procédés de production d'hydrogène (Westinghouse), de production d'aluminium et de production de fluor sont présentés en annexe 3.

Plan du manuscrit

Le premier chapitre de ce manuscrit fournit un rappel théorique sur la modélisation électrique et électrochimique des cellules d'électrolyse. Il présente un état de l'art et un historique de l'évolution des modèles de cellule d'électrolyse produisant du gaz. Ce premier chapitre s'attache à souligner l'effet du gaz sur l'électrolyse et les méthodes employées pour représenter ces effets dans les modèles.

Le deuxième chapitre est aussi un recueil bibliographique et théorique axé sur les caractéristiques connues du dégagement gazeux dans les cellules d'électrolyse. Il suit le devenir du gaz depuis sa formation aux électrodes sous forme de gaz dissous jusqu'aux mouvements des bulles détachées dans l'électrolyte.

La taille importante des bulles qui se forment aux électrodes est un point commun aux procédés de production du fluor et d'aluminium. Le troisième chapitre présente la démarche suivie pour obtenir par électrolyse de l'eau des bulles dont la morphologie s'apparente à celles observées dans ces procédés. La méthode appliquée consiste en la recherche et en la mise en œuvre d'un matériau d'électrode peu mouillé par l'électrolyte et retenant les bulles à sa surface. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du dégagement gazeux produit par électrolyse sur un tel matériau d'électrode. L'étude aboutit à la mise au point d'une méthode de fabrication d'électrodes permettant de générer une population de bulles dont le nombre, la position (sur l'électrode) et la taille au détachement sont contrôlés. On étudie la formation, la croissance et le détachement de ces bulles.

Le quatrième chapitre a pour objet la mesure non intrusive des signaux acoustiques sonores et ultrasonores émis par les cellules d'électrolyse produisant du gaz. Le but de cette étude est d'évaluer la possibilité de mesurer par la méthode d'émission acoustique les propriétés du

dégagement gazeux. La recherche a été menée en quatre temps. Dans une première étape nous avons cherché à adapter la méthode de mesure aux cellules produisant des gaz et à évaluer le biais de mesure. La deuxième étape a consisté en la recherche de l'origine des signaux acoustiques émis lors d'une électrolyse produisant un nombre limité de bulles. Cette mesure est couplée à une observation visuelle par un microscope muni d'une caméra rapide. Dans un troisième temps nous nous sommes intéressés à la signature acoustique de cellules produisant une quantité de bulles importantes. Les effets des dimensions des cellules et de la densité de courant aux électrodes sur cette signature ont été étudiés. Dans un dernier temps, l'émission acoustique des cellules d'électrolyse produisant un dégagement gazeux a été suivie dans les premiers instants après le déclenchement de l'électrolyse.

Le cinquième et dernier chapitre récapitule les travaux de mise au point et d'étude d'une cellule permettant de mesurer les propriétés du flux de charges électriques et les propriétés de l'écoulement diphasique qu'elle héberge. L'électrolyse de l'eau dans un électrolyte alcalin est réalisée dans cette cellule. Les particularités de la cellule étant l'emploi comparatif d'une cathode segmentée de nickel produisant des bulles micrométriques, puis d'une cathode peu mouillée par l'électrolyte produisant des bulles millimétriques. L'électrolyte dans le compartiment cathodique est en convection libre. Les résultats obtenus sont proposés comme banc d'essais pour la qualification d'un outil numérique de modélisation de cellules produisant des bulles de tailles variées dans un électrolyte stagnant.

Chapitre I

Electrochimie appliquée aux cellules produisant du gaz

1 Electrochimie appliquée aux cellules produisant du gaz

1.1 Les différents flux dans une cellule d'électrolyse

Une cellule industrielle d'électrolyse est l'objet de quatre types de flux en interactions. Chaque flux peut être décrit par un système d'équations. La résolution de ces équations permet d'aboutir à quatre champs que sont les champs de température, de vitesse des écoulements, de potentiel électrique et de répartition des phases. La description des ces différents flux et de leurs interactions permet donc la modélisation thermique, électrique et mécanique (des fluides) dans les cellules d'électrolyse.

On peut représenter l'ensemble des flux et les mécanismes de leurs interactions ainsi que leur importance par le schéma de la figure {1.1}.

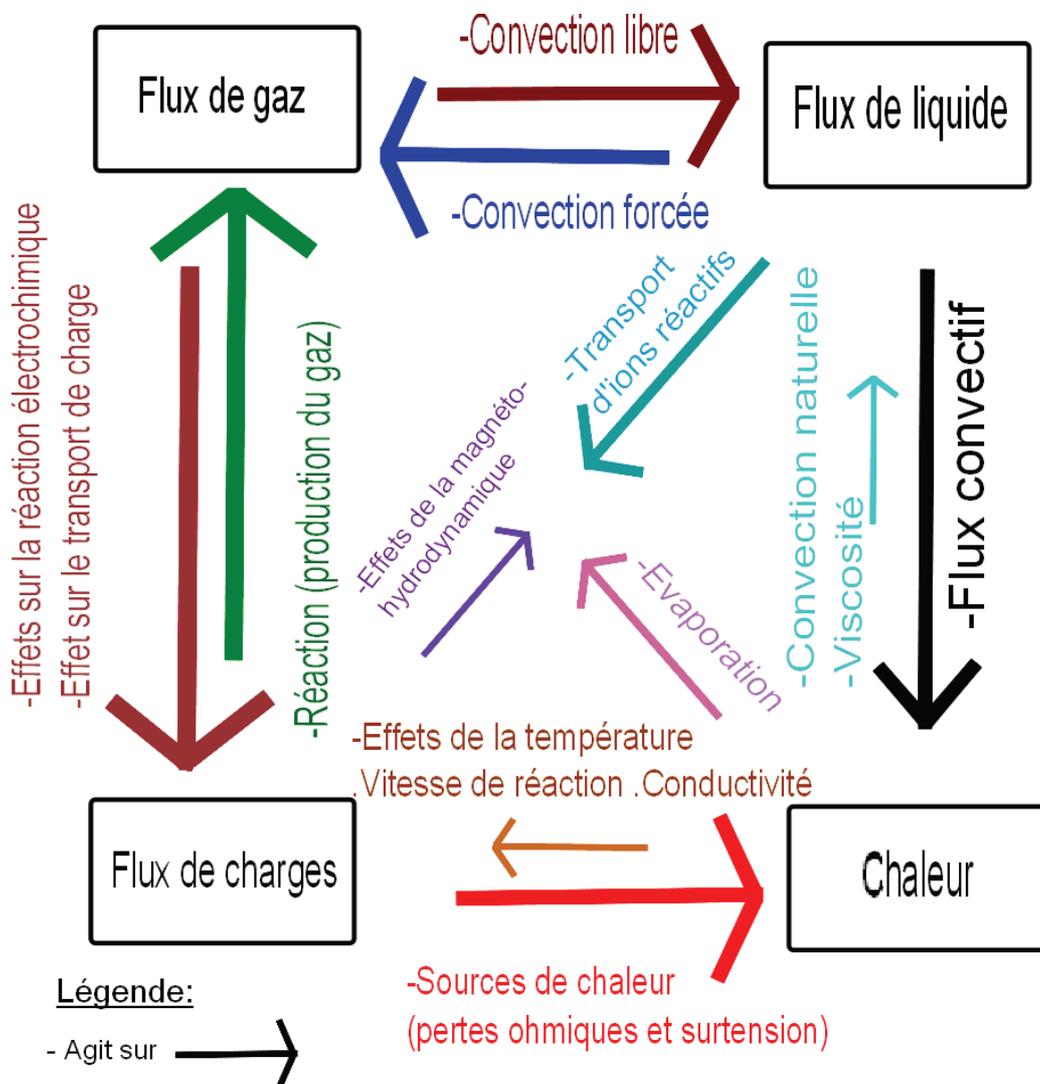


Figure 1.1: Les flux dans une cellule électrochimique produisant du gaz et les mécanismes de leurs interactions : la taille de la flèche traduit l'importance de l'effet

Ce schéma s'explique de la façon suivante :

La Chaleur :

Les sources de chaleur dans une cellule d'électrolyse sont les surtensions et la résistance de l'électrolyte qui transforment l'énergie électrique en énergie thermique. L'énergie thermique est convoyée par diffusion et convection vers l'extérieur de la cellule, la convection de l'électrolyte est une source majeure du transport thermique.

Les cellules d'électrolyse industrielles sont conçues pour que la chaleur ait peu d'effets sur les autres flux. L'énergie thermique peut être évacuée par l'évaporation de l'électrolyte ce qui augmente le volume de gaz dans la cellule et amplifie les conséquences des gaz sur le flux électrique. S'il engendre une modification de température dans la cellule, le flux thermique peut modifier l'écoulement d'électrolyte en affectant la viscosité de ce dernier ou engendrer une convection naturelle. Une modification de température aurait aussi un effet sur la vitesse de réaction électrochimique et la conductivité de l'électrolyte.

Le flux de charges :

Le gaz est produit par la réaction électrochimique en quantité proportionnelle à la charge passée à travers la cellule. Les effets magnétohydrodynamiques ne sont conséquents qu'en présence de métal liquide ou de courants intenses et ne sont pas abordés dans ce travail.

Le flux de gaz :

Les bulles en se formant sur l'électrode masquent une partie de l'électrode et diminuent sa surface active. La diminution de surface active se traduit par une augmentation de la surtension d'activation (définie en 1.2.3). La présence de gaz dans l'électrolyte engendre une diminution de la conductivité électrique du mélange diphasique. Par conséquent, la formation d'un panache de bulles engendre une hétérogénéité de la répartition du courant aux électrodes car les charges électriques tendent à passer là où les bulles sont moins nombreuses.

Les bulles agitent l'électrolyte aux abords de l'électrode et améliorent ainsi l'homogénéisation des concentrations ce qui diminue la surtension de concentration. En l'absence de convection forcée le mouvement des bulles est la principale source de mouvement du liquide.

La convection d'électrolyte :

Quand la convection est forcée, celle-ci contrôle en grande partie les mouvements des bulles. Par ailleurs, les couches limites sont de moindre épaisseur et les surtensions s'en trouvent amoindries.

Ce constat montre que dans les cellules d'électrolyse dans lesquelles l'électrolyte est en convection libre, le courant électrique et le mouvement des bulles contrôlent la majorité des autres phénomènes. Pour cette raison l'étude se concentre sur ces deux flux. Le premier chapitre est un état des connaissances concernant le passage du courant électrique dans une cellule d'électrolyse produisant du gaz. Le second chapitre est une étude bibliographique du comportement du gaz dans les cellules d'électrolyse.

1.2 Le flux des charges électriques

Cette partie 1.2 est un recueil des bases de l'électrochimie, ces bases sont rappelées pour pouvoir souligner par la suite l'effet des gaz sur les cellules d'électrolyse. De plus amples informations sur ces notions théoriques sont disponibles dans [Trém93, Bard01].

1.2.1 Bilan de charges, rendement énergétique et tension de cellule

La relation de Faraday (1.1) établit le lien entre le flux de matière chargée et le flux de charges électriques :

$$I = \frac{dQ}{dt} = F \sum_i \left| z_i \frac{dn_i}{dt} \right| = FS \sum_i |z_i J_i| \quad (1.1)$$

I courant électrique, Q charge, t temps, F constante de Faraday, n nombre de moles de particules chargées, J densité de flux de particules, z nombre de charges dépensées pour un ion consommé ou produit, S surface à travers laquelle passe le flux considéré

Nous verrons en 1.2.2 (équation 1.12)) que cette relation permet de calculer le champ de potentiel électrique en explicitant l'équation du flux de matière chargée. Dans un premier temps la relation (1.1) permet de définir le rendement Faraday qui quantifie la proportion des charges électrique consommées lors la réaction électrochimique désirée. Ce rendement est aussi appelé rendement faradique (current efficiency ou faradaic efficiency en anglais [Bard01]). Le rendement Faraday noté Rnd_F est donné par la relation (1.2) :

$$Rnd_F = \frac{|z|F\Delta n}{I_{cell}t} \quad (1.2)$$

Δn quantité de matière mis en jeu dans la réaction souhaitée, I_{cell} courant de cellule

Le rendement Faraday traduit l'importance des réactions parasites dont les réactions entre produits de l'anode et produits de la cathode. Il est pris en compte dans le calcul du rendement énergétique d'une cellule d'électrolyse.

Le rendement énergétique est le rapport entre l'énergie nécessaire et l'énergie dépensée. L'énergie nécessaire est l'enthalpie libre de la réaction souhaitée (et les énergies de changement d'état qui, pour simplifier, ne seront pas prises en compte). L'énergie nécessaire se note donc $Rnd_F I_{cell} \Delta E^0$. L'énergie électrique totale est le produit de la tension de cellule U par la charge électrique dépensée $I_{cell} t$. Le rendement énergétique de la cellule d'électrolyse est donné par la relation (1.3).

$$Rnd_E = Rnd_F \frac{\Delta E^0}{U} \quad (1.3)$$

ΔE^0 différence des potentiels d'équilibre des couples redox réagissant aux électrodes

Ainsi la proportion $1 - Rnd_E$ de l'énergie dépensée dans une cellule d'électrolyse sera transformée en énergie thermique, mécanique et chimique (contenue dans des produits de réaction non désirés). La relation (1.3) montre que l'optimisation du rendement énergétique passe par le contrôle de deux paramètres qui sont le rendement Faraday et l'écart entre la tension thermodynamique et la tension de cellule.

La tension d'une cellule d'électrolyse composée de deux électrodes et d'un électrolyte peut être écrite sous la forme de la relation (1.4).

$$U_{cell} = \rho_{an} - \rho_{cat} + E_{cat}^0 - E_{an}^0 + R_{cell} I_{cell} \quad (1.4)$$

U_{cell} tension de cellule, E potentiel électrochimique, an à l'anode, cat à la cathode, R résistance, ρ polarisation

N.B. : la polarisation des électrodes est rarement homogène, la polarisation indiquée dans la relation (1.4) est une polarisation moyenne

Cette relation fait apparaître les potentiels électrochimiques d'équilibre pour la réaction à la cathode E_{cat}^0 et à l'anode E_{an}^0 et les polarisations de l'anode et de la cathode. Les pertes résistives dans l'électrolyte sont représentées par le produit $R_{cell} I_{cell}$. Le produit $R_{cell} I_{cell}$ est appelé chute ohmique. Cette relation ne fait pas apparaître l'effet des concentrations en produits et en réactifs avec lesquels la cellule d'électrolyse est alimentée. Pour faire apparaître les concentrations d'alimentation on définit la surtension η (1.5) :

$$\eta(j) = E(j) - E_e \quad (1.5)$$

E_e potentiel d'équilibre ou potentiel de corrosion

Le potentiel d'équilibre est le potentiel de l'électrode à courant nul. On supposera pour simplifier que les activités des espèces solubles sont égales aux concentrations. Par la suite on confondra les activités chimiques et les concentrations. Cette approximation est valable tant que les produits et réactifs sont des solutés. On note les concentrations en oxydant et réducteur dans le cœur de l'électrolyte respectivement C_{ox}^* et C_{red}^* . En absence de courant les concentrations des composés électroactifs sont uniformes dans l'électrolyte, E_e est alors donné par la loi de Nernst (1.6).

$$E_e = E(j = 0) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}^{*B}}{C_{\text{red}}^{*A}} \quad (1.6)$$

A et B ordres réactionnels du réducteur et de l'oxydant

La définition de la surtension et du potentiel d'équilibre permet d'écrire la tension de cellule en fonction des concentrations dans l'électrolyte incluses dans le paramètre E_e . La relation (1.4) devient la relation (1.7).

$$U_{\text{cell}} = \eta_{\text{an}} - \eta_{\text{cat}} + E_{e,\text{cat}} - E_{e,\text{an}} + R_{\text{cell}} I_{\text{cell}} \quad (1.7)$$

L'expression (1.7) permet de mettre en évidence les trois paramètres qui influencent le rendement énergétique d'une cellule d'électrolyse par le biais de la tension de cellule à savoir :

- les concentrations de l'électrolyte (au travers des potentiels d'équilibre)
- les surtensions
- les pertes nécessaires au transport de la matière chargée dans l'électrolyte.

La relation (1.7) implique implicitement que le transport des ions dans l'électrolyte a lieu majoritairement sous l'effet de la migration car la perte due au transport dans l'électrolyte est de nature résistive (RI).

Les deux composantes des surtensions sont les pertes dues au transport d'ions majoritairement par diffusion aux abords des électrodes et les pertes de polarisation dues à la réaction électrochimique. Les effets de transport et de polarisation sont détaillés dans les deux prochains paragraphes où nous aborderons les équations du flux électrique dans une cellule d'électrolyse.

1.2.2 Le champ électrique dans une cellule d'électrolyse

Le courant de cellule est contrôlé par le flux des ions qui réagissent ou s'accumulent aux électrodes. Le flux des espèces chargées a lieu par diffusion, migration et convection. La relation entre le flux d'espèces et les gradients est appelée équation du transport par diffusion, convection et migration (1.8).

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\text{grad}} C_i + \vec{v} C_i - \frac{z_i F D_i}{RT} C_i \vec{\text{grad}} E \quad (1.8)$$

J_i densité de flux moléculaire pour l'espèce i , C_i concentration de l'espèce i , \vec{v} vitesse de convection, D_i coefficient de diffusion de i , grad opérateur gradient, R constante des gaz parfaits, T température

La relation de Faraday (1.1) appliquée à l'équation du transport par diffusion, convection et migration (1.8) pour l'ensemble des espèces permet de relier les flux d'espèces chargées à la densité de courant. En abandonnant la notation vectorielle on obtient l'équation (1.9).

$$j = F \sum_i z_i J_i \quad (1.9)$$

j densité de courant soit $j = I/S$

En l'absence de production ou de consommation de charges électriques, c'est-à-dire à part à la surface des électrodes la conservation de la charge électrique peut se mettre sous la forme de l'équation (1.10).

$$\vec{\text{grad}}(j) = 0 \quad (1.10)$$

Le principe d'électroneutralité mène à l'équation (1.11). Ce principe est valable dans toute la cellule d'électrolyse en dehors des interfaces où les charges électriques peuvent s'accumuler sous la forme d'une double couche électrochimique.

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (1.11)$$

La combinaison des équations (1.9) et (1.11) mène à l'équation (1.12). Par cette équation, le courant électrique s'exprime alors selon les gradients de composition et de potentiel.

$$j = -F \sum_i z_i \left(D_i \text{grad} C_i + \frac{z_i F D_i}{RT} C_i \text{grad} E \right) \quad (1.12)$$

On définit la conductivité de l'électrolyte σ par :

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i C_i$$

Au cœur de l'électrolyte, dans une cellule d'électrolyse agitée les gradients de concentration sont négligeables. Par conséquent, au cœur de l'électrolyte, l'équation (1.12) peut être simplifiée pour devenir la loi d'Ohm (1.13).

$$j = -\sigma \text{ grad} E \quad (1.13)$$

La loi d'Ohm (1.13) et la conservation de la charge (1.10) permettent d'écrire l'équation (1.14) décrivant la distribution du potentiel dans le cœur de l'électrolyte.

$$\text{grad}(\sigma \text{ grad} E) = 0 \quad (1.14)$$

Par ailleurs, lorsque la conductivité est constante dans le volume de l'électrolyte l'équation (1.14) se résume à l'équation de Laplace (1.14').

$$\Delta E = 0 \quad (1.14')$$

Δ l'opérateur Laplacien

La résolution de cette équation munie de conditions aux limites portant sur le potentiel et son gradient sur les électrodes et les parois permet de calculer le champ de potentiel électrique dans une cellule d'électrolyse.

1.2.3 Le saut de potentiel électrique aux électrodes

1.2.3.1 Cas limite de la réaction lente et du transport de matière rapide

Cette partie détaille la théorie menant à la relation entre densité de courant et surtension lorsque la réaction électrochimique à l'électrode est lente (en comparaison du transport de matière). On suppose dans cette approximation que le transport des ions réactifs entre les électrodes et le cœur de l'électrolyte est infiniment rapide en comparaison des consommation/production à l'électrode.

Considérons pour simplifier le cas d'une réaction électrochimique d'échange de n électrons en une étape (r1).



Ox l'oxydant, Red réducteur, $z > 0$

En donnant par convention un signe positif à la vitesse de la réaction dans le sens de l'oxydation, la vitesse de la demi-réaction (r1) s'écrit (1.15).

$$v = k_{\text{an}} C_{\text{red,eld}} - k_{\text{cat}} C_{\text{ox,eld}} \quad (1.15)$$

k coefficients de vitesse de réaction du couple sur l'électrode, l'indice eld signifie à la surface de l'électrode c'est à dire au sein de la double couche électrochimique.

Les coefficients de vitesse présents dans l'expression (1.15) de la vitesse de la réaction (r1) s'écrivent au moyen des relations (1.16) et (1.17).

$$k_{\text{cat}} = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} zF(E - E^0)}{RT}\right) \quad (1.16)$$

$$k_{\text{an}} = k^0 \exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} zF(E - E^0)}{RT}\right) \quad (1.17)$$

α_{cat} , α_{an} les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique tels que $\alpha_{\text{c}} + \alpha_{\text{a}} = 1$ (sans dimension), k^0 constante standard de vitesse

La constante standard de vitesse varie généralement de 10^{-4} m s^{-1} (peut atteindre jusqu'à 10^{-2} m s^{-1}) pour les réactions rapides à $10^{-12} \text{ m s}^{-1}$ pour les réactions lentes. Les valeurs empiriques de k^0 sont tabulées pour un grand nombre de systèmes et de matériaux d'électrodes notamment dans [Trém93]. Cette constante de vitesse est particulièrement importante, plus cette constante est grande, plus la réaction est rapide et plus la surtension est faible à courant donné. Pour maximiser le rendement énergétique d'une cellule on utilise l'électrode permettant de maximiser le k^0 de la réaction désirée. Des notions de cinétique électrochimique et de catalyse seront abordées en 1.2.3.3.

La relation de Faraday (1.1) en combinaison de l'expression de la vitesse (1.15) permet d'obtenir une première relation entre densité de courant et potentiel de l'électrode E :

$$j = zFv = zFk^0 \left[C_{\text{red,eld}} \exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} zF}{RT} (E - E^0)\right) - C_{\text{ox,eld}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} zF}{RT} (E - E^0)\right) \right] \quad (1.18)$$

Lorsque le courant est nul, à $E = E_e$, la vitesse de la réaction électrochimique est aussi rapide dans le sens de l'oxydation que dans le sens de la réduction. On définit le courant d'échange par (1.19).

$$j_e = zFk^0 C_{\text{red}}^* \exp\left(\frac{\alpha_{\text{a}} zF}{RT} (E_e - E^0)\right) = -zFk^0 C_{\text{ox}}^* \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{c}} zF}{RT} (E_e - E^0)\right) \quad (1.19)$$

L'introduction des expressions du courant d'échange (1.19) et de la surtension (1.5) dans la relation courant-potential à l'électrode (1.18) mène à l'obtention de la relation (1.20) appelée relation de Butler-Volmer.

$$j = j_e \left[\left(\frac{C_{\text{red,eld}}}{C_{\text{red}}^*} \right) \exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} zF}{RT} \eta\right) - \left(\frac{C_{\text{ox,eld}}}{C_{\text{ox}}^*} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.20)$$

Cette équation (1.20) est la forme générale de la relation entre la densité de courant et la surtension. Lorsque le transport des produits et des réactifs est rapide on a $C_{\text{eld}}/C^* \rightarrow 1$.

$$C_{\text{eld}} = C^* \quad (1.21)$$

L'approximation (1.21) du transport infiniment rapide appliquée à la relation de Butler Volmer (1.20) permet d'obtenir la relation (1.22).

$$j = j_e \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} zF}{RT} \eta_{\text{tc}}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} zF}{RT} \eta_{\text{tc}}\right) \right] \quad (1.22)$$

Cette expression (1.22) permet de définir la « surtension d'activation » ou « surtension de transfert de charge », η_{tc} . La « surtension de concentration » η_{conc} est défini comme étant la différence entre la surtension réelle et la surtension d'activation (1.23).

$$\eta = \eta_{\text{tc}} + \eta_{\text{conc}} \quad (1.23)$$

La relation entre la densité de courant et la surtension (1.22) peut être simplifiée par deux approximations. Quand $\alpha zF|\eta|/(RT) \ll 1$, (1.22) peut être approchée par une relation linéaire (1.24).

$$\eta_{\text{tc}} \approx \frac{RT}{zF} \frac{j}{j_e} \quad (1.24)$$

Lorsque la surtension anodique ou cathodique est suffisamment importante, c'est-à-dire quand $\alpha zF|\eta|/(RT) \gg 1$, la simplification de l'équation (1.22) permet de retrouver la loi empirique de Tafel [Tafe05] (1.25).

$$|\eta_{\text{tc}}| \approx \frac{RT}{\alpha zF} \ln \left| \frac{j}{j_e} \right| = a + b \log |j| \quad (1.25)$$

$$a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln |j_e| \quad (1.25')$$

$$b = \frac{RT \ln 10}{\alpha z F} \quad (1.25'')$$

Les coefficients a exprimé en volt et b exprimé en volt par décade sont appelés coefficients de Tafel. Les relations (1.24) et (1.25) permettent d'approcher la relation entre la densité de courant et surtension dans les cellules d'électrolyse dans lesquels l'électrolyte est fortement concentré en espèces électroactives et dans lesquels l'agitation est vigoureuse.

1.2.3.2 Cas du contrôle mixte du flux par la réaction

Définissons tout d'abord le coefficient de transport de matière k_t (1.26) qui possède les dimensions d'une vitesse.

$$k_t = \frac{J}{C} \quad (1.26)$$

Dans une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte concentré, lorsqu'un gradient de concentration en espèces électroactives apparaît, ce qui peut avoir lieu dans une couche proche des électrodes ou d'un séparateur étanche, l'équation (1.8) peut être approximée par la loi de Fick et (1.12) se met sous la forme (1.27). Pour évaluer la validité de cette approximation, il convient vérifier que dans l'équation (1.12) que le rapport des termes de migration et de diffusion est très inférieur à l'unité. On admet qu'il existe une couche d'épaisseur δ appelée couche limite de diffusion dans laquelle le transport par la diffusion est majoritaire.

$$|j| = z F k_t (C^* - C_{\text{eld}}) = \frac{z F D (C^* - C_{\text{eld}})}{\delta} \quad (1.27)$$

C_{eld} la concentration à la surface de l'électrode, C^* la concentration dans l'électrolyte au delà de la couche limite de diffusion, δ épaisseur de la couche limite de diffusion (voir 1.2.2), D coefficient de diffusion dans l'électrolyte de l'espèce considérée

A la limite lorsque la polarisation de l'électrode augmente, la concentration de l'ion réactif à l'électrode s'annule. Dans ce cas la densité courant est donnée par la relation (1.28). Cette relation (1.28) définit la notion de densité de courant limite de diffusion.

$$|j_{\text{lim}}| = \frac{z F D C^*}{\delta} \quad (1.28)$$

j_{lim} densité de courant limite de diffusion

Les relations (1.27) et (1.28) combinées permettent d'obtenir la relation (1.29).

$$\frac{j}{j_{\text{lim}}} = 1 - \frac{C_{\text{eld}}}{C^*} \quad (1.29)$$

En introduisant (1.29) dans la relation de Butler-Volmer (1.20), on obtient la relation (1.30) qui fournit une expression de la relation entre densité de courant et surtension sans faire appel aux concentrations :

$$j = j_e \left[\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim,cat}}} \right) \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim,an}}} \right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.30)$$

Deux approximations permettent de simplifier (1.30). La première approximation s'applique quand la surtension est importante. Un des termes exponentiels dans (1.30) s'annule et tant que $|j| < |j_{\text{lim}}|$, (1.30) se simplifie en (1.31) :

$$|\eta| = \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{j j_{\text{lim}}}{j_e (j_{\text{lim}} - j)}\right) \quad (1.31)$$

On peut dans ce cas obtenir de (1.31) et (1.25) l'expression de la surtension de concentration (1.32) :

$$|\eta_{\text{conc}}| = -b \log\left(\frac{C_{\text{eld}}}{C^*}\right) = -b \log\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}}\right) \quad (1.32)$$

système lent

Par conséquent, quand la surtension est forte, la surtension de concentration dépend uniquement de la concentration à l'électrode des réactifs. Si la réaction considérée produit un gaz, la concentration en gaz dissous au niveau de l'électrode n'affecte pas la surtension.

La seconde approximation est valable quand le transfert de charge est extrêmement rapide et se déduit de l'équation de Butler Volmer à la limite $j_e \rightarrow \infty$. La densité de courant étant finie, on en déduit que les termes exponentiels de l'équation (1.20) tendent à s'égaliser d'où (1.33).

$$|\eta| \approx |\eta_{\text{conc}}| = b \log \frac{C_{\text{ox,eld}}}{C_{\text{ox}}^*} \frac{C_{\text{red}}^*}{C_{\text{red,eld}}} \quad (1.33)$$

Cette expression (1.33) de la surtension pour un système électrochimique rapide met en jeu la concentration des produits et des réactifs à l'électrode à la différence de l'expression (1.32).

Lorsque la réaction considérée est rapide et qu'elle produit un gaz à partir d'une solution fortement concentrée en ions réactifs et saturée en gaz dissous, il est possible d'écrire l'expression de la surtension de concentration en fonction du taux de sursaturation de l'électrolyte en gaz dissous. Cette relation est la relation (1.34) obtenue à partir de (1.33).

$$|\eta_{\text{conc}}| = b \log\left(\frac{C_{\text{eld,g}} - C_{\text{sat}}}{C_{\text{sat}}} + 1\right) \quad (1.34)$$

système rapide produisant un gaz

N.B. : implicitement, dans la relation (1.34) l'ordre partiel pour le gaz est 1.

La figure {1.2} représente un exemple de relation entre la densité de courant et les surtensions. Sur cette figure on visualise la surtension de concentration et la surtension d'activation telles qu'obtenues par les équations (1.20), (1.22) et (1.23). Les paramètres employés pour tracer ces relations sont indiqués en légende. Pour obtenir cette figure {1.2} η_{tc} est calculée par l'équation (1.25) et $\eta = \eta_{\text{conc}} + \eta_{\text{tc}}$ par l'équation (1.32).

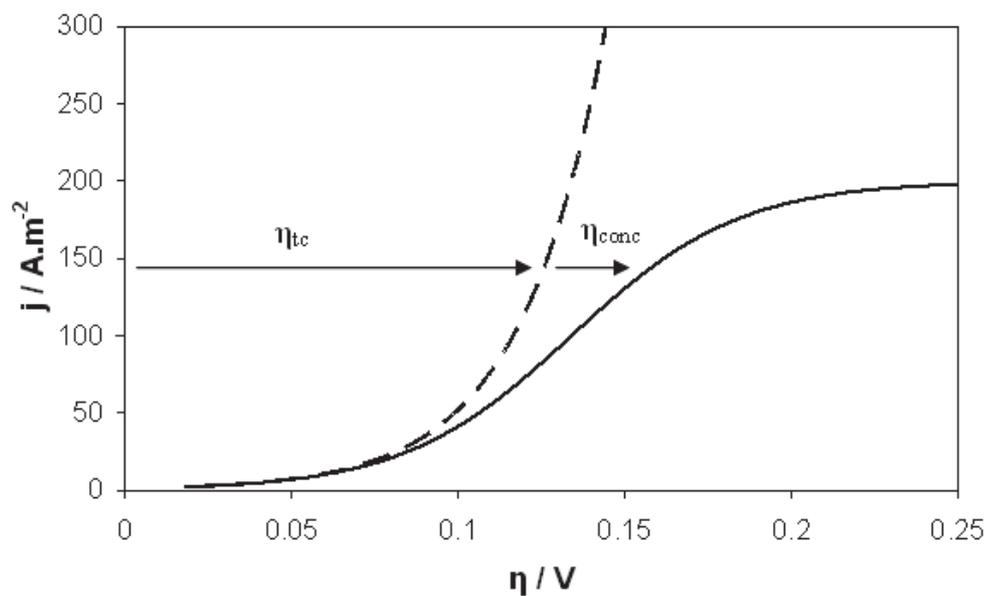


Figure 1.2: Courbes densité de courant-surtension dans l'approximation des fortes surtensions calculées pour la limite du contrôle par le transfert de charge (pointillés) et pour le cas du contrôle mixte (trait continu) paramètres $j_e = 1 \text{ A m}^{-2}$, $j_{\text{lim}} = 200 \text{ A m}^{-2}$, $z = 1$

1.2.3.3 Mécanisme réactionnel, catalyse et relation entre densité de courant et surtension pour les réactions à plusieurs étapes

Les relations entre densité de courant et surtension décrites jusqu'à présent sont valables pour une réaction en une seule étape (r1) ce qui n'est pas le cas de la plupart des réactions électrochimiques. Les réactions électrochimiques ont lieu au sein la double couche électrochimique dont l'épaisseur est celle de quelques atomes. De nombreux types de réactions électrochimiques existent, pouvant nécessiter une ou plusieurs étapes. Chacune des

étapes produisant ou consommant des intermédiaires réactionnels. L'ensemble de ces étapes est appelé mécanisme réactionnel. Les étapes d'un mécanisme peuvent être successives ou simultanées, chimiques ou électrochimiques. La vitesse de la réaction est déterminée par la vitesse de l'étape la plus lente du mécanisme. La relation entre densité de courant et surtension dépend de l'expression de la loi de vitesse, mais la plupart des lois de vitesse permettent de retrouver une relation entre densité de courant et surtension proche de (1.20) [Trém93].

La connaissance des mécanismes réactionnels a permis la mise au point d'électrodes pour le dégagement gazeux dont la composition et la conformation catalysent la réaction. Cette catalyse a pour effet de diminuer les surtensions de transfert de charge. Les critères de choix des matériaux d'électrode pour produire des gaz par électrolyse sont passés en revue dans [Wend99].

Citons pour exemple le cas du choix du matériau pour la réaction de production d'hydrogène à partir de l'eau. Pour cette réaction deux mécanismes sont possibles. Pour les deux mécanismes, dans un premier temps le proton H^+ récupère un électron et s'adsorbe à la surface de l'électrode (Etape de Volmer). Dans un second temps deux protons adsorbés se désorbent lors d'une étape chimique (Etape de Tafel) ou électrochimique (Etape de Heyrovsky). Que le mécanisme soit un mécanisme Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky, le matériau d'électrode doit :

- Faciliter l'adsorption d'un proton afin de favoriser la première étape du mécanisme.
- Permettre une désorption d'une paire de protons pour favoriser la seconde étape.

La force de liaison entre matériaux d'électrode et proton adsorbé doit donc être « importante tout en ne l'étant pas trop » [Wend99]. Par conséquent les métaux platinoïdes (en particulier le platine) sont de bons catalyseurs. La structure du matériau peut aussi avoir un effet catalytique, prenons pour exemple le nickel de Raney qui est un nickel nanostructuré obtenu par dissolution partielle d'alliages de nickel. Utilisé en tant que cathode lors de l'électrolyse de l'eau, ce nickel de Raney permet d'obtenir de faibles surtensions de transfert de charge alors que le nickel métal brut engendre des surtensions relativement importantes.

1.3 L'effet des gaz sur le flux des espèces chargés

Ce paragraphe traite des effets du gaz sur le passage du courant dans une cellule d'électrolyse. En plus de deux siècles depuis les premières électrolyses de l'eau par Deiman et van Troostwijk puis Carlisle et Nicholson, ces effets ont été étudiés en profondeur. La théorie exposée en 1.3 est inspirée de revues bibliographiques majeures [Vogt83, Side87]. L'essentiel de la théorie présentée par ces revues n'a pas fait l'objet de nouvelles découvertes révolutionnaires. Les apports récents ont été permis par l'emploi d'outils de calcul numérique comme le montre par exemple le paragraphe 1.3.1.

1.3.1 Effets résistifs et surtensions engendrés par les bulles attachées

L'effet des bulles attachées sur les propriétés électriques de l'interface électrode/électrolyte est triple. Cet effet consiste en :

- L'augmentation de la résistivité du mélange gaz-électrolyte aux abords de l'électrode
- L'augmentation de la surtension d'activation par masquage de sites réactionnels
- La diminution de la surtension de concentration par captation de gaz dissous à la surface de l'électrode

Les bulles attachées participent par ailleurs avec les bulles détachées au transport de matière, cet aspect sera abordé en 1.3.2.

L'effet des bulles attachées sur la conductivité de l'électrolyte a été évalué expérimentalement au moyen de particules isolantes mises en contact avec l'électrode. L'effet de la forme des particules a été pris en compte, des particules sphériques ont été utilisées [Side82] mais aussi des particules de formes variées représentant les différentes formes de bulles qui peuvent être observées dans le procédé Hall Hérault [Perr06]. Les résultats expérimentaux obtenus par l'emploi de particules isolantes sphériques [Side82] montrent que la loi de Maxwell (1.35) [Maxw81] cité dans [Vogt83, Side87] permet d'évaluer la conductivité du mélange électrolyte-bulles attachées jusqu'à ce que la fraction volumique du gaz atteigne $\varepsilon = 0,5$.

$$\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon = 0)} = \frac{1 - \varepsilon}{1 + 0,5\varepsilon} \quad (1.35)$$

ε fraction volumique en gaz du mélange appelée taux de vide (cf. discussion en 1.3.3)

Pour un taux de vide supérieur à 0,5 dans la couche de bulles attachées les pertes résistives sont plus importantes que celles calculées par la loi de Maxwell et celles-ci doivent alors être calculées au moyen d'une relation obtenue par un « modèle de constriction » [Side82].

Les bulles attachées aux électrodes captent le gaz dissous produit par la réaction électrochimique ce qui a pour effet de diminuer les surtensions de concentration. Cette diminution de surtension de concentration initialement prédite par le calcul [Duko87] a été observée expérimentalement au moyen de techniques électrochimiques évoluées quantifiant les effets d'une bulle isolée générée sur un défaut positionné en bordure d'une électrode [Gabr05].

De part leur importance, les résultats de Dukovic et al. [Duko87] vont maintenant être détaillés. Ces résultats proviennent du calcul numérique des distributions primaire, secondaire et tertiaire (voir définition en 1.4) de la densité de courant autour de bulles sphériques-tronquées attachées sur une électrode. Ces résultats montrent que l'effet des bulles attachées sur la tension de cellule dépend :

- du nombre de bulles par unités de surface d'électrode
- des angles de contact
- de la vitesse de la réaction électrochimique
- de la conductivité de l'électrolyte

Voici d'après [Duko87] le détail de l'évolution de la densité de courant à l'électrode autour du pied d'une bulle :

- Lorsque la surtension de concentration est faible et que la vitesse de la réaction électrochimique est rapide, le calcul indique que la densité de courant diminue à l'approche du pied de la bulle.
- A l'inverse, lorsque la surtension de concentration est prise en compte la densité de courant augmente à l'approche du pied de la bulle du fait de la captation du gaz dissous par la bulle. La dépolarisation due à la diminution de surtension de concentration peut surpasser les effets d'augmentation de résistance d'électrolyte et de surtension d'activation.

- Quand la vitesse de réaction électrochimique est lente la répartition des lignes de courant est lissée sur l'électrode et les fluctuations du courant aux abords du pied de la bulle sont faibles.

Ces différents effets sont représentés schématiquement sur la figure {1.3}.

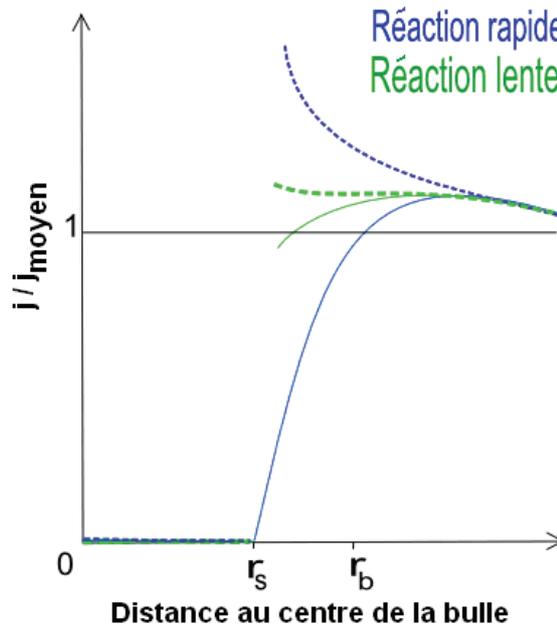


Figure 1.3: D'après [Duko87] : variation relative de la densité de courant à l'électrode autour d'une bulle attachée en considérant une distribution primaire (trait continu) et une distribution tertiaire (pointillés) la zone de l'électrode en contact avec le gaz est la zone $0 - r_s$ et la zone de l'électrode dans la surface projetée de la bulle est la zone $0 - r_b$

Afin de prendre en compte l'effet des bulles attachées sur la surtension d'activation et la surtension de concentration en conformité avec [Duko87] on retiendra que la relation densité de courant-surtension doit être calculée en utilisant la densité de courant moyenne réelle exprimée en fonction de I/S_{eld} par :

$$j = \frac{I}{S_{eld}(1 - \Theta)} \quad (1.36)$$

I courant, S_{eld} surface géométrique de l'électrode, Θ taux de masquage défini en (1.37)

Le taux de masquage d'une électrode est la surface de l'électrode "effectivement masquée" par l'ensemble des bulles attachées.

$$\Theta = \frac{\sum S_{ba}}{S_{eld}} \quad (1.37)$$

S_{ba} la surface d'électrode masquée par une bulle attachée.

La surface de l'électrode masquée par une bulle attachée peut être calculée par le biais des relations (1.38), (1.39) et (1.40). Le choix d'une de ces relations n'est presque jamais justifié dans la littérature, le choix de la relation (1.40) équivaut à négliger l'effet de la couche des bulles attachées sur les surtensions. Les travaux de [Duko87] permettent de choisir la relation la plus appropriée.

- Si l'angle de contact au pied des bulles est inférieur à 90° et si la réaction électrochimique est lente S_{ba} est la surface de la zone d'ancrage de la bulle, si la bulle peut être considérée sphérique on approchera par exemple S_{ba} au moyen de (1.38) comme le fait [Vogt00].

$$S_{ba} \approx \pi(r_{eq,b} \sin \theta)^2 \quad (1.38)$$

θ angle de contact au niveau du pied de la bulle (voir définition en 2.6), $r_{eq,b}$ est le rayon équatorial de la bulle considérée ou sa plus grande dimension dans un plan parallèle à l'électrode

- Sinon, si l'angle de contact au pied des bulles est supérieur à 90° ou pour une réaction électrochimique rapide (distribution primaire) et un masquage faible on peut approcher S_{ba} par la surface projetée de la bulle sur l'électrode donnée par (1.39) comme le font [Sill83, Vogt89].

$$S_{ba} = \pi r_{eq,b}^2 \quad (1.39)$$

- Aux faibles densités de courant pour une distribution tertiaire et une réaction électrochimique rapide, la surtension apportée par les bulles attachées est négligeable. Les bulles attachées peuvent engendrer une diminution de la tension de cellule, ce qui équivaut à approcher S_{ba} par (1.40).

$$S_{ba} = 0 \rightarrow \text{voir } S_{ba} < 0 \quad (1.40)$$

Pour s'affranchir de telles considérations certains modèles modernes simulent en partie la couche de gaz attaché et cherchent à obtenir les surtensions par la simulation de la distribution tertiaire du courant [Vand10].

1.3.2 Effet du gaz sur le transport et la surtension de concentration

1.3.2.1 Relations entre le coefficient de transport et la surtension de concentration

Les bulles attachées à l'électrode agitent l'électrolyte à proximité des électrodes. Cette agitation homogénéise la composition de l'électrolyte ce qui diminue la surtension de concentration. Le coefficient de transport est un terme qui illustre dans les calculs cet effet d'agitation. Nous allons d'abord détailler les relations entre la surtension de concentration et coefficient de transport. Dans un deuxième temps on abordera les relations qui permettent de calculer ce coefficient dans le cas où aucun gaz n'est produit et que l'agitation est provoquée par la convection macroscopique de l'électrolyte. Dans un troisième temps on décrira les relations permettant de calculer le coefficient de transport quand les bulles qui se forment sont la source d'agitation de l'électrolyte.

L'équation (1.20) mène selon la vitesse de la réaction électrochimique aux approximations (1.32) et (1.33) permettant de calculer la surtension de concentration. Les relations (1.26) et (1.28) permettent d'exprimer la surtension de concentration au moyen du coefficient de transport de matière, l'équation (1.32) se met alors sous la forme de (1.32').

$$|\eta_{\text{conc}}| = -b \log\left(1 - \frac{j}{zFk_t C^*}\right) \quad (1.32')$$

réaction lente

D'après (1.26), le coefficient de transport de matière s'exprime dans la couche de diffusion par (1.41).

$$k_{\text{diff}} = \frac{D}{\delta} \quad (1.41)$$

D : Coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), δ : épaisseur de la couche de diffusion (m)

1.3.2.2 Le transport en l'absence de gaz

En l'absence de production de gaz sous forme de bulles, le coefficient de transport de matière dépend uniquement de la nature de l'écoulement, des caractéristiques du fluide (viscosité cinématique) et de la géométrie de la cellule. Ce coefficient a été mesuré ou calculé pour de nombreuses géométries et natures d'écoulement. Il est exprimé au moyen de corrélations de nombres sans dimensions disponible notamment dans [Coeu84, Wend99, Gree08].

Ces corrélations sont établies entre les nombres de Sherwood, de Reynolds (ou de Grashof), de Schmidt et de rapports de dimensions caractéristiques de l'écoulement. Les corrélations prennent la forme (1.42).

$$\text{Sh} = A \text{Re}^{a_1} \text{Sc}^{b_1} \left(\frac{L}{d}\right)^{c_1} \quad (1.42)$$

A, a_1, b_1, c_1 des constantes, L/d rapport de dimensions caractéristiques de l'écoulement

Sh le nombre de Sherwood pour le transport à l'électrode est proportionnel au coefficient de transport et est défini par la relation (1.43).

$$\text{Sh} = \frac{k \delta}{D} = \frac{j_{\text{lim}} \delta}{z F D C^*} \quad (1.43)$$

Sc le nombre de Schmidt est défini par la relation (1.44).

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (1.44)$$

ρ masse volumique, μ viscosité

Re le nombre de Reynolds de l'écoulement est défini par la relation (1.45).

$$\text{Re} = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (1.45)$$

ρ masse volumique du fluide, L longueur caractéristique de l'écoulement, v vitesse caractéristique de l'écoulement (vitesse moyenne par exemple)

Les nombres de Reynolds et de Schmidt servent à caractériser l'épaisseur de la couche d'électrolyte proche des électrodes dans laquelle le transport a lieu principalement sous l'effet de la diffusion. Généralement, plus la convection forcée ou l'agitation sont importantes, plus le Reynolds est élevé, plus la couche est mince et plus le transport est rapide.

Lorsque des bulles de gaz sont produites à l'électrode on utilise aussi le nombre de Reynolds du dégagement gazeux introduit par [Step79] et noté Re_{el} (1.46). Ce nombre est défini localement à la surface d'une électrode qui produit un gaz.

$$\text{Re}_{\text{el}} = \frac{\rho_1 \phi_g r_{b,d}}{\mu_l S_{\text{eld}}} = \frac{\rho_1 p_g j V_{\text{Mol}} r_{b,d}}{z F \mu_l} \quad (1.46)$$

ϕ_g flux volumique de gaz produit à l'électrode, p_g proportion de gaz produit capté par les bulles en formation ou croissance (cf. 2.1), $r_{b,d}$ rayon d'une bulle au détachement, V_{Mol} volume molaire du gaz (L mol^{-1})

1.3.2.3 Effets du gaz et additivité des mécanismes de transport

Lorsqu'une électrode génère du gaz, les bulles engendrent une agitation du liquide dans le voisinage de l'électrode. Cette convection induite par les bulles augmente fortement le coefficient de transport [Vogt83, Side87]. Le coefficient de transport permettant de décrire le transport induit par les bulles est noté k_b .

Le transport induit par les bulles et le transport dû à la diffusion qui dépend de l'écoulement de l'électrolyte se superposent. Dans sa revue, Vogt [Vogt83] cite les relations (1.47) et (1.47') qui permettent de calculer le coefficient de transport global k_t à partir des coefficients k_{diff} et k_b calculés indépendamment.

$$k_t = k_{diff} + k_b \quad (1.47)$$

$$k_t = \sqrt{k_{diff}^2 + k_b^2} \quad (1.47')$$

L'étude de [Bisa93] met en valeur l'importance de cette superposition du transport induit par les mouvements de l'électrolyte et par la production de bulles en montrant ses effets sur la répartition de la densité de courant à la surface d'une électrode.

Par conséquent pour exprimer la surtension de concentration à la surface d'une électrode engendrant un gaz il faut disposer d'un modèle permettant de calculer l'effet du mouvement de l'électrolyte au voisinage de l'électrode k_{diff} et d'un modèle pour décrire l'effet des bulles produites sur le transport k_b . Nous allons au paragraphe 1.3.2.2 décrire la méthode de mesure de k_b et les modèles empiriques qui en découlent avant d'approfondir en 1.3.2.3 par l'étude des modèles théoriques de k_b .

1.3.2.4 Mesure du coefficient de transport induit par le gaz

La méthode la plus couramment utilisée pour mesurer le coefficient de transport au niveau d'une électrode générant un gaz en solution aqueuse consiste former par électrolyse un ion A initialement absent dans l'électrolyte par la réaction électrochimique d'un ion B dont la concentration dans l'électrolyte peut être considérée constante dans le temps. Le dosage de la concentration de l'ion A formé permet de calculer la densité de courant limite de diffusion de l'ion B dont on déduit le coefficient de transport par (1.26). Pour l'électrolyse de l'eau (formation de H_2 ou O_2), le couple redox le plus couramment utilisé est le couple ferricyanure ($FeCN_6^{3-}$) / ferrocyanure ($FeCN_6^{4-}$) [Jans79].

Une autre méthode pour mesurer k_b consiste à réaliser un dépôt métallique ou à dissoudre l'électrode et à évaluer j_{lim} par le gain ou la perte de masse de l'électrode [Beck79]. Cette méthode implique une variation de la surface de l'électrode et est donc moins précise que celle utilisant l'oxydation ou la réduction d'un ion.

Une troisième méthode consiste à mesurer directement le courant limite au moyen d'une « microélectrode en paroi conductrice » affleurant à la surface de l'électrode qui produit le gaz [Coeu84].

Depuis les premiers résultats publiés [Roal51] cité dans [Vogt83], toutes les données expérimentales montrent que le coefficient de transport croît avec la quantité de gaz produit par électrolyse. Il existe donc une relation entre le coefficient du transport induit par les bulles k_b et la densité de courant (ou du débit volumique de gaz quand le gaz n'est pas produit par réaction) telle que (1.48).

$$k_b = a_2 j^{b_2} \quad (1.48)$$

Tel que $0,27 < b_2 < 0,87$ quel que soit le gaz et le matériau d'électrode mais la plupart du temps $0,3 < b_2 < 0,5$

Un très grand nombre de relations expérimentales sont disponibles en fonction du gaz produit, du matériau d'électrode, de la température, de la pression et de l'électrolyte, ces relations sont recueillies dans [Jans78, Step79]. L'utilisation d'électrodes Ni-PTFE générant de grosses bulles permet de montrer que le coefficient de transport, à densité de courant donnée, décroît lorsque la taille des bulles au détachement croît [Jans78].

En solution aqueuse, à densité volumique de flux de gaz donnée, la production d'oxygène engendre une agitation de l'électrolyte plus importante que la production d'hydrogène. D'après [Jans78] l'explication vient du fait que les bulles d'oxygène coalescent plus souvent que les bulles d'hydrogène et agitent par conséquent plus fortement l'électrolyte à proximité des électrodes.

1.3.2.5 Modèles théoriques et semi empiriques du transport aux électrodes engendrant des gaz

Trois types de modèles concurrents ont été développés pour décrire l'effet des bulles sur le coefficient de transport au voisinage d'une électrode. Ces différents modèles donnent des résultats proches. Chaque modèle suppose que le phénomène qu'il modélise suffit à décrire le transport de matière. Certains auteurs n'excluent pas que différentes formes d'agitation de la

couche limite de diffusion peuvent cohabiter et que par conséquent les coefficients de transport calculés par les différents modèles peuvent s'additionner [Jans89]. Les effets supposés engendrer le transport sont représentés schématiquement dans la figure {1.4}.

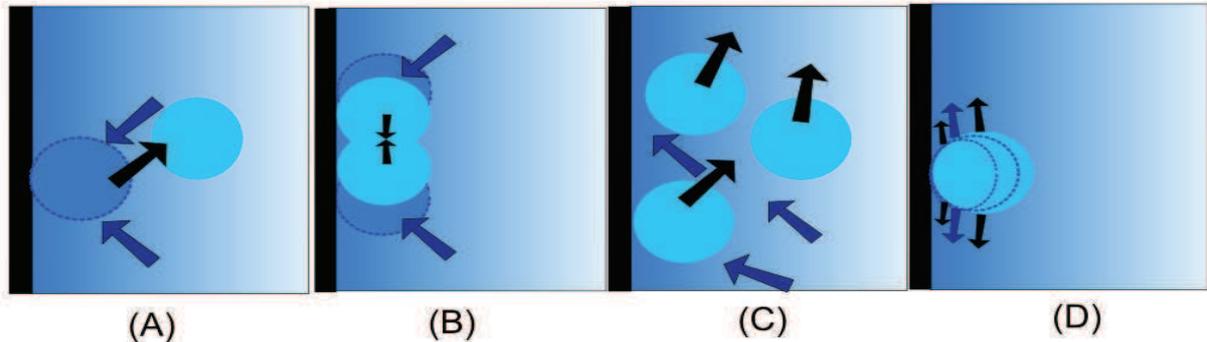


Figure 1.4: Description schématique des effets induits par les bulles dans un gradient de concentration en gaz dissous, le mouvement des bulles est représenté par une flèche noire, celui de l'électrolyte par une flèche bleu, les bulles sont représentées par le cercle bleu clair et son ancienne position par le cercle en pointillés (A) remplacement des bulles par de l'électrolyte lors du détachement ou (B) lors de la coalescence de bulles attachées (C) effets de la convection libre (D) effet de la croissance des bulles attachés

Le premier type de modèle est appelé « modèle de pénétration » [Venc61]. Ce modèle considère que le transport est augmenté par le remplacement du volume occupé par une bulle au moment de son détachement par un même volume de liquide provenant du cœur de l'électrolyte juste après le détachement comme le schématise la figure {1.4-A}. Ce modèle est basé sur le calcul de la fréquence de détachement de bulles par unité de surface. Ce modèle prévoit que le coefficient de transport de matière se calcule par la relation (1.49).

$$k_{b-p} = \sqrt{\frac{6 \frac{\phi_g}{S_{eld}} (1 - \Theta)}{\pi r_{b-d}}} \quad (1.49)$$

N.B. : Le volume de gaz produit par électrolyse est lié à la densité de courant par la relation de Faraday (1.1). Cependant la relation de Faraday ne permet pas de calculer la quantité de gaz en phase gazeuse produit à l'électrode car le gaz est d'abord engendré sous forme dissoute et peut rester sous cette forme. Ce phénomène sera abordé en 2.1 et 2.3. En conséquence, pour décrire la quantité de gaz produit il est plus juste d'utiliser comme paramètre le débit volumique de gaz généré par unité de surface d'électrode ϕ_g/S_{eld} plutôt que la densité de courant j . Par conséquent, la plupart des auteurs se contentent de faire apparaître une relation entre k_b et ϕ_g/S_{eld} plutôt que d'exprimer k_b en fonction de j .

Ce phénomène a aussi été modélisé de façon légèrement différente en faisant apparaître explicitement le temps de résidence d'une bulle sur l'électrode [Rous75]. Une correction aux modèles de renouvellement a été apportée en résolvant les équations de Navier Stokes (cf. annexe 4) et l'équation de transport par convection diffusion au moment du détachement d'une bulle. Ce calcul montre que le renouvellement se fait par un électrolyte partiellement sursaturé [Stov96]. Il est possible d'introduire un coefficient de facteur de forme dans l'expression pour réaliser le calcul dans le cas de bulles de formes variées [Vogt83]. Le modèle de pénétration a aussi été modifié pour qu'il prenne en compte le renouvellement partiel de l'électrolyte au niveau de l'électrode lors de la coalescence de bulles attachées [Jans81, Sill83]. L'importance de la coalescence sur les coefficients de transport a été confirmée par des expériences utilisant une électrode segmentée à l'échelle microscopique [Dees87]. Le modèle de pénétration a été modifié pour prendre en compte la coalescence. Ce modèle modifié prévoit que le coefficient de transport est se calcule par (1.50) [Jans84]. Une autre modification du modèle de pénétration a été développée pour tenir compte des bulles qui se détachent après avoir coalescé et de l'agitation induite par les bulles qui glissent sur une électrode tout en y restant attachées [Jans89].

$$k_{b-p+c} = a_2' \sqrt{\frac{3\phi_g N_b r_{b-d} D}{S_{eld}^2}} \quad (1.50)$$

N_b/S_{eld} nombre de bulles présentes par unité de surface de l'électrode, a_2' une constante

Le second type de modèle décrit un effet schématisé dans la figure {1.4-C}. Ce modèle considère que le mécanisme contrôlant le transport de matière aux abords des électrodes est la convection libre apportée par les bulles détachées. Ce modèle a été développé initialement pour décrire le transport de matière dans une cellule d'électrolyse dans laquelle le gaz est injecté pour agiter l'électrolyte. L'effet de la convection libre est décrit par le « modèle hydrodynamique » [Jans70]. Ce modèle prévoit un coefficient de transport de matière se calcule par la relation (1.51).

$$k_{b-hy} = a_2'' \left(\frac{g C_d \frac{\phi_g}{S_{eld}} (1-\Theta)}{\rho_l v_{bi}} \right)^{1/3} \quad (1.51)$$

g accélération gravitationnelle, C_d coefficient de traînée moyen des bulles détachées (voir 2.8), v_{bi} vitesse d'ascension d'une bulle, a_2'' une constante

Enfin le dernier type de modèle considère que les bulles augmentent le transport de matière en agitant l'électrolyte qui les entoure durant leur croissance [Step79]. Cet effet est décrit par la figure {1.4-D}. Ce modèle appelé « modèle microconvectif » prévoit un transport de matière décrit par la corrélation entre nombre sans dimension (1.52).

$$\text{Sh}_p = \left(\frac{24}{\pi} \text{Re}_{el} \text{Sc} (1 - \Theta) \right)^{0,5} \quad (1.52)$$

Comme il est possible d'exprimer le taux de masquage en fonction du nombre de Reynolds d'électrolyse il est possible d'obtenir une corrélation de nombres sans dimensions semi-empirique plus simple que (1.52) à savoir (1.53) [Vogt83].

$$\text{Sh}_\mu = 0,93 \text{Re}_{el}^{0,5} \text{Sc}^{0,487}$$

soit $k_{b-\mu} = 0,93 \frac{D}{2r_{b-d}} \left(\frac{\rho_1 \phi_g r_{b-d}}{\mu_l S_{eld}} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_l}{\rho_1} \right)^{0,487}$ (1.53)

On remarque que deux modèles (1.49), (1.53) justifient une relation entre δ et ϕ_g/S_{eld} avec un exposant sur ϕ_g/S_{eld} de 0,5 et que le troisième (1.51) justifie un exposant de 0,3 en accord avec les résultats expérimentaux cités en 1.3.2.2.

1.3.3 Effet des bulles sur la conductivité

Les bulles présentes dans l'électrolyte engendrent une diminution de la conductivité du mélange liquide-gaz. La conductivité d'un mélange hétérogène composé de deux phases dépend de trois caractéristiques qui sont [Mere60] :

- La différence de conductivité entre les deux phases (dans notre cas celle du gaz est nulle)
- L'état d'agrégation de la phase dispersé (régime du dégagement gazeux). A volume de gaz égal, un mélange homogène de sphères gazeuses aura une conductivité bien supérieure une distribution stratifiée de gaz et d'électrolyte.
- La fraction volumique de la phase dispersée, appelée taux de vide ε qui est défini par (1.54).

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_g + V_l} \quad (1.54)$$

N.B.: Le volume $V_g + V_l$ sur lequel est calculé le taux de vide doit être grand devant le volume d'une bulle. Il existe d'autre façon d'écrire le taux de vide que (1.54) comme le rapport entre le

volume d'une bulle de taille moyenne divisé par le cube de la distance moyenne entre les barycentres des bulles

Pour Sides [Side87] les travaux concernant la conductivité de mélange de phases peuvent être classés en trois catégories. La première catégorie d'étude concerne la distribution aléatoire de sphères de mêmes tailles. Parmi elles, la plus ancienne est l'étude théorique de Maxwell [Maxw81] qui permet d'obtenir la relation (1.35). Ce type d'étude a depuis fait l'objet de nombreuses publications dont bon nombre sont reprises dans [Vogt 83, Side87].

Expérimentalement, la conductivité de liquides contenant des sphères isolantes ou des émulsions ont été mesuré [Dela59]. De la comparaison de la relation de Maxwell (1.35) à ces résultats expérimentaux [Side87] conclu que la relation (1.35) n'est valable que pour $\varepsilon < 0,1$.

La seconde catégorie d'études concerne les distributions aléatoires de sphères de tailles différentes. Dans ce cadre, les premiers résultats théoriques cités dans [Vogt 83, Side87] ont été obtenus par Bruggeman [Brugg35] (1.55) avant d'être étendus [Mere61] (1.56).

$$\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon = 0)} = (1 - \varepsilon)^{1,5} \quad (1.55)$$

$$\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon = 0)} = \frac{8(1 - \varepsilon)(2 - \varepsilon)}{(4 + \varepsilon)(4 - \varepsilon)} \quad (1.56)$$

Enfin le dernier type d'études examinées par [Side87] concerne les études portant sur les distributions de particules ordonnées menées notamment par [Rayl92].

La littérature fait aussi état de travaux semi-empiriques aboutissant par exemple à (1.57) [Mash51].

$$\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma(\varepsilon = 0)} = 1 + 1,78\varepsilon + \varepsilon^2 \quad (1.57)$$

Le constat apporté par Sides [Side87] est qu'en dessous de $\varepsilon = 0,1$ la relation de [Maxw81] (1.35) est valide, au delà il convient de considérer les relations correspondant au type de mélange. Les relations de Maxwell (1.35) et de Bruggeman (1.55) majorent et minorent respectivement l'ensemble des valeurs expérimentales et l'ensemble des prévisions des relations théoriques. Pour cette raison seules ces deux relations sont représentées sur la figure {1.5}.

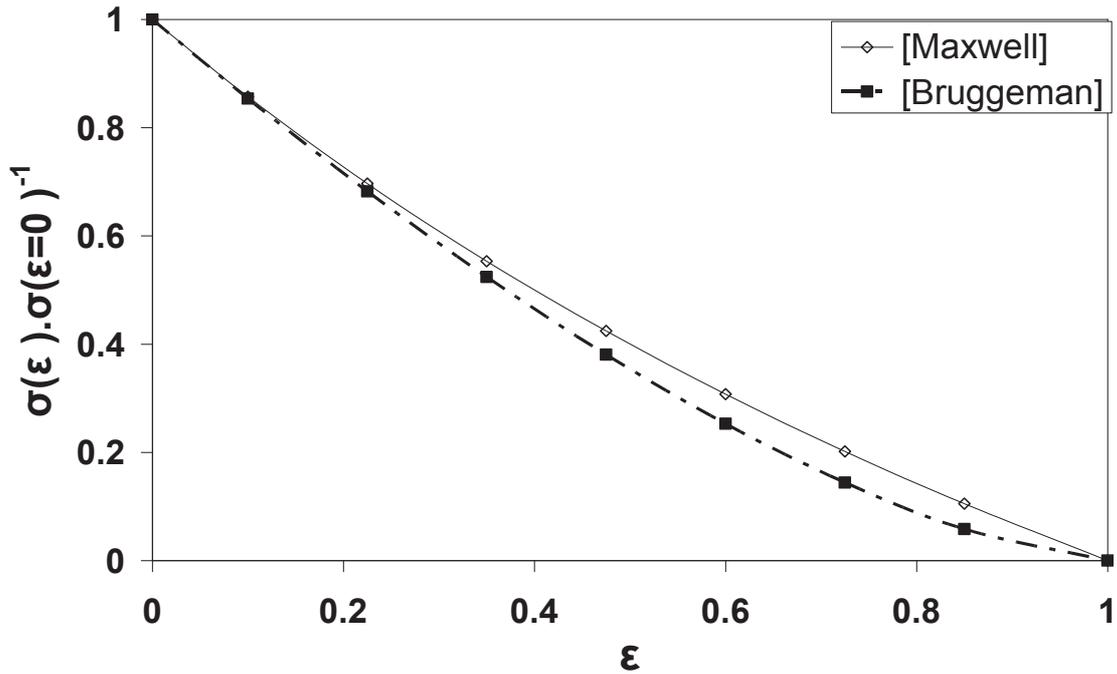


Figure 1.5: Conductivité relative d'un mélange gaz-liquide en fonction du taux de vide d'après les relations (1.35) et (1.55)

Cette figure {1.5} montre le faible écart qui existe entre les relations permettant de majorer et de minorer l'effet du gaz sur le transport de charge par migration.

1.4 Modélisation des cellules d'électrolyse générant des gaz

1.4.1 Le calcul de la distribution de potentiel

Trois modèles de complexité croissante permettent de calculer la distribution du potentiel dans une cellule électrochimique par la résolution des équations (1.12) et (1.17). Ces approximations sont nommées respectivement distributions primaire, secondaire et tertiaire du courant. Le choix et la validité de l'approximation dépend de la vitesse des réactions électrochimique et des phénomènes de transport. Au cours du paragraphe 1.2, de nombreuses approximations dépendant de la vitesse de la réaction électrochimique ont été évoquées sans qu'aucun critère de choix ne soit proposé. En pratique, ce choix peut être fait au regard d'un critère portant sur les nombres sans dimension de Wagner (1.58) et de Reynolds (ou de Reynolds de l'électrolyse).

$$Wa = \frac{\sigma}{L} \frac{d\eta}{dj} \quad (1.58)$$

L longueur caractéristique, souvent la distance inter électrode, le choix de la longueur est discutée pour les géométries d'électrodes complexes dans [Coeu84]

- Quand la cellule est fortement agitée, c'est-à-dire lorsque le nombre de Reynolds de l'écoulement dans l'espace inter-électrode (ou de Reynolds de l'électrolyse) est important et que $Wa \rightarrow 0$ alors la vitesse de réaction électrochimique et le transport de matière sont rapides et la distribution primaire du courant approche la réalité.
- Quand la cellule est fortement agitée et que $Wa \gg 1$ le calcul de la distribution secondaire est nécessaire car la réaction électrochimique est suffisamment lente pour que les surtensions de transfert de charge doivent être prises en compte.
- Pour une cellule faiblement agitée il convient de calculer la distribution tertiaire du courant.

Pour calculer la distribution primaire du potentiel, seul le terme concernant la migration électrophorétique est considérée dans l'équation (1.12) et les surtensions aux électrodes sont négligées. L'équation à résoudre est alors l'équation (1.14) ou l'équation de Laplace lorsque la conductivité est constante dans la cellule d'électrolyse. Lorsqu'on calcule le champ électrique au moyen de l'équation de Laplace, le potentiel et le courant sont entièrement déterminés par la géométrie de la cellule. Le calcul de la distribution primaire de courant engendre sur certaines géométries des valeurs de courant infinies. Dans la réalité la surtension limite le courant en ces endroits, on parle d'effets de bord [West89].

La distribution secondaire consiste aussi en la résolution de l'équation (1.14) pour l'électrolyte avec en supplément pour l'électrode une équation pour la loi de surtension telle que la relation (1.22). La relation (1.22) (ou une de ses approximations) prend en compte la réaction mais néglige les effets de concentration. La prise en compte de la surtension de transfert de charge a un effet lissant sur la répartition des densités de courant. Cette approximation de la distribution secondaire est valide pour la simulation d'une cellule fortement agitée.

Enfin la distribution tertiaire prend en compte l'équation complète du transport des espèces et les surtensions d'activation ce qui équivaut à la résolution des équations (1.14) ou (1.12) et (1.20).

1.4.2 Evolution historique des modèles

Les premiers modèles de cellules sont des modèles monodimensionnels. Dans ces modèles la résistance et la densité de courant sont calculées suivant la direction de l'écoulement. Pour cela, l'écoulement diphasique est approximé et trois hypothèses sont communément émises :

Hypothèse 1 - La dispersion du gaz est supposée homogène dans la section de l'espace interélectrode. Cette hypothèse est valable lorsque l'électrolyte est homogénéisé par exemple sous l'effet de la turbulence de l'électrolyte (cette hypothèse est nécessaire à l'emploi des relations détaillées en 1.3.3)

Hypothèse 2 - La vitesse du gaz est prédéterminée, trois approximations de la vitesse ont été utilisées successivement :

- La vitesse du gaz est supposée constante [Tobi59].
- La vitesse de convection de la phase dispersée est égale à la vitesse de convection de l'électrolyte (hypothèse du taux de glissement unitaire). La validité de cette approximation a été confirmée expérimentalement pour les cellules planes parallèles avec un électrolyte en convection forcée [Funk69]
- La vitesse de convection est calculée en fonction de la valeur du taux de vide local, de la vitesse de l'électrolyte et de la vitesse relative de la phase dispersée par rapport à l'électrolyte [Rous69, Mart84, Kuhn89, Bisa91, Weij97]. La relation employée pour le calcul de la vitesse relative des bulles en fonction des débits des différentes phases est la relation (1.59) qui est attribuée à Nicklin [Nick62].

$$v_b = v_{\text{grp}} + \frac{\Phi_l}{S_{\text{section}}} + \frac{\Phi_g}{S_{\text{section}}} \quad (1.59)$$

Φ_g , Φ_l les débits volumiques respectivement de gaz et de liquide, S_{section} la surface de la section du compartiment de la cellule dans un plan orthogonal à la direction de l'écoulement
 $v_{b,\text{grp}}$ vitesse relative au liquide de la bulle dans le groupe (cf. 2.8.4)

Hypothèse 3 – Les phénomènes liés à la formation et à la croissance de bulles attachées à l'électrode sont négligés. Le gaz produit à l'électrode est instantanément transformé en bulles détachées de l'électrode, le volume de l'ensemble des bulles peut être calculé par la loi de Faraday.

Le résultat comparatif des principaux modèles monodimensionnels de cellule d'électrolyse à électrodes planes parallèles est disponible dans [Bisa91].

Les hypothèses 1 et 3 n'ont pas été utilisées par certains auteurs de modèles monodimensionnels afin de prendre en compte :

- L'existence d'un panache de bulles dont l'épaisseur varie avec la hauteur suivant une relation de diffusion dépendant du taux de vide à la hauteur considérée [Bong84]
- L'existence d'une couche des bulles attachées à l'électrode et d'une couche dense aux abords de l'électrode [Vogt81, Jans83, Sill83].

Plus tard sont apparus des modèles en géométrie bi ou tridimensionnelles dans lesquels le champ de potentiel est calculé. Pour ces modèles pluri-dimensionnels l'écoulement est :

- soit approché de la même manière que pour les modèles monodimensionnels (Hypothèses 1,2 et 3)
- soit le champ de vitesse dans l'électrolyte est calculé et l'écoulement de la phase dispersé est approximé par :
 - une dispersion homogène dans la section [Moço97]
 - un panache d'épaisseur variant de façon constante avec la hauteur [Rous98]
- soit le champ de vitesse pour l'électrolyte et la phase dispersée sont tous les deux calculés au moyen d'une description Eulérienne [Wedi01 Mat05, Alda08, Joma08, Ipek08] ou Lagrangienne de la phase dispersé [Nier09]. Certains résultats numériques décrivent des cellules dans lesquelles l'électrolyte n'est pas en convection forcée [Rous98, Mat05, Alda08].

La plupart des modèles émettent au moins une des hypothèses 1 et 3 et négligent les phénomènes ayant lieu au niveau de l'électrode. Dernièrement des modèles dans lesquels l'électrode est simulée sont apparus afin de prendre en compte l'effet des bulles attachées et éventuellement de permettre le calcul de la distribution tertiaire de courant [Duko87, Ponc06, Vand10]

1.4.3 Le modèle de Tobias

Le premier modèle permettant de calculer la distribution de la densité de courant le long des électrodes dans une cellule d'électrolyse est dû à Tobias [Tobi59]. L'intérêt de ce modèle est de donner une solution analytique au problème de la répartition de la densité de courant et du taux de vide dans une cellule d'électrolyse à électrodes planes parallèles. Les solutions

obtenues par ce modèle sont reprises ici pour leur intérêt didactique. Les hypothèses qui ont permis de développer ce modèle sont les suivantes :

- Les électrodes n'engendrent qu'une taille de bulle quelle que soit la densité de courant, le gaz produit par électrolyse passe immédiatement en phase gazeuse, les bulles croissent et se détachent infiniment rapidement (il n'existe pas de bulles attachées)
- Toutes les bulles vont à la même vitesse v_b dans l'ensemble de la cellule et sont réparties de façon homogène dans l'électrolyte, ce qui permet d'utiliser la loi de Bruggeman (1.55). La pression au sein d'une bulle est la pression dans la cellule.
- Les électrodes sont infiniment conductrices et les effets électriques de bord sont négligés. Aux polarisations d'intérêt la relation densité de courant-surtension est linéaire (c.a.d. le nombre de Wagner est indépendant de la tension de cellule)

Le modèle de [Tobi59] montre qu'il est possible d'exprimer la répartition de la densité de courant et de la résistance dans la cellule au moyen de deux nombres sans dimension que sont le nombre de Wagner (1.58) et un nombre K appelé paramètre d'asymétrie tel que (1.60) :

$$K = \frac{RT\sigma(\eta + RI)H_{\text{cell}}}{zFPv_b l^2} = 2 \sqrt{1 - \frac{1}{1 - \frac{zFPv_b l}{RTj_{\text{moy}}H_{\text{cell}}}}} - 2 \quad (1.60)$$

l distance inter électrodes, H_{cell} hauteur de la colonne d'électrolyte dans l'espace inter-électrodes, v_b vitesse d'ascension des bulles, $j_{\text{moy}} = I_{\text{cell}} S_{\text{eld}}^{-1}$.

La relation entre le taux de vide et la hauteur dans la cellule est (1.61).

$$K \frac{h}{H_{\text{cell}}} = \text{Wa}\varepsilon(h) + 2\sqrt{1 - \varepsilon(h)} - 2 \quad (1.61)$$

h hauteur considérée par rapport à la partie la plus basse des électrodes dans l'espace inter électrode

La relation (1.61) ne peut être développée explicitement que lorsque $\text{Wa} = 0$ (1.61').

$$\varepsilon(h) = \frac{\left(K \frac{h}{H_{\text{cell}}}\right)^2 + 4K \frac{h}{H_{\text{cell}}}}{\left(K \frac{h}{H_{\text{cell}}} + 2\right)^2} \quad (1.61')$$

Pour pouvoir prendre en compte le nombre de Wagner sur le taux de vide on peut par expansion binomiale de (1.64) obtenir l'approximation (1.61'') pour $\varepsilon \rightarrow 0$.

$$\varepsilon(h) \approx \frac{K}{(Wa + 1)} \frac{h}{H_{cell}} \quad (1.61'')$$

La répartition du taux de vide d'après le modèle de [Tobi59] et la répartition de la densité de courant à l'électrode est tracée à titre indicatif sur la figure {1.6}. Cette figure permet d'évaluer l'effet des nombres de Wagner et d'asymétrie.

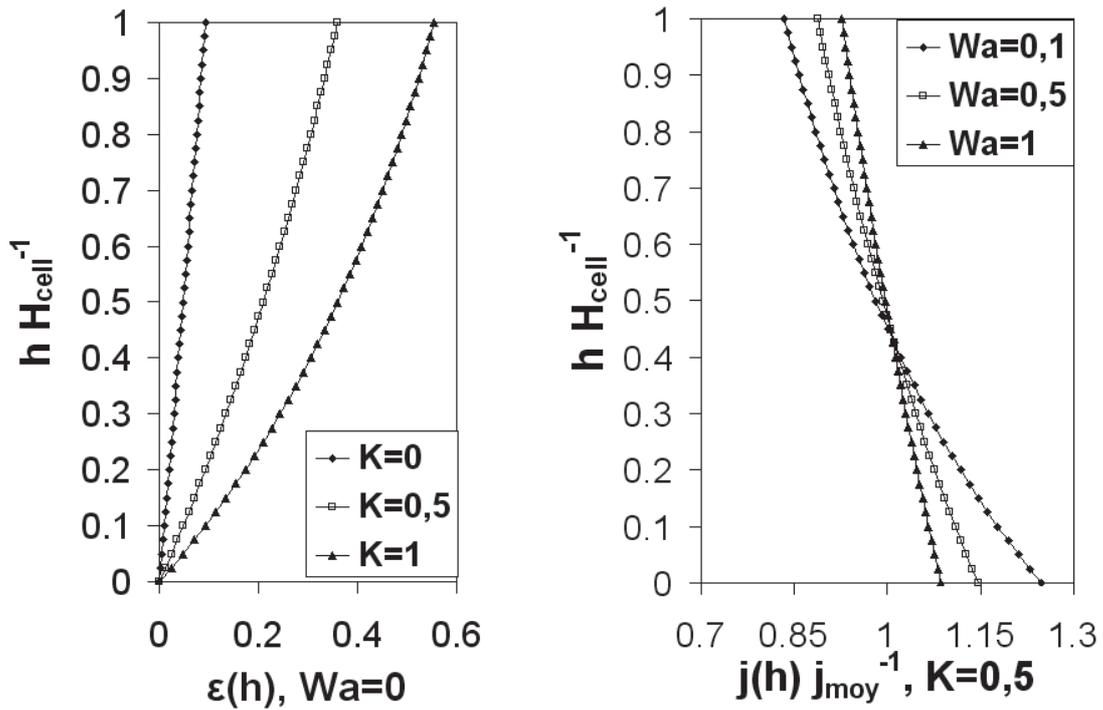


Figure 1.6: Résultats du modèle de cellule d'électrolyse engendrant des gaz de [Tobi59]- calcul du taux de vide en fonction de la hauteur dans la cellule relation (1.61'') et densité de courant le long de l'électrode en fonction du nombre de Wagner, $K = 0,5$ (1.63)

Quel que soit le taux de vide moyen, pour $Wa < 1$ la densité de courant varie avec la hauteur selon (1.62).

$$j(h) \approx \frac{8K}{H_{cell} \frac{RT}{zFp_{v_b}l} (Kh + 2)^3} \quad (1.62)$$

Dans le cas où le taux de vide moyen est faible $\varepsilon_{moy} < 0,2$ et le Wagner quelconque la densité de courant varie avec la hauteur selon (1.63).

$$\frac{j(h)}{j_{moy}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{K}{\sqrt{(Wa + 1)^2 + 3K \frac{h}{H_{cell}} \left(\sqrt{(Wa + 1)^2 + 3K} - (Wa + 1) \right)}} \quad (1.63)$$

Ce modèle simple montre qu'il existe une distance inter-électrode optimale qui est la distance pour laquelle $\varepsilon_{\text{moy}} = 0,4$ bien que toujours selon [Tobi59] il ne soit pas utile de chercher à avoir $\varepsilon_{\text{moy}} > 0,2$. Par ailleurs, le taux de vide moyen dépend de K donc de la vitesse d'ascension des bulles, de la hauteur de la cellule et de la densité de courant moyenne. Le taux de vide moyen dans la cellule qui permet de calculer la variation de résistance de cellule dû au gaz est (1.64) :

$$\varepsilon_{\text{moyen}} = \frac{K}{K + 2} \quad (1.64)$$

Dans les faits la distance inter-électrode optimale augmente quand la densité de courant appliquée aux électrodes augmente car la taille moyenne des bulles et donc leur vitesse d'ascension croît avec la densité de courant [Naga03].

1.5 Conclusion

Le calcul de la répartition de la densité de courant aux électrodes et de la résistance de cellule dans un électrolyseur générant des gaz a fait l'objet de nombreuses études. La plupart des modèles publiés ont été développés pour des électrolyses en solutions aqueuses générant des bulles micrométriques et sont donc inadaptés pour décrire les cellules produisant des bulles de quelques millimètres ou centimètres.

Les relations permettant de décrire l'effet de la fraction volumique de gaz sur la conductivité de l'électrolyte sont anciennes, exhaustives et n'ont plus été sujet d'études durant ces vingt dernières années du fait d'une acceptation générale de leur validité.

L'effet des bulles sur le transport de matière dans la couche limite de diffusion au voisinage des électrodes ne fait pas l'objet d'un consensus théorique mais les différents modèles fournissent des relations qui prévoient dans l'ensemble des valeurs comparables de coefficient de transport de matière.

L'effet des bulles attachées sur les surtensions a été étudié théoriquement et par le calcul numérique mais est complexe à prendre en compte. La majeure partie des modèles de cellules d'électrolyse produisant du gaz négligent d'ailleurs l'effet des bulles attachées aux électrodes. Cette approximation ne semble pas nuire à la fiabilité du calcul pour les électrolyseurs produisant du gaz dans un électrolyte aqueux en convection forcée. Pour les électrolyseurs

produisant des bulles de grandes tailles l'effet des bulles attachées doit être pris en compte par la simulation.

La démocratisation des outils numériques a permis durant ces quinze dernières années d'entretenir l'activité autour de la modélisation des cellules d'électrolyse générant des gaz. L'emploi des outils numériques pour la modélisation des cellules a apporté une qualité de détails que ne permettaient pas d'obtenir les modèles les plus anciens. Ces derniers évaluent la répartition de la densité de courant dans une cellule selon la seule dimension de la direction de l'écoulement. Les modèles les plus récents permettent de calculer les champs de potentiel, de température et de vitesse de convection en deux ou trois dimensions. Les modèles les plus récents tendent à employer une description Lagrangienne de la phase gazeuse et à simuler les caractéristiques du dégagement gazeux présent dans la couche de bulles attachées à l'électrode.

Chapitre II

Le dégagement gazeux dans les cellules d'électrolyse

2 Le dégagement gazeux dans les cellules d'électrolyse

Ce chapitre constitue une description du dégagement gazeux dans une cellule d'électrolyse et de l'effet du passage des charges électriques sur ce dégagement. La description suit l'ordre chronologique de l'évolution du gaz dans une cellule d'électrolyse, de sa formation à l'électrode au mouvement des bulles dans l'espace inter-électrodes.

2.1 Le devenir du gaz produit à l'électrode

La quantité de gaz produite à l'électrode peut être calculée au moyen de la relation de Faraday (1.1). Le gaz quitte l'électrode sous forme de gaz dissous. Une certaine quantité de gaz dissous est transportée dans le cœur de l'électrolyte par diffusion et convection. Le gaz dissous participe à la croissance des bulles, cependant il peut quitter la cellule d'électrolyse sans avoir été capté par les bulles. Par ailleurs, lorsque la concentration du gaz dissous est suffisante, celui-ci participe à la germination de nouvelles bulles. Pour résumer deux mécanismes concurrents participent à l'évacuation du gaz depuis la surface de l'électrode jusqu'à la sortie de l'électrolyseur [Vogt84, Krau85, Vogt11, Vogt11'] :

- Le transport par diffusion et convection du gaz dissous
- Le transport par la phase gazeuse par formation, croissance, détachement et déplacement des bulles

Un bilan de matière permet d'évaluer la proportion de gaz qui passe de l'électrode au cœur de l'électrolyte sous forme de gaz dissous [Krau85, Vogt90]. Trois paramètres contrôlent cette proportion, ces paramètres sont :

- La surface de l'électrode couverte par des bulles $S_{eld} \Theta$ (1.37). En effet le gaz dissous se forme sur la partie non masquée de l'électrode et est capté par les bulles attachées.
- Le coefficient de transport de matière à l'électrode k_t (1.26). Plus le coefficient de transport est important plus le flux de gaz dissous depuis l'électrode vers le cœur de l'électrolyte sera important.
- La différence de concentration en gaz dissous entre la surface de l'électrode et le cœur de l'électrolyte notée $C_{eld}-C^*$. Cette différence contrôle le flux de diffusion du gaz dissous.

La proportion de gaz dissous qui participe à la formation ou à la croissance de bulles au niveau de l'électrode est désormais notée p_g . Le calcul de p_g est possible lorsque Θ , k_t , C_{eld} et C^* sont connus, ce calcul est détaillé dans [Vogt84, Vogt90]. Il est aussi possible d'exprimer

p_g à partir de la forme et de la vitesse de croissance des bulles attachées aux électrodes [Vogt84]. Les calculs de [Vogt84, Krau85, Vogt11, Vogt11'] ne sont pas reproduits mais notons que les équations résultantes ne sont pas simples à l'usage puisque qu'elles nécessitent la connaissance des relations entre Θ , k_t , C_{eld} et C^* et la densité de courant. La relation entre le coefficient de transport global (k_t) et la densité de courant a été abordée en 1.3.2, les relations de Θ et C_{eld} avec la densité de courant seront abordées en 2.3 et 2.7.

Les résultats de [Shib76, Shib78, Vogt80] obtenus pour l'électrolyse de l'eau sur des électrodes de platine en milieu acide sulfurique permettent de calculer p_g pour un électrolyte agité ou en convection libre [Vogt84]. Ces valeurs sont reproduites dans la figure {2.1}. Dans cet exemple moins de la moitié du gaz produit participe à la formation de bulles au niveau de l'électrode.

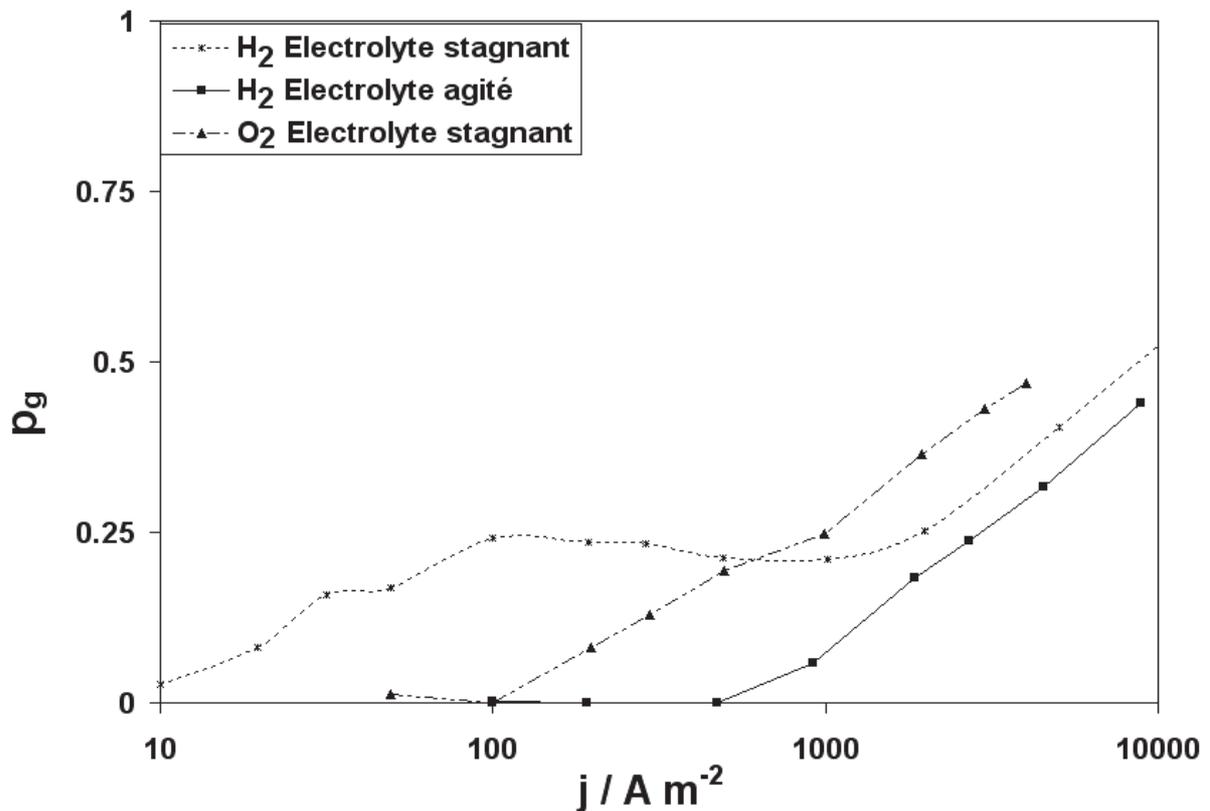


Figure 2.1: D'après [Vogt84] : proportion de gaz produit servant à la germination et à la croissance de bulles directement à l'électrode lors de l'électrolyse de l'eau en solution acide sur du platine poli.

L'effet des conditions opératoires telles que la température, la pression, la vitesse moyenne de convection et les dimensions des compartiments sur p_g a été modélisé pour une cellule d'électrolyse complète [Krau85]. D'après ce modèle il est possible de limiter la proportion de gaz produit sous forme de bulles à quelques dixièmes dans des conditions opératoires accessibles industriellement.

Une relation simplifiée (2.1) permet d'évaluer p_g pour une électrode métallique en solution aqueuse en négligeant l'apport de l'hydrodynamique au transport de matière [Vogt90].

$$p_g \approx 1 - (1 - \Theta)^{2.5} \quad (2.1)$$

Sur une microélectrode couverte d'une bulle unique dans un électrolyte stagnant ou agité, la proportion de gaz produit servant à alimenter la bulle est elle aussi bien inférieure à l'unité [Sill83]. Comme le montre la figure {2.2}, cette proportion varie durant la croissance de la bulle présente sur la microélectrode [Bran85]. Sur cette figure p_g est tracé en fonction de la taille relative de la seule bulle présente sur la microélectrode. On y observe que la proportion de gaz capté par la bulle est d'autant plus importante que la bulle est grosse. Même lorsque la taille de la bulle dépasse celle de l'électrode la totalité du gaz dissous n'est pas captée par la bulle.

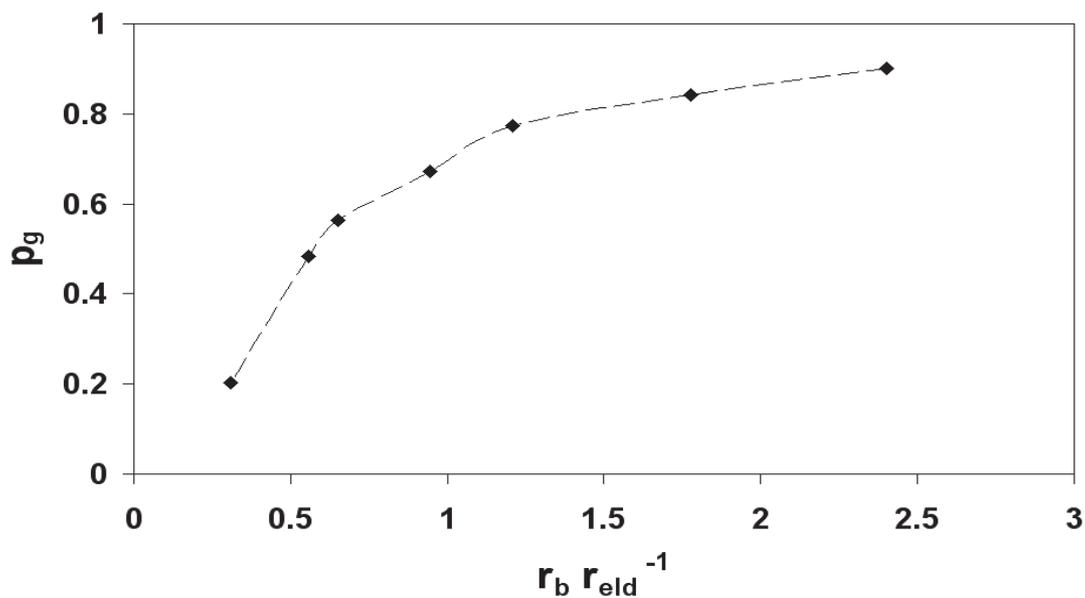


Figure 2.2: D'après [Bran85] proportion de gaz produit servant à alimenter une bulle unique sur une microélectrode au cours de la croissance de la bulle $r_{eld} = 50 \mu\text{m}$, $I = 20 \mu\text{A}$ gaz H_2 , Cl_2 ou O_2

Certains auteurs ont remis en question l'importance du gaz dissous dans l'électrolyte pour les électrodes carbonées poreuses dans les sels fondus [Ponc00, Perr06]. Dans ce type d'électrode le gaz se propagerait en majorité par le matériau d'électrode. Bien que toujours possible, l'importance de la germination serait moindre et le gaz dissous alimenterait le gaz piégé dans les pores en passant par le matériau d'électrode. Les données sur ces phénomènes qui peuvent avoir lieu sur les électrodes carbonées poreuses sont malheureusement trop parcellaires dans la littérature.

2.2 Les régimes de dégagement gazeux

Dans une cellule d'électrolyse de laboratoire, durant l'électrolyse de l'eau en milieu KOH, un régime de dégagement gazeux permanent s'établit après une trentaine de minutes. Avant cela, la taille des bulles est variable [Sill83]. Cette variation initiale de la taille des bulles est liée à une modification de l'état de surface de l'électrode [Vogt05].

La figure {2.3} représente schématiquement la courbe décrivant la relation entre densité de courant et polarisation à la surface d'une électrode générant du gaz. Cette figure {2.3} met en évidence les changements de régime du dégagement gazeux. Un changement de régime se traduit sur ces courbes par une rupture de pente due au changement des propriétés de transport liées à la forme du dégagement gazeux qui est différente pour chaque régime. Six régimes d'électrolyse sont donc observables.

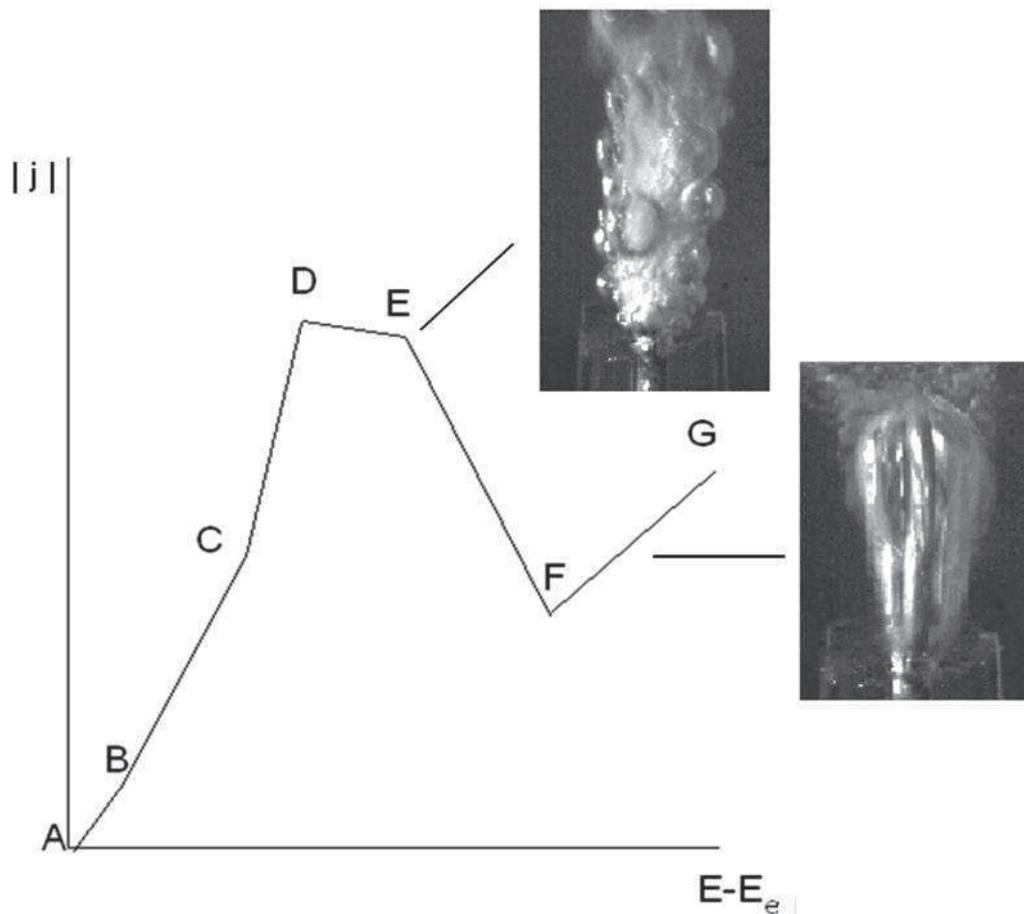


Figure 2.3: Représentation qualitative de la courbe de la densité de courant en fonction de la surtension et images (non bibliographiques) du dégagement d'hydrogène sur une cathode de cuivre cylindrique de 4,5 mm de long et 0,7 mm de diamètre dans NaOH 3 % vers 28 kA m^{-2} avant l'effet d'électrode et une fois l'effet d'électrode stabilisé

Voici d'après Sillen [Sill83] le détail des six régimes d'électrolyse qui peuvent être distingués sur la courbe entre densité de courant et polarisation :

Plage A-B Aux faibles densités de courant, peu de bulles germent, le gaz reste dissous. En présence d'une convection forcée ce gaz dissous est emporté par l'électrolyte. Ce régime est appelé « régime de bulles isolées ».

Plage B-C Les bulles germent en faible quantité mais leur présence et particulièrement celle des bulles qui glissent sur l'électrode augmente le transport de matière. Ce régime est appelé « régime de coalescence des bulles glissantes ».

Plage C-D Les bulles recouvrent presque toute la surface de l'électrode, leur coalescence augmente encore le transport de matière. Ce régime est appelé « régime de coalescence des bulles voisines ».

Plage D-E-F « L'effet d'électrode instable » débute lentement, le film de gaz se forme par intermittence, ce film affecte le transport de charge et la densité de courant tend à décroître.

Plage F-G Le film de gaz est stabilisé, l'effet d'électrode est soutenu par l'ébullition de l'électrolyte due à l'échauffement de l'électrode engendré par le passage de charges électriques au travers la couche de gaz. Un plasma couvre l'électrode.

L'effet d'électrode (plage D-G) peut survenir dans certains procédés mais n'est pas un régime de fonctionnement désiré. Lorsque la production de gaz est très importante, aux fortes densités de courant, le gaz recouvre l'électrode. Le courant passe par des arcs électriques au travers de la couche de gaz. Une forte augmentation de la température de l'électrode engendre une évaporation de l'électrolyte ce qui a pour effet d'entretenir le phénomène en augmentant fortement le volume de gaz produit [Kell50]. Dans les électrolytes aqueux sans agitation forcée, ce changement de régime apparaît vers 300 kA m^{-2} [Mazz78]. L'hydrodynamique de la cellule affecte la densité de courant permettant l'occurrence de l'effet d'électrode à lieu. Une forte convection permet d'augmenter la densité de courant à partir duquel l'effet d'électrode apparaît. Pour les électrolytes aqueux il est possible de repousser l'apparition de l'effet d'électrode à des densités de courant de l'ordre de 1 MA m^{-2} [Bock52] cité par Vogt [Vogt90].

Dans les solutions aqueuses le dégagement gazeux sur des électrodes de nickel n'est pas le même pour une anode et pour une cathode [Sill83]. Pour une cathode, lors d'un effet

d'électrode le film de gaz se disperse en fines bulles et l'électrode brille alors que pour une anode le film de gaz se morcèle en grosses bulles qui se forment lentement et l'électrode ne brille pas. Plus la température est importante plus la densité de courant maximale avant l'effet d'électrode est faible [Sill83] ce qui s'explique par le fait que plus de gaz est produit par évaporation.

D'après de nombreux travaux concernant le procédé Hall Héroult comparés dans [Thon03], l'effet d'électrode apparaît à des densités de courant faibles, de l'ordre de quelques dizaines de kilo-Ampères par mètres carrés. Il a été montré que cette densité de courant est d'autant plus faible que la teneur du bain en ions oxyde est faible. Il est possible que cet effet d'électrode apparaisse lorsque les ions fluorure commencent à être oxydés à l'anode. L'analyse des gaz montre que lors de l'effet d'électrode des gaz composés de carbone et de fluor s'échappent de la cellule. Dans les cellules modernes de production d'aluminium on compte entre trois et dix effets d'électrodes en cent jours. Comme le résume Nakajima et al. [Naka00], dans les cellules de production de fluor l'effet d'électrode peut être atteint dans une cellule en condition industrielle en présence d'eau ou de LiF dans l'électrolyte.

La présente étude concerne le dégagement gazeux ayant lieu dans les cellules industrielles à savoir le dégagement gazeux décrit par la plage A-D de la courbe courant-tension sur la figure {2.3}.

2.3 Formation d'une bulle, la germination

2.3.1 Importance, description théorique

La germination d'une bulle est la formation d'une nouvelle bulle à partir de gaz dissous. Cette étape est en partie responsable du nombre et de la position des bulles attachées aux électrodes et de la valeur de la concentration en gaz dissous à l'électrode. La fréquence de germination est, avec la fréquence de coalescence et la fréquence de détachement des bulles, un des trois paramètres qui permettent d'établir le bilan de population des bulles. Ce bilan de population permet de décrire la couche des bulles attachées et la population des bulles dans le panache. Ce bilan s'établit localement sur l'électrode décrite par la surface (x, y) et se met sous la forme des relations (2.2) et (2.3) [Brys89].

$$\frac{dN_b(x, y, t)}{dt} = f_{\text{gemm}} - f_{\text{coal}} - f_{\text{det}} \quad (2.2)$$

$$N_b(x, y, t) = N_b(x, y, t = 0) + \int_0^t (f_{\text{germ}} - f_{\text{coal}} - f_{\text{det}}) dt \quad (2.3)$$

N_b le nombre local et instantané de bulles présente par unité de surface, f_{germ} fréquences locales et instantanées de germination, f_{coal} fréquences locales et instantanées de coalescence, f_{det} fréquences locales et instantanées de détachement (en bulles s^{-1}).

La germination de bulles de gaz a été étudiée en profondeur à cause de ses conséquences sur de nombreux phénomènes tels que la cavitation, la dépressurisation, l'ébullition ou l'électrolyse [Lube94]. Le traitement théorique de la germination des bulles est ancien et a été le sujet de nombreuses revues [Blan75, Lube94].

Le traitement théorique de la germination est initié par la modélisation de la formation d'une bulle dans un liquide pur, ce premier cas est appelé cas de la germination homogène. Ce traitement aboutit aux calculs du rayon critique d'un germe et de la fréquence de germination (2.4). Le rayon critique d'un germe est le plus petit amas de gaz en phase gazeuse stable dans le liquide et la fréquence de germination est le nombre de nouvelles bulles par unité de volume et de temps.

Par raffinement du modèle de la germination homogène, le modèle de la germination hétérogène a été développé. Ce dernier modèle permet de calculer les rayons critiques et fréquences de germination pour les bulles qui germent dans les anfractuosités de solides plus ou moins mouillés par le liquide. Un exemple classique du traitement de la germination hétérogène est donné par Wildt [Wild86]. L'application aux cellules d'électrolyse des modèles classiques de la germination échoue d'après Dapkus et al. [Dapk86].

Notons seulement que la théorie de la germination homogène, qui permet d'obtenir la relation (2.4), prévoit une influence :

- de la température
- du taux de sursaturation
- de tension superficielle gaz-liquide.

$$f_{\text{germ}} = a_3 \exp \left(- \frac{b_3 \sigma_1^3}{T (P_{\text{vap}} + P_{\text{hydro}} \frac{C - C_e}{C_e})^2} \right) \quad (2.4)$$

f_{germ} fréquence de germination (germes $m^{-3} s^{-1}$), T température (K), P_{vap} pression de vapeur du solvant (Pa), P_{hydro} somme de la pression atmosphérique et hydrostatique (Pa), $(C - C_e)/C_e$ taux de sursaturation local, C_e concentration du solvant en gaz dissous à l'équilibre ou coefficient de Henry ($\text{mol } m^{-3}$), b_3 ($K J^{-1}$) et a_3 (germes $m^{-3} s^{-1}$) deux constantes indépendantes

2.3.2 Description empirique

La température et la tension interfaciale sont des paramètres contrôlés qui dépendent des conditions de l'électrolyse et de la nature de l'électrolyte. Par contre le taux de sursaturation est lié à de nombreuses variables que sont la mouillabilité des électrodes, la solubilité du gaz, le transport de matière, la densité de courant. Le taux de sursaturation atteint à la surface de l'électrolyte est donc un paramètre délicat à prévoir, il doit donc être mesuré. La mesure du taux de sursaturation à l'électrode peut être réalisée par trois méthodes électrochimiques :

- La première méthode est une méthode chronopotentiométrique, elle consiste en à inverser le courant à l'électrode puis à calculer la concentration de gaz dissous à l'électrode par l'équation de Sand [Shib78 Stov96]. Au lieu d'inverser le courant à l'électrode où est produit le gaz, il est aussi possible de doser électrochimiquement la concentration de gaz produit à une électrode au niveau d'une seconde électrode. Un écoulement contrôlé doit dans ce cas transporter le gaz d'une électrode à l'autre [Jans84''].

- La seconde méthode consiste en la mesure de la surtension de concentration lors d'une interruption du courant [Vogt90, Stov96].

Ces deux premiers types de mesures permettent l'obtention d'une valeur de sursaturation atteinte en régime permanent moyennée sur l'ensemble de la surface de l'électrode non masquée.

- La troisième méthode de mesure de la sursaturation en gaz dissous à l'électrode est basée sur la vitesse de croissance des bulles [vogt80]. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, la vitesse de croissance d'une bulle est liée à la sursaturation autour de celle-ci. Cette troisième méthode nécessite d'avoir connaissance du coefficient de transport de matière dans la couche de mélange diphasique proche de l'électrode.

Empiriquement, la mesure électrochimique de la sursaturation a permis de montrer qu'il est possible d'exprimer le taux de sursaturation en fonction de la densité de courant autour d'une anode de platine en solution aqueuse acide en dessous de 2000 A m^{-2} par une relation telle que (2.5) [Venc61, Jans70, Shib78].

$$\frac{C - C_{\text{eq}}}{C} = a_4 j^{b_4} \quad (2.5)$$

a_4 une constante, $b_4 = 0,25$ [Jans70], $b_4 = 0,32$ [Shib78], $b_4 = 0,5$ [Venc61] cité dans [Vogt80]

Shibata [Shib76, Shib78] a montré que la sursaturation atteint une valeur de seuil qu'elle ne dépasse pas. Pour les électrodes métalliques dans les électrolytes aqueux ce seuil est atteint à une densité de courant d'environ 1 à 2 kA m⁻², cette densité de courant et la valeur atteinte dépend du gaz et de l'état de surface de l'électrode [Shib76] mais respecte dans l'ensemble des cas l'inégalité (2.5').

$$(C - C_{eq}) / C_{eq} \leq 200 \quad (2.5')$$

Empiriquement, l'état de surface d'une électrode a un effet important sur le taux de sursaturation moyen à l'électrode. La rugosité de l'électrode diminue fortement le taux de sursaturation maximum atteint [Shib76]. Sur les composés faiblement mouillés la fréquence de germination est importante. Le PTFE est utilisé depuis longtemps à cet effet [Jans78, Vogt04]. Une électrode de métal pur sans aucun défaut géométrique à l'échelle atomique telle que la surface d'une nappe de mercure permet de repousser l'apparition des premières germinations à un taux de sursaturation très élevé [Dapk86].

La germination de bulle a préférentiellement lieu en des endroits déterminés, souvent des microcavités dans l'électrode [West64]. La formation de germes à partir d'un site propice appelé « site de germination » est un phénomène chaotique. En effet plusieurs observations montrent que certains sites de germination peuvent rester inactifs entre le détachement d'une bulle et l'apparition de la bulle consécutive sur le site pendant une durée appelée "temps d'attente" aléatoire [Bueh66, Jone99].

Sur des électrodes fortement poreuses, du gaz en phase gazeuse peut être piégé dans l'électrode, par conséquent le gaz dissous alimente la croissance de ces poches de gaz, la formation d'une nouvelle bulle ne nécessite pas à proprement parler d'étape de germination. Pour le procédé de production de fluor par électrolyse, l'existence d'un film brillant de F₂ pur recouvrant les anodes carbonées [Rous98, Grou03] permet de supposer que l'électrode est presque entièrement masquée par du gaz et/ou que la cinétique de germination tend à être infiniment rapide.

2.4 La croissance des bulles

2.4.1 Croissance par captation de gaz dissous

Nous avons abordé en 2.3 le problème du bilan de population de bulle et son importance dans la modélisation du dégagement gazeux. La vitesse de croissance des bulles sur l'électrode et

le rayon des bulles au détachement sont les deux paramètres qui permettent de calculer le temps de résidence des bulles sur l'électrode et donc la fréquence des détachements. La croissance des bulles se fait sous l'effet conjugué de la captation de gaz dissous et de la coalescence, ce paragraphe 2.4 traite de la croissance par captation de gaz dissous et le suivant de la coalescence.

La vitesse de croissance d'une bulle peut être calculée par l'équation de Rayleigh – Plesset (qui sera détaillée en 4.1). A partir de cette équation, il est possible de montrer que durant la croissance d'une bulle deux phases de croissance se succèdent. Lors de la phase initiale, la croissance est contrôlée par la pression à l'intérieur de la bulle P_{int} et le rayon de la bulle est proportionnel au temps écoulé depuis la germination [Side87]. Lors de la seconde phase de la croissance, la vitesse de croissance est contrôlée par le transport de matière. Pour les bulles générées par électrolyse, la durée de la première phase de croissance est négligeable devant la durée de la seconde [Sill83].

Lorsqu'une bulle croît à partir du transport de gaz dissous, le calcul montre que le rayon équivalent de la bulle croît avec la racine carré du temps écoulé depuis la germination. La forme de la bulle n'a pas d'influence sur cette relation [Scri59, Cheh68]. Le rayon équivalent étant défini par (2.6).

$$r_{b,eq} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_b} \quad (2.6)$$

Par conséquent pour une bulle croissant par captation du gaz dissous la loi de croissance est donnée par la relation (2.7) [Scri59].

$$r_{b,eq}(t_r) = 2\beta\sqrt{Dt_r} \quad (2.7)$$

β coefficient sans dimension, D coefficient de diffusion du gaz dissous

Cette relation est à l'origine une relation empirique obtenue successivement dans diverses conditions [Bosn30, West61, Glas64]. Le coefficient β qui dépend de la concentration en gaz dissous autour de la bulle peut être relié au nombre sans dimension de Jakob Ja qui reflète la valeur moyenne de cette concentration. Ce nombre est défini localement et s'exprime au moyen de la relation (2.8).

$$Ja = \frac{C - C_e}{\rho_g} \quad (2.8)$$

La relation entre β et Ja dépend de la forme de la bulle et de son angle de contact, cette relation est exprimée sous forme d'un abaque dans [Vogt83].

Le taux de sursaturation moyen atteignant sur une électrode une valeur limite, le nombre de Jakob atteint lui aussi une valeur limite. Sur la plupart des électrodes dans les électrolytes aqueux, le coefficient β est limité (i.e. $\beta < 50$ car $\beta Ja \leq \sqrt{\pi/12}$ et $0,01 < Ja < 1$) [Vogt83]. Cette limite supérieure de la vitesse de croissance des bulles par captation de gaz dissous a été étudiée en fonction des conditions opératoires (vitesse de la convection forcée, position dans la cellule) par Sillen [Sill83].

La croissance des bulles continue lors de leur ascension dans l'électrolyte [Krau85]. La présence de tensioactifs dans l'électrolyte diminue la vitesse de croissance des bulles par transfert de matière. Les résultats expérimentaux suggèrent que l'effet des tensioactifs est faible et qu'une forte réduction de la vitesse de croissance nécessite des quantités de tensioactifs très importantes [Alha81, Hets06].

2.4.2 Croissance sur les électrodes de faibles dimensions

Sur les microélectrodes en imposant le courant d'électrolyse et lorsqu'une seule bulle recouvre l'électrode on observe une loi de croissance en $t^{1/3}$ et $I^{1/3}$ telle que la relation (2.9). Le volume de la bulle est donc proportionnel au volume de gaz généré à l'électrode [Verh80, Sill83, Bran85].

$$r_b(t_r) = \sqrt[3]{\frac{3p_g RT I t_r}{4\pi P z}} \quad (2.9)$$

Dans le cas des électrodes fortement poreuses contenant du gaz en phase gazeuse, il a été suggéré que la croissance des bulles est liée à la diffusion du gaz dans le matériau d'électrode [Ponc00, Perr06]. Dans les matériaux poreux, il est aussi envisageable que la vitesse de croissance d'une bulle de gaz soit régit par un flux de gaz à pression constante [Ponc00, Perr06]. Les lois de croissances des bulles formées par injection de gaz sont résumées dans [Clif78].

2.5 La coalescence

2.5.1 Description théorique de la coalescence

Le phénomène de coalescence de deux particules colloïdales a été étudié puis théorisé par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek pour aboutir à ce qui est aujourd'hui appelé théorie DLVO [Isra91]. La coalescence a lieu lorsque deux bulles s'approchent suffisamment longtemps et avec suffisamment de force pour que les différentes étapes du mécanisme de coalescence puissent avoir lieu. La première étape de ce mécanisme est le drainage du film d'électrolyte existant entre les deux bulles lorsque ces bulles s'approchent l'une de l'autre. La seconde étape est la rupture du film d'électrolyte qui sépare les bulles lorsque celui-ci devient suffisamment fin. Enfin, les films de tensioactifs couvrant l'interface des bulles, si ceux-ci existent, doivent être percés pour permettre au contenu des bulles de se mélanger et à la bulle nouvellement formée de prendre sa forme d'équilibre. D'après la théorie DLVO, lors du drainage d'un film, les interfaces des bulles se repoussent sous l'effet de la répulsion des charges électriques des doubles couches électrochimiques de chaque particule alors que dans un même temps, des forces de Van der Waals tendent à rapprocher les interfaces. La modélisation de ces effets répulsifs et attracteurs montre que la concentration en électrolyte doit atténuer la répulsion des doubles couches et ainsi faciliter la coalescence.

2.5.2 Inhibition de la coalescence dans les électrolytes

L'effet de la concentration de l'électrolyte sur la coalescence telle que prévue par la théorie DLVO a été invalidé par l'expérience. Expérimentalement, dans une colonne à bulle contenant un mélange électrolytique, la coalescence est inhibée au delà d'une certaine concentration d'électrolyte [Crai93]. De même, deux bulles générées à l'embouchure de deux capillaires proches coalescent plus difficilement au delà d'une certaine concentration d'électrolyte [Tzan04]. Cette concentration à partir de laquelle la coalescence est inhibée dépend de l'électrolyte [Crai83]. Elle est définie comme la concentration à partir de laquelle moins de 5% des contacts entre bulles en mouvement mènent à une coalescence [Tsan04]. On peut parler de concentration de transition puisque la transition d'un régime de coalescence à un régime d'inhibition de la coalescence se fait sur une plage de concentration de quelques $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [Tsan04]. La concentration de transition dépend de la taille des bulles [Tsan04]. Le phénomène d'inhibition de la coalescence a été observé dans des électrolytes non aqueux [Henr08]. Enfin, l'inhibition de la coalescence peut survenir avec une solution dont le soluté n'est ni chargé ni tensioactif ce qui implique que l'inhibition de la coalescence est une

inhibition du drainage et non un effet électrostatique [Henr09]. Dans les cellules d'électrolyse, du fait de cette inhibition de la coalescence, le taux de vide atteint une valeur maximale [Krey85]. Ce taux de vide maximum est par exemple de 25% pour H₂ dans KOH 20% et 10% pour H₂ dans H₂SO₄ 20% [Kuhn89]. Cet effet a donné lieu à un modèle pour décrire l'écoulement diphasique dans les cellules d'électrolyse appelé "coalescence barrier model" [Krey85].

La coalescence de bulles électrogénérées sur des microélectrodes a été étudiée expérimentalement au moyen d'une caméra rapide (10⁶ images/s) montée sur microscope et théoriquement par le calcul numérique [Stov96]. Le coefficient de transfert de matière à l'électrode est un indicateur de la fréquence de coalescence des bulles attachées [Jans78, Jans81]. La croissance par coalescence est amplifiée lorsque des bulles peuvent glisser sur l'électrode (tout en restant attachées) [Jans81]. Dans les procédés possédant une électrode inclinée face vers le bas, la coalescence entre les bulles détachées qui glissent sous l'électrode et les bulles attachées est une cause principale de la croissance et du détachement [Ponc06]. De nombreux auteurs ont observé le détachement d'une bulle consécutivement à sa formation par coalescence [Glas64, West64, Jans81]. Certains d'entre eux ont observé un retour de ces bulles sur l'électrode [Side85, Glas64], phénomène étudié théoriquement par [Lube02].

La coalescence des bulles de vapeur dans les bouilleurs est fortement atténuée en présence de tensioactifs [Hets01]. La présence de tensioactifs dans les bouilleurs permet d'améliorer le transfert de chaleur notamment en évitant la formation par coalescence de bulles de grosse taille [Seph74].

2.5.3 Prise en compte de la coalescence dans les modèles

La simulation d'un phénomène de population tel que la coalescence nécessite pour être décrite avec précision une description lagrangienne de la phase dispersée, c'est-à-dire un suivi de la taille et de la trajectoire de chaque bulle (voir par exemple [Ponc06]).

Il est aussi possible de décrire la coalescence avec une description eulérienne de la phase dispersée. Les différentes méthodes utilisées pour traiter la coalescence avec une description eulérienne des bulles sont comparées dans [Marc05]. Ces modèles nécessitent un ajustement.

Notons l'existence d'un modèle empirique et statistique décrivant la vitesse de croissance de bulles d'oxygène par coalescence sur une électrode [Side85].

2.6 Taille des bulles au détachement de l'électrode

2.6.1 La force de capillarité à l'interface gaz-liquide-solide

La taille des bulles au détachement est un paramètre crucial pour la modélisation des cellules d'électrolyse. Nous avons vu que la taille des bulles au détachement est avec la vitesse de croissance des bulles un des deux paramètres qui contrôlent le temps de résidence des bulles sur la surface des électrodes. L'ensemble des modèles du transport induit par les bulles prennent en compte la taille des bulles au détachement. Par ailleurs, la taille des bulles au détachement affecte leur vitesse d'ascension et la forme du panache (la vitesse d'ascension entre en compte dans le calcul du nombre d'asymétrie K du modèle de Tobias).

Notons que dans les cellules d'électrolyse industrielles, la surface des électrodes n'est pas figée, parfois les électrodes sont consommées comme c'est le cas pour les anodes du procédé Hall Héroult parfois un dépôt se forme à la surface des électrodes comme c'est le cas pour le procédé Westinghouse du fait d'une réaction secondaire produisant du soufre [Char10] ou encore pour le procédé d'électrolyse de HF lorsque un film de CF_x se forme à la surface des anodes. Par conséquent la force capillaire est amenée à varier avec l'histoire de la cellule d'électrolyse rendant ardu toute tentative de modélisation.

Avant de s'intéresser au problème du détachement des bulles attachées à un solide, voici quelques définitions terminologiques suivie d'une description de la nature du lien entre une bulle et une électrode.

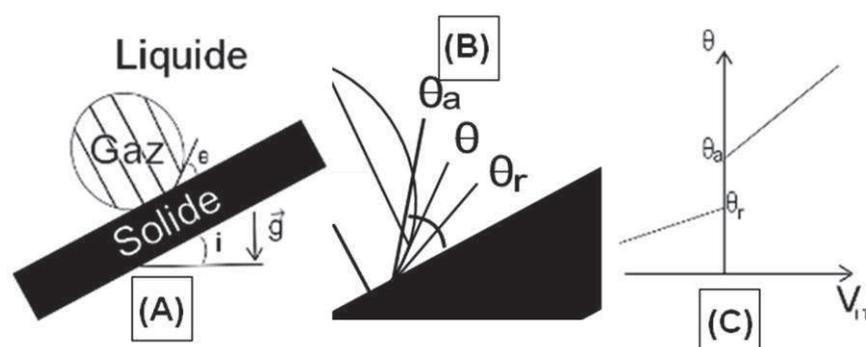


Figure 2.4: (A) Définition de l'angle de contact, de l'angle d'inclinaison (B) de l'angle de recul et d'avancé. (C) Description schématique de la vitesse de déplacement de la ligne triple en fonction de l'angle de contact d'après [Duss85]

Les phénomènes de capillarité en présence de plusieurs phases sont complexes et ont donné lieu à de nombreuses études résumées dans [Dege85, Dege02, Bonn09] d'où sont tirées les généralités suivantes. On définit la ligne triple par la ligne formée à la rencontre de trois

interfaces entre trois phases non miscibles. Dans le cas d'une bulle attachée à une électrode ces trois interfaces sont les interfaces entre les phases liquide/gaz, gaz/solide et solide/liquide.

L'angle de contact θ et l'angle d'inclinaison i sont définis sur la figure {2.4-A}. Par convention, en présence de phase gazeuse, liquide et solide l'angle de contact est l'angle à la ligne triple au sein de la phase liquide. On note θ_e l'angle de contact à l'équilibre ou angle de Young défini par la relation (2.10). Quand l'angle de contact est l'angle de Young, seules les forces interfaciales s'exercent sur la ligne triple.

$$\cos(\theta_e) = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (2.10)$$

σ_s tension interfaciale à l'interface gaz-solide, σ_{sl} tension interfaciale à l'interface liquide-solide, σ_l tension interfaciale à l'interface gaz-liquide

La composante de la force capillaire qui s'exerce sur une ligne triple dans le plan de la surface de la phase solide se calcule par la relation (2.11). La force capillaire n'est pas constante sur l'ensemble d'une ligne triple quand l'angle de contact varie. La force appliquée sur la ligne au pied d'une bulle varie au cours du développement de celle-ci, les angles de contact varient dans le temps entre la germination et le détachement [Glas64]. Par la suite, l'emploi du terme « angles de contact » (au pluriel) décrira l'ensemble des angles de contact existant à une ligne triple.

$$F_C = \sigma_l(\cos \theta - \cos \theta_e) \quad (2.11)$$

En fonction des forces qui s'appliquent sur l'interface gaz-liquide, la ligne triple est fixe pour une gamme d'angles de contact comprise entre un angle d'avancée θ_a et un angle de recul θ_r . A la ligne triple, la force de capillarité attachant la bulle à une paroi est semblable à une force de friction car elle égalise la résultante des autres forces sans qu'il n'y ait de mouvement sur la plage angle d'avancée/angle de recul. Le mouvement de la ligne triple n'étant autorisé qu'au delà des forces seuils définies par les relations (2.12) et (2.13). La vitesse d'une ligne triple en fonction de l'angle de contact est schématisée sur la figure {2.4-C} d'après [Duss85].

$$F_a = \sigma_l(\cos \theta_a - \cos \theta_e) \quad (2.12)$$

$$F_r = \sigma_l(\cos \theta_r - \cos \theta_e) \quad (2.13)$$

F_a force qu'il faut imposer à la ligne triple pour que la phase liquide avance sur la phase solide, F_r force qu'il faut imposer à la ligne triple pour que la phase liquide recule sur la phase solide

La plage d'angles $\theta_a - \theta_r$ est liée à l'état de surface du solide (géométrie, rugosité, variations de tension interfaciale). Sur des obstacles géométriques importants la ligne triple est bloquée ce qui équivaut à une plage d'angles de contact autorisés $\theta_a - \theta_r$ de 180° .

Le problème de la taille d'une bulle au détachement est un problème de calcul numérique car les forces s'exerçant sur une bulle dépendent de sa forme et vice versa. Le calcul de la forme de l'interface des bulles et des gouttes a donné lieu à de nombreux travaux théoriques. La méthode numérique de résolution d'équations différentielles d'Adams et Bashforth [Bash83] a été inventée pour résoudre l'équation de Laplace afin de calculer la forme des bulles et des gouttes. Deux méthodes numériques permettent de modéliser une bulle attachée et d'en déduire ainsi sa taille au détachement.

- La première méthode consiste à résoudre un système d'équations couplées constitué par la loi de Laplace et les équations de Navier-Stokes (cf. annexe 4).

- La deuxième méthode permettant de simuler une bulle attachée est la méthode de calcul "Lattice-Boltzmann" [Yang01, Zhan05, Li06].

La méthode consistant à résoudre les équations de Navier Stokes et de l'équation de Laplace se heurte à un problème au niveau de la condition à la limite pour représenter la ligne triple [Huh71, Duss83]. Au niveau d'une ligne triple les équations de Navier-Stokes (avec une condition de non-glissement du liquide sur la surface) impliquent l'existence d'une dissipation visqueuse infinie [Huh71]. La description des écoulements aux abords d'une ligne triple est aujourd'hui encore un sujet en débat [Bonn09].

Deux types de conditions à la limite sont nécessaires pour décrire l'écoulement confiné aux abords d'une ligne triple [Duss83] :

- une condition à la limite avec laquelle la ligne triple est en mouvement et a une forme inconnue
- l'autre condition s'applique lorsque la ligne triple est fixe et de forme connue, dans ce cas l'angle de contact variable entre un angle d'avancée θ_a et un angle de recul θ_r .

Plusieurs stratégies passées en revue par [Dupo10] ont été développées pour répondre à ce problème. Les exemples de résolution numérique couplant forme des bulles et écoulements sont de plus en plus courants [Spel05, Dupo10].

Physiquement, l'ancrage du pied d'une bulle dépend de sa configuration (figure {2.5}). Lorsqu'une bulle est fixée à l'embouchure d'un pore ou d'un capillaire (figure {2.5-A}) la ligne triple est fixe et une seule condition à la limite permet de résoudre le système d'équations. Dans le cas d'une bulle attachée sur une surface partiellement démoillée (figure {2.5-B}) la ligne triple peut être libre et la question de la condition à la limite se pose. Il existe aussi un cas de configuration de zone d'ancrage de bulle qui est le cas hybride d'une bulle sortant d'un capillaire dont le pied va s'étendre lors de la croissance sur le matériau autour de l'embouchure. Une bulle attachée sous une électrode inclinée peut aussi se détacher même si la poussée d'Archimède pousse la bulle vers l'électrode. Lorsqu'une bulle est sous une électrode inclinée (figure {2.5-C}) elle doit d'abord glisser sous l'électrode avant que ne se forme un film de liquide entre la bulle et l'électrode. Le film est entretenu par le mouvement [Auss02, Perr05].

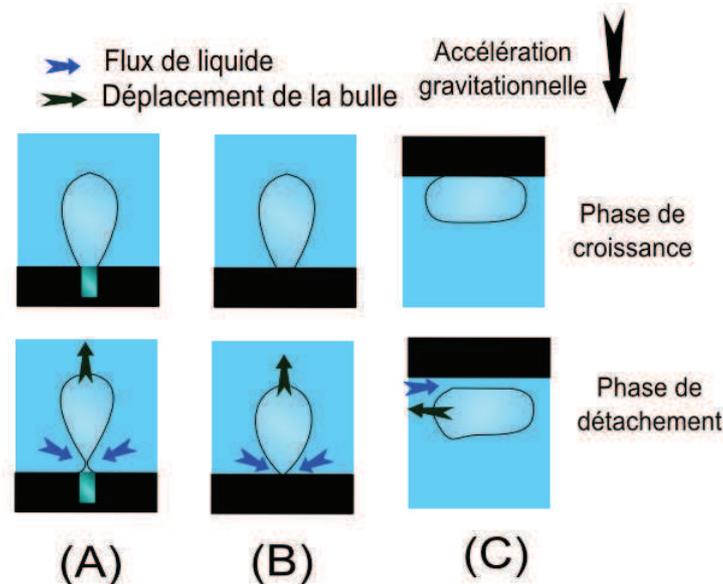


Figure 2.5: Les configurations d'ancrage de bulles aux électrodes et le mécanisme du détachement (A) bulle ancrée à l'embouchure d'un pore (B) bulle ancrée par une ligne triple libre (C) bulle sous une électrode légèrement inclinée

Le potentiel de l'électrode modifie la tension interfaciale liquide/solide par l'effet électrocapillaire [Lipp73]. Un effet électrocapillaire pourrait donc agir sur la taille au détachement des bulles générées sur une électrode [Vogt89] mais un tel effet n'a jamais été démontré.

2.6.2 Cas de la ligne triple fixe

Dans le cas où une bulle est fixée à l'embouchure d'un pore rempli de gaz (figure {2.5-B}), la ligne triple est fixe, la phase gazeuse doit être coupée pour qu'une partie se détache et forme

une bulle alors que l'autre restera dans le pore. La coupure a lieu sous l'effet de la pression hydrostatique, de pressions hydrodynamiques, de vaguelettes (instabilité de Rayleigh Taylor) ou de la coalescence [Clif78]. La force retenant la bulle est proportionnelle au périmètre du pore et à la tension interfaciale. Dans le cas d'un orifice vers le haut dans un liquide stagnant, lorsque le débit d'injection de gaz est modéré, la taille au détachement est donnée par la relation (2.14), relation utilisée pour la mesure de la tension superficielle à l'interface gaz liquide [Hark19].

$$V_d = \frac{\psi_H \pi \sigma_1 d_{\text{pore}}}{g \Delta \rho} \quad (2.14)$$

soit $r_{d,\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \psi_H d_{\text{pore}} \frac{\sigma_1}{g \Delta \rho}}$

ψ_H un facteur correctif proche de l'unité, tabulé. Ce facteur est nécessaire car la coupure de la phase gazeuse n'est pas nette à l'embouchure de l'orifice lors du détachement. Cf. figure {2.5-A}.

D'après [Sill83, Bong84], dans le cas d'un pore dont l'embouchure est à la verticale la force d'ancrage peut s'écrire au moyen de la relation (2.15) qui est l'intégration de la force capillaire sur le pourtour de l'embouchure du pore et son approximation en supposant que l'embouchure soit circulaire.

$$F_c = \sigma_1 \int_0^\pi d_{\text{pore}} \sin(\varphi) d\varphi \approx 2d_{\text{pore}} \sigma_1 \quad (2.15)$$

Une telle force capillaire permet de calculer un rayon au détachement donné par (2.16). Ce rayon fait environ 86% du rayon au détachement d'une bulle se détachant depuis une surface horizontale face vers le haut tel que celui calculé par (2.14).

$$r_{d,\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi} \psi_H d_{\text{pore}} \frac{\sigma_1}{g \Delta \rho}} \quad (2.16)$$

2.6.3 Cas de la ligne triple libre

2.6.3.1 Effet de la forme et du périmètre de la zone d'ancrage de la bulle

Dans le cas de configuration du pied de la bulle décrit par la figure {2.5-B}, la force retenant la bulle F_{lt} est donnée par la relation (2.17). Cette force peut être calculée en considérant l'existence d'un segment C_a de la ligne triple sur lequel la ligne triple avance i.e. $\theta = \theta_a$ et un segment C_r sur lequel la ligne triple recule et $\theta = \theta_r$ [Duss85].

$$F_{lt} = \oint_{lt} F_C = \sigma_1 \cos \theta_r \int_{C_a} dl - \sigma_1 \cos \theta_a \int_{C_r} dl \quad (2.17)$$

On déduit de (2.17) que la longueur de la ligne triple est un des paramètres les plus influents sur la taille de la bulle au détachement. Les observations de la forme de la zone d'ancrage des bulles et de son évolution lors de la croissance de la bulle sont malheureusement très parcellaires dans la littérature. L'observation expérimentale de la croissance du pied d'une bulle de CO₂ (quasi sphérique) en train de croître sur un verre de bière montre que dans un premier temps le pied croît proportionnellement au rayon suivant la relation (2.18) [Zijl78].

$$r_p \approx r_b \sin \theta \quad (2.18)$$

Dans un second temps le périmètre du pied continue d'augmenter mais retarde par rapport à la valeur calculée par (2.18). Enfin, à la fin de la période de croissance la zone d'ancrage de la bulle n'évolue plus [Zijl78].

Dans l'hypothèse où C_a et C_r ont pour longueur la largeur du pied de la bulle dans la direction perpendiculaire au mouvement (2.17) devient (2.19) [Furm62].

$$F_{lt} = 2r_p \sigma_1 (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (2.19)$$

r_p rayon équivalent de la ligne triple

Cette équation fait apparaître le rayon équivalent de la ligne triple qui est a priori inconnu. Elle a été modifiée de façon semi empirique par [Alha81] pour faire apparaître le rayon de la bulle et l'angle de contact à l'équilibre (2.20) (une telle relation empirique contient implicitement un relation entre la forme de la ligne triple et le rayon de la bulle).

$$F_{lt} \approx \left(\frac{58}{\theta_{moy} + 5} + 0,14 \right)_p \frac{1}{2} \pi r_b \sigma_1 \sin(\theta_{moy}) (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (2.20)$$

2.6.3.2 Calculs numériques de la taille des bulles au détachement

Pour une bulle se détachant d'une surface horizontale face vers le haut, à partir des résultats de [Bash83] sur la résolution numérique de l'équation de Laplace, Fritz [Frit36] a démontré que le volume d'une bulle est lié à son angle de contact au moment du détachement, la relation obtenue (2.21) est appelée relation de Fritz.

$$r_{b,d} = 0,0104 \theta_d \sqrt{\frac{\sigma_1}{g \Delta \rho}} \quad (2.21)$$

θ_d angle de contact au détachement (degrés)

Cette équation (2.21) a été depuis lors sujette à de très nombreux raffinements portant sur l'effet de la vitesse de croissance de la bulle comme par exemple le modèle de Cole et al. [Cole66] qui donne (2.22).

$$r_{b,d} = \left(a_5 + b_5 \left(\frac{dr}{dt} \right)^{c_5} \right) \theta_d \sqrt{\frac{\sigma_1}{g\Delta\rho}} \quad (2.22)$$

a_5, b_5, c_5 trois constantes

On dénombre désormais plus de huit variantes théoriques ou semi-empiriques de l'équation de Fritz (2.21) prenant en compte notamment la vitesse de croissance, la viscosité [Alav10].

Le calcul numérique a aussi permis d'établir, en fonction de θ_a et θ_r , le volume à partir duquel une goutte ou une bulle sur ou sous un plan incliné d'un angle i se met à glisser [Duss83, Duss85]. Le résultat du calcul se met sous la forme (2.23). Il paraît raisonnable d'émettre l'hypothèse qu'une bulle se détache rapidement après s'être mis à glisser et par conséquent que le rayon à partir duquel une bulle glisse est proche du rayon de détachement. Lorsqu'une bulle glisse sous une électrode inclinée, un film de liquide se forme entre la bulle et l'électrode. L'épaisseur d'un tel film lorsqu'une bulle est détachée a été étudié par [Perr06]. La vitesse de glissement d'une bulle encore attachée a été calculée numériquement par [Duss83, Duss85] dans le cas d'une bulle initialement attachée à un solide homogène. Dans un cas réel la vitesse de glissement est aléatoire et varie dans le temps, la bulle se détache d'autant plus facilement que le liquide mouille le solide et que l'inclinaison approche la verticale. Enfin, une bulle glissant sous une électrode se détache en se scindant, une partie reste attachée [Perr06].

$$V_{\text{gliss}} = \sqrt{\frac{96}{\pi}} \frac{(\cos \theta_r - \cos \theta_a)^{3/2} (1 + \cos \theta_a)^{3/4} \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta_a - \frac{1}{2} \cos^3 \theta_a\right)}{(\cos \theta_a + 2)^{3/2} (1 - \cos \theta_a)^{9/4}} \left(\frac{\sigma_1}{g\Delta\rho \sin i} \right)^{-3/2} \quad (2.23)$$

V_{gliss} volume à partir duquel une bulle glisse sur un plan incliné, i inclinaison

Les relations (2.21) et (2.23) ont été tracées sur la figure {2.6} en faisant varier les paramètres θ_a, θ_r et des valeurs physiques correspondant à une bulle d'air dans l'eau sur un plan incliné à la verticale. On remarque sur cette figure que la relation de Fritz permet de calculer une taille de bulle au détachement dont les valeurs sont proches des rayons équivalent au glissement calculé par (2.23) dans la limite de la plus grande hystérésis de la ligne triple possible à savoir quand $\theta_r = 0$.

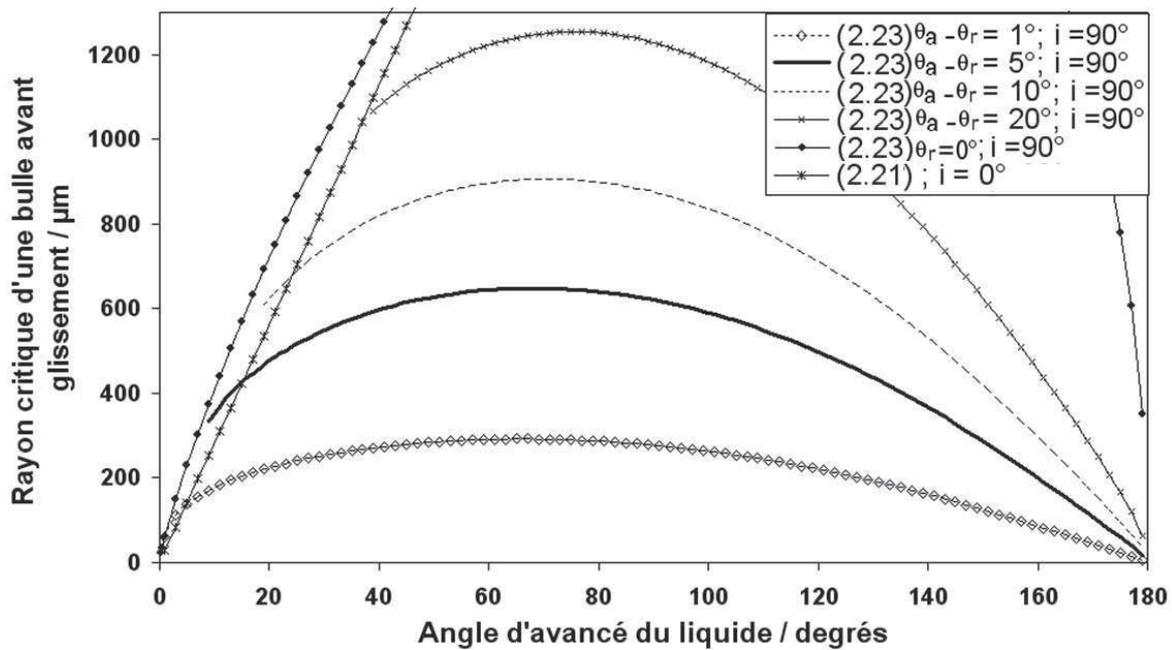


Figure 2.6: Rayon maximal au dessus duquel les gouttes et les bulles glissent en fonction de l'angle d'avancé et de l'hystérésis d'après [Duss85] et relation de Fritz [Frit35], paramètres utilisés pour les calculs $\sigma_1 = 72 \text{ mN m}^{-1}$, $\Delta\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$

2.6.4 Tailles expérimentales des bulles dans les électrolyseurs

2.6.4.1 Effets de la densité de courant et des conditions opératoires

De nombreuses publications font état des valeurs des tailles des bulles observées expérimentalement en fonction des conditions d'électrolyse, de l'orientation de l'électrode, de la nature du gaz, de la présence de tensioactifs et des vitesses de convection [Vogt83, Side87]. Les plus petites bulles détachées observées sont les bulles d'hydrogène générées sur une cathode de mercure dans une solution acide très pure. Le diamètre de ces bulles est de $10 \mu\text{m}$ [Dapk86]. Sous une électrode inclinée de la dimension de celle utilisée dans le procédé Hall Héroult actuel, des modèles en eau et des simulations montrent que les bulles peuvent atteindre un volume de plus de 200 cm^3 [Ponc06] soit un diamètre équivalent de plusieurs centimètres.

La densité de courant à l'électrode a un effet important sur la taille des bulles au détachement comme le montrent les relations empiriques (2.24), (2.25) et (2.26) (cet effet pourrait s'expliquer par un phénomène électrocapillaire cf. 2.6.1 p.73). Ces relations sont en désaccord, il n'y a pas de consensus sur l'effet de la densité de courant sur la taille des bulles au détachement.

Tableau 2.a : Taille des bulles au détachement lors de l'électrolyse de l'eau le signe \pm signifie que la relation est valable pour l'hydrogène et l'oxygène

Source	Domaine de validité	Relation
[Vogt89]	$\pm 1-10 \text{ A m}^{-2}$	$\frac{r_{b,d}(j)}{r_{b,d}(j \rightarrow 0)} = \frac{1}{(1 + 0,2j)^{0,45}} \quad (2.24)$
[Joe88]	$\pm 10-5000 \text{ A m}^{-2}$	$\frac{r_{b,d}(j)}{r_{b,d}(10\text{Am}^{-2})} = \left(\frac{j}{10}\right)^{a_6} \quad (2.25)$
[Bong84]	-	$r_{b,d} = r_{b,\text{ref}} \left(\frac{\phi_g}{\phi_l}\right)^{a_7} \text{Re}_{\text{el}}^{b_7} \left(\frac{P}{P_{\text{atm}}}\right)^{c_7} [\text{KOH}]^{d_7} \quad (2.26)$

$0,13 < a_6 < 0,24$; $0,0018 \text{ cm} < r_{b,\text{ref}} < 0,018 \text{ cm}$ dépend de l'état de surface et du gaz ;
 $0 < a_7 < 0,16$; $0,24 < b_7 < 0,03$; $0,2 < c_7 < 0,07$; [KOH] en % massique ; $-0,22 < d_7 < -0,12$

L'étude de la taille des bulles de O_2 et H_2 en sortie d'un électrolyseur à électrode plane massive dans KOH 30 % a été entreprise de façon très complète par Bongenaar [Bong84] dont les résultats fournissent la relation sans dimensions (2.26) du rayon moyen en fonction des paramètres de fonctionnement. Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, de la pression et de la vitesse de convection diminue la taille des bulles au détachement. L'augmentation de la densité de courant et la présence de zones hydrophobes augmentent la taille des bulles au détachement. La nature du gaz généré affecte la taille au détachement, l'effet est délicat à décrire.

Les dimensions de la cellule n'ont pas d'effet sur la taille des bulles au détachement tant que celles-ci sont grandes devant la taille des bulles au détachement [Stpi93].

2.6.4.2 Description statistique des populations

Pour décrire une population la plupart des auteurs se contentent d'indiquer le rayon de Sauter (2.27) ou le rayon moyen (en nombre).

$$r_{\text{Sauter}} = \frac{\sum_n r_b^3}{\sum_n r_b^2} \quad (2.27)$$

Certains auteurs mesurent la distribution de la taille de la population des bulles observée. Les distributions de la taille des bulles mesurées sont généralement décrites par une loi normale ou une loi log-normale. Les mécanismes à l'origine de ces formes de distributions sont analysés par [Limp01]. La distribution de la taille des populations est généralement plurimodale [Naga03, Nier09]. Les distributions sont fortement dépendantes de l'état de

surface [Toma10]. D'après les données de [Sill83, Bong84] les populations de bulles d'hydrogène ou d'oxygène produites par électrolyse de l'eau dans KOH sont d'autant plus centrées autour des moyennes que :

- La pression, la densité de courant, la vitesse de convection, la concentration en KOH sont importantes
- L'état de surface de l'électrode est uniforme et l'électrode bien mouillée par l'électrolyte

Par contre la température a peu d'effet sur la taille des bulles au détachement.

En solution acide, la distribution de la taille des bulles d'hydrogène mesurée par Bryson et al. [Brys89] a été modélisée par une loi normale par Saint Pierre et al. [Stpi93]. La densité de probabilité d'une loi normale est donnée par la relation (2.28). Les paramètres proposés par Saint Pierre et al. [Stpi93] sont fournis par le tableau (2.b). La comparaison des distributions mesurées et modèles sont tracées sur la figure {2.7}.

$$f(d) = \frac{1}{\sigma_{\text{dist}} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{d - d_{\text{moyen}}}{\sigma_{\text{dist}}}\right)^2\right) \quad (2.28)$$

d_{moyen} diamètre moyen, σ_{dist} écart type

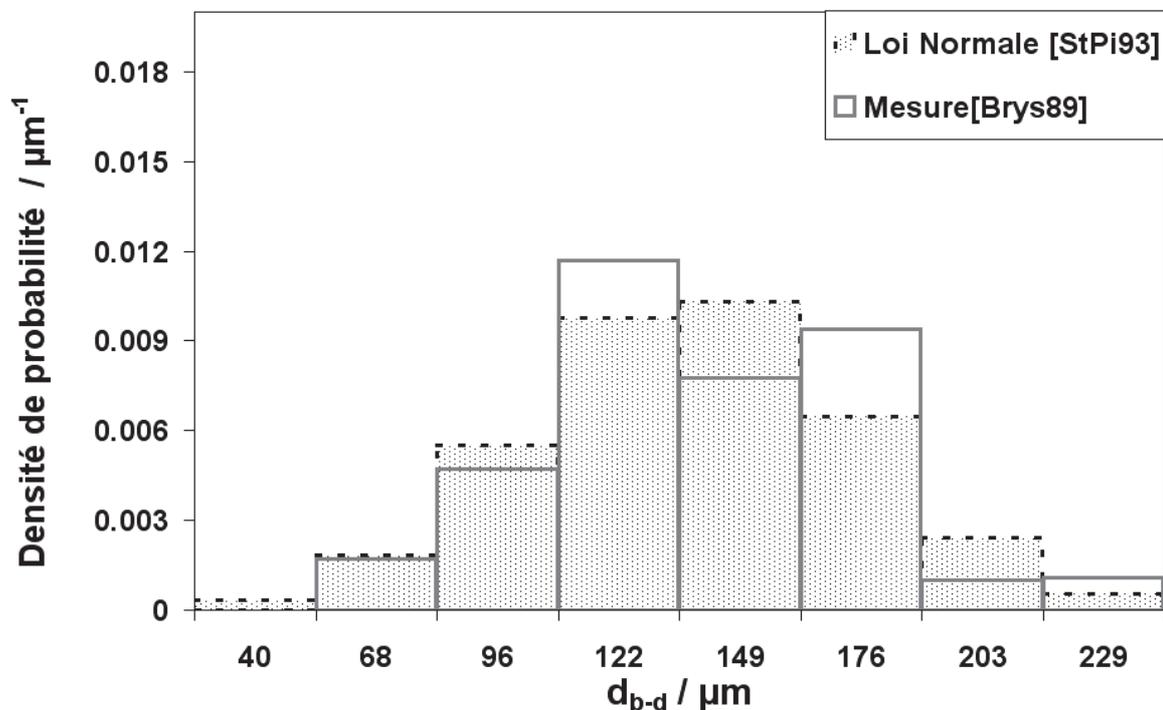


Figure 2.7: Diamètre des bulles de H₂ dans H₂SO₄ à 0,1 mol L⁻¹ sur une électrode polarisée à 33 A m⁻², comparaison entre mesure [Brys89] et modèle de distribution Normale [Stpi93]

Tableau 2.b : D'après [Stpi93], paramètre de la loi normale permettant de décrire les résultats de [Brys89]

Moyenne d_{moyen} (μm)	138,4
Ecart type σ_{dist} (μm)	37,18

L'équation de la distribution log normale est donnée par (2.29).

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma_{\text{dist}}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(d) - \ln(d_{\text{moyen}})}{\sigma_{\text{dist}}}\right)^2\right) \quad (2.29)$$

La loi log normale possède une asymétrie statistique positive. Les courbes de distribution de la population de bulle de H_2 obtenus par Bongenaar [Bong84] produites sur une électrode de nickel en solution KOH peuvent être modélisées par une telle loi comme le montre la figure {2.8}. La modélisation n'est pas proposée par Bongenaar [Bong84], nous avons effectué ce traitement.

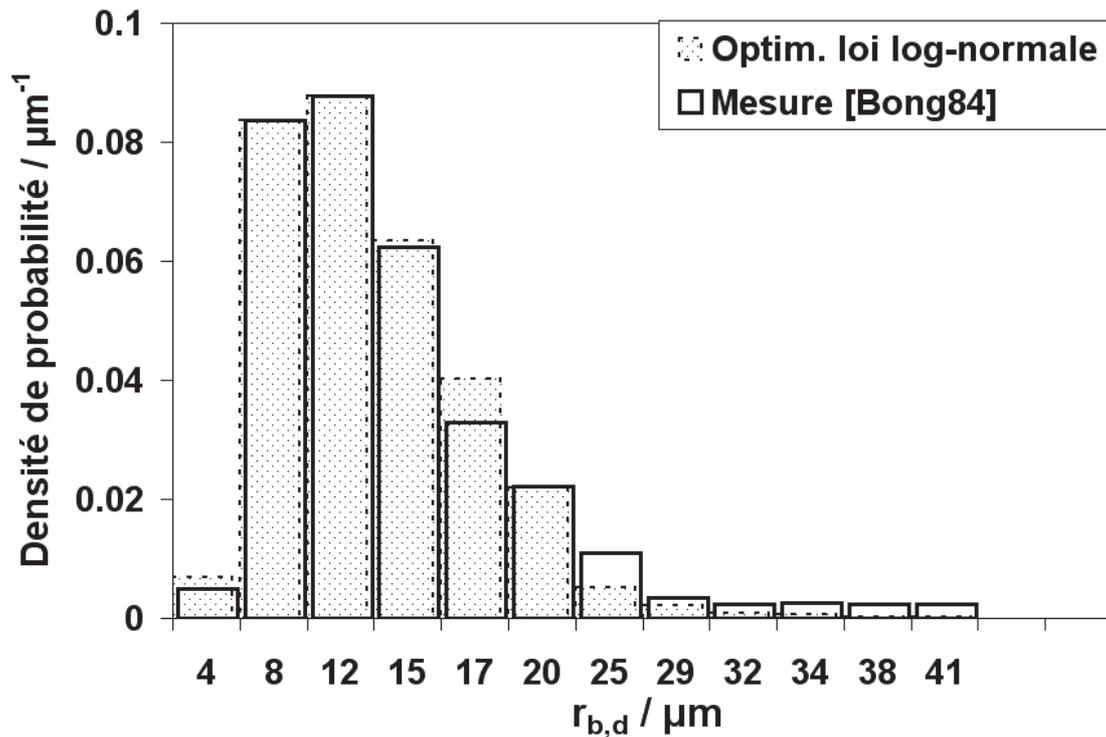


Figure 2.8: Rayon des bulles d'hydrogène qui se détachent d'une électrode de Ni polarisée à 8 kA m^{-2} dans KOH 30 % sous convection forcée ($v_{\text{lm}} 0,5 \text{ m s}^{-1}$) à 353 K [Bong84] et comparaison à une loi normale avec $r_{\text{moyen}} = 11,9 \mu\text{m}$ et $\sigma_{\text{dist}} = 0,37 \mu\text{m}$

2.7 La quantité de bulles attachées à l'électrode

2.7.1 Description théorique de la couche des bulles attachées

La quantité des bulles à l'électrode est nécessaire au calcul de p_g et des effets de la couche des bulles attachées sur la tension de cellule. Quatre paramètres permettent de représenter la population des bulles attachées à l'électrode [Sill83] :

- Le taux de masquage moyen Θ
- Le volume de gaz contenu dans les bulles attachées par unité de surface V_{ga}/S_{eld}
- Le rayon équivalent moyen des bulles attachées $r_{b,moy}$
- Le nombre moyen de bulles par unité de surface N_b/S_{eld}

Ces paramètres sont couplés par les relations (2.30) à (2.33').

Le taux de masquage ou taux de couverture est défini par (1.37). Il a été montré dans la discussion en 1.3.1 que ce paramètre fait l'objet de plusieurs définitions.

Le volume de gaz présent sur l'électrode est le produit du débit de gaz en phase gazeuse généré à l'électrode par le temps de résidence moyen (2.30).

$$\frac{V_{ga}}{S_{eld}} = \frac{p_g \phi_g t_r}{S_{eld}} = p_g t_r \frac{zF}{V_{mol}(P_{int})} j \quad (2.30)$$

V_{mol} volume moléculaire du gaz à la pression interne moyenne, P_{int} pression interne du gaz dans les bulles présentes à l'électrode, t_r temps de résidence

Le rayon équivalent moyen des bulles présentes à l'électrode n'est pas aisé à calculer puisqu'il dépend de la population des bulles et de leur forme liée notamment aux angles de contact. Pour une population de bulles quasi sphériques monodisperse dont la taille au détachement est proche d'une taille moyenne au détachement (2.31). Le calcul de l'intégral (2.31) est possible lorsque les bulles croissent par transfert de matière et si le paramètre β de l'équation (2.7) et le temps de résidence t_r sont connus.

$$r_{b-moy} = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} r_b(t) dt \quad (2.31)$$

Le rayon équivalent moyen est le rayon d'une sphère ayant pour volume le volume moyen des bulles présentes à l'électrode. Le nombre moyen de bulles présentes à l'électrode est lié au volume moyen de gaz présent à l'électrode et au rayon moyen des bulles (2.32).

$$\frac{N_b}{S_{\text{eld}}} = \frac{3V_g}{4\pi r_{b,\text{eq,moy}}^3 S_{\text{eld}}} \quad (2.32)$$

Les équations (2.30), (2.31) et (2.32) montrent que les informations nécessaires au calcul local de la quantité de bulles attachées à la surface d'une électrode sont p_g , β et t_r (ou $r_{b,d}$). L'utilisation de ces relations mènent à l'expression théorique (2.33) et (2.33') du taux de masquage Θ dans le cadre de l'approximation (1.38) [Vogt05].

$$\Theta = \frac{3}{4} p_g \text{Re}_{\text{el}} \text{Sc} \beta^{-2} a_8^2 \left(\frac{r_{b,d}}{d_{b,d}}\right)^4 \quad (2.33)$$

$$\Theta = \frac{3}{64} p_g \text{Rn}_{\text{dF}} \beta^{-2} \frac{I}{S_{\text{eld}}} \frac{RT}{zFP} d_{b,d} \left(1 - \frac{P_{\text{vap}}}{P}\right)^{-1} \quad (2.33')$$

P pression dans la cellule, P_{vap} pression de vapeur du solvant, a_8 facteur de forme des bulles dépendant des angles de contact

2.7.2 Description empirique et effet des conditions opératoires

L'utilisation d'électrodes transparentes a permis de montrer que la plupart des conditions d'électrolyse influencent la couche des bulles attachées. Par exemple, le taux de masquage est influencé par la configuration de l'électrode (inclinaison, forme), la densité de courant, la mouillabilité de l'électrode par l'électrolyte, la vitesse de convection de l'électrolyte, la température, la pression et la nature du gaz généré [Sill83, Jans84, Bong84, Side85].

La densité de courant détermine le flux de gaz produit à l'électrode et a un très fort effet sur le taux de masquage. De nombreuses données sur de taux de masquage en fonction de la densité de courant et de la nature du gaz sont compilées par [Vogt05] dont est tirée la figure {2.9} qui présente des exemples de taux de masquage en fonction de la densité de courant et de la nature du gaz. On remarque sur cette figure {2.9} que le taux de masquage dépend de la nature du gaz produit. Par ailleurs le taux de masquage semble croître rapidement jusqu'à 3000 A m^{-2} puis semble se stabiliser.

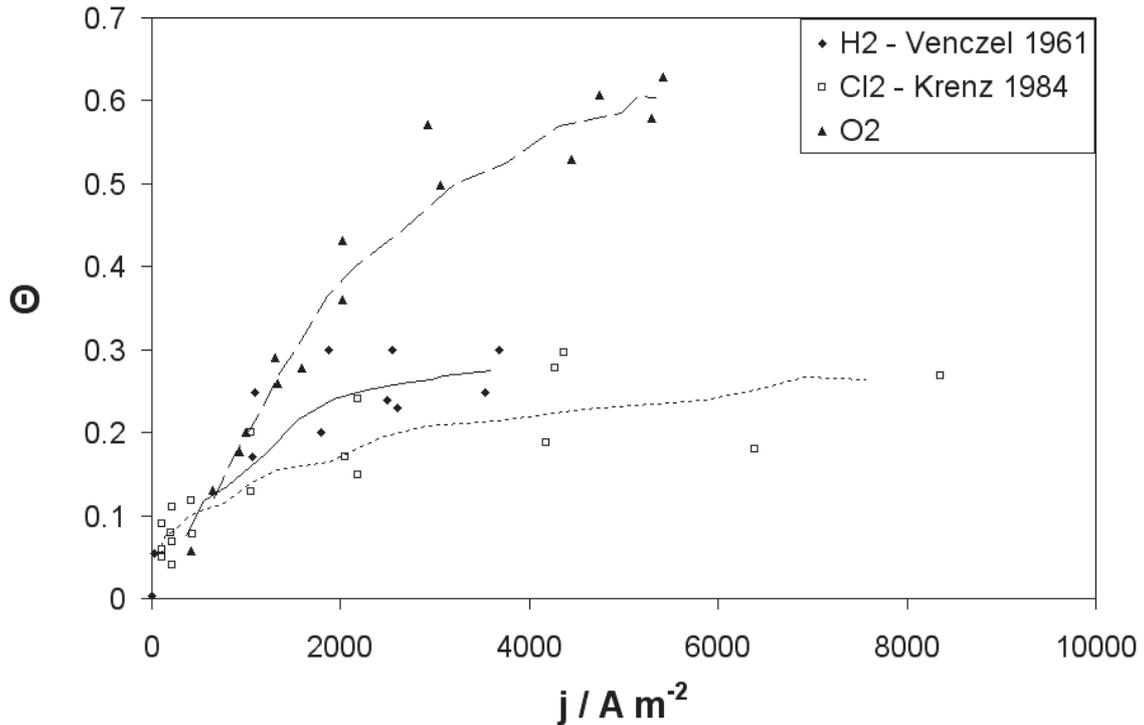


Figure 2.9: Taux de masquage d'une électrode verticale en l'absence de convection forcée pour Cl₂ sur Pt dans HCl et KCl, H₂ sur Cu dans H₂SO₄ et pour O₂ sur Ni dans KOH d'après les données citées par [Vogt05]

La convection de l'électrolyte permet un détachement plus rapide des bulles attachées et par conséquent des taux de masquages plus faibles comme le montre la figure {2.10} obtenue avec une électrode de Ni transparente de 1 cm de large et 10 cm de haut distante de 4 cm d'une autre électrode transparente [Sill83].

Pour Sillen [Sill83], il existe deux régimes de masquage des électrodes, dont un premier régime "de bulles isolées et de coalescence des bulles glissantes" pour $\Theta < 0,4$ puis pour $\Theta > 0,4$ un "régime de coalescence des bulles voisines". Ces deux régimes se différencient par le fait que le taux de masquage varie différemment avec les conditions d'électrolyse selon que Θ est supérieur ou inférieur à 0,4.

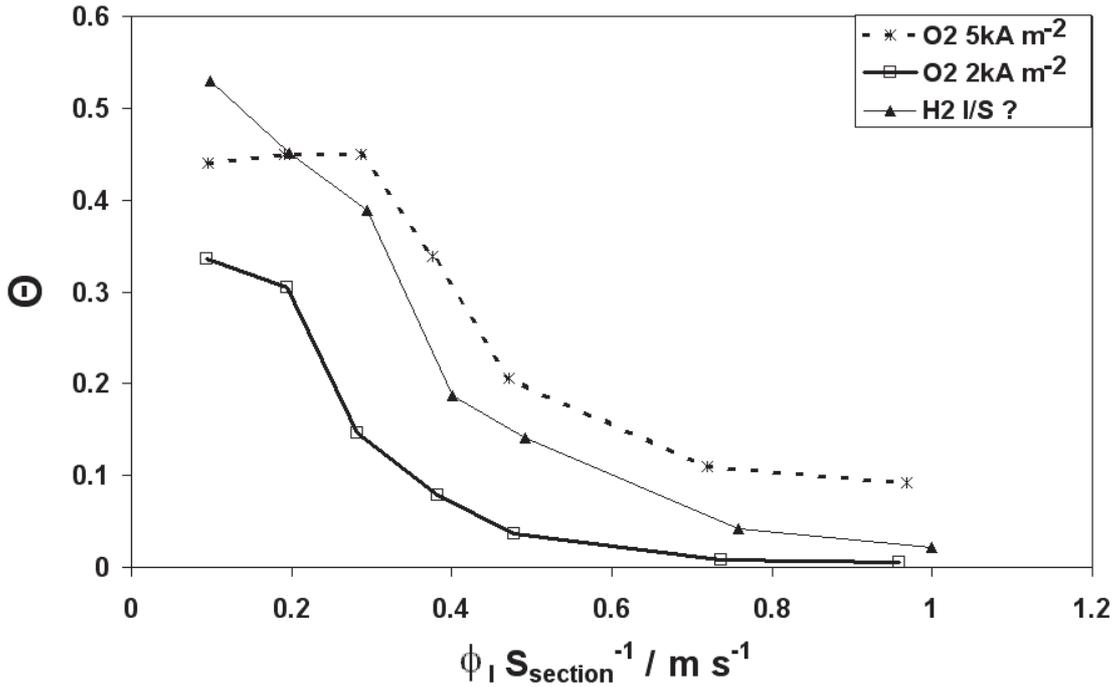


Figure 2.10: Taux de masquage en fonction de la vitesse moyenne de l'électrolyte, du gaz généré et de la densité de courant entre deux électrode plaques de $1 \times 10 \text{ cm}^2$ de Ni transparentes distante de 4 cm d'après [Sill83]

En solutions aqueuse pour un électrolyte en convection libre, la relation (2.34) permet d'approcher la plupart des résultats expérimentaux [Vogt83]. Cette formule est une forme simplifiée de (2.33).

$$\Theta = 0,5 \text{Re}_{\text{el}}^{0,18} \quad (2.34)$$

Une relation empirique simple (2.35) a été établie par [Vogt00, Vogt05] qui permet de décrire l'effet de la vitesse de convection de l'électrolyte et de la densité de courant.

$$\Theta(I, S_{\text{eld}}, v_1) = \frac{\Theta(I, S_{\text{eld}}, v_1 = 0)}{[1 + (a_9 v_1)^2]^2} = \frac{[I / (3.10^5 S_{\text{eld}})]^{0,3}}{[1 + (a_9 v_1)^2]^2} \quad (2.35)$$

a_9 une constante ayant la dimension de l'inverse d'une vitesse dont la valeur est liée au matériau d'électrode, à l'état de surface et à la nature de l'électrolyte, I/S_{eld} en A m^{-2} , N.B. : 3.10^5 A m^{-2} correspond à la densité de courant I/S_{eld} à laquelle l'effet d'électrode apparaît en solution aqueuse dans un électrolyte stagnant [Mazz67]

L'observation de bulles attachées sur une électrode transparente d'or dans une cellule d'électrolyse de section cylindrique a permis le développement d'un modèle empirique de taux de masquage [Bong84]. Les paramètres d'influence retenus dans ce modèle sont la densité de courant et la vitesse moyenne de convection dans la cellule. Ce modèle prend la forme de la relation (2.36).

$$\Theta = \frac{a_{10} b_{10} \left(\frac{j}{j_{\text{ref}}}\right)^{c_{10}} \left(\frac{v_1}{v_{1,\text{ref}}}\right)^{d_{10}}}{\left(1 + b_{10} \left(\frac{v_1}{v_{1,\text{ref}}}\right)^{d_{10}}\right) \left(1 + a_{10} \left(\frac{j}{j_{\text{ref}}}\right)^{c_{10}}\right)} \quad (2.36)$$

a_{10} , b_{10} , $c_{10} = 1,4$ et $d_{10} = -2,5$ des constantes, j_{ref} et $v_{1,\text{ref}}$ des valeurs de densité de courant et de vitesse moyenne de convection de référence dont dépendent a_{10} et b_{10} .

La figure {2.11} retrace le taux de masquage d'une électrode générant de l'hydrogène dans un électrolyte aqueux stagnant en fonction de la densité de courant calculé au moyen de relations (2.35) et (2.36) dans leurs domaines de validité supposée au moyen des paramètres fournis par leurs auteurs.

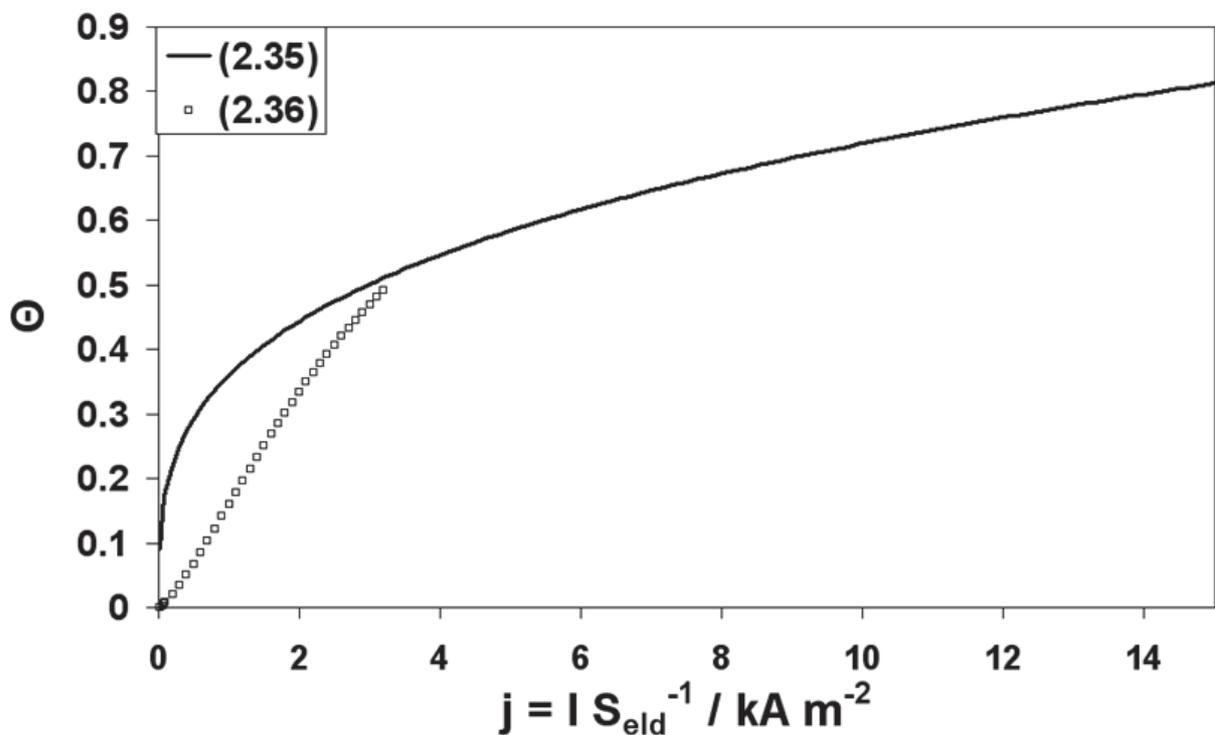


Figure 2.11: Taux de masquage fonction de la densité de courant nominale d'une électrode générant de l'hydrogène dans un électrolyte aqueux en convection libre d'après le modèle semi-empirique de [Vogt 05] (2.35) et le modèle empirique de [Bong84] (2.36) paramétrés avec les données de ces mêmes auteurs

Les courbes tracées sur la figure {2.11} décrivent une évolution du taux de masquage proche de celles des taux de masquages empiriques décrits par la figure {2.9}. Cette comparaison montre qu'une relation linéaire entre le taux de masquage et la densité de courant telle que la relation (2.36) semble être la plus appropriée tant que $\Theta < 0,4$ ou $j < 3 \text{ kA m}^{-2}$.

2.8 Mouvement du gaz dans l'électrolyte

2.8.1 Généralités sur la modélisation des écoulements diphasiques

Le but de cette partie est de présenter les méthodes permettant de modéliser les écoulements diphasiques et de détailler les relations utilisées pour décrire les forces s'appliquant aux bulles détachées.

Les méthodes numériques de modélisation des écoulements diphasiques sont basées sur la résolution d'équations aux dérivées partielles au moyen de méthodes de calcul telles que les différences finies, les éléments finis et les volumes finis. Au moins quatre types de méthodes de simulation permettent de décrire le mouvement des bulles dans un liquide :

- La première méthode est la méthode Euler-Euler [Ishi75]. Dans cette méthode les phases et les interfaces ne sont pas suivies et l'ensemble du volume simulé est représenté de façon Eulérienne. Les équations de Navier-Stokes sont résolues pour chaque phase. Les interactions des phases sont prises en compte au moyen de forces moyennes. Différentes façons de moyenner ces forces existent [Nigm79]. Cette méthode a été utilisée pour simuler une cellule d'électrolyse par exemple par [Joma08].
- Le deuxième type de simulations est appelé méthode Euler-Lagrange. Par cette méthode, l'électrolyte est représenté de façon Eulérienne et la phase dispersée de façon Lagrangienne. Les équations de Navier-Stokes sont résolues pour la phase liquide, les particules de la phase dispersée répondent à un bilan de forces. Les trajectoires des particules de la phase dispersée sont suivies dans le temps mais leurs interfaces ne le sont pas. Cette méthode a été utilisée pour simuler l'écoulement des bulles dans un électrolyseur notamment par [Yun01, Nier09]. Dans certaines variantes de la méthode l'effet des bulles sur l'électrolyte est négligé [Yun01] alors que dans les autres l'effet des bulles sur le liquide sont pris en compte [Nier09].
- La troisième méthode de simulation rassemble les nombreuses méthodes résolvant les Equations de Navier Stokes dans les deux phases et qui permettent de suivre les interfaces. Parmi ces méthodes citons les méthodes "volume of fluid" [Bori73], "level set" [Oshe88], "front tracking" [Unve92] et "Champ de phase". Ces méthodes sont applicables quand le nombre de bulles est faible. La méthode présente un intérêt lorsque les bulles peuvent se déformer, c'est-à-dire pour les bulles dont le nombre de Bond est important (défini ci-dessous).

- Le quatrième type de méthode est appelé méthode « Lattice Boltzmann » [Benz92]. Cette méthode permet aussi de suivre les interfaces mais n'est pas basée sur la résolution des équations de Navier-Stokes.

Ces différentes méthodes de modélisation n'ont pas les mêmes domaines d'application. Les méthodes Euler-Euler et Euler-Lagrange conviennent à la description de mélanges diphasiques dans lesquels les bulles sont nombreuses et sphériques alors que les deux autres types de méthodes conviennent à la description d'un faible nombre de bulles qui se déforment. Trois nombres sans dimension permettent de déterminer la forme générale d'une bulle [Clif78] et par conséquent le type de calcul qui convient à la description de l'écoulement diphasique. Ces nombres sont le nombre de Bond (2.37) ou nombre d'Eötvös E_o , le nombre de Reynolds (1.45) de l'écoulement autour de la bulle et le nombre de Morton M (2.38).

Tableau 2.c : Nombres sans dimensions permettant de décrire la forme des bulles

Nombre de Bond Bo	Nombre de Reynolds Re écoulement autour de la bulle	Nombre de Morton M nombre de Froude Fr
$Bo = \frac{d_{b,eq}^2}{Ca^2} = \frac{g\Delta\rho d_{b,eq}^2}{\sigma_1}$ (2.37)	$Re = \frac{\Delta\rho v_b d_{b,eq}}{\mu_1}$ (1.45)	$M = \frac{g\mu_1^4 \Delta\rho}{\rho_1^2 \sigma_1^3}$ ou $Fr = \frac{v_b^2}{gd}$ (2.38)

Ca la longueur capillaire (m), d_b diamètre de la bulle (m), $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$ la différence de masse volumique entre le liquide et le gaz ($kg\ m^{-3}$), v_b la vitesse relative de la bulle par rapport au liquide ($m\ s^{-1}$)

Le nombre de Reynolds (1.45) compare les forces d'inertie des fluides à la force visqueuse. Il sert à qualifier la nature d'un écoulement (laminaire ou turbulent). Le nombre de Morton (2.38) introduit par [Clif78] est lié au Froude par $Mo = Bo^3 Fr^{-1} Re^{-4}$. Il sert à évaluer l'importance des vaguelettes (ondes de surface gravito-capillaires) pouvant apparaître à la surface d'une bulle. Le nombre de Bond (2.37) compare les forces de pesanteur et de tension superficielle. Quand il est très inférieur à l'unité, quelles que soient les valeurs des nombres de Reynolds et Morton, la tension superficielle l'emporte et la bulle prend une forme sphérique [Clif78]. Pour un volume donné la sphère est la forme géométrique ayant la plus faible surface, en prenant la forme de sphères la phase dispersée minimise la déstabilisation énergétique des molécules situées aux interfaces.

Pour des bulles seules en ascension, en fonction des trois nombres Bo , Re et Mo les bulles peuvent prendre des formes sphériques, ellipsoïdales, ellipsoïdales vacillantes, de capsules

hémisphériques, de bulles à jupe ou d'anneaux [Clif78]. Dans l'eau, les bulles en ascension libre sont ellipsoïdales pour $0,1 < Bo < 40$ (soit $1,3 \text{ mm} < d_b < 17,1 \text{ mm}$) [Clif78].

Sur terre, pour l'air et l'eau la tension superficielle, la différence de densité et l'accélération gravitationnelle ont pour valeurs : $\sigma_l \sim 0,07 \text{ N m}^{-1}$, $\Delta\rho \sim 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $g \sim 9,81 \text{ m s}^{-2}$. Par conséquent, la longueur capillaire est de $Ca \sim 2,7 \text{ mm}$ [Dege02]. Les bulles de diamètre inférieur à cette longueur capillaire sont sphériques. Dans les électrolyseurs contenant un électrolyte aqueux, les bulles produites ont généralement un nombre de Bond inférieur à 0,1 et sont donc sphériques (cf. 2.7).

Les méthodes de simulations Euler-Euler et Euler Lagrange nécessitent l'emploi de modèles de forces macroscopiques. La trajectoire suivie par une bulle permet d'accéder à la résultante de toutes les forces qui s'appliquent sur une bulle. Il convient d'être attentif au sens à la décomposition de cette résultante [Lege96]. La force résultante qui s'applique aux bulles en mouvement dans un liquide est généralement décomposée en la somme des forces suivantes [Hibi07] :

- la poussée d'Archimède et le poids
- la force de traînée standard
- la force de Basset ou d'histoire
- la force de masse ajoutée
- la portance due aux gradients de vitesse dans l'écoulement et à la déformation de la bulle
- la force de traînée supplémentaire aux abords d'une paroi
- la force de dispersion turbulente due aux interactions des bulles

Nous allons nous intéresser au détail des forces qui s'appliquent aux bulles et à la description de l'écoulement diphasique utilisée dans les modèles monodimensionnels de cellule d'électrolyse.

2.8.2 Force de traînée, poussée d'Archimède et vitesse terminale

La force de traînée est une force s'opposant au déplacement relatif d'un corps dans un fluide. La force de traînée est la résultante des forces hydrodynamiques exercées sur ce corps suivant la direction de déplacement du corps par rapport au fluide. La résultante des forces hydrodynamiques exercées sur un corps suivant une direction orthogonale au déplacement du corps est appelée portance. Pour un corps de surface S dans un fluide de densité ρ et pour une

vitesse relative par rapport au liquide $v_{b,r} = v_b - v_l$, la force de traînée s'écrit au moyen de la relation (2.39).

$$F_T = \frac{1}{2} \rho_l S v_{b,r}^2 C_d \quad (2.39)$$

C_d un coefficient sans dimension appelé coefficient de traînée - indice d de l'anglais « drag » signifiant traînée

Pour une bulle sphérique de diamètre d_b soumise à la poussée d'Archimède et à la force de traînée, on définit par la relation (2.40) la vitesse terminale d'ascension v_{bi} exprimée en fonction du coefficient de traînée.

$$C_d = \frac{4\Delta\rho g d_b}{3\rho_l v_{bi}^2} \quad (2.40)$$

La valeur du coefficient de traînée d'une sphère fluide (viscosité interne μ_{int}) dans un second fluide (viscosité μ_{ext}) quand l'écoulement est laminaire a été calculé analytiquement par Hadamard et Rybczynski [Hada11, Rybc11] cités par [Clif78]. Le résultat est mis sous la forme de la relation (2.41).

$$C_d = \frac{8}{Re} \left(\frac{2 + 3 \frac{\mu_{int}}{\mu_{ext}}}{1 + \frac{\mu_{int}}{\mu_{ext}}} \right) \quad (2.41) \quad \text{pour } Re < 1$$

Cette équation (2.41) montre que le coefficient de traînée d'une bulle de gaz est plus faible que celui d'une sphère rigide. La différence entre les coefficients de traînée d'une bulle et d'une sphère rigide (repris dans le tableau (2.d)) calculés d'après cette équation est due à la possibilité de recirculation du gaz contenu dans la bulle. La recirculation interne a pour effet de permettre un glissement de la couche limite hydrodynamique à l'interface gaz/liquide d'où une force de traînée moindre [Hada11, Rybc11, Levi62].

Tableau 2.d : comparaison des vitesses terminales d'ascension et des coefficients de traînée d'une sphère fluide ou rigide d'après [Hada11, Rybc11]

Vitesse d'une bulle avec recirculation interne $\frac{\mu_{int}}{\mu_{ext}} \rightarrow 0$	Vitesse d'une sphère rigide (loi de Stokes) $\frac{\mu_{int}}{\mu_{ext}} \rightarrow \infty$
$v_{HR} = \frac{1}{3} \frac{g\Delta\rho r_b^2}{\mu_l} \quad (2.42)$	$v_{St} = \frac{2}{9} \frac{g\Delta\rho r_b^2}{\mu_l} \quad (2.43)$
$C_d = \frac{16}{Re} \quad (2.44)$	$C_d = \frac{24}{Re} \quad (2.45)$

Les équations (2.42) et (2.43) impliquent que la vitesse terminale d'ascension d'une bulle est supérieure de moitié à celle d'une sphère solide de même dimension et densité. La forme de l'écoulement autour et à l'intérieur d'une bulle est représentée qualitativement dans un plan médian de symétrie en fonction du nombre de Reynolds dans la figure {2.12}, d'après les illustrations de [Clif78].

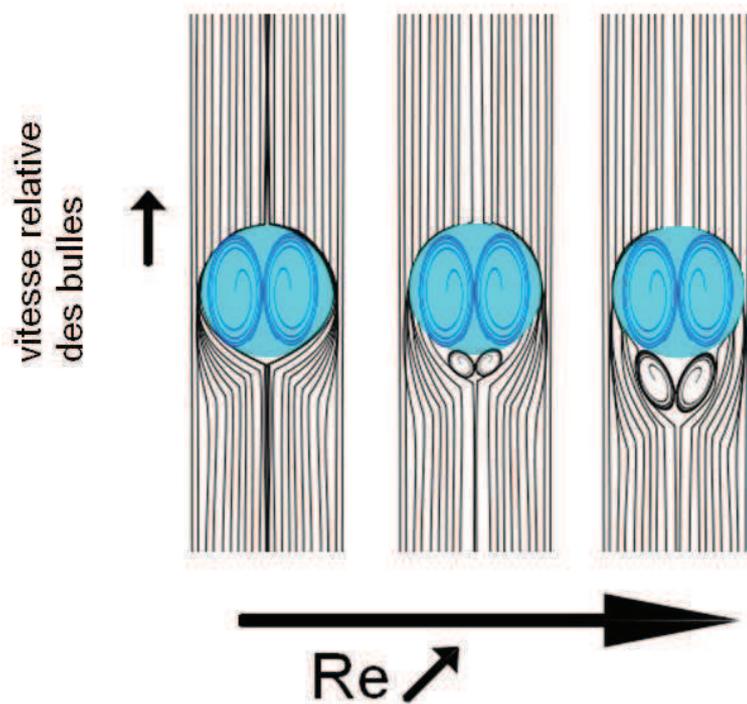


Figure 2.12: Schéma qualitatif des recirculations dans le plan médian d'une bulle autour et à l'intérieur de celle-ci en fonction du Re (d'après [Clif78]) v_r vitesse relative de la bulle

La présence de tensioactif dans les liquides modifie l'interface gaz liquide et atténue la recirculation interne. Par conséquent, les tensioactifs font croître le coefficient de traînée des bulles jusqu'à ce qu'il soit égal au coefficient de traînée des sphères rigides. Cet effet est particulièrement important pour les petites bulles, c'est-à-dire les bulles telles que $Bo < 4$ [Bond28] (cité par [Clif78]). Cet effet a été confirmé expérimentalement pour les bulles électrogénérées [Bran85]. La vitesse terminale d'ascension est donc donnée par la relation (2.43) pour les bulles de petites tailles ($Re < 1$; pour l'eau $d_b \sim 150 \mu m$).

Pour les plus grandes tailles de bulles, lorsque les bulles restent sphériques, la vitesse dépend toujours de la présence ou de l'absence de tensioactifs. La relation (2.46) fournit une valeur du coefficient de traînée valable dans les liquides purs (sans tensioactifs) tant que les bulles respectent $2 < Re < 500$.

$$C_d = 14,9 \text{Re}^{-0,78} \quad (2.46) \text{ [Haas72]}$$

Dans le cas général d'une sphère fluide de viscosité μ_{int} dans un liquide de viscosité μ_{ext} , pour $4 < \text{Re} < 500$, le coefficient de traînée peut être calculé au moyen de (2.47).

$$C_d = \frac{3,05 \left[783 \left(\frac{\mu_{\text{int}}}{\mu_{\text{ext}}} \right)^2 + 2142 \frac{\mu_{\text{int}}}{\mu_{\text{ext}}} + 1080 \right]}{\left(60 + 29 \frac{\mu_{\text{int}}}{\mu_{\text{ext}}} \right) \left(4 + 3 \frac{\mu_{\text{int}}}{\mu_{\text{ext}}} \right)} \text{Re}^{-0,74} \quad (2.47) \text{ [Hami67]}$$

Les relations (2.46) et (2.47) induisent les vitesses terminales indiquées dans le tableau (2.e).

Tableau 2.e : Coefficients de traînée et vitesses terminales des bulles telles que $1 < \text{Re} < 500$ effet des tensioactifs

Electrolyte sans tensioactifs : $\frac{\mu_{\text{int}}}{\mu_{\text{ext}}} \rightarrow 0$		Electrolyte contenant des tensioactifs : $\frac{\mu_{\text{int}}}{\mu_{\text{ext}}} \rightarrow \infty$
[Haas72]	[Hami67]	[Hami67]
$v_{\text{bi}} = \left(0,0895 \frac{\Delta \rho g d_b^{1,78}}{\rho^{0,22} \mu_1^{0,78}} \right)^{0,82}$ <p>(2.46')</p>	$v_{\text{bi}} = \left(0,0971 \frac{\Delta \rho g d_b^{1,74}}{\rho^{0,26} \mu_1^{0,74}} \right)^{0,794}$ <p>(2.47')</p>	$v_{\text{bi}} = \left(0,0486 \frac{\Delta \rho g d_b^{1,74}}{\rho^{0,26} \mu_1^{0,74}} \right)^{0,794}$ <p>(2.47'')</p>
$C_d = \frac{14,9}{\text{Re}^{0,78}}$	$C_d = \frac{13,725}{\text{Re}^{0,74}}$	$C_d = \frac{27,45}{\text{Re}^{0,74}}$

Les vitesses terminales calculées par ces lois (2.44'), (2.45'), (2.46'), (2.47') et (2.47'') pour de l'eau à 20°C sont tracées sur la figure {2.13}. Ces relations sont comparées à une compilation de données bibliographiques issue de [Clif78]. Ces données bibliographiques ont été obtenues dans des liquides contenant ou ne contenant pas de tensioactifs. Sur cette figure, l'effet des tensioactifs sur la vitesse des bulles apparaît distinctement. Sur cette même figure, la vitesse d'ascension culmine à un maximum lorsque les bulles passent de la forme sphérique à une forme ellipsoïdale.

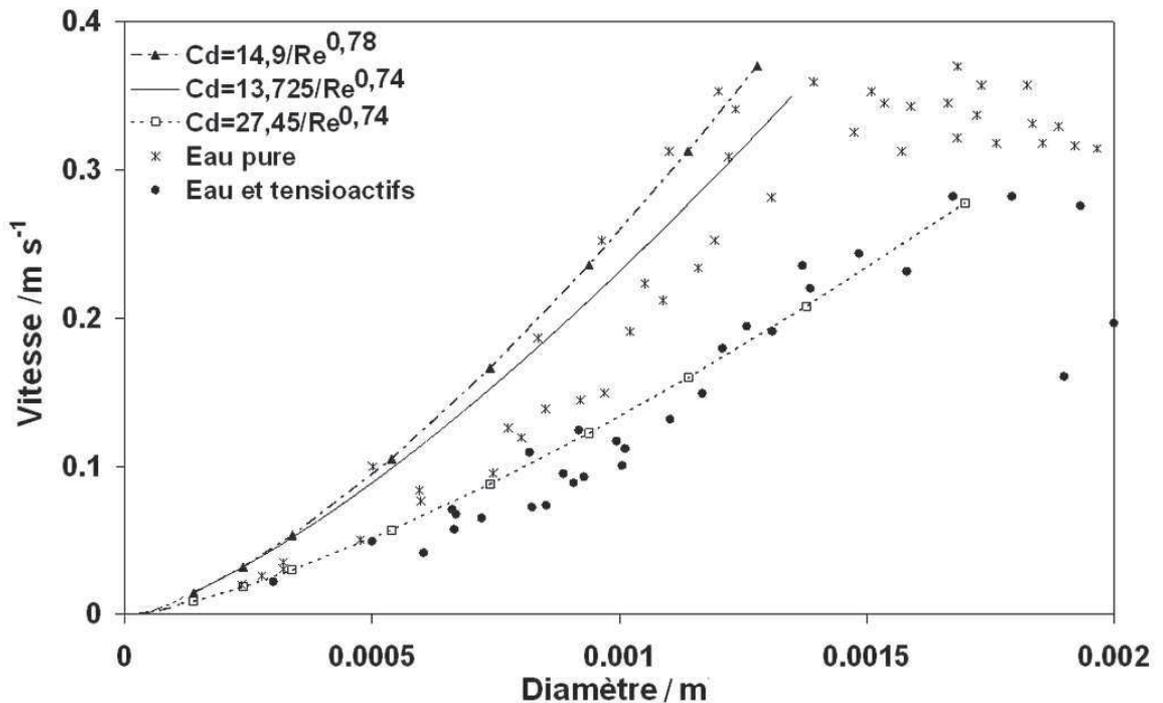


Figure 2.13: Comparaison des lois et de données bibliographiques compilées par [Clif78] pour l'eau à 20°. L'influence des tensioactifs est observable sur les données empiriques. Pour les calculs $\rho = \Delta\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 10^{-3} \text{ Pa s}$, $g = 10 \text{ m s}^{-2}$

Lorsqu'une bulle se déforme, la force de traînée et la force de portance varient dans le temps. La trajectoire suivie n'est plus une droite verticale et la vitesse d'ascension fluctue. La trajectoire d'une bulle dépend de sa déformation par rapport à la forme sphérique. Par exemple, les bulles ellipsoïdales ont une trajectoire oscillante ou en hélice [Bruc99]. La force de portance n'a toujours pas été modélisée dans le cas général [Hibi07]. Dans le cas des petites bulles ($Bo < 0,1$) la déformation des bulles est très faible, les forces de portance sont uniquement engendrées par les parois et les gradients de vitesse. La vitesse moyenne d'ascension et les coefficients de traînée moyens pour des bulles non sphériques sont tabulés dans [Clif78].

2.8.3 Effets des parois et des gradients de vitesse

2.8.3.1 Effets des parois sur la force de portance

Les vitesses et trajectoires des bulles sont affectées par les parois des conduites. A proximité d'une paroi la force de traînée s'appliquant aux bulles croît et la force de portance des bulles est modifiée. L'effet d'une paroi sur les forces qui s'appliquent aux bulles est représenté schématiquement sur la figure {2.14} inspirée des illustrations de [Clif78]. Ces forces proviennent notamment de la recirculation interne du gaz, de la modification de l'écoulement en aval de la bulle qui peut éventuellement mener à sa déformation.

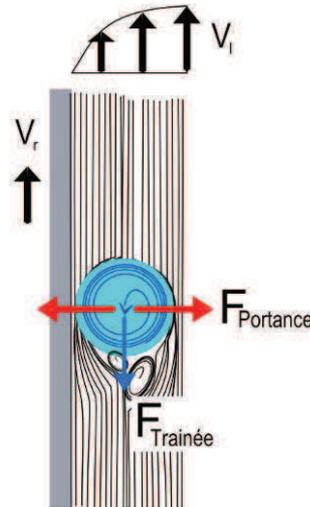


Figure 2.14 Schéma qualitatif des forces dues à la présence d'une paroi et d'un gradient de vitesse dans le plan de symétrie d'une bulle

La résultante des effets de paroi sur la portance distribue les bulles dans les conduites. L'effet est appelé "migration des bulles" et a été observé initialement par [Segr62]. A la portance due à la déformation des bulles s'ajoute une portance induite par le gradient de vitesse dans le liquide aux abords d'une paroi. Les bulles prises dans un gradient de vitesse sont soumises à une force de portance supplémentaire [Saff65].

L'effet de migration distribue les bulles dans la conduite en fonction notamment de la taille de la bulle et du sens de circulation de l'électrolyte. Par exemple, au sein d'un écoulement ascendant d'eau, les bulles d'air de moins de 4 mm de diamètre seront attirées par les parois, celles dont le diamètre est compris entre 4 et 5,5 mm de diamètre seront indifférentes à la migration et les plus grosses bulles iront se placer au cœur de la conduite [Gros95, Tomi02]. Les mécanismes permettant d'expliquer l'effet de la taille des bulles sur leur migration met en jeu des phénomènes tels que la déformation des bulles et l'asymétrie de la diffusion de la vorticité [Lege98]. Ces phénomènes dus aux parois sont encore aujourd'hui sujets de discussions [Hibi07].

La force de portance induite par l'écoulement cisail   à l'approche d'une paroi peut être calculée au moyen de l'équation (2.48) [Zun80, Auto87].

$$\vec{F}_L = -C_L \rho_l \frac{\pi d_b^3}{6} (\vec{v}_{br} - \vec{v}_l) \times \overrightarrow{rot}(v_l) = -C_L \rho_l \frac{\pi d_b^3}{6} (\vec{v}_{br} - \vec{v}_l) \times \nabla \times v_l \quad (2.48)$$

C_L le coefficient de portance, \times produit vectoriel

Le coefficient de portance peut être calculée par le modèle de [Lege98] pour les bulles sphériques aux faibles nombres de Reynolds. Pour ces bulles, le coefficient de portance atteint

un minimum pour $Re = 5$, pour un nombre de Reynolds supérieur à 5, C_1 croît asymptotiquement vers 0,5 [Lege98]. Pour les bulles pouvant se déformer, telles que $1,39 < Bo < 5,74$, ce coefficient peut être calculé en fonction du modèle de [Tomi02] qui propose la relation (2.49).

$$C_L = \min[0,288 \tanh(0,12 Re); 0,00105 Bo^3 - 0,0159 Bo^2 - 0,0204 Bo + 0,474] \quad (2.49)$$

min() fonction minimum, tanh() tangente hyperbolique

Certains modèles de portance prennent en compte la distance à la paroi pour calculer la valeur et le sens de la portance [Tomi02].

2.8.3.2 Effets des parois sur la force de traînée

L'effet des parois sur la force de traînée est traité en détail par [Clif78] dont est tiré le raisonnement suivant.

L'effet des parois sur la force de traînée dépend de :

- la taille relative de la bulle par rapport à la taille de la conduite dans laquelle elle se déplace $\lambda = d_b / d_c$.
- la distance de la bulle à la paroi

Plus une bulle remplit une conduite, plus le rapport λ pour cette bulle tend vers l'unité et plus l'effet des parois sur la vitesse d'ascension se fait ressentir. Les parois diminuent par leur présence la vitesse relative de la bulle par rapport au liquide. Quand λ tend vers 1, le liquide est contraint à passer dans un film entre la bulle et la paroi. L'écoulement dans ce film induit une augmentation de la traînée de la bulle à laquelle s'ajoute un effet de contre-courant dans un système fermé. Quand $\lambda > 0,6$ la bulle prend la forme d'un bouchon parfois appelé bulle de Taylor. Pour les valeurs de λ intermédiaires il s'avère utile de définir le facteur de traînée, facteur permettant de modifier la force de traînée standard pour prendre en compte la force de traînée supplémentaire (2.50).

$$O = \frac{\text{coefficient t de traînée dans une conduite limitée}}{\text{coefficient t de traînée dans un fluide infini}} \quad (2.50)$$

Pour une sphère au milieu d'une conduite telle que $\lambda < 0,6$ et $100 < Re < 10^4$ le coefficient O peut être calculé au moyen de l'équation (2.51).

$$O = \frac{1}{1 - 1,6\lambda^{1,6}} \quad (2.51)$$

Les cellules d'électrolyse qui produisent des bulles telles que $\lambda \rightarrow 1$ ont un piètre rendement énergétique car les bulles peuvent facilement masquer l'ensemble de la surface de l'électrode [Stpi93]. Pour les bulles telles que $Bo < 40$, $Re < 100$, la force de traînée supplémentaire peut être négligée en commettant moins de 2 % d'erreur si λ respecte la condition (2.52) [Clif78].

$$\lambda < 0,08 + 0,02 \log(Re) \quad (2.52)$$

Quand $\lambda \rightarrow 0$ une paroi n'a d'influence sensible sur la traînée que lorsque la distance entre la bulle et la paroi est inférieure à $\frac{3}{4}$ du diamètre de la bulle [Lege96 p.69]. Par conséquent, il est raisonnable d'envisager que quand $\lambda \rightarrow 0$ les parois n'agissent sur la force de traînée des bulles que lorsque les bulles sont en ascension sous un plan incliné.

2.8.4 Autres forces et interactions entre bulles

Parmi les autres forces s'exerçant sur les bulles en ascension, citons les forces de masse ajoutée et les forces dues aux interactions entre bulles. Ces deux types de forces vont être détaillés. D'autres forces peuvent avoir un effet non négligeable sur les forces de traînée et de portance. L'effet Marangoni dû à des gradients de température ou de concentration aurait un effet sur la trajectoire des bulles électrogénérées [Lube03].

2.8.4.1 La force de masse ajoutée

La force d'inertie ou de masse ajoutée s'exprime par (2.53).

$$F_i = \rho_l V_b \left((1 - C_m) \frac{Dv_l}{Dt} - C_m \frac{dv_b}{dt} \right) \quad (2.53)$$

$D(\cdot)/Dt = d(\cdot)/dt + v \cdot \text{grad}(\cdot)$ opérateur dérivée particulaire, C_m le coefficient de masse ajoutée

Le coefficient de masse ajoutée vaut 0,5 dans le cas d'un écoulement visqueux autour d'une bulle isolée [Magn95]. Lorsque la bulle fait partie d'un groupe de bulles en ascension, C_m peut être exprimé en fonction du taux de vide par exemple par les relations (2.54) [Cook86] ou (2.55) [Zube64] cités dans [Clif78].

$$C_m = 0,5 [1 + 2,78 \min(0,2; \varepsilon)] \quad (2.54)$$

$$C_m = 0,5 \frac{1 + 2\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (2.55)$$

2.8.4.2 Effet des interactions entre bulles sur la force de traînée

Empiriquement, en dessous d'un taux de vide de 1 à 2 %, un effet coopératif permet aux bulles d'augmenter leurs vitesses relatives par rapport au liquide [Vogt83]. Au dessus d'un taux de vide de 2 % la vitesse relative d'une bulle au sein d'un groupe de bulles tend à diminuer. L'effet de la fraction volumique sur la traînée est liée au fait que la traînée de deux bulles proches et de même taille s'accroît lorsque celles-ci sont distantes l'une de l'autre de moins de 1,5 fois leur diamètre [Lege96]. A partir d'une étude bibliographique, Kreysa et al. [Krey85] proposent quatre relations (1.56), (1.57), (1.58), (2.59) pour relier la vitesse terminale relative d'une bulle dans un essaim de bulles $v_{grp}(\varepsilon)$ à sa vitesse quand cette bulle est isolée v_{bi} .

Tableau 2.c vitesse relative d'ascension d'une bulle faisant partie d'un groupe en fonction du taux de vide

$\frac{v_{grp}}{v_{bi}} = \frac{(1 - \varepsilon)}{\left(1 + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon^2)}\right) \left(1 + \frac{1,05}{\sqrt{1 + 0,0685/\varepsilon^2} - 0,5}\right)}$	(2.56)
$\frac{v_{grp}}{v_{bi}} = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{1 - \varepsilon^{5/3}}$	(2.57)
$\frac{v_{grp}}{v_{bi}} = (1 - \varepsilon)^{4,65}$	(2.58)
$\frac{v_{grp}}{v_{bi}} = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \frac{1,05}{\sqrt{1 + 0,0685/\varepsilon^2} - 0,5}}$	(2.59)

v_{bi} vitesse relative au liquide d'une bulle isolée, v_{grp} vitesse de la bulle dans un groupe au taux de vide ε

Ces différentes relations prévoient une forte décroissance des vitesses relatives avec l'augmentation du taux de vide, compatible avec une augmentation de la traînée par la diffusion turbulente. Expérimentalement, la relation de (2.57) est la plus adaptée pour représenter les vitesses des groupes de bulles dans les cellules d'électrolyse [Krey85]. Ces relations sont tracées sur la figure {2.15}.

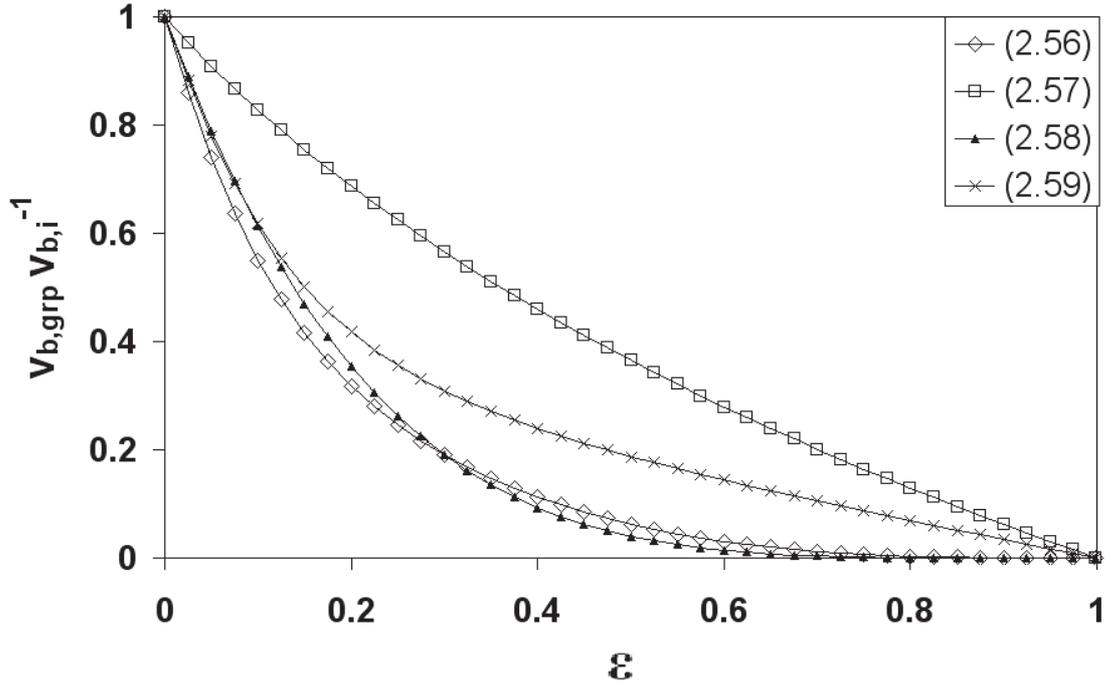


Figure 2.15: Comparaison des relations comparant la vitesse d'une bulle isolée à celle d'une bulle faisant partie d'un groupe en fonction du taux de vide dans ce groupe d'après [Krey85]

Le coefficient de traînée d'une bulle dans un amas a été exprimé en fonction du taux de vide (en supposant une correspondance entre forme des bulles et taux de vide) [Ishi79]. Pour les faibles taux de vide, ce coefficient est donné par la relation (2.60) puis au-delà, par la relation (2.61).

$$C_d = \frac{2}{3} d_b \sqrt{\frac{\Delta\rho g}{\sigma_1} \left(\frac{1 + 17,67(1-\varepsilon)^{1,5}}{18,67(1-\varepsilon)^{1,5}} \right)^2} \quad \text{pour } \varepsilon < 0,3 \quad (2.60)$$

$$C_d = \frac{8}{3} (1-\varepsilon)^2 \quad \text{pour } 0,3 < \varepsilon < 0,7 \quad (2.61)$$

2.8.4.3 Effet des interactions entre bulles sur la distribution du taux de vide

Les bulles se repoussent même à grande distances [Lege96]. Cet effet a été observé expérimentalement par exemple par [Bruc99]. Pour un très grand nombre de bulles, cet effet répulsif a été modélisé par une force construite sur le modèle de la force de diffusion [Lahe93]. Cette force modélisant les interactions entre bulles quand celle-ci sont très nombreuses est appelée force de dispersion turbulente [Lope94]. La force de dispersion turbulente s'exprime au moyen de la relation (2.62) [Lope94].

$$F_{DT} = -\rho_1 V_b C_{DT} \kappa \frac{\text{grad } \varepsilon}{\varepsilon} \quad (2.62)$$

κ l'énergie cinétique de turbulence en $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$, $C_{DT} = 0,1$ [Lahe93].

Les bulles produites par électrolyse de l'eau dans une cellule d'électrolyse tendent à se répartir sur toute la largeur du compartiment. Cependant, la majorité des bulles se concentrent dans une couche dense proche de l'électrode [Bong84]. L'emploi d'électrodes transparentes a permis de mesurer l'épaisseur du rideau (dense) des bulles d'hydrogène en ascension, formées sur une électrode plane verticale, en fonction de la densité de courant imposée, de la hauteur par rapport au bas de la cellule et du débit dans les compartiments [Bong84]. Le résultat est donné sous la forme de la relation (2.63). Les valeurs de références proposées sont fournies par Bongenaar [Bong84] dans le cas d'un compartiment cathodique rectangulaire $2 \times 0,6 \text{ cm}^2$ de section.

$$\frac{\delta_{\text{pan}}}{\delta_{\text{pan,ref}}} = \left(\frac{j}{j_{\text{ref}}}\right)^{0,1} \cdot \left(\frac{h}{h_{\text{ref}}}\right)^{0,2} \cdot \left(\frac{v_l}{v_{l,\text{ref}}}\right)^{0,3} \quad (2.63)$$

$j_{\text{ref}} = 0,75 \text{ kA m}^{-2}$, $v_{\text{ref}} = 0,3 \text{ m s}^{-1}$, $h_{\text{ref}} = 7 \text{ cm}$, $\delta_{\text{pan,ref}} = 0,3 \text{ mm}$

Cette relation montre que l'épaisseur de la couche dense des bulles en ascension (produites sur une électrode plane lors de l'électrolyse de l'eau dans un électrolyseur dont les dimensions sont celles d'une cellule industrielle) ne dépasse pas quelques millimètres [Bong84].

2.9 Conclusion de chapitre

L'électrolyse peut produire du gaz sans qu'un plasma ne se forme à la surface des électrodes. Ceci n'est possible que parce que le gaz est d'abord produit sous forme dissoute. Un film de gaz ne se forme que lorsque la vitesse de germination devient suffisamment rapide.

Malgré la publication récente de modèles comprenant une simulation du dégagement gazeux dans la couche des bulles attachées à l'électrode, la description du dégagement gazeux à l'électrode demeure semi-empirique. La fréquence de germination, le nombre de bulles attachées par unités de surface, la taille des bulles au détachement et la proportion de gaz formé qui est capté par les bulles attachées forment un ensemble de paramètres couplés et difficile à appréhender autrement que par l'expérience.

La proportion de gaz produit par électrolyse captée par les bulles attachées à l'électrode est déterminée par la compétition entre la germination, le transport vers les bulles attachées et le transport vers le cœur de l'électrolyte. Les paramètres qui gouvernent cette compétition sont la fréquence de germination, la taille des bulles au détachement, leur vitesse de croissance et les coefficients de transport de matière dans la couche limite entre l'électrode et le cœur de l'électrolyte. Pour les électrodes métalliques dans les électrolytes aqueux, la proportion de gaz

capté par les bulles attachées est inférieure à 50% en dessous de 10 kA m^{-2} . Le gaz dissous qui n'est pas capté par la couche des bulles attachées alimente les bulles détachées ou demeure sous forme dissoute jusqu'à sa sortie de la cellule d'électrolyse. La mouillabilité de l'électrode par l'électrolyte et la présence de porosités sont des paramètres déterminants pour la fréquence de germination.

La vitesse de croissance des bulles attachées aux électrodes dépend de la quantité de gaz dissous disponible. La vitesse de croissance des bulles semble être presque indépendante de la densité de courant et est entièrement déterminée par le transport de matière au sein de la couche limite entre électrode et électrolyte. Ainsi le coefficient de diffusion du gaz dissous dans l'électrolyte est un paramètre déterminant pour la vitesse de croissance des bulles. Le rayon des bulles croît en fonction de la racine carrée du temps de présence sur l'électrode.

Le détachement des bulles dépend de la configuration du lien entre la bulle et l'électrode. La mouillabilité de l'électrode est un paramètre important mais l'hystérésis de la ligne triple l'est tout autant. Les populations de bulles détachées peuvent être décrites dans la majeure partie des cas par une loi de densité de probabilité Log-Normale souvent plurimodale.

La coalescence à l'électrode devient importante lorsque les bulles peuvent glisser sur l'électrode et que le taux de masquage est important. La coalescence entre les bulles détachées semble être un phénomène marginal dans les cellules d'électrolyse générant des bulles dont le nombre de Bond est inférieur à l'unité.

Les trajectoires des bulles détachées peuvent être calculées au moyen d'un bilan de forces. Ces différentes forces font intervenir des coefficients d'ajustement dont il convient de vérifier les valeurs en comparant la simulation et l'expérience. Parmi ces forces d'ajustement, citons la force de diffusion turbulente qui représente les interactions entre les bulles dans un panache. La force de portance induite par un gradient de vitesse est liée au nombre de Bond et de Reynolds de la bulle. Les modèles récents montrent que la force de portance est versatile pour les valeurs de Bo et Re qui caractérisent les bulles produites par électrolyse.

Chapitre III

Dégagement gazeux sur électrodes

à mouillabilité modifiée

3 Dégagement gazeux sur électrodes à mouillabilité modifiée

3.1 Introduction

Les gaz produits par électrolyse les plus étudiés sont le chlore, l'oxygène et l'hydrogène. Ces gaz forment de petites bulles de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Par contre, les électrolyses en sels fondus produisent des bulles de plus grandes tailles [Fort84, Cass02, Grou03]. Pour des raisons pratiques, nous avons cherché à mettre au point des électrodes générant par électrolyse d'une solution aqueuse des bulles de grande taille imitant le dégagement gazeux dans les sels fondus. Nous avons aussi cherché à mettre au point une méthode permettant d'obtenir par électrolyse sur une électrode plane des bulles dont le nombre, la position et la taille au détachement sont déterminés.

Dans ce chapitre, la réalisation de composites hydrophobes nickel-PTFE et l'effet des conditions de dépôt sur la mouillabilité par l'eau de ces matériaux sont d'abord présentés. Dans un second temps on se penche sur les particularités du dégagement gazeux généré sur les électrodes Ni-PTFE lors de l'électrolyse de l'eau. Enfin, dans un troisième temps, on montre qu'il est possible de contrôler la taille et la position des bulles produites par électrolyse. Ces bulles contrôlées sont obtenues en déposant des îlots de composites hydrophobes à la surface d'une électrode métallique. Le détail des caractéristiques de la formation, de la croissance et du détachement de ces bulles contrôlées est analysé. Les influences de l'inclinaison de l'électrode, de la coalescence et de la densité de courant sur le comportement de ces bulles contrôlées sont étudiées.

3.2 Préparation d'électrodes à mouillabilité modifiée

3.2.1 Choix du revêtement

Un matériau est dit hydrophobe quand il est peu mouillé par l'eau, c'est-à-dire lorsque l'eau s'étale mal sur sa surface et que son angle de contact sur le matériau tend vers 180° . Les phénomènes de mouillage et de capillarité à l'origine de ces effets sont détaillés dans les ouvrages suivants: [Dege85, Dege02, Bonn09].

Il existe un grand nombre de méthodes pour rendre un métal hydrophobe comme le montre Duez [Duez08-p135]. Cependant dans le cadre de notre étude le matériau hydrophobe doit pouvoir être utilisé comme électrode. Le matériau doit donc:

- Etre conducteur électronique

- Etre résistant chimiquement à l'électrolyte et aux variations de pH qu'engendre l'électrolyse de l'eau.
- Avoir une bonne tenue mécanique

La littérature fait état de l'utilisation de composites métal – PTFE (Poly-TétraFluoroEthylène) comme électrodes hydrophobes pour l'électrolyse de l'eau. Les électrodes de platine-PTFE [Ono98] sont probablement les plus résistantes chimiquement mais dans le cadre de cette étude les électrodes Ni-PTFE ont été sélectionnées car elles permettent une électrolyse de l'eau en tant que cathode ou anode dans un électrolyte alcalin grâce à la passivation du Ni.

Les électrodes Ni-PTFE permettent d'obtenir des bulles de tailles millimétriques [Jans78, Boua06]. Le PTFE est introduit dans la composition des électrodes de nombreuses façons. Des fils de PTFE ont été accolés à des électrodes métalliques [Vogt04]. Le PTFE peut être co-déposé par des méthodes électrochimiques [Pena98, Boua06] ou chimiques [Wen93, Bala03]. Le matériau peut aussi être réalisé par frittage [Klei86] ou par revêtement à partir du séchage puis de la cuisson de suspension de PTFE puis attaque plasma [Tesc84].

Les matériaux métal - PTFE possèdent de bonnes qualités tribologiques. Certains tel le Pb - PTFE catalysent la réaction de formation de O₃ lors de l'électrolyse de l'eau [Ho94]. Ces matériaux servent aussi à réaliser des électrodes catalytiques poreuses pour la diffusion de gaz [Tseu85]. Une revue des différentes utilisations de ce matériau a été faite par Musiani [Musi00] et une revue exhaustive de ses propriétés a été réalisée par Kunugi et al. [Kunu93] qui ont démontré la possibilité de réaliser des électrodes de Ni - PTFE "ultrahydrophobes".

Le co-dépôt électrochimique de Ni et PTFE a été modélisé en supposant que l'adsorption est à l'origine du piégeage des particules de PTFE [Pena98, Berc02]. Pour Bouazaze et al. [Boua06], le PTFE est piégé par sédimentation. Les dépôts de Ni pur dans un électrolyte contenant du NiCl₂ sont poreux [Huet04] et sont connus et recherché pour leur forte rugosité [Vazq07].

Nous avons employé une méthode de codéposition électrochimique de Ni-PTFE basée sur la publication de Bouazaze et al. [Boua06]. Cette méthode consiste en une co-déposition sédimentaire de PTFE lors du dépôt cathodique de Ni. Les particules de PTFE se déposent sous l'effet de la gravité sur une cathode sur laquelle est réalisée un dépôt électrochimique de Ni à une densité de courant de -50 A m⁻². A cette densité de courant, des bulles d'hydrogène se forment sur l'électrode où a lieu le dépôt.

Des tests préliminaires ont montré qu'avec la cellule employée, en l'absence d'agitation, la mouillabilité des dépôts hydrophobes obtenus est peu répétable et peu homogène sur une même électrode. L'hétérogénéité du dépôt qui a été attribué à des différences de densité de courant dues en partie à la géométrie de la cellule employée. Ces essais ont aussi montré que l'agitation de l'électrolyte permet de limiter les variations de mouillabilité des dépôts. En soulignant l'importance de la densité de courant sur le résultat du dépôt, ces tests préliminaires nous ont conduits à évaluer l'effet des conditions de réalisation du dépôt sur leur mouillabilité.

3.2.2 Détails expérimentaux

3.2.2.1 Réalisation des dépôts

Une série d'électrodes de différentes mouillabilités a été obtenue en faisant varier les conditions de dépôt du composite et notamment les conditions d'agitation, de densité de courant et de teneur en PTFE de l'électrolyte.

Les électrodes sont constituées de plaques de cuivre carrées de 1,5 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur. Un écrou de diamètre 4 mm est soudé à l'étain sur une des faces carrées. Afin de ne laisser en contact avec l'électrolyte qu'une des faces carrées de 1,5 cm de côté, l'électrode est enrobée d'une résine (Struers Epofix). Cette résine pour préparations métallographique est sans retrait, ce qui évite la formation de pores ou de discontinuité à la jointure entre métal et résine. Par ailleurs, cette résine est suffisamment hydrophile pour éviter que des bulles ne se forment ou ne s'attachent trop facilement à sa surface. La face opposée à l'écrou est placée en fond d'un moule rectangulaire souple en polymère siliconé. Une tige filetée est vissée dans l'écrou de fixation avant la coulée. Le volume de résine coulé permet de recouvrir l'écrou. Une fois la résine polymérisée, la tige filetée est dévissée et retirée. L'électrode ainsi obtenue est polie sur toutes ses faces au papier abrasif et au feutre diamanté.

Les dépôts hydrophobes sont ensuite réalisés dans une cellule cubique de 10 cm de côté contenant 750 mL d'électrolyte. L'électrode sur laquelle est réalisé le dépôt est vissée au fond de la cellule et positionnée à l'horizontale, face vers le haut. L'électrolyte est composé d'une suspension de nanoparticules de PTFE (Aldrich) et d'une solution composée de $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 à $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl à $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ et du tensioactif Triton X-100 à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Le pH de la solution est fixé à 6. Les dépôts ont tous été réalisés à température ambiante sous agitation modérée. L'anode est une plaque carrée de nickel de 16 cm^2 parallèle et à 1 cm de distance de la cathode. La distance anode cathode est ajustée au

moyen de cales. Le dépôt est réalisé sous contrôle galvanostatique au moyen d'un potentiostat-galvanostat Autolab PGstat 30.

Une fois le dépôt réalisé l'électrode est passée dans un bain à ultrasons d'éthanol pendant cinq minutes. Une couche verte blanchâtre peut s'être formée lorsque la densité de courant est supérieure à 150 A m^{-2} . Cette couche qui adhère faiblement à l'électrode est détachée pour faire apparaître un dépôt noir et luisant.

3.2.2.2 Caractérisation des électrodes obtenues

La mouillabilité a été mesurée avec un tensiomètre TECLIS. La mesure dynamique de l'angle de contact est illustrée par la figure {3.1}. Cette mesure a été réalisée avec une goutte d'eau distillée et se déroule de la manière suivante :

- La goutte qui est posée sur la surface à étudier est empalée sur l'aiguille d'une seringue calibrée dont le piston est mu par un moteur pas à pas piloté par un ordinateur. Cette goutte est dans le même temps filmée et l'image est envoyée à l'ordinateur. La mesure des angles de contact est réalisée automatiquement à partir des images.
- Durant cette mesure, le volume de la goutte augmente et diminue successivement grâce à la seringue avec un débit fixé par l'utilisateur (ici $0,5 \mu\text{L s}^{-1}$).
- Lorsque l'ordinateur détecte à partir des images de la goutte un déplacement de la ligne triple le sens d'injection est inversé. Les angles d'avancée et de recul sont extraits des courbes d'angles de contact en fonction du temps.

Le volume initial de la goutte et le diamètre de la seringue doivent être choisis de telle sorte que le ménisque entre la goutte et la seringue ne modifient pas la forme de l'interface. La mesure est répétée, en de multiples zones sur la surface, afin de déterminer le résultat et sa variabilité. La figure {3.1-A} présente cette goutte lors de la mesure de l'angle de recul, en {3.1-B} lors de la mesure de l'angle d'avancée. Sur ces figures la frontière servant à la détection de la dimension de la zone de contact entre la bulle et le matériau est matérialisé par un trait noir fin. Lors de la mesure la caméra est légèrement inclinée par rapport au plan de la surface du matériau d'électrode afin de faire apparaître le reflet de la goutte et d'affiner la détection des angles d'avancé et de recul. La figure {3.1-C} représente une goutte d'eau distillée posée sur un dépôt de Ni-PTFE hydrophobe.

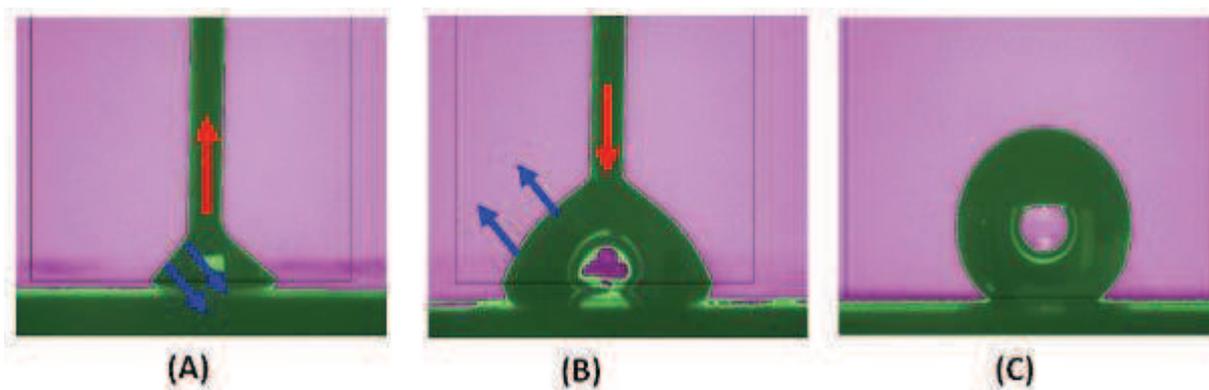


Figure 3.1: (A) forme de la goutte lors de l'aspiration (B) lors du refoulement (C) goutte sur une électrode hydrophobe. Flèche bleue: mouvement de l'interface de la goutte, flèche rouge: sens de déplacement de l'eau distillée.

Les dépôts ont été observés avec un Microscope Electronique à Balayage muni d'un canon à émission de champ (acronyme MEB-FEG). La rugosité des dépôts est mesurée avec un microscope interférométrique. Les images obtenues par cette méthode optique (basée sur l'observation de franges d'interférences formées sur la surface étudiée) ont une grande profondeur de champ. Ce type de microscope permet de réaliser un relevé topographique et de mesurer la rugosité de l'électrode comme le montre la figure {3.2}.

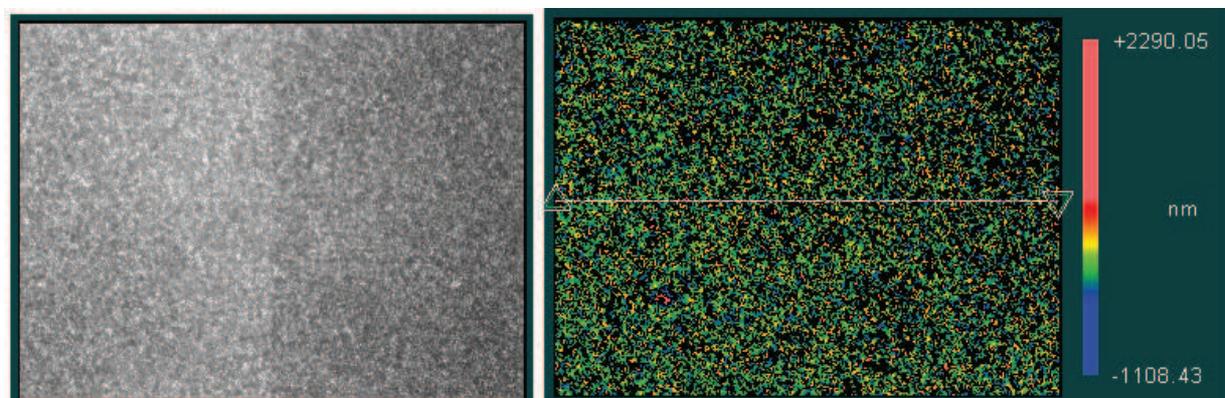


Figure 3.2: (à gauche) Image d'une électrode obtenue dans un bain à 40% de suspension de PTFE à une densité de courant de 150 A m^{-2} (à droite) la même image avec les hauteurs représentées en fausses couleurs. Grossissement 20.

Les mesures du microscope interférométrique sont étalonnées avec une règle de rugosité étalon. Les mesures de rugosité sont moyennées sur un grand nombre d'échantillons. La figure {3.2} fournit un exemple de relevé topographique en fausses couleurs de la surface d'un dépôt particulièrement rugueux avant tout filtrage. Certaines zones de l'image en fausse couleur apparaissent en noir, en ces points la mesure interférométrique n'a pu être réalisée. Ces

lacunes sont supprimées lors d'un post-traitement par une interpolation de la forme de la surface entre deux points de mesure.

3.2.3 Résultats et discussion

Les angles d'avancée et de recul ont été tracés sur cette figure pour des dépôts réalisés dans un électrolyte dont la teneur en PTFE est de 40 % en masse.

Les résultats de la mesure des angles d'avancée et de recul sont fortement dispersés comme le montre l'importance des barres d'erreur sur la figure {3.3}, cependant nous pouvons dégager une tendance moyenne. La figure {3.3} montre le très fort effet de la densité de courant lors du dépôt sur la mouillabilité.

En dessous de 100 A m^{-2} la mouillabilité des dépôts croît lorsque la densité de courant croît. Ce résultat est en accord avec certains modèles de la littérature [Pena98, Berc02]. La mouillabilité du matériau passe par un maximum vers 100 A m^{-2} . Au dessus de 100 A m^{-2} , la mouillabilité du dépôt décroît avec la densité de courant pour se stabiliser au dessus de 300 A m^{-2} .

L'effet de la teneur en PTFE, comprise entre 1 et 40 % en masse dans l'électrolyte, a été étudié pour des dépôts réalisés à des densités de courant entre 25 et 150 A m^{-2} . La mesure n'a pas permis de dégager de tendance claire de cet effet sur la mouillabilité des dépôts.

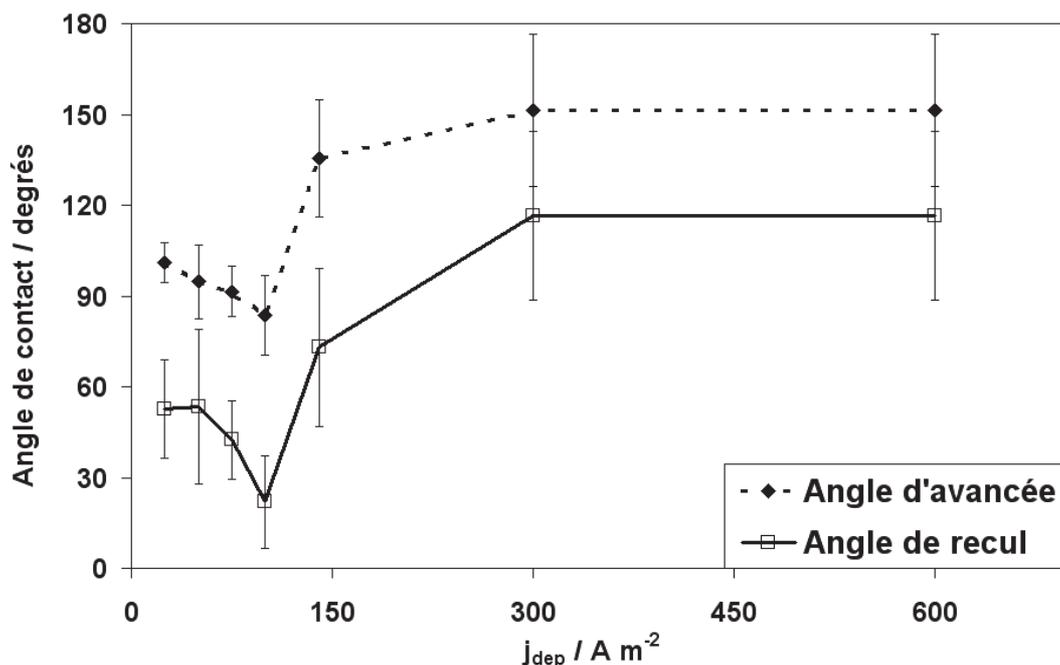


Figure 3.3: Angles d'avancée et de recul en fonction de la densité de courant lors du dépôt.

L'effet de la densité de courant est aussi observable sur les images MEB – FEG des dépôts. Les particules de PTFE apparaissent sur ces images sous la forme d'amas arrondis et flous. En fonction de la densité de courant lors du dépôt trois types de textures de dépôts sont observés.

A des densités de courant inférieures à 100 A m^{-2} le dépôt a un aspect métallique et brillant. L'observation microscopique révèle que ces dépôts sont poreux. Cette porosité est une caractéristique des dépôts électrochimiques de Ni obtenus dans des électrolytes contenant des chlorures [Huet04]. La figure {3.4} fournit un exemple d'image MEB-FEG d'un tel dépôt obtenu à une densité de courant de 75 A m^{-2} . Sur cette image les pores apparaissent sous forme de taches noires de quelques centaines de nanomètres.

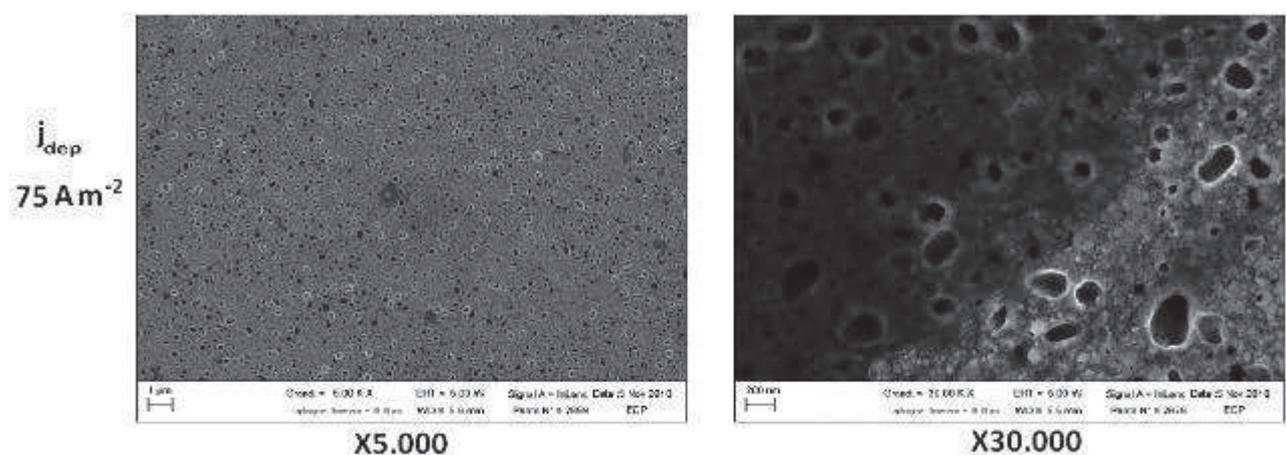


Figure 3.4: Images MEB FEG d'un dépôt Ni PTFE obtenu dans un bain contenant 40% de suspension de PTFE. Les pores sont les taches les plus sombres

A partir de 100 A m^{-2} et au delà les dépôts deviennent de plus en plus rugueux. Des structures en forme de colonnes apparaissent. Les amas de PTFE se forment à la base de ces structures colonnaires ou dendritiques et leur quantité augmente à mesure que la densité de courant augmente. Ces dépôts ont une texture grisâtre et terne. La figure {3.5} fournit les observations microscopiques de trois dépôts montrant l'évolution de la forme de ceux-ci avec la densité de courant. Il est possible de distinguer sur ces images des particules arrondies et légèrement floues de quelques centaines de nanomètres. Ces particules sont celles du PTFE de la suspension piégées dans le dépôt car leur diamètre correspond à la celui des particules de PTFE dans la suspension qui est de l'ordre de 50 à 500 nm. Cette hypothèse a par ailleurs été confirmée par l'analyse de l'énergie des rayons X rétrodiffusés lors du bombardement électronique de la surface (EDX).

Enfin vers 300 A m^{-2} et au delà le PTFE occupe tout l'espace inter dendritique. Sur les images MEB-FEG de la figure {3.6} on aperçoit de fines dendrites de Ni débouchant au milieu d'une nappe de PTFE sombre et floue. La croute blanchâtre qui couvre le dépôt en fin d'électrolyse est principalement composée de PTFE. La texture du dépôt est noire et luisante. Lorsque la densité de courant est supérieure à 300 A m^{-2} , le dépôt noir et luisant est d'autant plus fin que la densité de courant employée est importante et que la couche blanche-verdâtre est d'autant plus épaisse. Il existe donc une compétition entre la formation d'un dépôt de Ni et le dépôt d'une croute de PTFE.

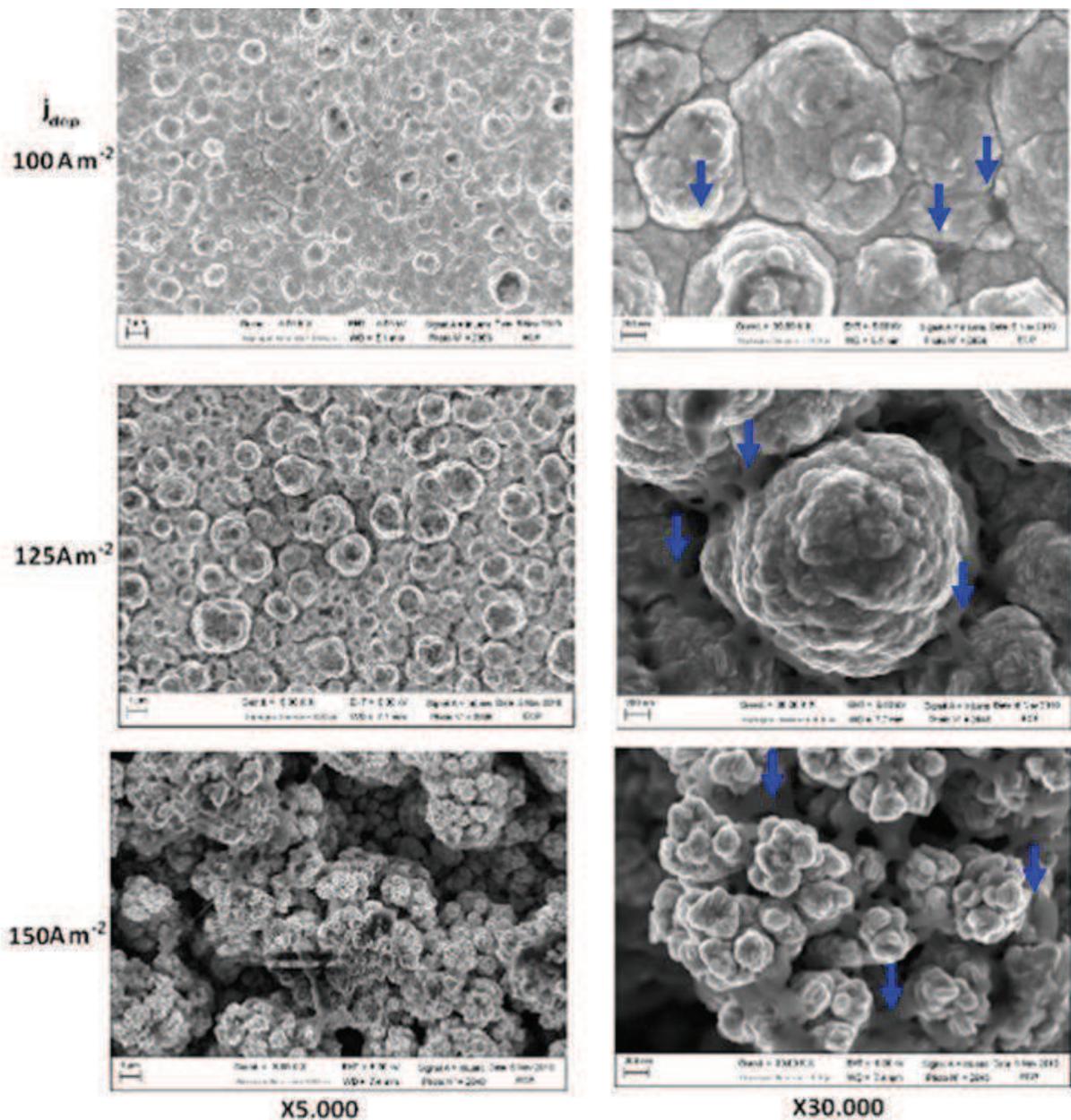


Figure 3.5: Images MEB FEG de dépôts Ni PTFE obtenus dans un bain contenant 40% de suspension de PTFE. Les amas de PTFE sont pointés par une flèche bleue

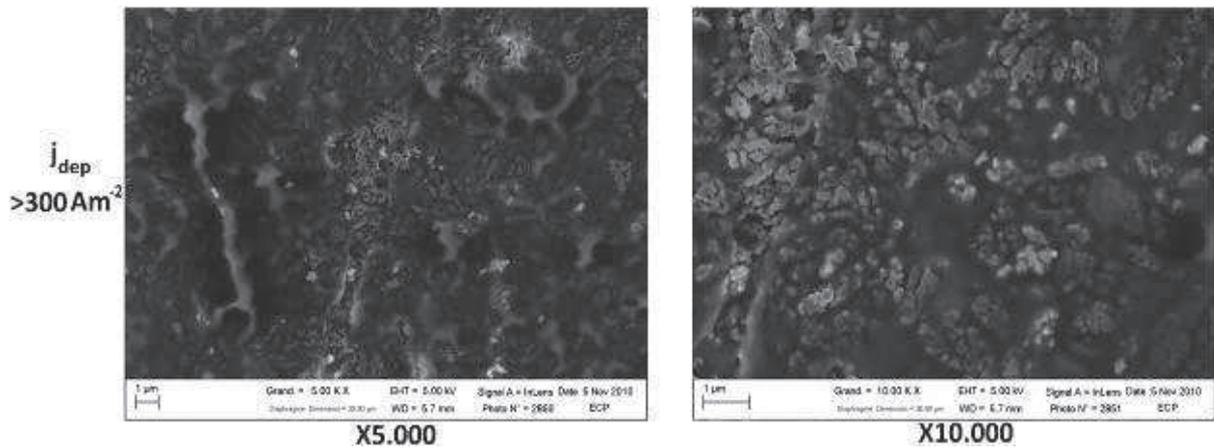


Figure 3.6: Images MEB FEG d'un dépôt Ni PTFE obtenu dans un bain contenant 40% de suspension de PTFE. Le nickel forme les structures fines et claires affleurant de la nappe sombre de PTFE

La rugosité varie avec la densité de courant lors du dépôt comme le montre les valeurs de la figure {3.7} obtenues au microscope interférométrique. Sur cette figure les rugosités Ra et Rms (i.e. valeur moyenne et moyenne quadratique de la rugosité) sont tracées en fonction de la densité de courant employée pour obtenir le dépôt. On observe sur cette figure une forte augmentation de la rugosité des dépôts avec la densité de courant à partir de 100 A m⁻². La rugosité des dépôts se stabilise au dessus de 300 A m⁻².

La rugosité peut modifier la mouillabilité des dépôts. Elle tend en général à amplifier le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface comme le résume [Dege02]. Il est reconnu que les matériaux poreux peuvent piéger du gaz ce qui diminue leur mouillabilité.

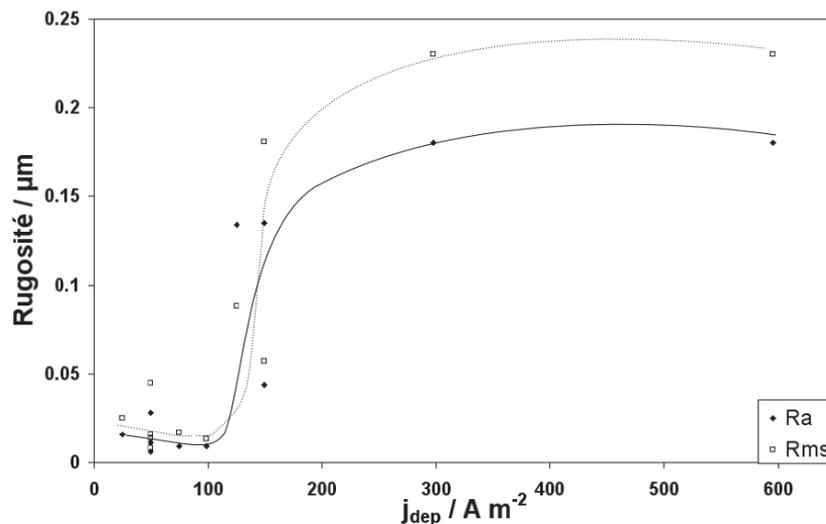


Figure 3.7: Rugosités Ra et Rms en fonction de la densité de courant lors du dépôt mesurées sur les dépôts réalisés avec un bain à 40% en masse de suspension de PTFE.

Cette étude des dépôts montre que la teneur en PTFE et la mouillabilité des dépôts diminue fortement avec la densité de courant en dessous de 100 A m^{-2} . Ces observations sont en accord avec les mécanismes de co-déposition par adsorption du PTFE et piégeage lors de la croissance du dépôt.

Par contre la mouillabilité décroît et la teneur en PTFE augmente à nouveau avec la densité de courant au dessus de 100 A m^{-2} . Pour expliquer ce phénomène nous proposons un mécanisme composé de trois étapes consécutives.

1- Les tensioactifs qui stabilisent la suspension (en empêchant les particules de PTFE de s'agglomérer) sont captés par les bulles qui se forment en même temps que le dépôt. Les particules de PTFE deviennent libres de s'agglomérer.

2- Des agglomérats de PTFE se forment et certains sont adsorbés sur la surface de l'électrode.

3- Le dépôt électrochimique de nickel piège lors de sa progression ces amas de PTFE et fournit à l'ensemble une tenue mécanique (certains amas ne sont pas piégés sur la surface et sont retrouvés dans le bain après déposition).

Deux observations viennent à l'appui de ce mécanisme:

- Le dégagement gazeux permet la formation d'agglomérat de PTFE. Des amas de PTFE pur se forment à la surface d'une électrode de Ni lors de l'électrolyse de l'eau dans une solution de NaOH contenant des particules de PTFE en suspension.
- Le dépôt électrochimique est nécessaire à la tenue des amas. Un dépôt obtenu à très forte densité de courant génère une éponge de PTFE à la surface de l'électrode. Cette éponge n'a aucune tenue mécanique. Une agitation très forte empêche la formation d'amas de PTFE à la surface de l'électrode, ceux-ci étant décrochés de l'électrode avant d'être piégés.

Pour tenter de valider le mécanisme, celui-ci a été modélisé.

Pour permettre aux particules de PTFE de s'agglomérer, les tensioactifs les maintenant en suspensions doivent être captés. La quantité de tensioactifs captés par les bulles est liée à la surface de gaz en phase gazeuse formée. Cette quantité est estimée par 3.1. Cette relation suppose que les bulles sont sphériques et ont toutes les mêmes rayons en fin de croissance. On suppose que la suspension en PTFE est suffisamment concentrée pour pouvoir alimenter

constamment la formation d'amas. Par hypothèse ce modèle ne tient pas compte de la teneur de l'électrolyte en particules de PTFE en suspension.

$$\frac{dn_{\text{tensio}}}{dt} \propto \frac{\phi_g}{V_b} S_b \approx 3 \frac{\phi_g}{r_{b,d}} \quad (3.1)$$

n_{tensio} quantité de tensioactifs captés

La quantité de particules qui ne sont plus protégées par les tensioactifs est liée à la quantité de tensioactifs emportée par les bulles qui peut être calculé par (3.2).

$$n_{\text{tensio}} = C_{\text{tensio}} S_{\text{PTFE}} n_{\text{PTFE}} \quad (3.2)$$

n_{PTFE} nombre de particules de PTFE qui vont s'agglomérer, C_{tensio} concentration du tensioactif en surface des particules, S_{PTFE} surface moyenne des particules de PTFE

Des relations (3.1) et (3.2) on déduit la relation entre quantité de particules déposées et débit volumique de gaz produit à l'électrode (3.3).

$$\frac{dn_{\text{PTFE}}}{dt} \propto \frac{3\phi_g}{C_{\text{tensio}} S_{\text{PTFE}} r_b} \quad (3.3)$$

En supposant que tout le gaz produit passe en phase gazeuse c'est à dire $p_g = 1$, il est possible en utilisant les relations présentés en 1.3.2 pour le transport des ions nickel d'expliciter (3.3) en fonction de j et de la concentration du bain en ions nickel, ce qui donne (3.4).

$$\frac{dn_{\text{PTFE}}}{dt} \propto \frac{3}{C_{\text{tensio}} S_{\text{PTFE}} r_b} \frac{j - j_{\text{lim-Ni}^{2+}}}{zFV_M} \approx \frac{3}{C_{\text{tensio}} S_{\text{PTFE}} r_b} \frac{j - (k_{\text{diff}} + a_2 j^{b_2}) C_{\text{Ni}^{2+}}}{zFV_M} \quad (3.4)$$

V_M volume molaire du gaz produit, a_2 ; b_2 constantes voir (1.48), k_{diff} coefficient de transport des ions Ni^{2+} en absence de dégagement gazeux, $C_{\text{Ni}^{2+}}$ concentration des ions Ni^{2+} dans le bain, z nombre de charge par molécule de gaz produite

Lorsque la densité de courant limite des ions Ni^{2+} est négligeable devant la densité de courant totale, la masse de PTFE formant des amas devrait être proportionnelle à la charge mise en jeu. En pesant les électrodes (à la balance de précision-résolution au μg), avant et après le dépôt (sans enlever la croute blanchâtre formée sur le dépôt) on remarque que la prise de masse de l'électrode par unité de charge dépensée reste constante comme le montre la figure {3.8}. En l'absence de dépôt de PTFE cette prise de masse aurait du décroître car le rendement Faraday de la réaction de dépôt de Ni décroît avec la densité de courant, la majeure partie des charge étant consommées par la production de gaz. Cette observation tend à valider le mécanisme de dépôt et la relation (3.4).

Faute de temps la validité de la relation (3.4) n'a pu être vérifiée en détail et notamment l'indépendance de la concentration en PTFE dans le dépôt vis-à-vis de la teneur en PTFE en suspension dans l'électrolyte.

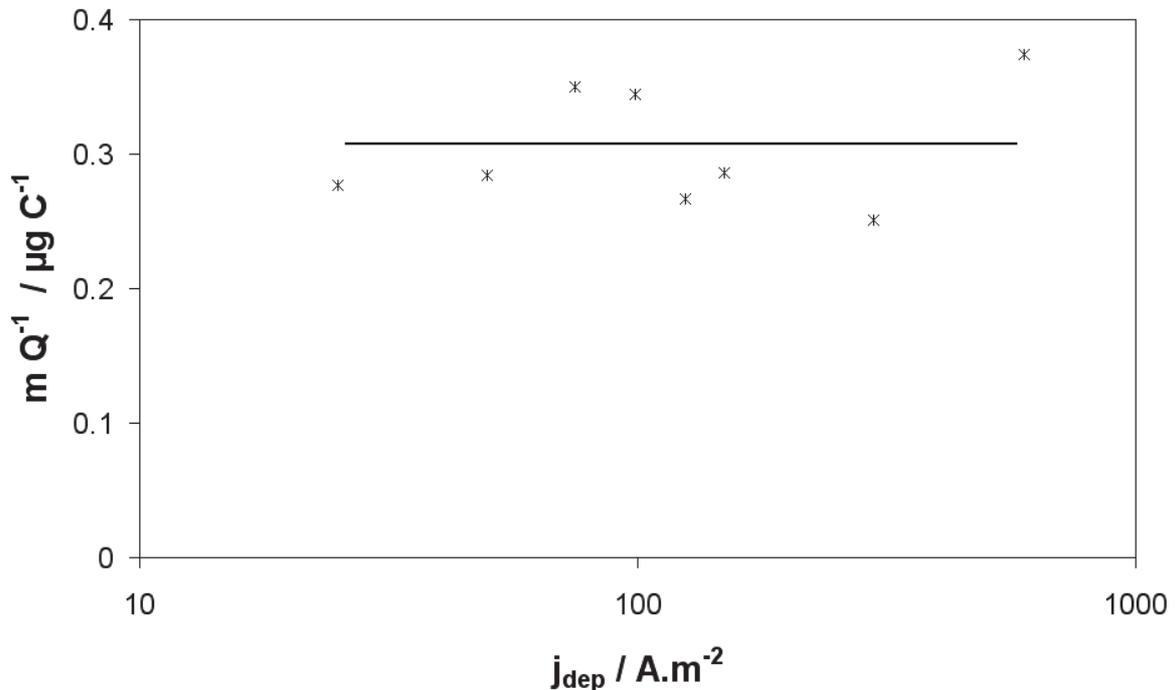


Figure 3.8: Masse du dépôt Ni-PTFE par unité de charge en fonction de la densité de courant. (bain contenant 40% en masse de suspension de particules de PTFE)

3.2.4 Bilan

Nous avons montré que les co-dépôts électrochimiques de PTFE avec Ni ne se comportent pas tels que le prédisent les modèles existants. La teneur en PTFE dans le dépôt augmente avec la densité de courant dès lors qu'un dégagement gazeux a lieu sur l'électrode. Nous proposons un modèle pour décrire le phénomène observé. Malgré le fait que les particules déposées ne soient pas électroactives leur quantité dans le dépôt dépend de la densité de courant.

Les dépôts Ni-PTFE à haute teneur en PTFE sont très hydrophobes. Lors du dépôt en présence d'un fort dégagement d'hydrogène, la formation d'un agrégat de PTFE très résistif électriquement (la tension de cellule augmente durant la formation du dépôt) à la surface de l'électrode donne à ce type de dépôt la capacité de bien se répartir (le dépôt se forme préférentiellement là où il est moins épais car le courant passe préférentiellement là où la résistance est moindre).

3.3 Le dégagement gazeux sur les électrodes hydrophobes

3.3.1 Méthodes d'observation du dégagement gazeux

L'observation des bulles électrogénérées est délicate. Une bulle, du fait de sa forme et de la variation de l'indice de réfraction entre gaz et électrolyte, se comporte comme un diffuseur de lumière. L'image renvoyée par une bulle dépend fortement des conditions d'éclairage et d'observation. Les propriétés optiques des bulles et l'effet de l'éclairage sur la mesure de la taille d'une bulle ont été étudiées par Bongiovanni [Bong96] en se basant sur la théorie de Mie.

Les fines bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau forment un nuage laissant difficilement passer la lumière [Bong84]. En l'absence de déformation du trajet optique, la mesure d'objet à partir d'images nécessite de pouvoir comparer leur taille à celles d'objets situés dans un même plan orthogonal à l'axe optique. L'utilisation de plans laser permet en général d'obtenir ce résultat. Cependant, en présence d'un nuage de bulle, l'utilisation des techniques lasers demeure ardue car les bulles perturbent fortement l'éclairage [Rous98, Bois00]. Le fait que la lumière soit diffusée par les bulles a donné lieu à l'emploi de techniques interférométriques à laser [Koni86, Deha07]. La méthode employée dans ce travail est proche celle de Bongenaar-Schlenter [Bong84]. Elle consiste à utiliser une caméra rapide et à tirer profit de la faible profondeur de champ d'un microscope pour en faire un plan d'observation alors que l'éclairage se fait suivant l'axe optique de préférence par l'arrière de l'objet.

Les mesures de taille de bulle obtenues sur des électrodes hydrophobes par différents auteurs [Jans78, Bong84, Boua06] font état de résultats assez dispersés. La figure {3.9} compare les populations de bulles obtenues sur du Ni pur et du Ni-PTFE d'après [Bong84].

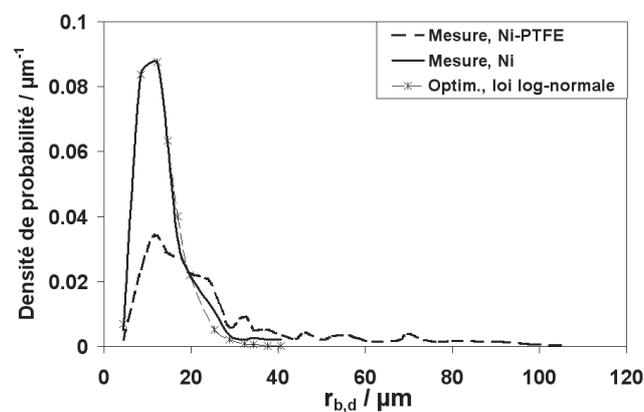


Figure 3.9: Comparaison de la distribution de population de bulles en taille se détachant d'une électrode de Ni et de Ni-PTFE en solution alcaline d'après [Bong84]

Les résultats obtenus par [Bong84] montrent que l'ajout de PTFE à l'électrode augmente la taille des plus grosses bulles et étale la distribution en taille de la population.

3.3.2 Protocole expérimental

Les électrodes préparées d'après la méthode décrite en 3.2 sont placées dans une cellule cubique de 10 cm d'arête interne et transparente (en polycarbonate). La cellule est alimentée par un potentiostat/galvanostat Autolab-PGSTAT30. L'électrolyte est une solution de NaOH à 3 % à température ambiante. La contre électrode est une grille de Ni de 3 cm de côté placée dans un compartiment séparé par une membrane Nafion. Les électrodes réalisées sont soumises à une polarisation cathodique, le gaz produit observé est donc l'hydrogène. Un capillaire orienté vers l'électrode permet de provoquer un mouvement de va et vient de l'électrolyte destiné à chasser les bulles présentes sur l'électrode entre deux expériences. Le dispositif est schématisé en figure {3.10}.

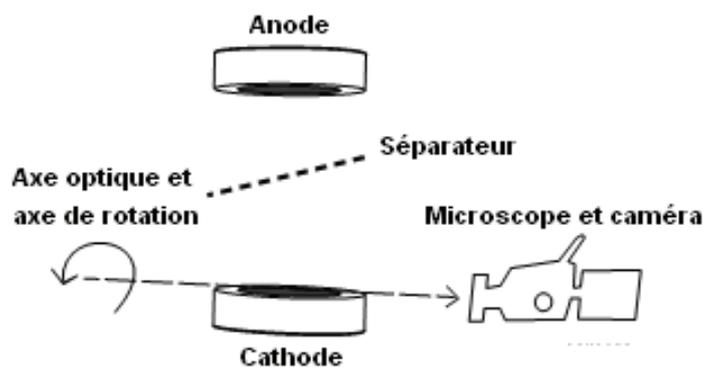


Figure 3.10: Schéma du principe du dispositif expérimental

Les films sont réalisés au moyen d'une caméra rapide PCO - 1200hs. Les dégagements gazeux sont filmés en montant cette caméra sur un microscope Zeiss Stemi-SV11 positionné sur un support horizontal. Les images du film sont retraitées au moyen de filtres numériques implémentés au sein du logiciel de traitement d'image ImageJ. Le détail d'un algorithme de traitement d'image sera abordé au chapitre 5. Ce même logiciel permet la mesure automatique de la taille de toutes les bulles sur une série d'images. Le dispositif est éclairé suivant l'axe optique du microscope par une lampe à lumière froide avec adaptateurs en fibres optiques munis de diffuseurs. La cellule d'électrolyse est généralement placée entre la lampe et la caméra afin d'éclairer les bulles par l'arrière. La cellule peut tourner autour de l'axe optique. Pour certaines expériences, un miroir a été introduit dans l'espace inter électrode pour une observation périscopique.

Quand la mesure de la taille des bulles n'est pas automatisable, cette mesure est réalisée selon la procédure suivante :

- Mesure des deux axes ($L_1 ; L_2$) de la plus petite ellipse circonscrite dans l'image de la bulle
- Mesure des deux axes ($L_3 ; L_4$) de la plus grande ellipse inscrite dans l'image de la bulle

On déduit le volume de la bulle approximé par la relation (3.5).

$$V_b = \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \min(L_1, L_2)^2 \cdot \max(L_1, L_2) + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \min(L_3, L_4)^2 \cdot \max(L_3, L_4) \right] \quad (3.5)$$

Le rayon équivalent de la bulle est alors calculé au moyen de la relation (2.6).

Par la suite, du fait que les bulles sont rarement sphériques, les termes de rayon ou de diamètre ne sont pas appropriés et on emploiera les termes de rayon ou diamètre équivalent qui sont le rayon ou le diamètre d'une bulle si celle-ci était sphérique. Lorsque l'image le permet, l'angle de contact est évalué sur celle-ci, l'erreur de la mesure par cette méthode est évaluée à 5° d'angle.

3.3.3 Résultats et discussion

Les distributions en taille des populations de bulles produites sont mesurées sur chaque électrode. Les électrodes de nickel pur génèrent des bulles de tailles micrométriques et la distribution peut être approchée par une loi log-normale. La taille des bulles se détachant d'une électrode de nickel électrolytique horizontale face vers le haut et polarisée en cathode dans NaOH 3% a été mesurée en fonction de la densité de courant lors de l'électrolyse de cette solution.

Le résultat de cette mesure est présenté par la figure {3.11-A}. Sur cette figure la taille moyenne des bulles de la population est comparée aux tailles maximum et minimum des bulles détachées observées. La figure {3.11-B} présente la distribution de la population des bulles détachées d'une électrode de Ni pur (entre 1 et 2 cm au dessus de celle-ci) pour une densité de courant comprise entre 1 et 100 A m⁻². La forme de cette distribution est très éloignée d'une distribution normale mais peut être approchée avec plus de succès par une distribution log-normale.

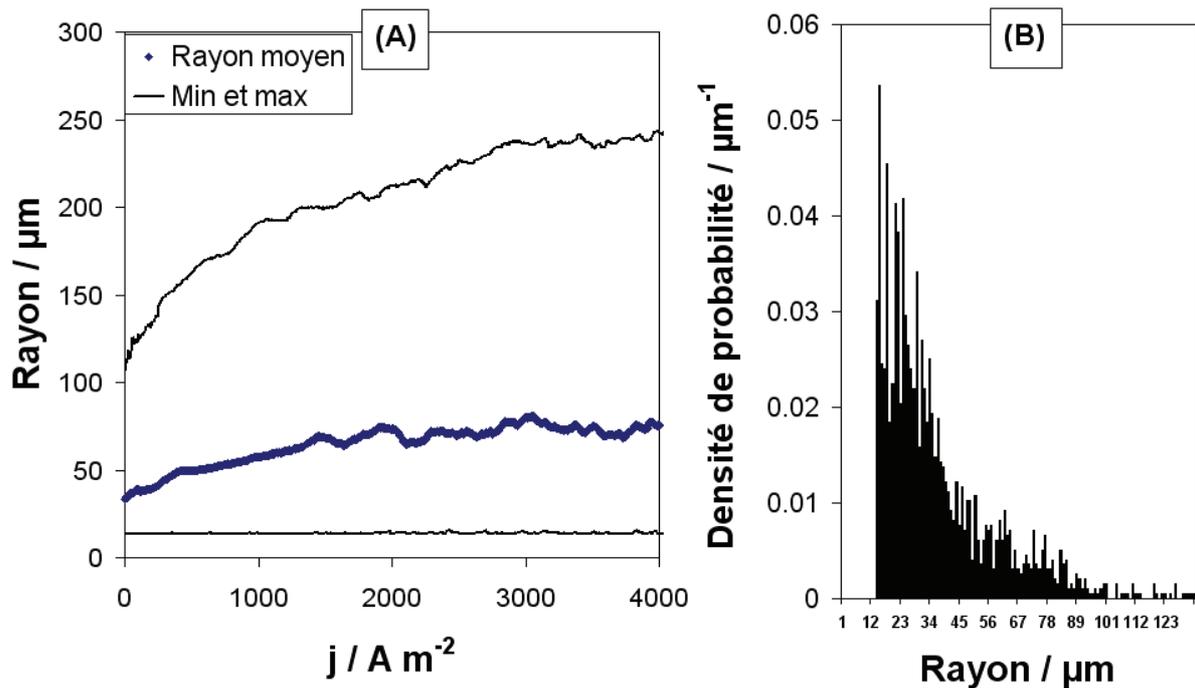


Figure 3.11: (A) Taille des bulles détachées en fonction de la densité de courant. (Cathode de Ni pur dans NaOH 3%) (B) Distribution de la population en taille des bulles de H_2 ($1 < j < 100 A m^{-2}$ électrode de Ni Pur)

Les électrodes de Ni-PTFE obtenues avec des densités de courant inférieures à $200 A m^{-2}$ produisent deux types de bulles. Une population de bulles de quelques dizaines de micromètres et une autre de quelques centaines de micromètres bien moins importante en quantité.

Les électrodes obtenues avec une densité de courant supérieure à $300 A m^{-2}$ sont très hydrophobes et génèrent des bulles de plusieurs millimètres de diamètre tandis que les bulles de petites tailles ne sont produites que par les bords de l'électrode comme le montre la figure {3.12}. Cette figure permet de visualiser une séquence d'image montrant une bulle d'environ 5,5 mm de diamètre équivalent lors de son détachement. On remarque sur la seconde image la déformation de sa zone d'ancrage et de son pied. La dernière image de la séquence nous montre que les petites bulles sont prises dans le tourbillon qui se forme sous la bulle de grande taille lors de son ascension. Lors de la visualisation de films de ces bulles on remarque que les grosses bulles en croissances sur l'électrode sont soumises à de très fortes et très fréquentes perturbations de leur interface engendrées par les coalescences successives avec des bulles de plus petite taille.

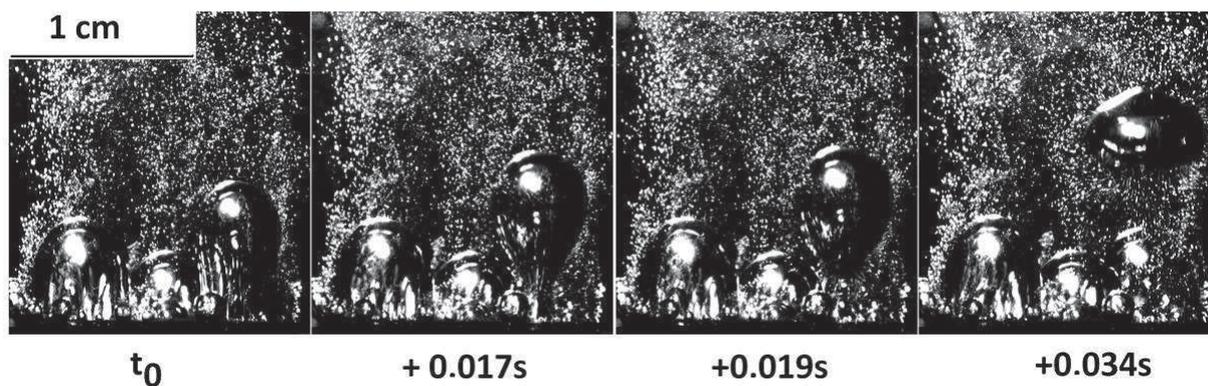


Figure 3.12: Séquence d'images du dégagement de bulles d'hydrogène se détachant depuis une électrode de Ni-PTFE à une densité de courant nominale de 7 kA m^{-2} . Electrode réalisée à $j_{\text{dep}} = 300 \text{ A m}^{-2}$. De petites bulles formées sur les bords de l'électrode donnent un panache

Sur les électrodes obtenues avec une densité de courant (de dépôt) supérieure à 300 A m^{-2} , les grosses bulles croissent par coalescence. Entre deux variations de taille brutales (dues aux coalescences avec des bulles de taille voisine) nous avons pu mettre en évidence que le rayon des plus grosses bulles qui ne coalescent qu'avec de beaucoup plus petites bulles croît en fonction de $t_r^{1/3}$. Une telle loi de croissance suggère que le volume de la bulle augmente linéairement avec le temps.

Par ailleurs, le temps de résidence des grosses bulles décroît avec la densité de courant. Du fait des coalescences, le temps de résidence et la taille au détachement sont aléatoires. Nous avons décrit cette tendance en comptant le nombre moyen de bulles détachées par unité de temps et de surface de l'électrode en fonction de la densité de courant. Pour le dégagement gazeux de l'électrode présenté sur la figure {3.12}, le nombre de bulles détachées par unité de temps et de surface en fonction de la densité de courant s'écrit sous la forme de la relation (3.6).

$$\frac{1}{S_{\text{eld}}} \frac{dN_{\text{b,d}}(j)}{dt} = 1,2j \quad (3.6)$$

j densité de courant nominale en A m^{-2} , S_{eld} surface de l'électrode en m^2 , $dN_{\text{b,d}}/dt$ nombre de bulles qui se détachent par seconde

La loi de croissance en $t_r^{1/3}$ et la décroissance proportionnelle du temps de résidence avec le flux de gaz différencie à nouveau des bulles croissant à partir de gaz dissous dont la vitesse de croissance est relativement indépendante de la densité de courant (cf. 2.4).

Enfin, la taille au détachement de ces bulles varie avec la densité de courant comme le montre la figure {3.13}.

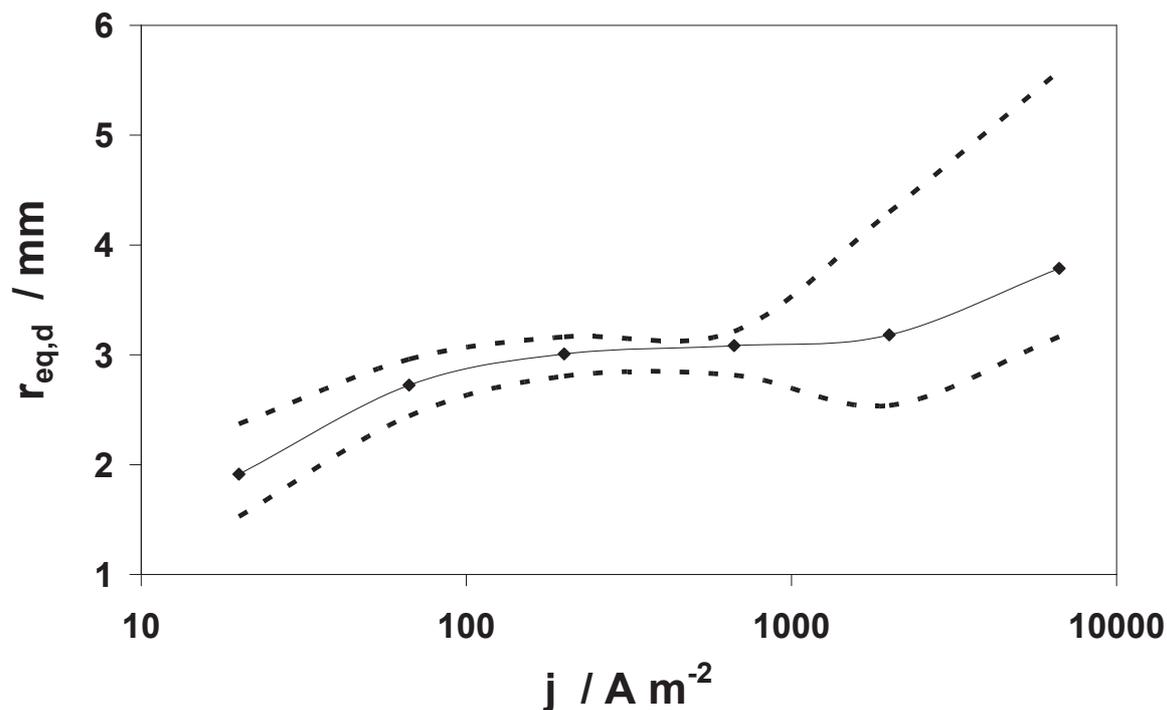


Figure 3.13: Effet de la densité de courant lors de l'électrolyse de l'eau sur la taille au détachement de bulles d' H_2 depuis une électrode réalisée à $j_{\text{dep}} = 300 \text{ A m}^{-2}$

Les expériences réalisées ne permettent pas d'écarter qu'un phénomène électrocapillaire soit à l'origine de la variation de taille au détachement quand la polarisation de l'électrode change. Cependant il est possible d'observer que la zone d'ancrage des bulles est modifiée après chaque coalescence. La figure {3.14} présente les processus observables qui mènent à la modification de la zone d'ancrage des bulles lors de la coalescence. On remarque notamment que :

- Plus la somme des volumes des bulles est faible au moment où celle-ci coalescent, plus la surface de la zone d'ancrage de la bulle nouvellement formée est proche de la somme des surfaces des zones d'ancrages des deux bulles qui ont coalescé (cf. figure {3.14}).
- La fréquence de coalescence étant liée au volume de gaz produit, la fréquence des coalescences croît avec la densité de courant
- La taille des bulles au détachement dépend de la longueur de la ligne triple conformément à la relation (2.17).

Par conséquent, la longueur de la ligne triple au pied des bulles croît d'autant plus rapidement que la densité de courant est importante. La taille au détachement étant liée la longueur de la ligne triple, la taille des bulles au détachement augmente avec la densité de courant.

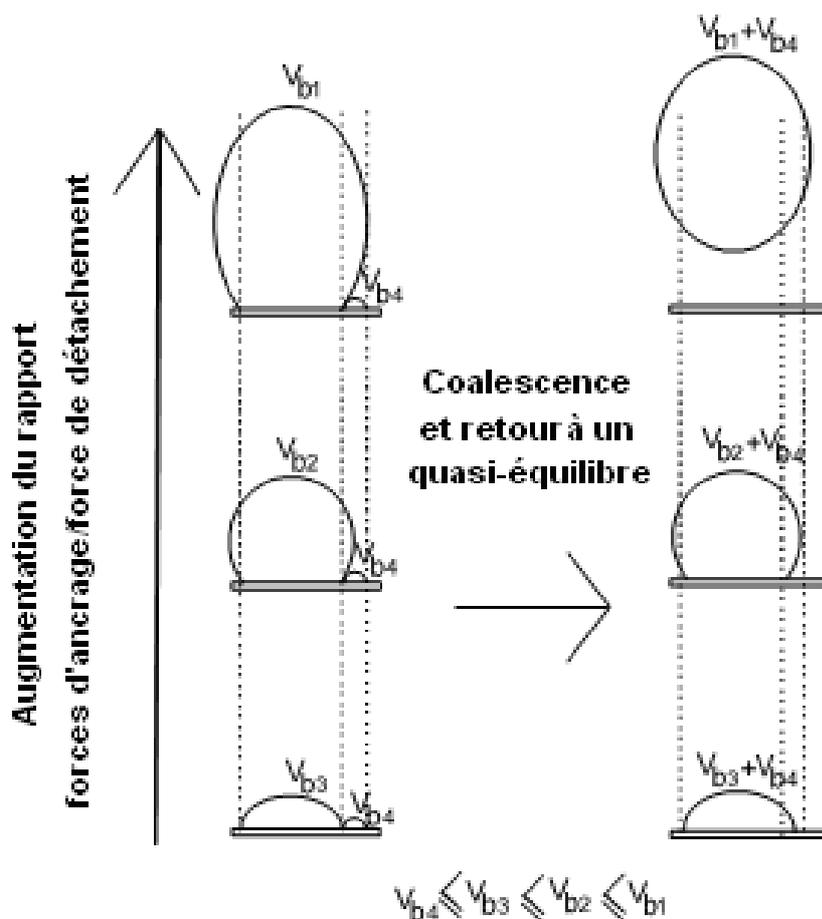


Figure 3.14: Schéma du mécanisme observé de la croissance de la zone d'ancrage des bulles attachées lors de coalescences.

3.3.4 Bilan

Dans cette partie nous avons montré que les électrodes hydrophobes réalisées par la méthode décrite en 3.2 permettent d'obtenir des bulles d'hydrogène de grande taille.

Ces bulles de grande taille ont un comportement très différent des bulles croissant depuis des électrodes bien mouillées par l'électrolyte. En effet leur vitesse de croissance et leur taille au détachement sont très fortement dépendante de la densité de courant. La coalescence des bulles attachées semble être la cause de ces deux effets.

3.4 Dégagement gazeux contrôlé sur une électrode plane

3.4.1 Introduction

Nous allons maintenant exposer la recherche réalisée dans le but de générer un ensemble de bulles contrôlées en position et taille au détachement sur une électrode. A notre connaissance un tel outil expérimental n'a pas encore été rapporté dans la littérature.

La littérature fait état de bulles obtenues par électrolyse dont la taille au détachement est contrôlée. Ces bulles sont générées sur des électrodes de faibles dimensions qui se retrouvent couvertes par une seule bulle. Comme cela a été rappelé en 2.4, lorsqu'une bulle isolée croît en couvrant une électrode de faibles dimensions, le processus du transport du gaz dissous est différent de celui rencontré quand l'électrode est de grande dimension par rapport à la bulle. Des configurations de transport différentes conduisent à des lois de croissance différentes : (2.7) et (2.9). Le champ électrique autour d'une bulle couvrant une électrode de faibles dimensions est aussi très différent de celui entourant une bulle attachée à une électrode plane. Pour ces raisons nous avons souhaité obtenir des bulles contrôlées de taille réduite par rapport aux dimensions de l'électrode sur laquelle elles s'ancrent.

En 2.3 nous avons abordé le fait que les bulles germent en des endroits particuliers de la surface des électrodes, là où se trouvent des aspérités ou des pores. La littérature fait état de méthodes expérimentales pour contrôler le dégagement gazeux basée sur la réalisation de défauts facilitant la germination. Ces méthodes sont employées par exemple pour les verres contenant les boissons gazeuses. La mise en œuvre consiste en l'application d'encres hydrophobes ou en une modification de l'état de surface par sablage ou traitement par laser [Waug98]. Il est possible de générer un dégagement de bulles de vapeur contrôlé en creusant la surface chauffée de microcavités pyramidales réentrantes de 240 μm de diamètre [Nimk06]. Des microdépôts de mouillabilité variables ont été réalisés pour étudier l'ébullition sur une surface chauffante [Phan09].

3.4.2 Détails expérimentaux

Les électrodes utilisées sont des disques de cuivre de 28 mm de diamètre. Ils sont issus de l'enrobage dans une résine d'un cylindre de cuivre de 28 mm de diamètre et 12 mm d'épaisseur. Ces électrodes sont polies au papier à grains de SiC puis sur feutre à la préparation diamantée de 1 μm . Les électrodes ainsi préparées ont été modifiées par quatre méthodes permettant de réaliser des défauts où les bulles se forment préférentiellement. Ces quatre méthodes sont :

- Méthode 1:

Indentation de la surface de l'électrode au moyen d'un micro-indenteur LEICO muni d'une pointe pour essais de dureté de Vickers et une force d'indentation allant de 10g à 1kg. Cette indentation permet d'obtenir des cavités pyramidales micrométriques sur l'électrode.

- Méthode 2:

Etape 1- Indentation de l'électrode au micro indenteur comme dans la méthode précédente

Etape 2- Réalisation d'un dépôt hydrophobe sur toute la surface de l'électrode.

Etape 3- Polissage de la surface de l'électrode pour supprimer la couche superficielle jusqu'à retrouver une surface de cuivre. Ne subsiste alors de matériau hydrophobe qu'aux points d'indentation.

- Méthode 3:

Etape 1- Perçage au foret d'un trou de 0,4 mm de diamètre

Etape 3- Coulée dans le trou réalisé d'un mélange de résine époxy à 50% en masse et suspension de PTFE à 50% masse et séchage

- Méthode 4:

Etape 1- Dépôt au spray d'un vernis photosensible et isolant sur la surface de l'électrode

Etape 2- Insolation de la face vernie de l'électrode à la lampe à ultra-violets. Une partie de la face insolée est protégée des ultra-violets sous un masque.

Etape 3- Révélation, c'est-à-dire suppression des zones où le vernis n'a pas été masqué

Etape 4- Dépôt de composite Ni-PTFE sur la surface non-masquée de l'électrode

Etape 5- Suppression vernis restant

Toutes ces méthodes, à part la première, permettent d'obtenir une bulle isolée en chaque endroit où la surface de cuivre a été modifiée. La quatrième méthode a été la plus employée et va maintenant être présentée.

L'électrode polie est couverte au spray d'un vernis photosensible (Positiv20 Kontakt Chemie) Après un séchage en chambre noire, le vernis est insolé aux UV sous un masque négatif puis révélée. Le masque est créé à partir d'un transparent. De l'encre noire est déposée par impression sur ce transparent grâce à une imprimante laser suivant le motif de la zone que l'on cherche à masquer. L'image imprimée sur ce transparent est le négatif du motif du dépôt. Après révélation, l'électrode est immergée 5 secondes dans l'acide nitrique 5 M puis rincée à l'eau désionisée.

Hormis la polarisation, le dépôt est effectué dans les conditions opératoires détaillées en 3.1. La surface de l'électrode correspondant aux trous dans le vernis n'étant pas connue avec précision, le dépôt est réalisé sous contrôle potentiostatique. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en forme de L. Le dépôt est réalisé en cent cycles de 30 s à -1,25

V/ECS puis 30 s à -0,6 V/ECS. La chute ohmique est corrigée. L'électrolyte contient 40 % en masse de suspension de PTFE. Une fois le dépôt réalisé, le vernis restant sur l'électrode est supprimé à l'acétone et l'électrode est rincée à l'eau désionisée.

L'observation du dégagement gazeux sur les électrodes ainsi obtenues se fait de la même manière qu'en 3.2. Les zones où l'électrode a été modifiée par les dépôts de Ni-PTFE ayant la forme de disques, nous les appellerons par la suite "îlots".

3.4.3 Observation des bulles générées sur des îlots hydrophobes

3.4.3.1 Formation

Tant que la surface des îlots de Ni-PTFE n'est pas trop importante (diamètres des îlots inférieur à 2 mm), une seule bulle occupe chaque îlot comme l'illustre la figure {3.15}. Cette figure représente une séquence d'images d'une cathode verticale sur laquelle ont été déposés des îlots de Ni-PTFE dessinant la tour Eiffel, son phare et les lettres "AMELHYFLAM ECP". Cette électrode est polarisée à 150 A m^{-2} . A cette densité de courant peu de bulles croissent depuis la partie en cuivre de l'électrode exempte de dépôt composite.



Figure 3.15: Séquence d'images périscopiques d'une cathode verticale polarisée à 150 A m^{-2} sur laquelle des îlots de Ni-PTFE ont été disposés. Des bulles d'hydrogène se fixent sur ces îlots

La surface du plus grand îlot couvert par une seule bulle dépend du rapport entre la force capillaire et les forces de poussée d'Archimède et de pression hydrodynamique. La taille maximale des sites recouverts par une seule bulle est d'autant plus importante que le dépôt est hydrophobe. Lors de cette étude le diamètre de l'îlot couvert par une seule bulle était de 2 mm. La méthode de dépôt souffrant d'un certain manque de répétabilité des variations conséquentes de la taille du plus grand îlot couvert par une seule bulle ont pu être observées.

Dans les premiers instants consécutifs au détachement d'une bulle couvrant un îlot, on peut observer que l'îlot ainsi découvert est rapidement repeuplé par plusieurs petites bulles. Ces

petites bulles coalescent sans se détacher. Peu à peu, une nouvelle bulle de grande taille se reforme et recouvre l'îlot. La figure {3.16} présente une séquence d'image montrant cet enchainement de coalescences conduisant à la formation d'une seule bulle sur un îlot. Un deuxième îlot est visible à l'arrière plan. Lorsque les petites bulles ne sont pas capables de coalescer tout en restant attachées le site n'est pas recouvert. Ceci s'observe lorsque la convection forcée est trop grande, les bulles qui peuplent l'îlot ne peuvent alors coalescer sans se détacher. L'îlot n'est plus recouvert par une seule bulle.

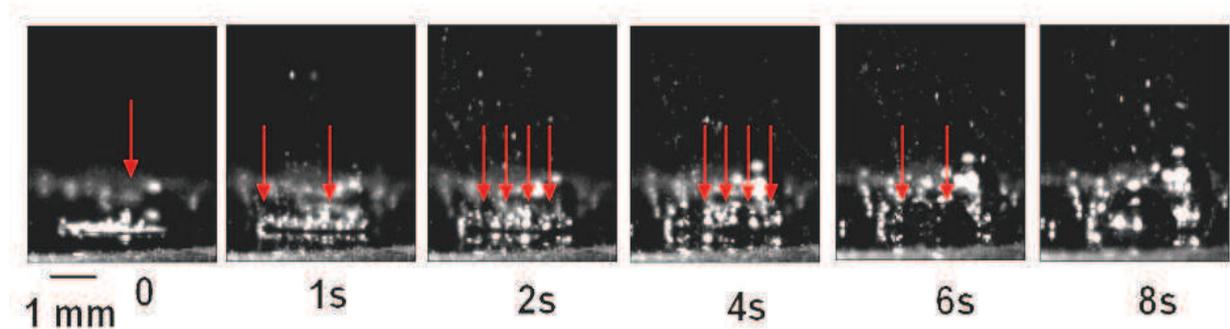


Figure 3.16: Séquence d'images montrant la formation d'une bulle isolée sur un îlot circulaire de 2 mm de diamètre par germination et coalescence de nombreuses bulles sur l'ensemble de l'îlot. Chaque flèche rouge pointe vers une bulle croissant sur l'îlot. L'îlot est la tache brillante visible au milieu de la première image les bords de l'électrode de cuivre sont visibles

Au dessus d'environ 200 A m^{-2} des bulles de faibles dimensions se forment sur la partie de l'électrode non couverte par le Ni - PTFE. Ces petites bulles n'influencent pas la taille au détachement des bulles formées sur les îlots. La figure {3.17} présente une séquence d'images montrant une bulle isolée sur un îlot avant son détachement puis les premiers instant après le détachement jusqu'au moment où une nouvelle bulle isolée se reforme pour plusieurs densités de courant. Sur cette figure, de très nombreuses bulles de quelques dizaines de micromètres formées sur la partie de l'électrode non recouverte par le dépôt hydrophobe sont visibles.

Les bulles se détachant de la surface de cuivre de l'électrode ont des dimensions comparables à celles qui se détachent d'une électrode de nickel électrolytique. Leur distribution en taille est comparable à celle de la figure {3.11-B}.

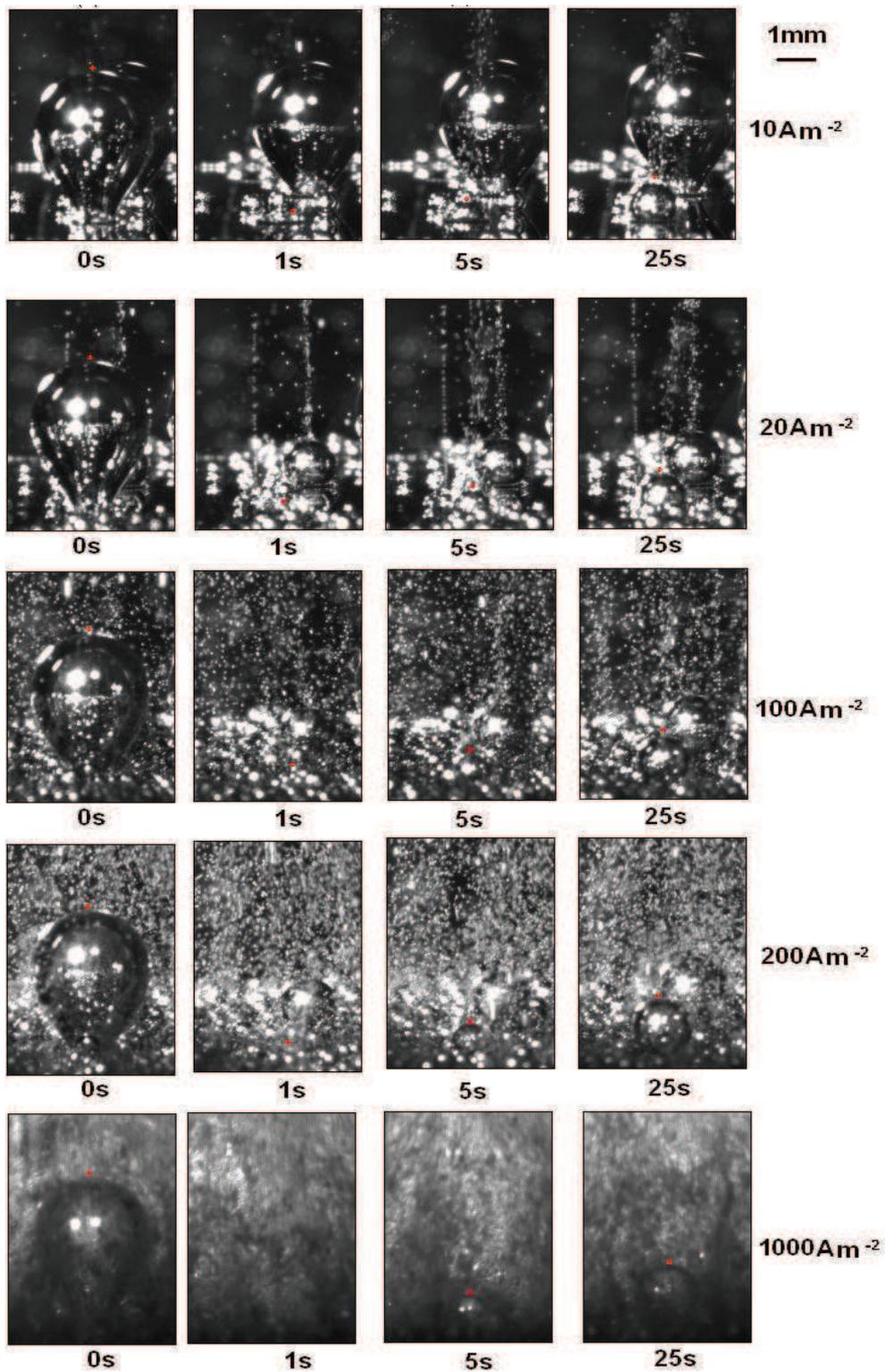


Figure 3.17: Séquence d'images montrant les premiers instants après le détachement d'une bulle en fonction de la densité de courant lors de l'électrolyse de l'eau. Sur certaines images une autre bulle de grande dimension croît depuis un îlot situé en arrière plan

3.4.3.2 Croissance

La forme d'une bulle se développant sur un îlot et ses angles de contact varient tout au long de la croissance comme le montre la figure {3.18}. Dans le cas d'une bulle attachée à une électrode horizontale face vers le haut, l'angles de contact diminue pendant la majeure partie de la phase de croissance de la bulle puis augmente dans les derniers instants avant le détachement.

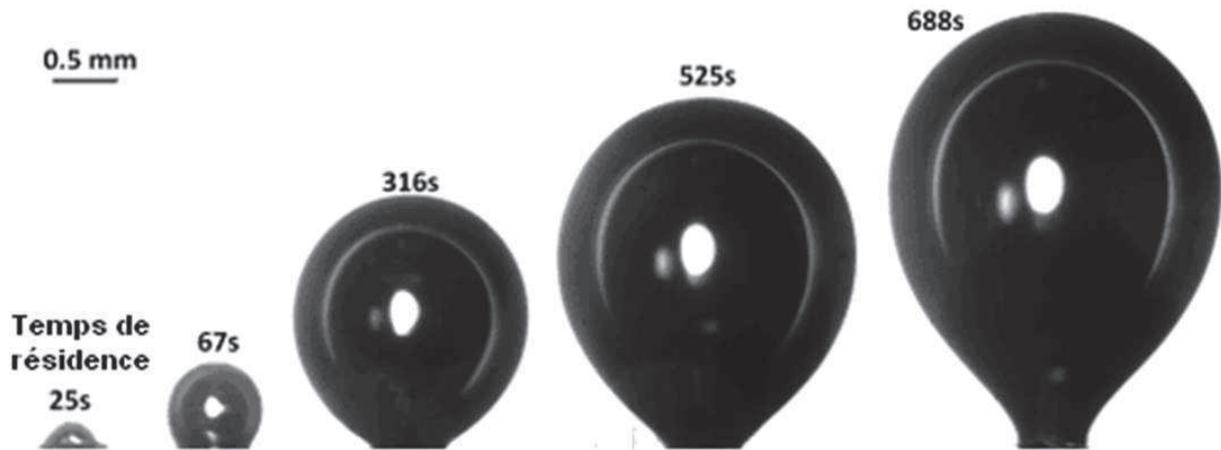


Figure 3.18: Séquence d'images successives d'une même bulle d'hydrogène croissant depuis un site de 0,5 mm de diamètre positionné au centre d'une électrode de cuivre de 28 mm de diamètre polarisé à 20 A m^{-2}

La figure {3.19} représente l'évolution du rayon équivalent de onze bulles formées successivement sur un même îlot hydrophobe de 0,15 mm de rayon. La densité de courant nominale sur l'électrode sur laquelle se trouve l'îlot est de 200 A m^{-2} . On compare les points expérimentaux obtenus par l'analyse d'images du film à une relation en $t_r^{1/2}$ (trait continu) (2.7). Les bulles sont donc dans ce cas formées par captation du gaz dissous et non par coalescence.

D'autre part, l'intervalle de temps séparant le détachement d'une bulle de l'apparition de la suivante peut être tenu pour négligeable au regard du temps de résidence d'une bulle sur l'électrode (environ 36 s). Sur ce point, ces bulles se différencient de celles obtenues sur des sites de germination "naturels" comme nous l'avons vu en (2.2). En effet, sur les sites naturels, une bulle peut se reformer après une durée aléatoire pouvant excéder le temps de résidence moyen de la bulle sur l'électrode.

Enfin la figure {3.19} donne aussi un aperçu de la répétabilité de la taille des bulles au détachement.

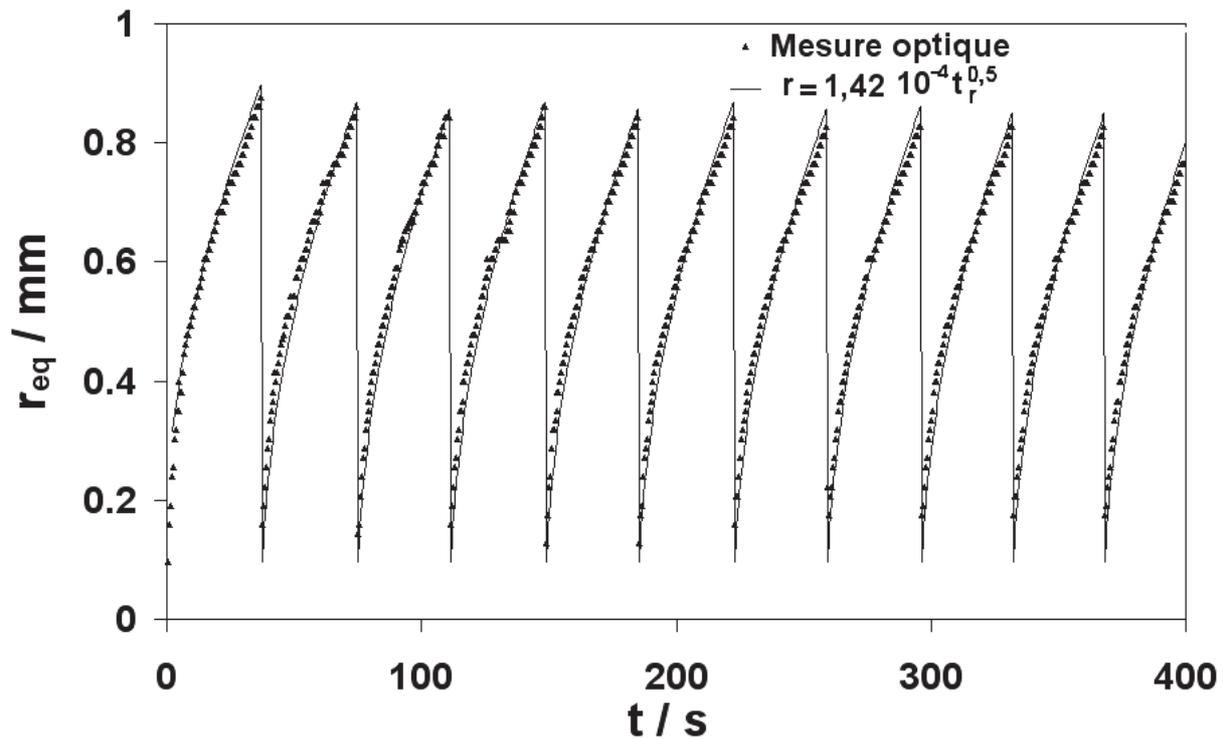


Figure 3.19: Rayon équivalent de onze bulles d'hydrogène successives croissant sur un îlot de Ni-PTFE ($j = 200 \text{ A m}^{-2}$)

Nous avons signalé au chapitre 2 que plusieurs publications font état, lors d'électrolyses de l'eau, d'une augmentation du taux de sursaturation de l'électrolyte en gaz dissous aux électrodes avec la densité de courant (en dessous de 100 à 200 A m^{-2}). Ces publications indiquent que le taux de sursaturation stagne au dessus de 100 à 200 A m^{-2} .

L'observation des bulles attachées aux îlots de Ni-PTFE tend à confirmer ces résultats. En effet, la mesure du rayon de ces bulles lors de leur croissance permet la détermination du coefficient de proportionnalité entre le rayon d'une bulle et la racine carrée de son temps de résidence. On remarque sur la figure {3.20} que ces coefficients augmentent jusqu'à 100 A m^{-2} pour se stabiliser au dessus. La mesure n'a pas été étendue au-delà de 1000 A m^{-2} car les petites bulles provenant de la surface de l'électrode non-couverte par le Ni-PTFE finissent par empêcher toute mesure de taille des bulles. Par ailleurs, nous avons constaté que pour l'ensemble des mesures réalisées le coefficient β de la relation (2.7) est inférieur à 8.

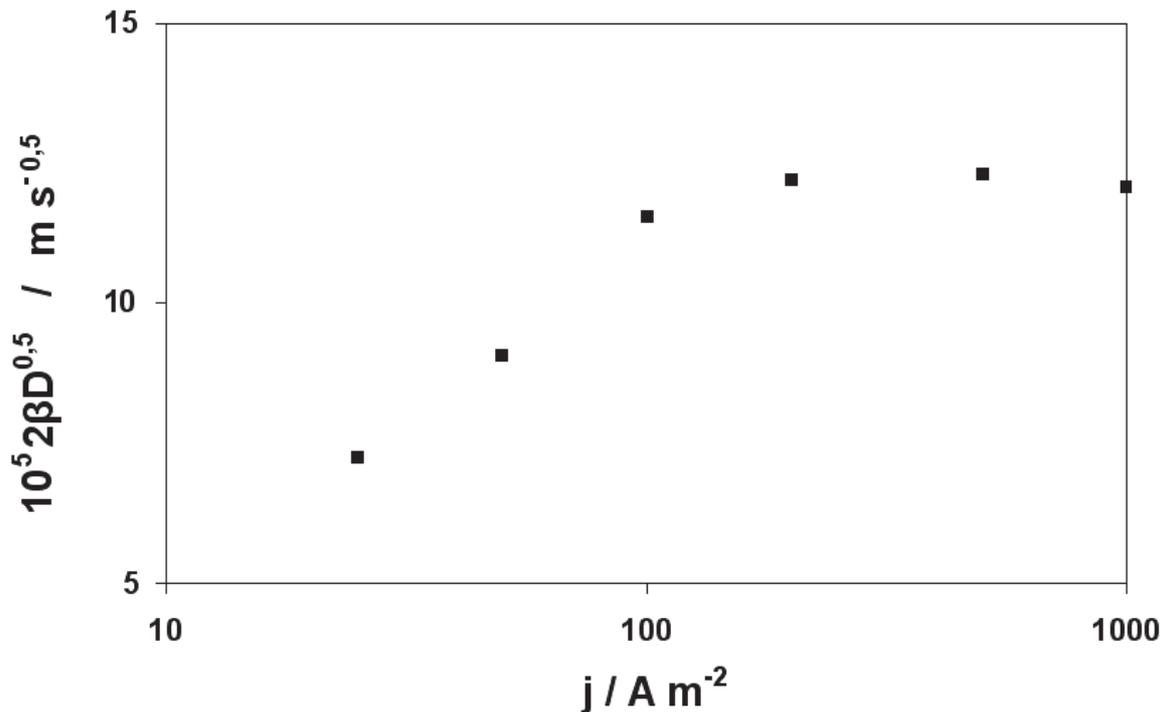


Figure 3.20: Coefficient $2\beta\sqrt{D}$ de l'équation (2.7) en fonction de la densité de courant mesurée à partir de plusieurs bulles croissant depuis des îlots de Ni-PTFE

Le périmètre de l'îlot hydrophobe a un effet sur la vitesse de croissance de la bulle qui s'y développe. Quand une électrode est couverte d'îlots de tailles différentes, on constate que les bulles attachées sur les plus grands îlots grossissent plus rapidement. Cet effet s'explique par le fait que les bulles croissant sur des îlots de plus grande surface bénéficient d'une surface d'échange plus importante dans la couche de diffusion (approximativement $2\pi\delta r_s$), ce qui leur permet de capter plus rapidement plus de gaz dissous.

3.4.3.3 Détachement

L'effet de la longueur de la ligne triple, de la densité de courant, de l'inclinaison de l'électrode, des chocs entre bulles et de la coalescence sur la taille des bulles au détachement a été étudié.

Effet de la longueur de la ligne triple

La taille des bulles au détachement dépend de la taille de l'îlot hydrophobe comme le montre la figure {3.21-A}. Ces résultats ont été obtenus au moyen d'électrodes couvertes d'îlots de tailles variables placées à l'horizontale face vers le haut à une densité de courant cathodique de 100 A m^{-2} .

Sur cette figure {3.21-A}, les données expérimentales sont comparées à une relation linéaire et à une relation en puissance 3/2.

Par ailleurs la figure {3.21-B} montre qu'il existe une relation linéaire entre le rayon au détachement de la bulle et l'angle de contact au moment du détachement conformément aux prévisions de la relation de Fritz (2.23) tracée en trait pointillé sur cette même figure. Ensemble, les figures {3.21-A} et {3.21-B} mettent en évidence le lien existant entre l'angle de contact au détachement et la dimension de la zone d'ancrage de la bulle.

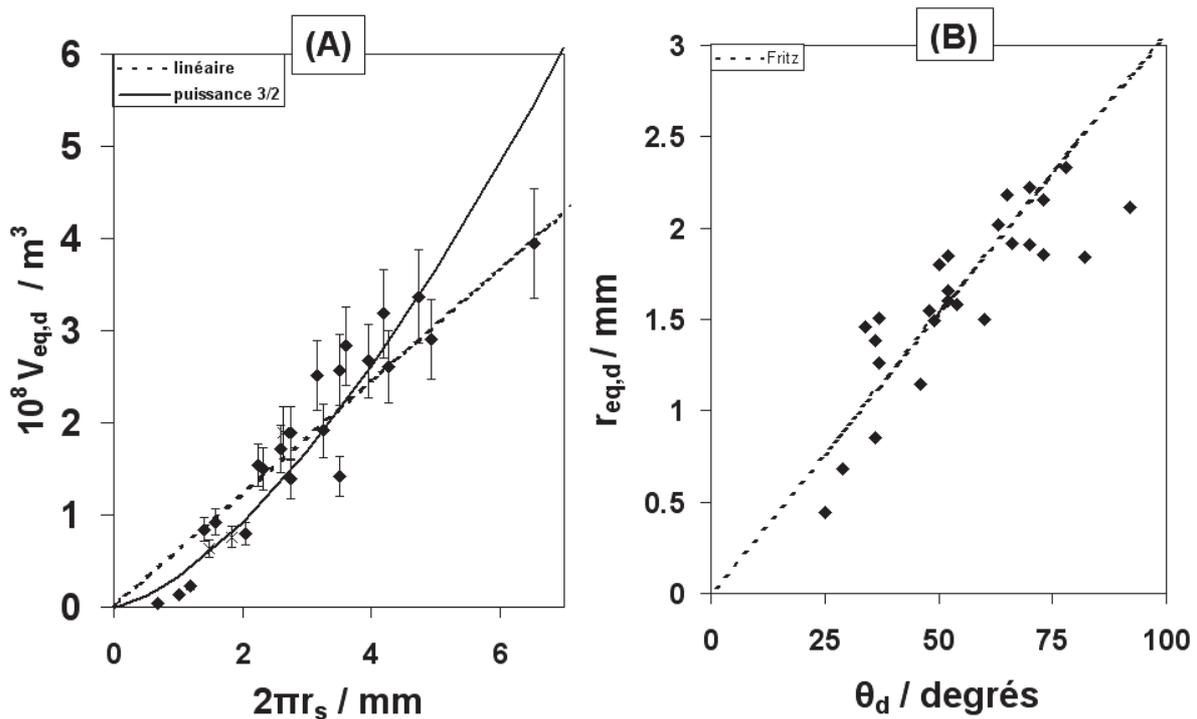


Figure 3.21: Les différents symboles indiquent (A) Volume des bulles au détachement en fonction du périmètre de l'îlot sur lequel elles sont attachées (B) Rayon de la bulle au détachement comparé à l'angle de contact au détachement et relation de Fritz (pointillés)

Effet de la densité de courant

Sur la figure {3.22} sont reportés les résultats de la mesure du rayon au détachement de bulles croissant sur des îlots Ni-PTFE de 150 μm de rayon en fonction de la densité de courant. Au delà de 5000 $A m^{-2}$ les nombreuses petites bulles qui croissent depuis la partie de cuivre de l'électrode masquent la bulle isolée. Pour pouvoir tracer cette figure {3.22}, le courant de cellule qui est imposé par une alimentation stabilisée a été interrompu brièvement et aléatoirement de nombreuses fois. La bulle croissant depuis l'îlot devient alors observable lors de cette interruption du courant. La taille de la plus grosse bulle observée sur l'îlot lors de ces

interruptions est considérée comme la taille de la bulle peu avant son détachement. La durée de l'interruption étant très faible par rapport aux temps de résidence constatés, la méthode est supposée ne pas avoir d'influence sur la mesure.

Sur cette figure il est possible de voir que le rayon au détachement décroît jusqu'à à peu près 1000 A m^{-2} puis devient relativement indépendant de la densité de courant. La diminution de la taille au détachement en deçà de 1000 A m^{-2} peut être expliquée par une forte augmentation de la convection de l'électrolyte induite par le dégagement gazeux généré sur la partie en cuivre de l'électrode.

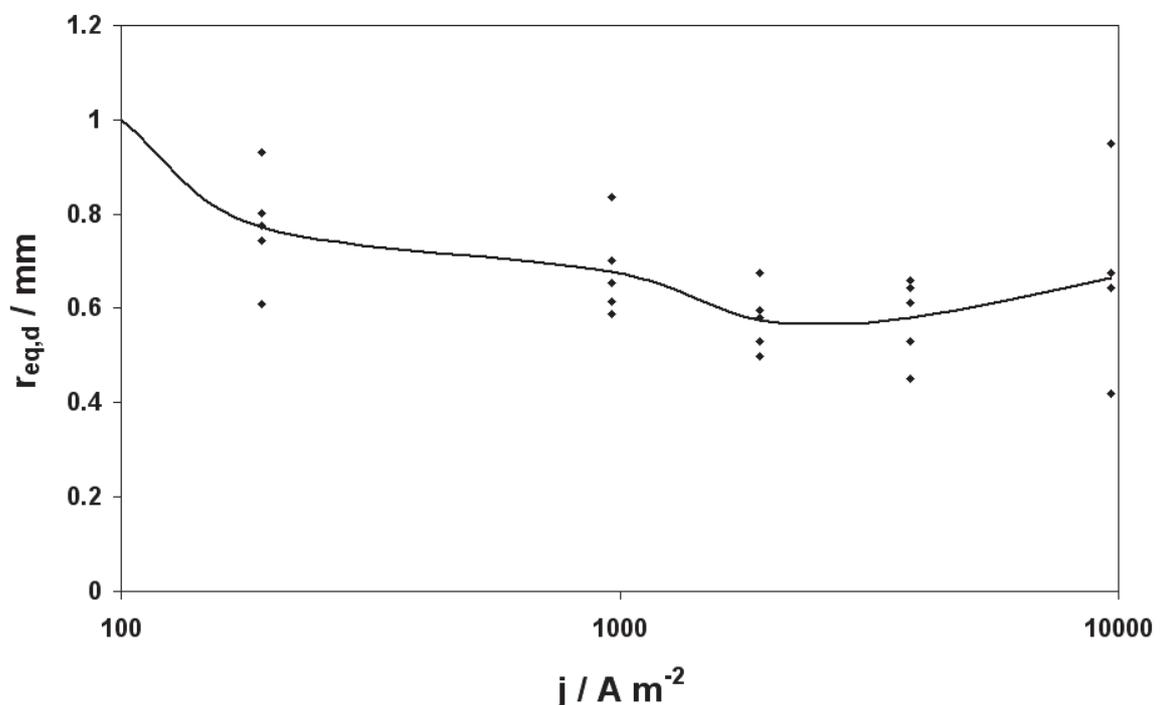


Figure 3.22: Rayon équivalent au détachement en fonction de la densité de courant (îlots de $150 \mu\text{m}$ de rayon)

Effet de l'inclinaison de l'électrode

L'effet de l'inclinaison de l'électrode sur la taille au détachement a été mesuré sur une bulle croissant à partir d'un îlot Ni-PTFE de $255 \mu\text{m}$ de rayon, le résultat est présenté par la figure {3.23}. Sur cette figure, 0° correspond à l'électrode horizontale face vers le haut, 180° à l'électrode horizontale face vers le bas. On observe qu'entre 0 et 90° la taille de la bulle diminue faiblement et qu'entre 90° et 180° celle-ci augmente avec l'inverse de la racine carré du sinus de l'angle d'inclinaison c'est-à-dire que le volume au détachement varie avec le sinus de l'inclinaison à la puissance $3/2$.

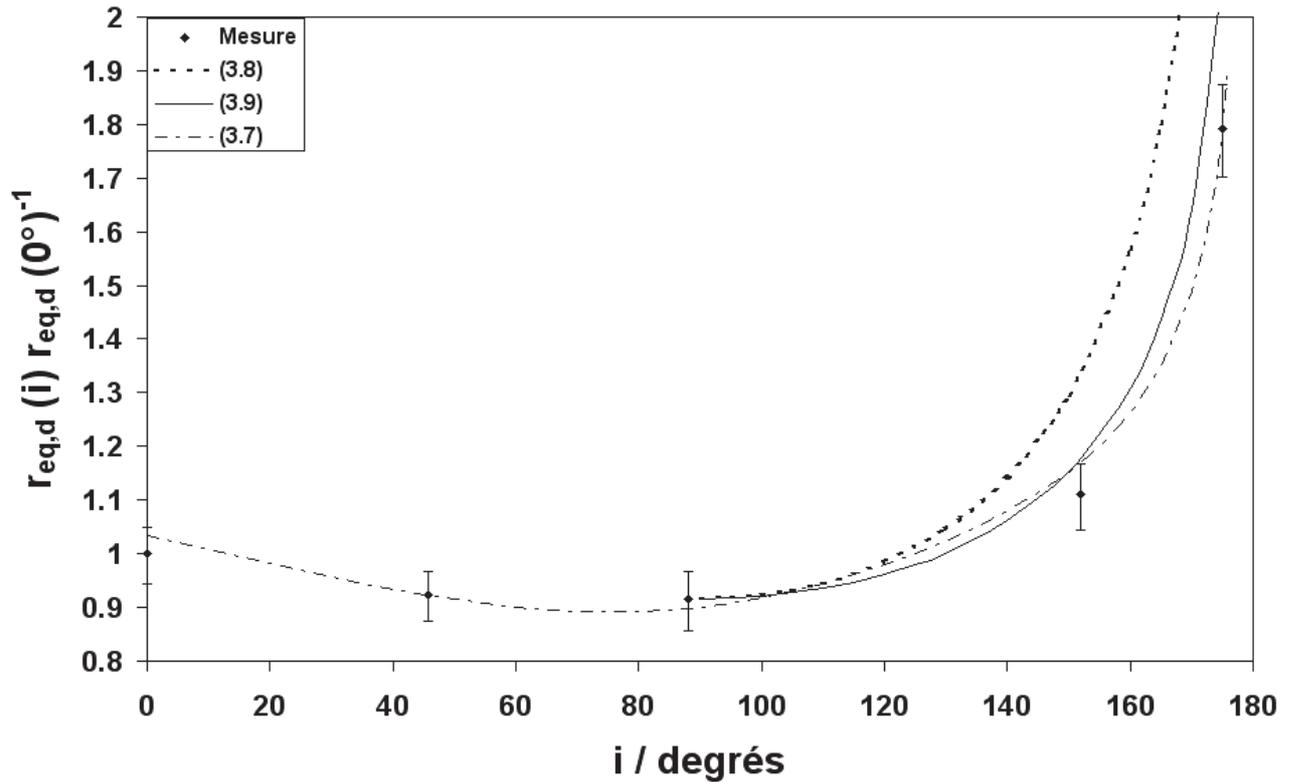


Figure 3.23: Rayon au détachement (rapporté au rayon depuis une électrode horizontale face vers le haut) en fonction de l'inclinaison de l'électrode d'une bulle croissant sur un îlot de 280 μm de rayon à 100 A m^{-2} comparé aux relation (3.7), (3.8) et (3.9).

Pour cette mesure, les bulles n'ont pas d'axe de symétrie. Par conséquent, la méthode de mesure de l'ellipse inscrite et de l'ellipse circonscrite et la relation (3.5) a été employée. L'erreur importante sur le rayon équivalent provient de l'erreur induite par cette méthode. Le résultat de cette mesure peut être mis sous la forme de la relation empirique (3.7).

$$\frac{V_d(i)}{V_d(0)} = 1 + 0,104 \cdot \tan\left(\frac{i + \pi}{4}\right) - 0,521 \cdot \sin(i) \quad (3.7)$$

i angle d'inclinaison exprimé en radians

Les résultats présentés sur la figure {3.23} sont comparés aux relations (3.7), (3.8) et (3.9). Les relations (3.8) et (3.9) ont été déduites de relations théoriques qui permettent de calculer le volume à partir duquel une goutte (ou une bulle) glisse sur un plan inclinée en fonction de l'angle d'inclinaison du support [Duss83, Duss85, Quer98]. La relation (3.9) semble être la plus appropriée. Cependant, la portée de cette comparaison est limitée car à la différence d'une goutte ou d'une bulle sur un plan incliné, les bulles formées sur un îlot ont une ligne triple dont la forme est déterminée par la forme de l'îlot.

Tableau 3.1 Effet de l'inclinaison sur le rayon équivalent au moment du glissement

Auteurs	Domaine de validité	Variation relative du rayon en fonction de l'inclinaison
[Duss83]	90->180°	$\frac{r(i)}{r(\frac{\pi}{2})} = \frac{1}{\sqrt[3]{\sin(i)}}$ (3.8)
[Duss85, Quer98]	90->180°	$\frac{r(i)}{r(\frac{\pi}{2})} = \frac{1}{\sqrt{\sin(i)}}$ (3.9)

Effets de la coalescence

En générant des bulles sur des sites plus ou moins rapprochés il est possible d'observer l'effet de la coalescence sur la taille au détachement. Lorsque deux bulles attachées coalescent plusieurs possibilités apparaissent comme le montre la figure {3.24-A}. Cette figure est une séquence d'image obtenue en filmant une électrode couverte de paires d'îlots circulaires de 150 µm de rayon lors d'une électrolyse à 150 A m⁻². On peut y voir des bulles croissant depuis des paires d'îlots de Ni-PTFE distants. La distance entre les îlots croît depuis le fond de l'image et croît de la gauche vers la droite de l'image. On observe qu'après la coalescence des deux bulles croissant depuis les îlots proches la bulle formée par la coalescence reste attaché et couvre les deux îlots distants.

Lorsque les bulles sont suffisamment proches au moment où elles coalescent la bulle qui se forme par coalescence s'ancre sur les deux îlots et sa taille au détachement est plus importante que la taille au détachement d'une bulle isolée croissant depuis un îlot isolé. Ce résultat signifie que la longueur de la zone d'ancrage contrôle encore la taille au détachement même si le matériau sur lequel s'ancre la bulle n'est pas homogène.

Au delà d'une certaine taille les bulles se détachent au moment de leur coalescence. Le détachement peut avoir lieu alors que la somme des volumes des deux bulles qui coalescent est inférieure au volume d'une bulle isolée au moment de son détachement. Ce résultat montre que des effets dynamiques contrôlent les tailles des bulles au détachement.

Ces deux résultats sont explicités par la figure {3.24-B} qui illustre la taille au détachement des bulles en fonction de la distance au plus proche site. Cette taille au détachement est exprimée relativement au diamètre au détachement d'une bulle croissant depuis un îlot isolé.

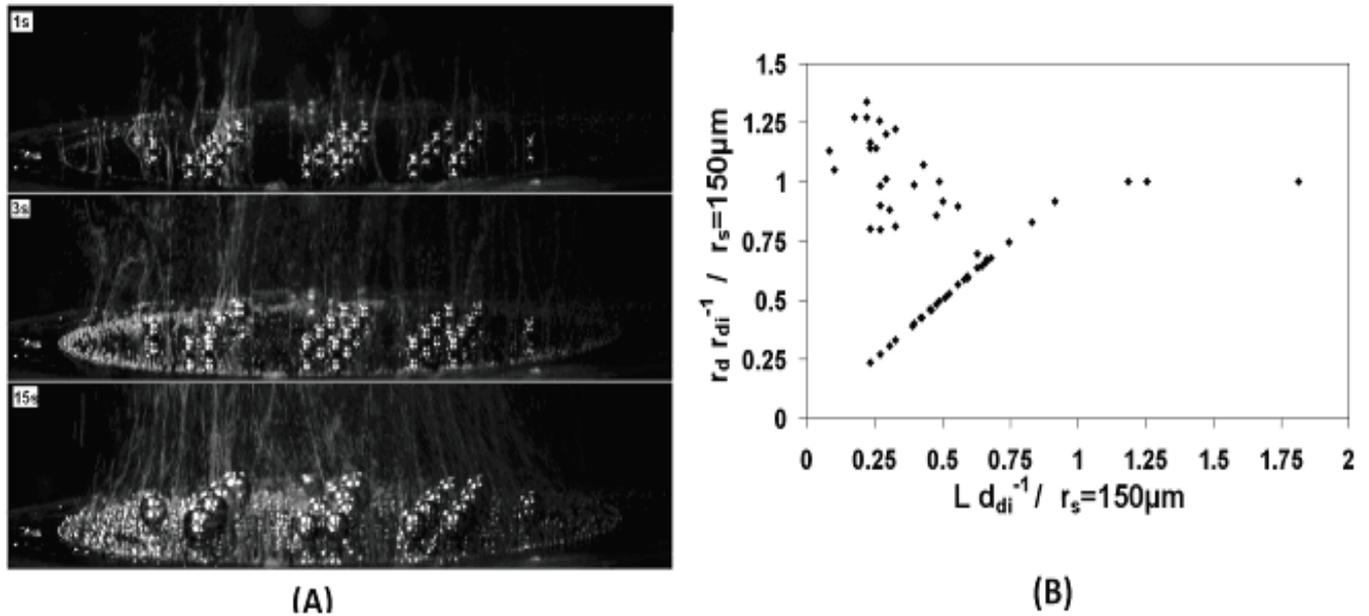


Figure 3.24: (A) séquence d'images successives montrant des rangées d'îlots formant des bulles isolées. Lesquelles coalescent pour former une bulle couvrant une paire d'îlots distants (B) Rayon au détachement relatif en fonction de la distance entre les centres des îlots

Ce type d'électrodes sur lesquelles les îlots sont positionnés par paire permet d'observer les mouvements de l'interface des bulles lors de la coalescence de bulles attachées. La figure {3.25-A} est une séquence d'image montrant une paire de bulles sur des îlots proches et les déformations de la bulle formée lors de la coalescence. Ce type d'expérience a été réalisé par Sover [Stov96] afin de tenter de quantifier l'effet de la coalescence sur le transport de matière dans l'électrolyte aux abords des électrodes en présence d'un dégagement gazeux. Pour cela il a modélisé l'interface de la bulle formée par coalescence par un oscillateur harmonique amorti. Le déplacement de la position de l'interface par rapport à son équilibre peut être calculé par la relation (3.10).

$$r(t) - r_e = a_{11} \exp\left(-\frac{b_{11}\mu_1 t}{\rho_1 r_e^2}\right) \sin\left(c_{11} \sqrt{\frac{\sigma_1}{\rho_1 r_e^3}} t\right) \quad (3.10)$$

a_{11} amplitude initiale de la déformation, b_{11} , c_{11} coefficients sans dimension, r_e rayon de la bulle à l'équilibre

Le déplacement de l'interface de la bulle formée par coalescence présentée sur la figure {3.25-A} a été mesurée dans les instants ayant suivi la coalescence et la mesure de son diamètre dans le plan équatorial de la bulle est tracé sur la figure {3.25-B}. La fréquence des oscillations de l'interface des bulles est donnée par la relation (3.11) [Pros80]. Cette relation

(3.11) permet de calculer la fréquence de Rayleigh [Rayl79] lorsque l'effet de la viscosité sur la fréquence des oscillations est négligé.

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(n+1)(n-1)(n+2) \frac{\sigma_1}{\rho_1 r_e^3} - (n+2)^2 (2n+1)^2 \frac{\mu_1^2}{\rho_1^2 r_e^4}} \quad (3.11)$$

n mode d'oscillation, r_e rayon à l'équilibre

La déformation de la bulle présentée en figure {3.25} ne peut être calculée comme le fit [Stov96] (dans le cas de la formation par coalescence d'une bulle détachée), en résolvant numériquement les équations de Navier Stokes et de l'équation de la moindre courbure. En effet il faudrait pour un tel calcul pouvoir prendre en compte les contraintes à la ligne triple.

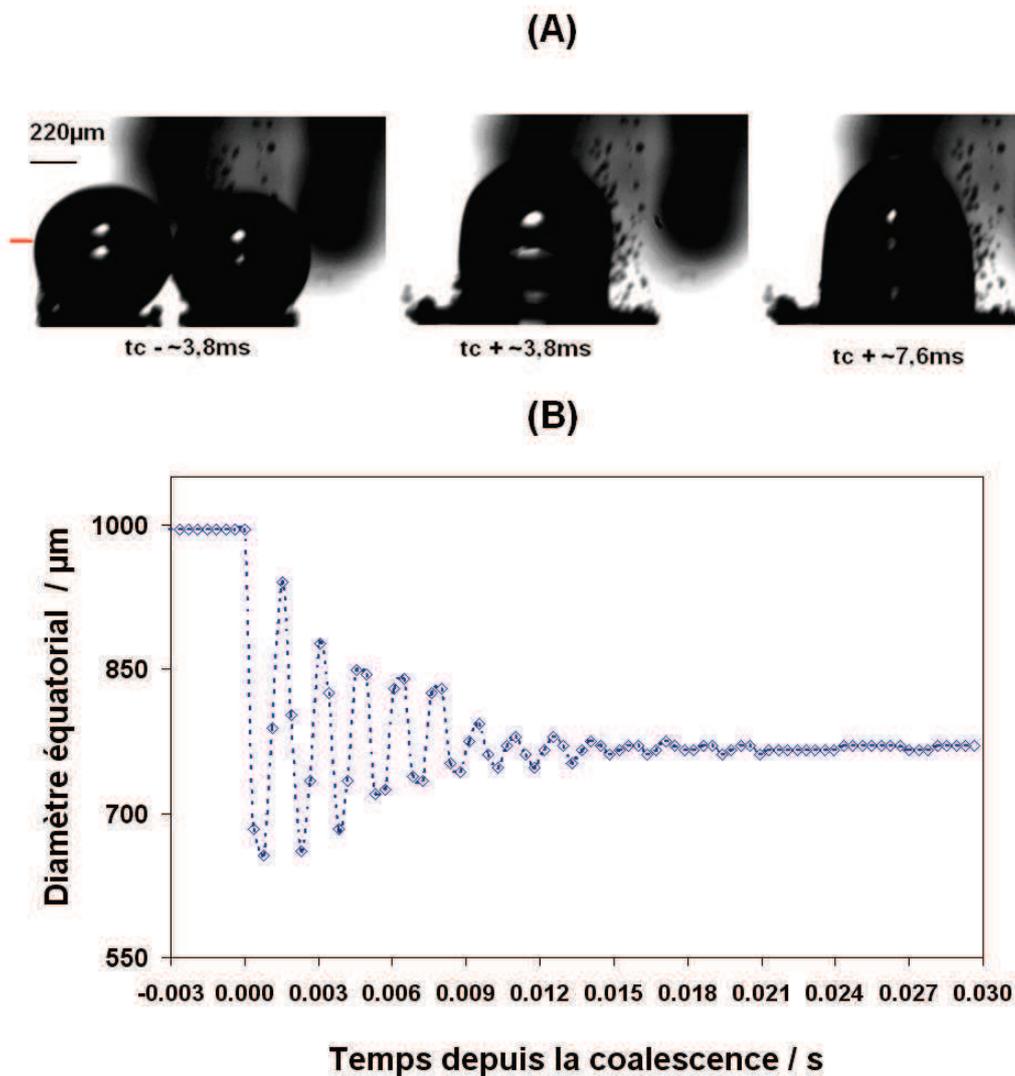


Figure 3.25: (A) Séquence d'images montrant une paire de bulles contrôlées avant coalescence et bulle formée par la coalescence (B) diamètre équatorial de la bulle formée par la coalescence présentée en (A) (niveau matérialisé par un tiret rouge sur (A))

Effets des chocs entre bulles attachées et bulles détachées

Les bulles formées sur les îlots ont aussi permis d'évaluer qualitativement l'importance des chocs et des coalescences entre les bulles attachées et les bulles détachées. La figure {3.26} est un exemple de séquence d'images montrant un choc entre deux bulles millimétriques, l'une étant attachée et l'autre non. La bulle attachée se déforme lors du choc et lorsqu'elle reprend sa forme peu après en repoussant la bulle détachée loin de l'électrode. L'électrode est située à gauche de l'image, sa surface est poli miroir et le reflet de certaines bulles sur l'électrode est visible.

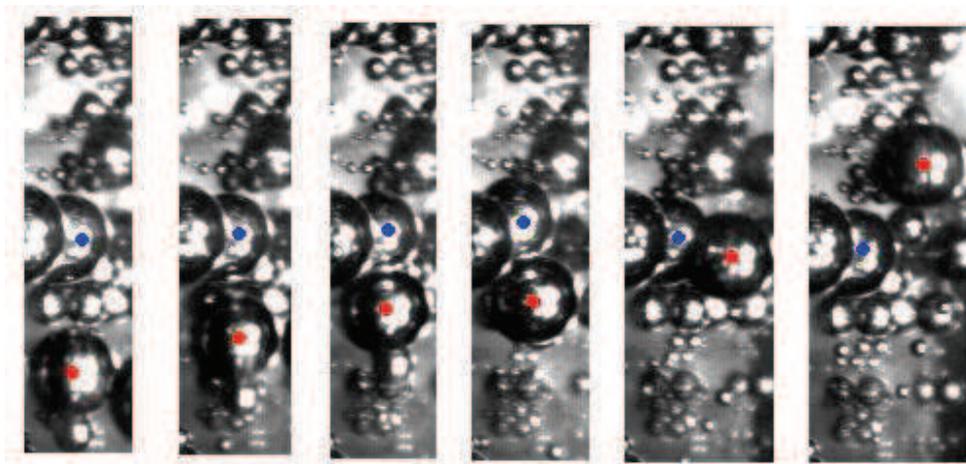


Figure 3.26: Séquences d'images montrant une bulle détachée d'un îlot (marquée d'un point rouge) entrant en contact avec une bulle restée attachée mais se déformant sous le choc (marquée en bleu). Temps entre deux images ~ 2 ms, $j = 100 \text{ A m}^{-2}$,

La figure {3.26} présente une séquence d'images d'une électrode sur laquelle ont été placés 32 îlots de $200 \mu\text{m}$ de rayon positionné suivant un maillage carré de 2 mm de côté. La séquence d'image a été prise alors que l'électrode positionnée verticalement était polarisée à 10 kA m^{-2} .

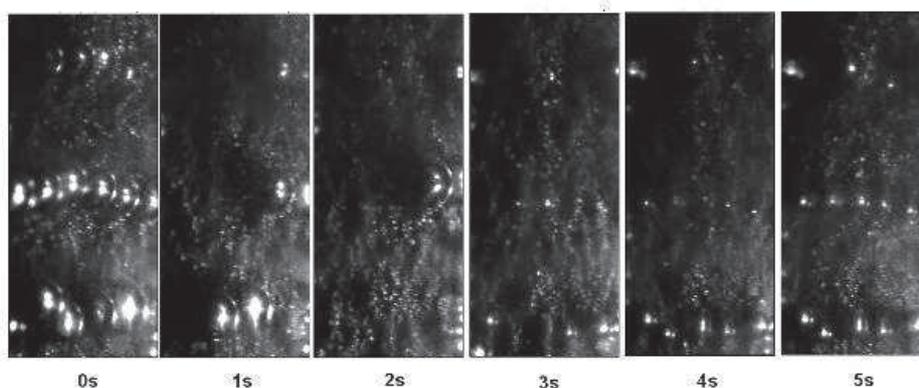


Figure 3.27: Séquence d'images montrant une électrode verticale couverte de 32 îlots de $200 \mu\text{m}$ de diamètre disposés suivant un maillage carré lors d'une électrolyse à 10 kA m^{-2}

En effectuant le décompte, par l'étude de films pris à la caméra rapide, des chocs entre une bulle détachée issue d'un îlot et une bulle attachée sur un îlot on remarque qu'une très faible minorité de chocs a donné lieu à une coalescence. La vitesse des bulles millimétriques produites par les îlots est suffisamment importante pour que le drainage du film entre deux bulles lors d'un contact ne puisse se réaliser. Par contre les bulles attachées aux îlots coalescent très souvent avec des bulles formées sur la partie en cuivre de l'électrode et leur vitesse de croissance s'en trouve sensiblement augmentée.

3.4.4 Bilan

L'implantation d'îlots hydrophobes de faibles dimensions sur une électrode métallique permet de générer des bulles isolées dont il est possible de contrôler la taille au détachement. Ces bulles ont été étudiées de leur formation à leur détachement. Ces bulles permettent de retrouver de nombreux résultats de la littérature concernant les bulles qui croissent à la surface d'électrodes métalliques dans un électrolyte aqueux. La loi de croissance des bulles observées correspond à la loi théorique lorsque les bulles croissent par captation du gaz dissous formé à l'électrode.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux portant sur le détachement des bulles contrôlées ne permettent pas de tirer de conclusions d'ordre théorique mais démontrent l'intérêt de ce type de mesures en tant qu'outil expérimental. Ces bulles contrôlées pourraient servir à valider les calculs concernant l'effet des bulles attachées sur la proportion de gaz dissous captées par les bulles attachées (p_g), sur le transport de matière (k_b) ou encore sur la force de capillarité à l'origine de l'ancrage des bulles sur l'électrode ($r_{b,d}$, Θ). De telles avancées sont nécessaires pour une meilleure prise en compte dans les modélisations de l'effet de la couche de bulles attachées sur la tension de cellule.

3.5 Conclusions

Ce chapitre recueille les résultats d'un travail expérimental mené dans le but de contrôler la position et la taille des bulles au détachement lors de l'électrolyse de l'eau. La méthode obtenue servira par la suite à l'étude de l'émission acoustique des cellules d'électrolyse et à l'observation des effets de la mouillabilité des électrodes sur la répartition de la densité de courant. Ces résultats ont donné lieu à une publication [Brus11].

Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des dépôts très hydrophobes de Ni-PTFE électrochimiques quand des bulles d'hydrogène sont produites en même temps que le dépôt.

Nous avons attribué à ces bulles la capacité de déstabiliser la suspension de particules de PTFE contenue dans l'électrolyte que nous avons employé. Cette déstabilisation mène à la formation d'une éponge de PTFE à la surface de la cathode aux fortes densités de courant. Il s'en suit que le dépôt de nickel croit dans cette éponge de PTFE et l'emprisonne. Par cette méthode de dépôt la quantité de PTFE qui se dépose est liée à la charge dépensée alors que le PTFE n'est pas électroactif. Cette méthode de réalisation de co-dépôt par électrolyse pourrait éventuellement être employée à d'autres types de composites que le Ni-PTFE.

Le dégagement gazeux obtenu par électrolyse de l'eau sur les électrodes hydrophobes de Ni-PTFE présente des caractéristiques très différentes de celles du dégagement gazeux obtenu par électrolyse de l'eau sur des électrodes bien mouillées. La vitesse de croissance des bulles produites sur les électrodes hydrophobes augmente quand la densité de courant augmente. Ces bulles croissent principalement par une suite de coalescences. La taille au détachement des bulles augmente aussi avec la densité de courant.

Enfin lorsqu'un dépôt hydrophobe est réalisé sous forme d'un îlot dont le diamètre est inférieur au millimètre sur une électrode de métal de plus grande dimension, cet îlot peut être entièrement recouvert d'une seule bulle. La germination est facilitée sur ce dépôt, aux faibles densités de courant. Les bulles formées sur ces îlots sont les premières à apparaître. Ces bulles contrôlées pourraient se révéler utiles pour l'étude du transport induit par les bulles ou pour l'étude des forces capillaires. Par ailleurs, ces bulles pourraient être employées dans des domaines autres que l'électrolyse puisqu'elles se forment aussi dans des liquides dont la sursaturation en gaz dissous provient d'une dépressurisation ou de l'ébullition.

Chapitre IV

Emission acoustique

de la production électrochimique de gaz

4 Emission acoustique de la production électrochimique de gaz

4.1 Introduction

L'agressivité des conditions de fonctionnement et l'opacité des cellules d'électrolyse industrielles rend délicate l'observation des dégagements gazeux. De nombreux travaux dans le domaine du génie chimique font état de l'emploi de l'émission acoustique pour mesurer certaines caractéristiques des dégagements gazeux [Boyd01]. L'émission acoustique, qui est une méthode passive et non intrusive, permet de contourner les difficultés induites par les conditions d'électrolyse. L'étude présentée dans ce chapitre a été conduite afin d'évaluer les attributs des dégagements gazeux produits par électrolyse qui peuvent être estimés par l'émission acoustique.

4.1.1 Généralités sur les notions d'émission acoustique

A toute fin utile, des notions d'acoustique générale sont rappelées en annexe.

Cette introduction à l'émission acoustique s'appuie sur une description générale de la méthode [Roge90]. Le terme "émission acoustique" est défini comme étant un "phénomène de libération d'énergie sous formes d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à sollicitation". Par extension, la technique dite d'émission acoustique consiste en la détection et l'analyse des émissions acoustiques.

L'émission acoustique est avant tout une technique passive qui consiste à mesurer l'amplitude de la pression acoustique puis à extraire de brefs échantillons du signal quand celui-ci dépasse un seuil d'amplitude fixé par l'utilisateur. Ces échantillons sont appelés "salves". Cette technique nécessite que l'objet de l'étude soit sollicité par une contrainte afin de déclencher l'émission de signaux pouvant être départagés du bruit. Ici, la sollicitation sera le dégagement gazeux généré par l'électrolyse, qui est elle-même déclenchée par le passage du courant électrique dans la cellule.

Un système d'acquisition d'émission acoustique est constitué d'un capteur acoustique, d'un préamplificateur et d'une carte de traitement, d'analyse et d'enregistrement connectée à un ordinateur. Le capteur, généralement un transducteur piézoélectrique, traduit la pression acoustique en tension électrique. Cette tension produite par le capteur est pré-amplifiée par le préamplificateur et est envoyée vers une carte d'acquisition. La carte d'acquisition que nous

avons employée effectuée un prétraitement analogique du signal. Elle extrait et mémorise les salves ayant dépassé le seuil fixé par l'utilisateur. Elle réalise de surcroît une première analyse des salves. Les salves numérisées peuvent faire l'objet d'un post traitement. Le principe d'acquisition des salves est représenté schématiquement sur la figure {4.1}.

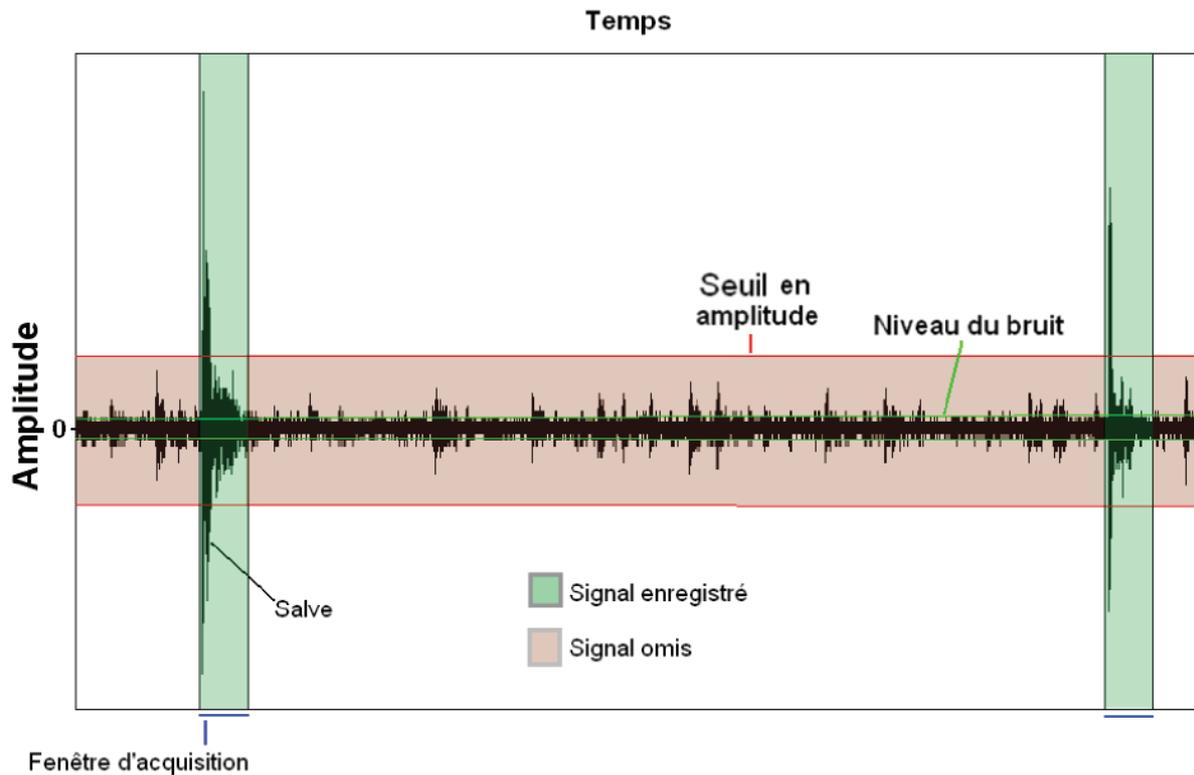


Figure 4.1 Schéma du principe d'acquisition par la méthode d'émission acoustique

Les sources d'émission acoustique dans les matériaux de structure sont produites par des déformations mécaniques internes comme [Roge90] :

- le déplacement de dislocations
- le maillage
- la fissuration
- certaines formes de corrosion comme la corrosion par pique

En présence de fluides, des sources supplémentaires apparaissent : les turbulences, les écoulements diphasiques gaz-liquide [Roge90, Four09].

Le choix du niveau de seuil est déterminé par le rapport entre le gain apporté par la détection d'une salve et le coût de son omission. La mesure la plus simple permise par cette méthode est le comptage dans le temps du nombre de salves.

Lorsque des signaux transitoires sont émis en grand nombre et qu'ils se superposent, les salves se succèdent et la totalité du signal est enregistré : l'émission acoustique est dite continue. Dans ce cas, l'activité acoustique peut être évaluée par la valeur efficace de la pression acoustique.

L'analyse des paramètres de forme des salves tels que la fréquence moyenne, le nombre d'alternances franchissant le seuil, le "temps de montée" (durée entre le premier dépassement de seuil et le sommet de l'alternance de plus forte amplitude) ou la fréquence de plus grande amplitude de la densité spectrale de puissance permettent de discriminer les salves en fonction de leur origine physique. Cette discrimination est réalisée par l'analyse statistique des corrélations entre salves décrites par leurs paramètres de forme. La carte d'acquisition employée pour nos expériences (EPA) calcule automatiquement jusqu'à seize caractéristiques pour chaque salve et un post-traitement avec le logiciel Mistras-Noesis permet d'en calculer vingt-deux supplémentaires.

La localisation des sources par triangulation est possible lorsque l'émission acoustique est discrète (i.e. non continue), que le mode de propagation est unique, que la vitesse de propagation des ondes suivant ce mode est connue (ou peut être mesurée) et que les salves issues d'une même source peuvent être détectées par un nombre suffisant de capteurs. La localisation des sources peut ajouter un facteur discriminant supplémentaire aux précédents.

On distingue les ondes de surface qui se propagent aux interfaces, des ondes de volume, qui se propagent au cœur de la matière. Les capteurs peuvent être optimisés pour la détection de deux types d'ondes et les courbes d'étalonnage des capteurs sont détaillées pour les deux types d'ondes par les fournisseurs. Les fréquences utilisées en contrôle non destructif industriel sont généralement les fréquences hautes du domaine des ondes acoustiques inaudibles i.e. $f > 20$ kHz.

4.1.2 Acoustique dans les milieux gaz - liquide

4.1.2.1 Principe physique : les oscillations de compression des bulles

De nombreux phénomènes peuvent être source d'émission acoustique dans une cellule d'électrolyse. Les sources sonores connues sont :

- les turbulences dans l'électrolyte

- les modifications de la structure des matériaux d'électrode sous l'effet des contraintes mécaniques, chimiques ou thermiques
- la recombinaison chimique de F_2 et H_2 , décrite comme "violente" [Nico02]
- les effets thermiques et mécaniques induits par les arcs électriques dans le plasma d'effet d'électrode [Boin04, Boin10]
- les bulles

Parmi toutes ces sources, les bulles constituent une source de son facilement perceptible, connue depuis les temps anciens. Par exemple, Ueda Akinari, auteur majeur de la littérature japonaise du XVIII^{ème} siècle, nous apprend que le son émis par l'ébullition de l'eau dans une marmite sacrée était utilisé à des fins divinatoires dans les temps reculés du Japon médiéval [Ueda76].

Du point de vue physique, Minnaert en 1933 [Minn33] a observé que la fréquence du son émis par une bulle est inversement proportionnelle au rayon de la bulle. Il a précisé que la relation (4.1) permet de relier le rayon de la bulle à la fréquence du son émis. La relation (4.1) permet de calculer que, dans l'eau, la fréquence de résonance des bulles de rayon supérieur à 0,3 mm est inférieure à 20 kHz. Le son émis par des bulles de rayon supérieur à 0,3 mm peut donc être décelé par l'oreille humaine. La relation (4.1) demeure valable lorsque la bulle qui émet n'est pas sphérique [Stra55].

$$f_M = \frac{1}{2\pi r_{e,eq}} \sqrt{\frac{3\gamma_g P_1}{\rho_l}} \quad (4.1)$$

P_1 pression absolue dans le liquide entourant la bulle (pression atmosphérique et pression hydrostatique), ρ_l masse volumique du liquide, f_M fréquence de Minnaert, γ_g coefficient adiabatique du gaz, $r_{e,eq}$ rayon équivalent de la bulle à l'équilibre

Les phénomènes acoustiques induits par les bulles sont utilisés dans des domaines très variés : médecine, génie chimique et thermique, océanographie, volcanologie, industrie de la pêche, industrie des céramiques, communication - guerre sous marine et exploration spatiale [Leig04, Leig07]. L'étendue des recherches sur l'acoustique des bulles est très conséquente comme le montre l'importance de la bibliographie de l'ouvrage de référence [Leig94]. Depuis la publication de cet ouvrage, l'intérêt de la communauté des acousticiens pour le sujet n'a pas décliné.

La méthode employée par Minnaert pour obtenir la relation (4.1) est basée sur la modélisation d'une bulle par un oscillateur harmonique. En employant les relations de conservation de la

masse et de l'énergie, il a dans un premier temps calculé l'énergie cinétique maximum du liquide entourant une bulle sphérique oscillante (4.2). Puis en considérant une compression adiabatique du gaz contenu dans cette bulle il a calculé l'énergie potentielle maximum de compression de ce gaz (4.3). Ces énergies étant égales (4.2) et (4.3) permettent de retrouver (4.1).

$$E_{\text{cin,max}} = 2\pi r_e^3 \rho_l (\omega_0 r_\Delta)^2 \quad (4.2)$$

$$E_{\text{int,max}} = 6\pi \gamma_g P_{\text{atm}} r_e r_\Delta^2 \quad (4.3)$$

r_Δ amplitude maximum des variations de rayon $r_\Delta = \max(|r(t)-r_e|)$, ω ($= 2\pi f$) pulsation des oscillations

Les équations de la conservation de la masse, de l'énergie, de la quantité de mouvement (Navier Stokes) et l'équation de Laplace constituent un système qui permet d'obtenir l'équation différentielle décrivant l'interface d'une bulle en coordonnées sphériques. Cette équation différentielle, appelée équation de Rayleigh-Plesset (4.4), fait l'objet d'une étude détaillée dans [Leig94]. Ce même recueil fait état de résolutions numériques du problème des bulles oscillantes.

$$r\ddot{r} + \frac{3\dot{r}^2}{2} = \frac{1}{\rho_l} \left\{ \left(P_{\text{atm}} + \frac{2\sigma_l}{r_e} - P_{\text{vap}} \right) \left(\frac{r_e}{r} \right)^{3\kappa} + P_{\text{vap}} - P_{\text{atm}} - \frac{2\sigma_l}{r_e} - \frac{4\eta\dot{r}}{r} - P(t) \right\} \quad (4.4)$$

$P(t)$ pression imposée à l'interface dont la pression acoustique, P_{vap} pression de vapeur, r rayon à l'instant t , les dérivées premières et secondes du rayon sont notées \dot{r} et \ddot{r} .

Dans l'hypothèse où l'amplitude des oscillations de l'interface est faible devant le rayon de la bulle, l'équation (4.4) se simplifie sous la forme d'une équation différentielle du second ordre, ce qui permet de comparer une bulle à un oscillateur harmonique amorti. Dans un liquide, le coefficient d'amortissement de l'oscillation des bulles est faible, le facteur de qualité d'une bulle oscillante étant compris entre 5 et 30 et la résonance est toujours aigüe [Leig94, Leig04].

Le modèle d'oscillateur harmonique de Minnaert a été approfondi pour permettre le calcul de la fréquence propre de vibration d'une bulle en fonction d'un coefficient d'amortissement prenant en compte l'effet thermodynamique de la compression du gaz, de la viscosité du liquide, du rayonnement de l'énergie propagée par l'onde émise et de la tension superficielle [Devi59, Pros77, Leig96].

L'équation (4.4) permet de calculer la fréquence propre d'une bulle en prenant en compte les effets d'amortissement dus à la nature thermodynamique de la compression, à la tension superficielle et à la viscosité. On obtient alors (4.5).

$$f_0 = \frac{1}{2\pi r_e \sqrt{\rho_l}} \sqrt{3\kappa_g \left(P + \frac{2\sigma_l}{r_e} - P_{vap} \right) - \frac{2\sigma_l}{r_e} - \frac{4\mu_l^2}{\rho_l r_e^2} + P_{vap}} \quad (4.5)$$

κ indice polytropique du gaz 1 (cas isotherme) $< \kappa < \gamma$ (cas adiabatique)

L'effet du rayonnement sur la fréquence propre peut être calculé pour une bulle dans un liquide infini et aussi pour certaines géométries de bulles à proximité de parois [Lero04, Payn05, Ille09, Ains09]. Deux modèles (en contradiction) décrivent l'effet du rayonnement en champ libre [Ains09]. A proximité d'une paroi, la modification du rayonnement diminue la fréquence de résonance des bulles par rapport à la fréquence de Minnaert [Payn05].

Quand les bulles sont nombreuses, le rayonnement engendre un couplage acoustique de celles-ci : un nuage de bulles peut être comparé à un système d'oscillateurs couplés [Lero04]. Dans un nuage de bulles, l'effet du rayonnement sur la fréquence de résonance n'est plus modélisable par un effet général mais par un effet local et instantané car un nuage réel se déforme en permanence [Wils02]. Quand le taux de vide est important, les effets de couplages entre bulles sont à l'origine d'une modification des fréquences de résonance de l'ensemble des bulles [Fold45, Comm89, Feui96, Lero04].

Concernant la diffusion d'une onde acoustique par un nuage de bulles, plusieurs modèles ont été mis au point cependant le problème n'est pas clos : le modèle de Feuillade [Feui96] décrivant l'effet du couplage des bulles aux forts taux de vide est un des modèles les plus récents. Il est à ce jour encore sujet à discussions.

4.1.2.2 Etude de l'émission acoustique des mélanges diphasiques

Plusieurs méthodes acoustiques actives permettent de mesurer la fraction volumique en gaz et la taille des bulles dans un mélange gaz-liquide. L'insonification d'un liquide contenant des bulles peut engendrer de nombreux effets. Les méthodes acoustiques actives ne sont pas l'objet de l'étude mais nous en donnons un aperçu bibliographique dans l'annexe 2.

Lorsque des bulles sont soumises à une forte variation de contrainte, elles entrent en résonance. L'énergie qu'elles ont alors accumulée est en partie à nouveau rayonnée sous forme d'ondes de pression acoustique. Expérimentalement, les bulles émettent naturellement

des salves d'émission acoustique dans les conditions suivantes [Lube89, Leigh94, Mana01, Tell01] :

- Lorsque des bulles sont formées par entraînement de gaz (jet plongeant, vague ou pluie).
- Lors de la cavitation.
- Au moment où les bulles se détachent d'un injecteur lorsque celles-ci sont formées par injection de gaz.
- Lorsque deux bulles coalescent ou lorsqu'elles percent la surface libre.
- Lorsqu'un gradient de vitesse scinde une bulle en plusieurs bulles.
- Lorsqu'un mélange diphasique est soumis à une variation brusque de pression.

Les méthodes acoustiques actives et l'émission acoustique ont été comparées par Manasseh [Mana04]. D'après l'auteur, l'étude des mélanges gaz liquide par l'émission acoustique est limitée par les phénomènes suivants :

- Les tailles des bulles mesurées à partir des signaux d'émission acoustique surestiment la quantité de grosses bulles car ces dernières émettent des signaux d'amplitude plus importante.
- La diffusion des ondes acoustiques par les nuages de bulles limite l'efficacité des méthodes de localisation de sources basées sur les modèles de propagation simple.
- Les bulles dans les panaches émettent à des fréquences plus basses que celles qui peuvent être calculées par (4.1).

L'émission acoustique a été utilisée pour caractériser le dégagement gazeux dans de nombreux procédés industriels [Boyd01]. La plupart de ces études concernent les colonnes à bulles et les bouilleurs. Dans des colonnes à bulles, la répartition du taux de vide et la taille des bulles ont pu être mesurées par émission acoustique [Pand92, Mana01]. Le son émis par les bouilleurs a été étudié très tôt pour des applications au secteur du nucléaire [West55]. Ces expériences ont permis de montrer que l'intensité acoustique du son émis par un bouilleur croît avec la température de la zone chauffée et que la relation entre le flux thermique et l'intensité acoustique du son émis dépend du régime d'ébullition. L'intensité acoustique croît faiblement avec le flux de chaleur lors de l'ébullition nucléée. Lors de la transition entre l'ébullition nucléée et l'ébullition en film, l'intensité croît fortement avec l'augmentation de la chaleur. Enfin, lors de l'ébullition en film, l'intensité acoustique est faiblement dépendante du flux thermique [West55]. Pour ce qui est des cellules d'électrolyse, il a été démontré que lors de

l'électrolyse de l'eau en solution NaOH l'intensité acoustique du son émis par une cellule augmente avec le courant de cellule [Crow91]. Enfin, l'effet d'électrode (cf. 2.2) durant l'anodisation de métaux est la source de nombreux phénomènes d'émission acoustique [Boin04].

4.1.3 Description des conditions d'enregistrement employées

Pour terminer cette introduction à l'émission acoustique nous allons présenter les conditions opératoires communes à toutes les expériences que nous avons réalisées.

Pour obtenir une mesure acoustique de référence, nous avons employé un hydrophone immergé dans le liquide contenant les bulles. Ce genre de dispositif présente les avantages suivants :

- Il n'existe qu'un seul mode de propagation des ondes acoustiques au sein des fluides
- L'absence d'interfaces entre le capteur et la source évite l'atténuation du signal sous l'effet de la réflexion aux interfaces d'une partie de l'énergie acoustique transportée par l'onde (cf. annexe 1).
- Lorsque le bassin dans lequel se déroule la mesure est suffisamment grand, on peut admettre que la mesure acoustique est réalisée en champ libre.
- Les hydrophones sont facilement étalonnés et lorsque la distance à la source est connue ils permettent de quantifier l'énergie émise par la source de l'émission.

La mesure de la pression acoustique peut aussi être réalisée au moyen de capteurs de surface. Nous chercherons durant ce travail à comparer les enregistrements obtenus au moyen d'un hydrophone immergé à ceux réalisés au moyen d'un capteur externe. D'après l'équation (4.1), les salves d'émission acoustique des bulles produites dans les électrolyseurs sont émises à des fréquences inférieures à 150 kHz et les populations décrites en 2.6. Nous avons par conséquent sélectionné pour nos expériences les capteurs suivants :

- un capteur de surface EPA R45i avec préamplificateur intégré. Ce capteur présente une bonne sensibilité quel que soit le mode de propagation en dessous de 200 kHz.
- un hydrophone Bruel et Kjaer 8100 muni d'un préamplificateur de même marque. Ce capteur présente une sensibilité constante d'environ -210 dB (ref 1V μPa^{-1}) entre 0 et 150 kHz.

Les capteurs sont représentés sur les images de la figure {4.3}. Ils ont été isolés électriquement de la cellule ou de l'électrolyte en recouvrant le boîtier du capteur R45i d'un film de néoprène et les parties métalliques de l'hydrophone par du ruban de PTFE. La masse électrique du blindage de la ligne de transmission des hydrophones est une masse flottante maintenue par le préamplificateur. Le préamplificateur Bruel et Kjaer a été raccordé à la carte d'acquisition EPA par un filtre passe haut supprimant la tension continue générée par la carte pour l'alimentation des préamplificateurs EPA. Pour l'ensemble de nos mesures, le gain de préamplification est de + 40 dB.

Du fait de la limitation des fréquences émises par les bulles aux fréquences inférieures à 150 kHz, la fréquence d'échantillonnage du convertisseur analogique numérique a été fixée à 2 MHz. Pour éviter tout effet de repliement de spectre, avant la numérisation, le signal a été traité par un filtre passe bas dont la fréquence de coupure est de 200 kHz.

Trois types de dispositif mis en œuvre pour mesurer le son émis par une cellule d'électrolyse sont présentés sur la figure {4.3}.

Le dispositif de la figure {4.3-A et A'} consiste en un capteur externe pris dans un étau. Sa face active est plaquée sur l'extrémité polie d'une tige filetée en acier de 8 cm de long et 8 mm de diamètre. Cette tige est vissée dans l'électrode. Pour éviter toute rupture d'impédance un liquide visqueux est introduit en fond de filet et entre la tête de vis et le capteur. Ce mode de fixation filtre les signaux qui se propagent sous forme d'ondes longitudinales, les ondes de surface étant fortement atténuées par le filetage.

La figure {4.3-B et B'} représente un autre mode d'installation du capteur externe, cette fois-ci fixé sur la paroi de la cellule (de préférence sur la face d'une électrode sur laquelle est produit le dégagement gazeux). Les modes de propagation favorisés par ce type de dispositif sont les ondes de surface.

Enfin la figure {4.3-C et C'} présente un hydrophone immergé dans l'électrolyte.

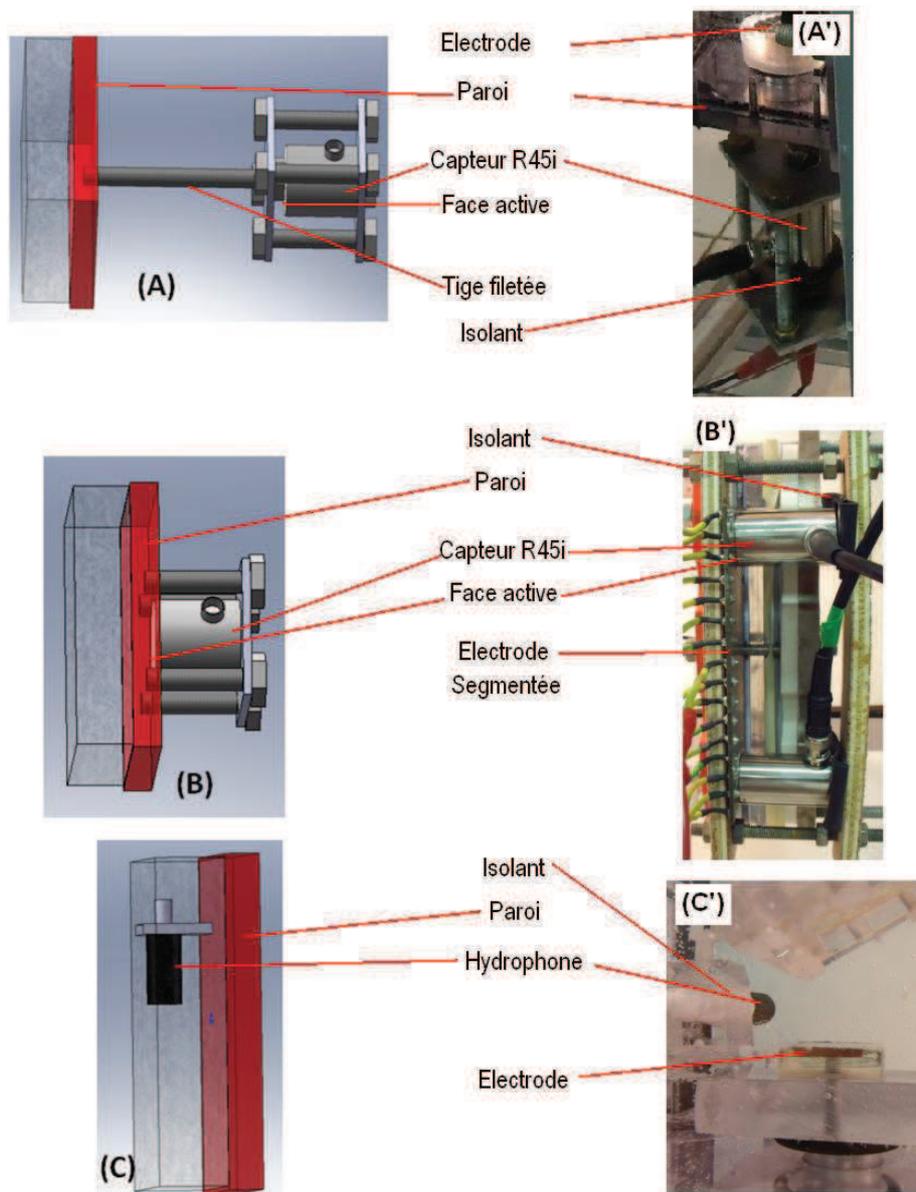


Figure 4.3: Dispositifs employés pour coupler le capteur acoustique aux cellules d'électrolyse (A-C) principe (A'-C') exemples de réalisations

L'hydrophone immergé dans la cellule capte l'émission acoustique provenant de toute la cellule et notamment des deux électrodes. Pour isoler l'émission acoustique d'une des électrodes, nous avons cherché à employer des cellules d'électrolyse dans lesquelles le gaz n'est produit qu'à partir de cette seule électrode. Nous avons rapidement abandonné cette option pour des raisons pratiques.

Comme nous le verrons en 4.2 et 4.3, il est possible de limiter l'émission acoustique d'une électrode produisant un gaz en limitant la densité de courant à cette électrode. Lorsque nous avons cherché à ne caractériser que l'émission acoustique d'une seule électrode, nous avons fixé un capteur externe à cette électrode par les dispositifs {4.3-A} et {4.3-B}, ou nous avons

utilisé une seconde électrode de plus grande surface, préférentiellement poreuse en contact avec l'atmosphère.

Une cellule d'électrolyse est généralement constituée de plusieurs matériaux d'impédances acoustiques différentes (cf. annexe). De ce fait, une cellule ne constitue pas un milieu anéchoïque, et la formation d'ondes stationnaires dans les cellules d'électrolyse est envisageable.

Les dispositifs employés présentés sur la figure {4.3} ont pour but de favoriser un mode de propagation particulier afin de limiter la superposition de plusieurs signaux d'origine différente durant la mesure. On considérera que, dans les premiers instants après la détection d'une salve d'émission acoustique, celle-ci ne contient que le signal émis par la source propagé vers le capteur par le trajet le plus direct. Cette durée pour laquelle le signal capté contient l'information fréquentielle du signal émis par la source est donnée par (4.8).

$$t_{\text{inf}} = \frac{L_c}{c} \quad (4.8)$$

L_c longueur caractéristique, parcours supplémentaire du premier écho retardé, c célérité de l'onde acoustique par le mode favorisé, t_{inf} durée de la salve d'émission acoustique contenant l'information fréquentielle émise par la source

Dans les cellules d'électrolyse cette durée caractéristique est de quelques microsecondes. Le paramètre "peak frequency" calculé par la carte EPA et le logiciel Noesis à partir de chaque salve d'émission acoustique est la fréquence pour laquelle la densité spectrale de puissance de la salve présente la plus forte amplitude. Les salves caractéristiques des bulles sont des signaux transitoires d'amplitude exponentiellement décroissante comme le montre la figure {4.4}. Pour ce type de signaux, on observe que la fréquence "peak frequency" est proche de la fréquence du signal mesurée pendant les premiers instants suivant le dépassement du seuil de détection (4.8). Le paramètre "peak frequency" sera désormais noté f_p et appelé fréquence au pic. Nous montrerons que ce paramètre contient effectivement l'information fréquentielle caractéristique de la source du signal.

La figure {4.4} montre le tracé temporel caractéristique du signal observé lors d'une salve d'émission acoustique émise par une bulle submillimétrique captée au moyen d'un hydrophone. La fenêtre d'acquisition adaptée à ce type de salves a été définie par l'étude de ce genre d'enregistrement : La durée du pic (PDT) est fixée à 100 μs , la durée minimum d'une salve (HDT) a été fixée à 600 μs et le temps de réarmement du compteur de salve après

dépassement de seuil (HLT) a été aussi fixé à 600 μ s. La durée maximum d'enregistrement d'une salve a été fixée à 1 ms. L'enregistrement des salves débute 100 μ s avant le premier dépassement de seuil.

Avant électrolyse, un blanc est effectué. Le bruit est mesuré. Celui-ci correspond à la somme du niveau sonore ambiant, du bruit thermique et du bruit électromagnétique. Le seuil de détection en amplitude est fixé à ± 3 dB au dessus du niveau maximum du bruit. Les fréquences au pic obtenues lors du prétraitement par la carte d'acquisition sont affinées par un post-traitement avec le logiciel Mistras-Noesis.

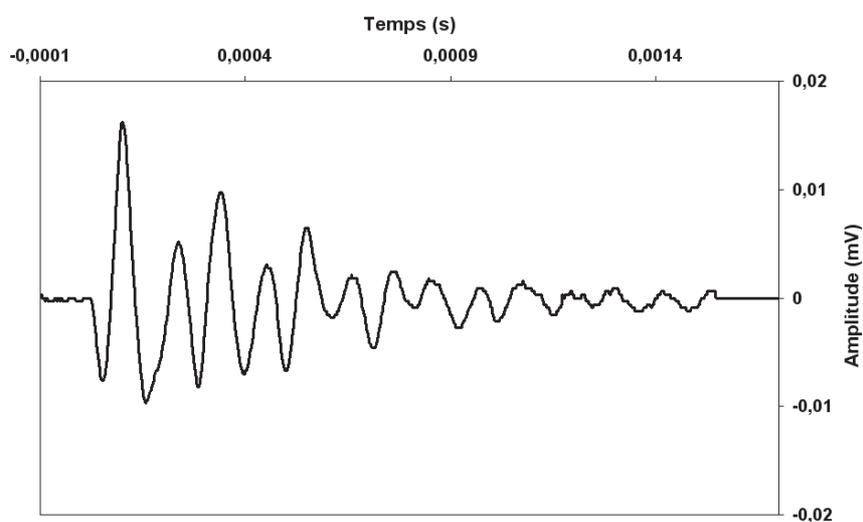


Figure 4.4: Exemple de salve d'émission acoustique émise par une bulle d'hydrogène captée par un hydrophone B&K gain +40 dB

La diffusion anisotrope des signaux acoustique par les nuages de bulles [Mana04] et la variation des vitesses de propagation induite par les panaches de bulles (4.6) perturbent la localisation de l'origine des signaux. Plusieurs tentatives de localisation de l'emplacement des sources par la méthode de triangulation (mettant en œuvre plusieurs capteurs) telle que décrite dans [Roge90] ont été évaluées dans les électrolyseurs que nous avons mis en œuvre. La faible précision des résultats amoindrit l'intérêt porté à cette méthode qui aurait pu permettre de cartographier l'activité acoustique de l'électrode.

4.2 Recherche des sources de l'émission acoustique

4.2.1 Etude de la signature acoustique d'une bulle isolée

Ce paragraphe est consacré à l'analyse de l'émission acoustique d'une bulle contrôlée par la méthode décrite en 3.4. On s'applique à comparer les signaux d'émission acoustique aux

observations visuelles de la bulle, réalisées au moyen d'une caméra et d'un microscope. Le but de l'étude est d'analyser les mécanismes qui sont à l'origine de l'émission acoustique des bulles électrogénérées.

4.2.1.1 Détails expérimentaux

Une électrode de cuivre formée d'un disque de cuivre de 2,8 cm de diamètre est polarisée en cathode sous contrôle galvanostatique au moyen d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT30. Cette électrode est obtenue à partir d'un cylindre de cuivre de 2,8 cm de diamètre et de 1 cm d'épaisseur enrobé dans une résine époxy. Un îlot hydrophobe de 500 μm de diamètre est disposé au centre du disque de cuivre par la méthode décrite en 3.4. L'arrière de l'électrode est percé d'un trou fileté pour la fixation de l'électrode et l'amenée de courant. Cette électrode est disposée à l'horizontale face vers le haut dans une cellule transparente en polycarbonate formant un cube de 10 cm de côté (interne) remplie de 750 mL d'une solution de NaOH à 3 % en masse. L'anode est un cylindre de matériau carboné poreux de 3 cm de diamètre positionné parallèlement à la cathode à 5 cm de distance.

Le signal acoustique est enregistré simultanément par le capteur externe et par l'hydrophone placé à 1 cm de l'électrode de cuivre. Les paramètres de seuil de fenêtre de détection et d'enregistrement sont tels que décrits en 4.1.3. Le capteur externe R45i est fixé sur la vis de fixation servant d'amenée de courant. La figure {4.3-A'} présente une image du dispositif. Un contre écrou vient bloquer l'électrode à la paroi, un joint torique placé entre l'électrode et la paroi permet d'assurer l'étanchéité du dispositif.

Le dégagement gazeux sur le site est observé au moyen de la caméra montée sur un microscope sur support horizontal décrit au chapitre 3. La caméra envoie vers un port de numérisation de la carte EPA un signal de synchronisation à chaque prise d'image. La tension de cellule est aussi enregistrée par la carte EPA.

Lors de cette expérience la densité de courant employée est basse pour que l'îlot hydrophobe produise une seule bulle et que l'électrode soit très faiblement masquée. En conséquence et comme cela a été décrit en 2.2 une grande partie du gaz produit à l'électrode reste sous forme de gaz dissous. La concentration en gaz dissous atteint assez rapidement un taux de sursaturation suffisant pour que plusieurs bulles germent en différents endroits de la cellule notamment sur l'hydrophone. Ainsi la bulle observée est seule sur l'électrode mais ne l'est pas dans la cellule.

4.2.1.2 Résultats et discussion

Les représentations temps-fréquences au pic des salves enregistrées lors des premières expériences réalisées à 30 A m^{-2} de densité de courant cathodique sont montrées sur la figure {4.5}. Cette courbe met en valeur trois résultats.

- Elle démontre que l'hydrophone immergé et le capteur externe permettent d'enregistrer des salves dont les caractéristiques fréquentielles sont comparables. Les mesures se superposent.
- Elle montre que le capteur R45i produit des signaux dont la fréquence au pic est fixe. Ces signaux ne sont pas mesurés par l'hydrophone. Ces signaux sont attribués à la résonnance du capteur.
- Le tracé des fréquences au pic des salves en fonction du temps fait apparaître de nombreuses plages de valeurs où se concentrent les mesures. Ces plages évoluent au cours du temps. Il est possible d'approcher la fréquence centrale de ces plages par la relation (4.9).

$$f_p(t) = \frac{a_{12}}{\sqrt{t - t_0}} \quad (4.9)$$

f_p fréquence au pic, a_{12} une constante explicitée en (4.10) permettant d'ajuster la relation (4.9), t_0 un temps, nous verrons qu'il s'agit du temps à la germination de la bulle émettant les salves formant la plage

Nous allons montrer que ces plages de signaux sont générées par des bulles germant dans la cellule notamment aux bords de l'électrode au niveau de la jointure entre le métal et la résine ou sur la surface de l'hydrophone constituée de polychloroprène (néoprène). La bulle isolée croissant sur l'îlot hydrophobe placé au centre de l'électrode émet elle aussi de nombreuses salves. Par conséquent la combinaison des équations (2.7) et (4.1) permet d'expliciter la constante d'ajustement " a_{12} " dans la relation (4.9) au moyen de la relation (4.10).

$$a_{12} \approx \frac{1}{4\pi\beta} \sqrt{\frac{3 \kappa P_1}{\rho_1 D}} \quad (4.10)$$

β paramètre de l'équation (2.7) – lié au taux de sursaturation autour de la bulle dont l'émission acoustique est à l'origine du groupe de signaux dans le graphe $f_p(t)$

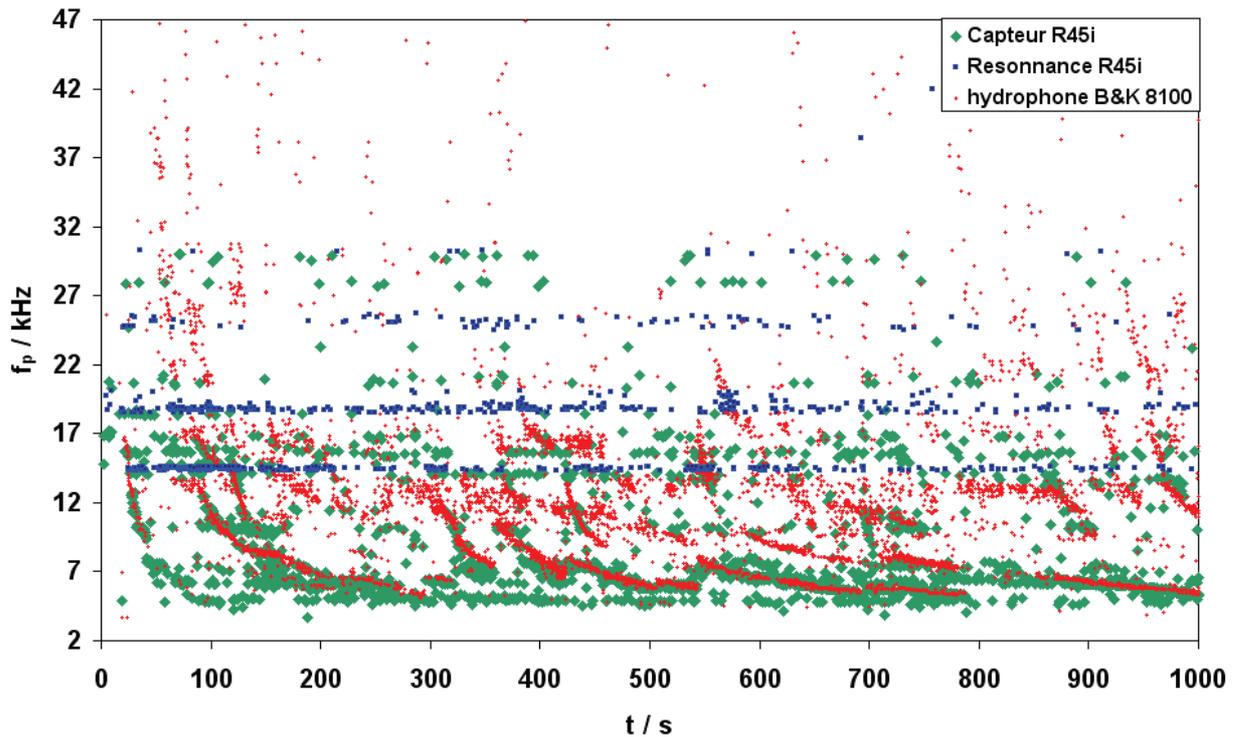


Figure 4.5: Fréquences au pic en fonction du temps. Salves captées simultanément par un hydrophone et un capteur R45i. Mise en évidence de la correspondance des mesures, de résonnances du R45i et de l'existence de plages de fréquences où se concentrent les mesures

Afin d'affiner l'observation, l'expérience a été répétée avec une densité de courant à la cathode de 15 A m^{-2} . La figure {4.6-A} présente les fréquences au pic observées à partir de l'ensemble des signaux relevés par le capteur externe.

Les résultats ont été post traités : nous avons observé que le paramètre "FFT bandwidth at 30 %" du logiciel Mistras-NOESIS fournit un bon critère de discrimination des signaux. Ce paramètre est issu du calcul de la largeur de bande de fréquence de la densité spectrale de puissance (DSP) des signaux à 30 % de l'amplitude maximale. La figure {4.6-A} présente l'ensemble des valeurs obtenues, celles issues de signaux dont le paramètre « FFT bandwidth at 30 % » est inférieur à 5 kHz et à 30 kHz sont mis en valeurs respectivement par l'emploi de couleurs différentes : rouge pour FFT Bandwidth at 30% < 30 kHz, vert pour FFT Bandwidth at 30% < 5 kHz.

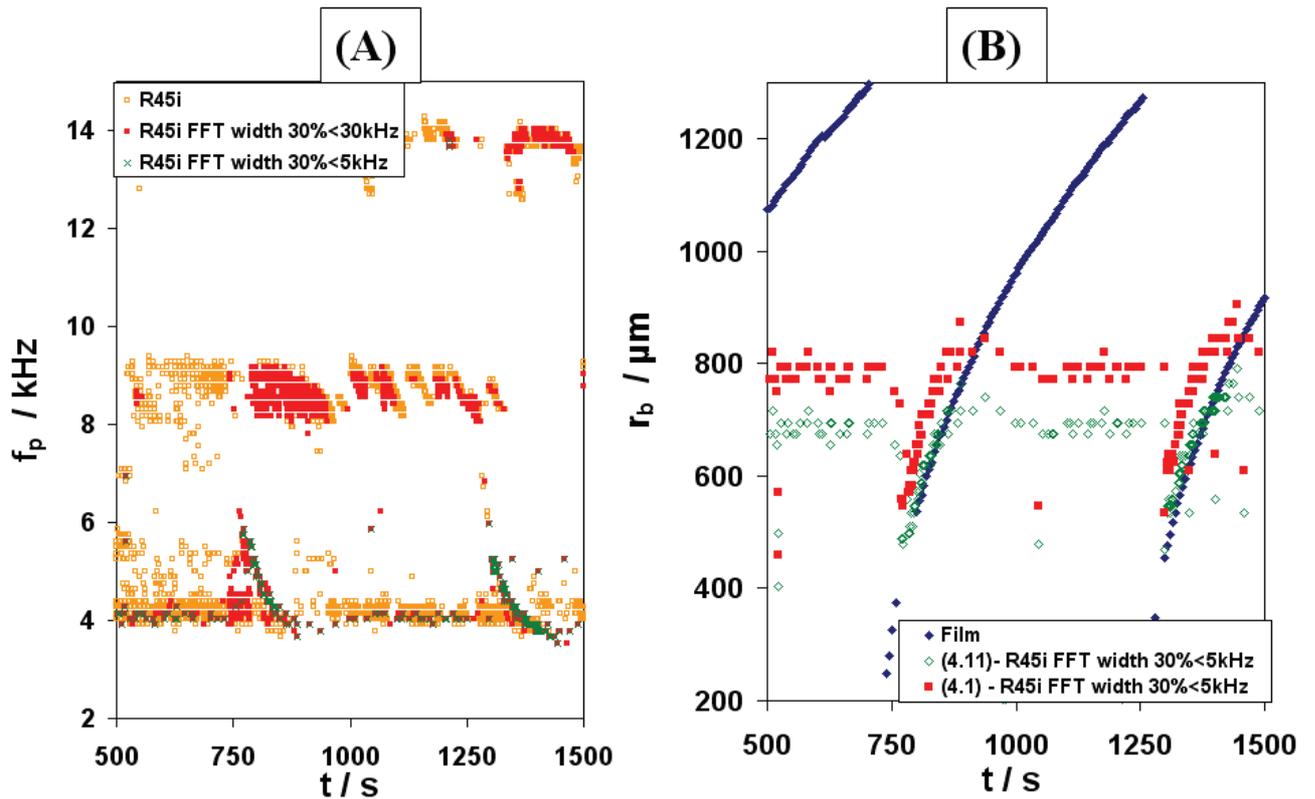


Figure 4.6: (A) Fréquences au pic des signaux mesurés par un capteur R45i (B) Rayons en fonction du temps. Mesure à partir du film comparée aux rayons calculés par les relations (4.1) et (4.11) appliqués aux fréquences présentés en (A) tels que « FFT bandwidth at 30 % » < 5 kHz

Sur la figure {4.6-B} sont tracés (en couleur sombre) en fonction du temps les rayons mesurés à partir des images optiques du film de trois bulles qui se sont succédées sur l'îlot. Ces mesures optiques sont comparées aux rayons calculés à partir des relations (4.1) (en rouge) et (4.11) appliquées aux signaux qui respectent le critère « FFT bandwidth at 30 % » < 5 kHz. La relation (4.11) est une relation expérimentale ajustée pour correspondre aux observations optiques.

$$r_{b,eq}(m) = \frac{2,8}{f_p(Hz)} \quad (4.11)$$

$r_{b,eq}$ rayon équivalent de la bulle au moment de l'émission (m), f_p fréquence au pic (Hz)

D'après la figure {4.6-B}, la relation (4.1) sous-estime la fréquence des signaux acoustiques émis par les bulles, l'erreur est de l'ordre de 14%. Cet effet confirme les prévisions de la relation (4.5). Cette mesure confirme par ailleurs que la fréquence au pic permet de retrouver la fréquence des salves émises par les bulles, ce malgré la propagation de l'onde dans la cellule, la tige filetée et l'arrivée d'échos.

On remarque qu'aucune fréquence au pic n'est mesurée en deçà de 3 kHz. Ce phénomène pourrait être issu du traitement du signal effectué par la carte EPA qui n'est pas conçue pour fonctionner dans ces domaines de fréquence.

L'enregistrement de l'émission acoustique par un hydrophone permet d'obtenir un nombre de salves plus important car l'atténuation du signal depuis la bulle est plus faible. La figure {4.7} présente l'ensemble de fréquences au pic des salves d'émissions acoustique captées par un hydrophone positionné à 1 cm d'un îlot hydrophobe placé au centre d'une cathode de cuivre de $6,16 \text{ cm}^2$ polarisée à 15 A m^{-2} pendant 200 s. Le temps en abscisse est le temps à partir de la première salve détectée après 8 s d'électrolyse. On remarque sur cette figure les plages sur lesquelles les fréquences aux pics sont concentrées. Ces plages sont issues de trois types de bulles :

- Des petites bulles croissant depuis les bords de l'électrode émettant des salves dont la fréquence est comprise entre 90 et 30 kHz. Un peu plus d'une trentaine de ces bulles se sont dégagées durant cet enregistrement.
- Des bulles de plus grande taille formées à la surface de l'hydrophone par coalescence de petites bulles détachées de l'électrode. Ces bulles sont responsables des salves de plus basses fréquences. Il n'est pas exclu que certains de ces signaux proviennent de l'anode de carbone.
- Enfin la bulle croissant depuis l'îlot hydrophobe est à l'origine des dernières salves. Ces salves sont marquées sur la figure {4.7}. Ces fréquences marquées forment une plage qui peut être différenciée grâce à un agrandissement de la figure {4.7}.

La relation (4.11) appliquée aux fréquences au pic mesurées sur les salves enregistrées donne un rayon très proche de celui de la bulle que l'on mesure sur les images du film. La figure {4.8} compare le rayon de la bulle sur l'îlot constaté sur les images du film au rayon calculé par la relation (4.11) appliquée aux fréquences sélectionnées sur la figure {4.7}. Une bulle de $64 \text{ }\mu\text{m}$ de rayon équivalent était présente sur l'îlot avant le lancement de l'électrolyse. On remarque que les deux types de mesures sont en bon accord (erreur inférieure à 8%).

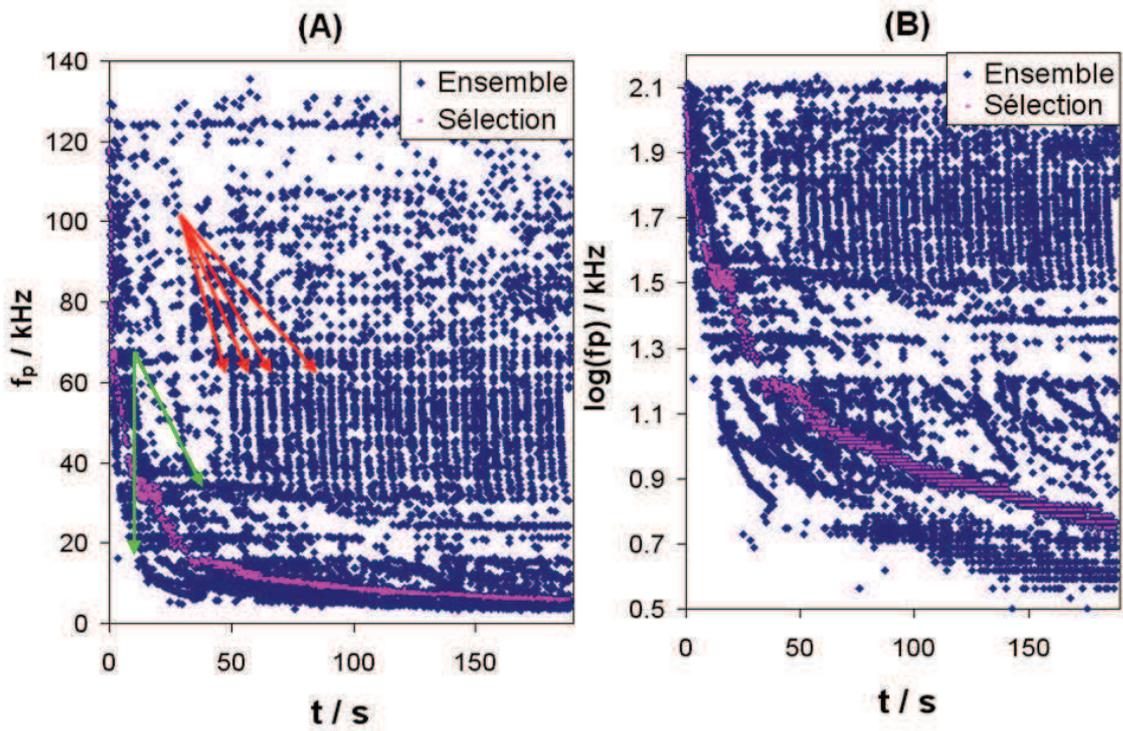


Figure 4.7: (A) Fréquence au pic en fonction du temps. Mesuré par un hydrophone situé à 1 cm d'un îlot hydrophobe. Flèches rouges - signaux des bulles formées aux bords de l'électrode. Flèches vertes – Signaux des bulles sur l'hydrophone et sur l'anode (B) figure (A) avec des ordonnées logarithmiques Les fréquences correspondant à la bulle de l'îlot sont marquées en violet

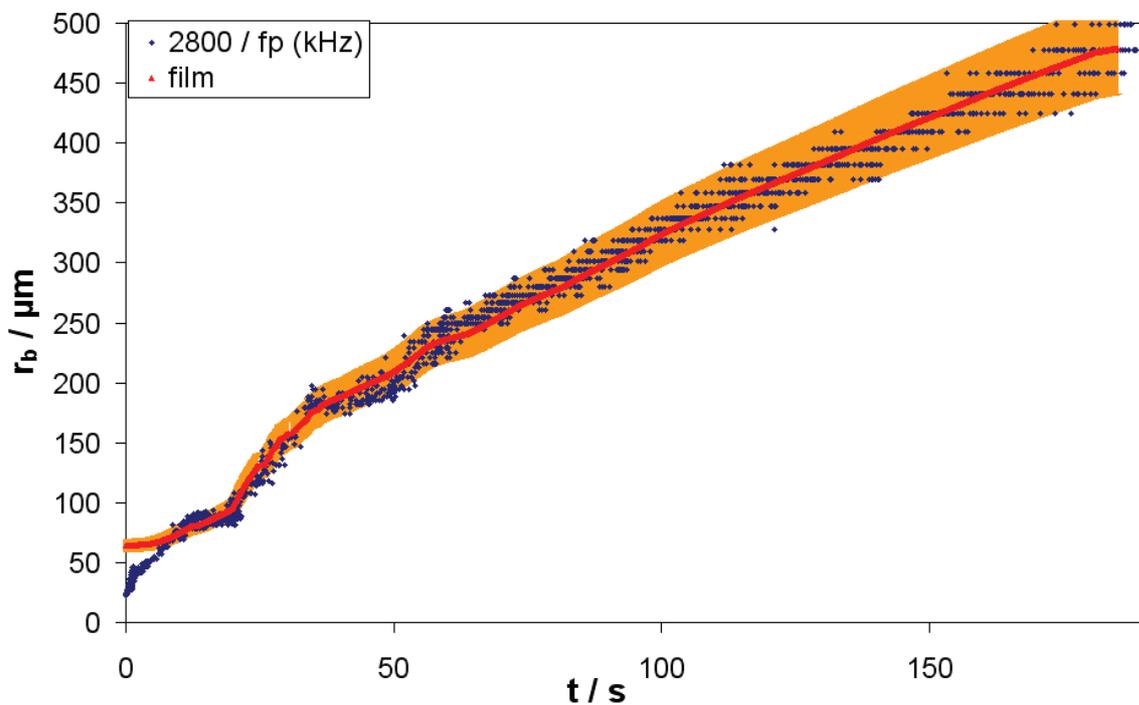


Figure 4.8: Rayon équivalent d'une bulle croissant sur un îlot hydrophobe en fonction du temps. Comparaison du calcul à partir de la relation (4.11) et des données de la figure {4.7} et rayon de la plus grosse bulle sur l'îlot mesuré sur le film, la plage en orange correspond à une erreur de 8 %.

L'étude du film permet d'observer de petites bulles qui croissent et coalescent en permanence au niveau de la zone d'ancrage de la bulle sur l'îlot. Ces observations permettent d'émettre l'hypothèse que les émissions acoustiques des bulles produites lors d'une électrolyse ont pour origine les coalescences des bulles attachées.

4.2.1.3 Bilan

Vouloir produire une bulle unique dans une cellule contenant un électrolyte stagnant semble illusoire (hors cas de l'électrolyse sur microélectrodes). L'emploi d'une cellule en convection forcée aurait probablement été plus approprié car la convection forcée permet d'évacuer le gaz dissous avant que la sursaturation n'atteigne un niveau suffisant pour permettre la germination de bulles ailleurs que sur l'îlot (cf. 2.1). Par ailleurs, le matériel d'émission acoustique standard que nous avons employé n'est pas conçu pour fonctionner en dessous de quelques kHz ce qui a limité nos observations aux bulles de rayon inférieur à 800 μm .

Ces deux restrictions ne nous ont pas empêché de constater que :

- La formule (4.1) appliquée aux fréquences au pic des salves permet d'estimer la taille des bulles. Cette relation tend à surestimer la taille des bulles attachées sur une électrode.
- La mesure peut être réalisée par un capteur externe.
- Certaines bulles émettent en permanence durant leur croissance. La coalescence de ces bulles avec des bulles bien plus petites formées à leur pied est la cause de ces émissions.
- L'émission acoustique permet de calculer la vitesse de croissance et la taille au détachement de ces bulles qui émettent en permanence.
- La largeur de la DSP des salves à 30 % du maximum d'amplitude est un bon critère de discrimination pour le filtrage des salves dont la fréquence est caractéristique de la taille des bulles.

4.2.2 Etude de la signature d'une bulle isolée sur une microélectrode

4.2.2.1 Introduction

Il est possible de réaliser par électrolyse des bulles isolées au moyen d'électrodes de faibles dimensions lorsque la taille de l'électrode est inférieure à la taille de la plus grosse bulle qui se forme sur cette électrode. La taille de la plus grosse bulle qui reste attachée sur une

électrode dépend fortement du matériau masquant les parois latérales de l'électrode. Ainsi, dans un électrolyte aqueux, lorsque l'électrode qui produit du gaz est la section d'un fil métallique de diamètre inférieur à 100 μm bordé par du verre, celle-ci est presque toujours masquée par une seule bulle. Si l'électrode est bordée par un matériau fortement hydrophobe, tel que du PTFE, celle-ci peut produire une bulle isolée alors que sa section est millimétrique. L'autre méthode qui permet d'obtenir une bulle isolée sur une électrode de faibles dimensions est de soumettre cette électrode à une forte densité de courant. L'évolution de la forme du dégagement gazeux depuis une électrode de platine de 750 μm de diamètre dans NaOH 3 % en fonction de la densité de courant imposée est visible sur la figure {4.9}.

Lorsque les bulles isolées sont obtenues en polarisant une électrode de faibles dimensions à une densité de courant importante, l'observation à la caméra rapide et au microscope montre que des courants de convection tourbillonnant prennent place au niveau du pied de la bulle. Ces courants engendrent une forte perturbation de la forme de la bulle. Ces micro-courants de convection ont été observés en ensemençant l'électrolyte avec des microparticules de carbone. Par ailleurs, nous avons observé que les bulles isolées obtenues de cette manière émettent de façon continue des salves d'émission acoustique.

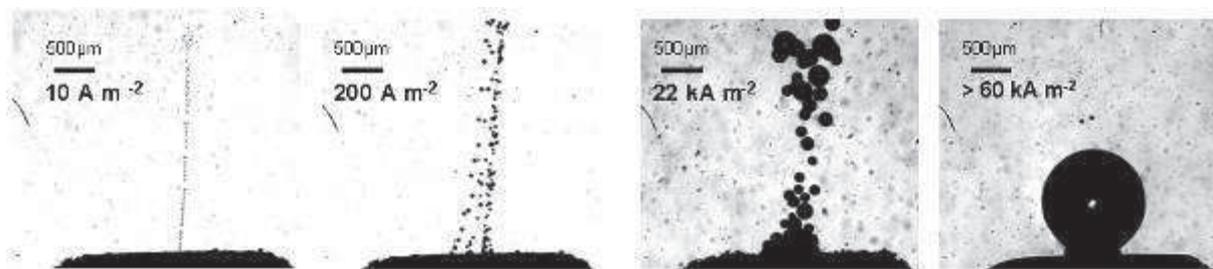


Figure 4.9: Forme du dégagement gazeux d'hydrogène sur une électrode de platine de 750 μm de diamètre bordée par du verre en fonction de la densité de courant.. Sur l'image de droite, le diamètre de l'électrode correspond à celui du pied de la bulle

Les bulles isolées étudiées dans cette section sont les bulles du même type que celle de l'image de droite sur la figure {4.9}.

4.2.2.2 Détails expérimentaux

L'électrode de platine employée est réalisée en soudant un fil de platine de 750 μm de diamètre dans un capillaire de verre à la flamme d'un chalumeau méthane-oxygène. Ce capillaire est ensuite coupé et sa section est polie pour servir d'électrode.

L'électrolyse est réalisée dans la cellule cubique de 10 cm de côté utilisée précédemment. La contre électrode est un cylindre de carbone poreux dont la face circulaire est placée à l'horizontale face vers le bas à 3 cm de l'électrode de platine. L'électrolyte est une solution aqueuse de NaOH 3 % en masse.

L'observation des bulles produites est réalisée au moyen du dispositif microscope et caméra rapide présenté au chapitre 3. Le capteur d'émission acoustique est un hydrophone situé à 1 cm de l'électrode. Les réglages d'enregistrement d'émission acoustique sont tels que décrit en 4.1. La caméra, le potentiostat/galvanostat (employé pour réaliser l'électrolyse avec un courant contrôlé) et la carte d'émission acoustique sont synchronisés. Les densités de courant indiquées sont des densités de courant nominales calculées avec la surface géométrique de l'électrode (et non la surface non masquée par le gaz).

4.2.2.3 Résultats et discussion

Les fréquences au pic en fonction du temps des salves enregistrées lors de la production par électrolyse de bulles d'oxygène isolées sur l'électrode de platine sont tracées sur la figure {4.10}. Sur cette même figure sont tracés les rayons de bulles calculés en appliquant la relation (4.1) à ces fréquences.

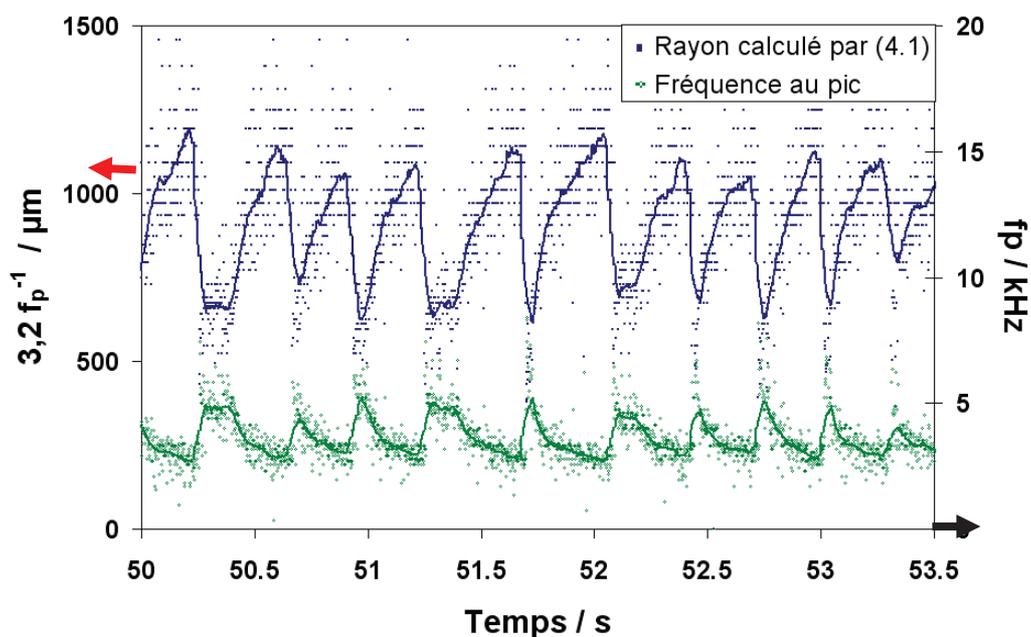


Figure 4.10: Fréquence au pic en fonction du temps (en vert) et rayons calculés par (4.1) (en bleu) appliquée à ces fréquences. Salves émises par plusieurs bulles isolées successivement formées sur une anode de platine de 750 μm de rayon à une densité de courant de 60 $kA m^{-2}$

Chaque créneau sur la courbe de tendance du rayon correspond à une bulle. On constate que près de 11 bulles se sont détachées de l'électrode en 3,5 s d'enregistrement. L'emploi d'une électrode de faibles dimensions pour produire une bulle isolée permet de limiter fortement le nombre de bulles "parasites" produites. La plupart des salves d'émission acoustique sont issues de ces bulles isolées.

La mesure de la taille des bulles sur l'électrode par l'observation optique permet de confirmer que la relation de Minnaert (appliquée à la fréquence au maximum du spectre de puissance des salves d'émission acoustique) surestime la taille des bulles qui émettent ces salves. Cet écart est du même ordre qu'en 4.2.1 et peut être expliqué par l'effet de proximité de l'électrode sur l'amortissement des oscillations de ces bulles.

Les bulles isolées formées à partir d'électrode de faibles dimensions permettent de tirer quelques conclusions quant à l'amplitude des salves émises. La figure {4.11} présente la taille d'une bulle calculée par (4.1) à partir des fréquences au pic et l'amplitude des salves mesurées par l'hydrophone. On remarque sur cette figure que l'amplitude des signaux émis par la bulle est importante en début de temps de résidence et juste avant le détachement de l'électrode. On déduit de cette figure que l'amplitude des émissions acoustiques des bulles n'est pas liée à la taille des bulles.

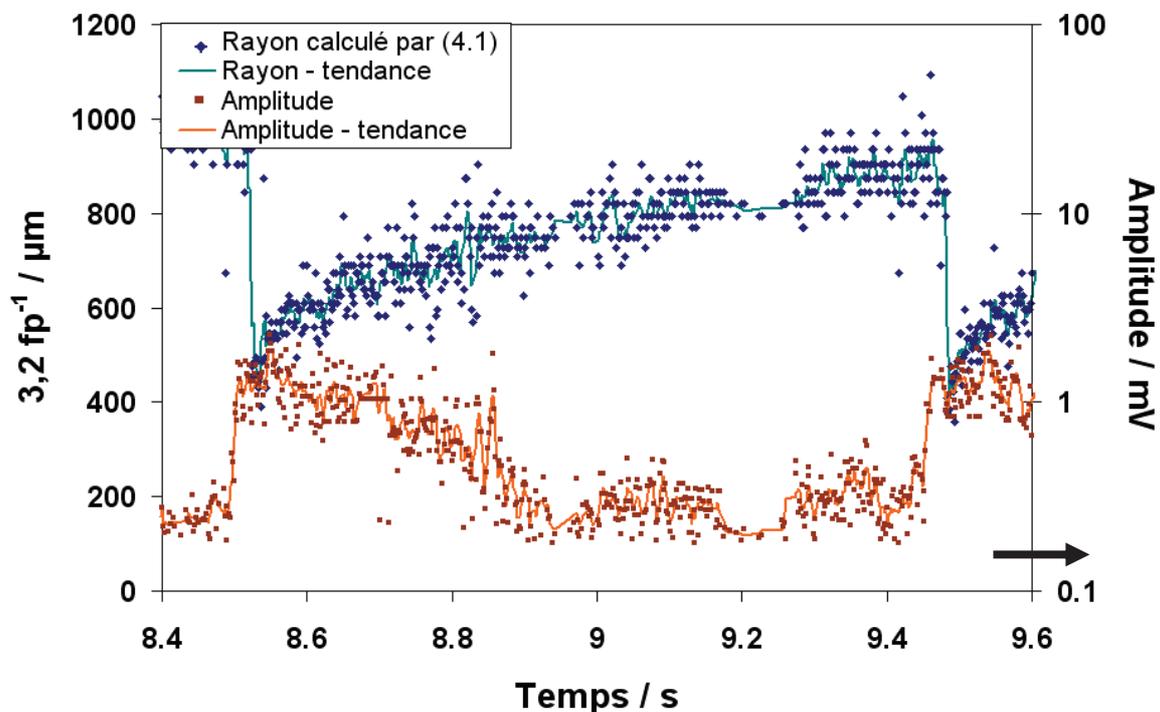


Figure 4.11: Rayon calculé par (4.1) en fonction du temps et amplitude des salves. Bulle isolée sur une électrode de 750 μ m de diamètre, mesure de l'émission acoustique par un hydrophone

Les films viennent compléter cette observation. La figure {4.12} présente la hauteur (diamètre suivant la direction de l'axe de symétrie) d'une bulle durant sa croissance. Cette figure a été obtenue à partir de l'analyse des films d'une bulle isolée produite sur l'électrode à une densité de courant proche de 120 kA m^{-2} . Sur cette figure, on remarque qu'avant détachement, la bulle est soumise à des déformations de fortes amplitudes. Par contre, au début de sa croissance les déformations étaient moins amples mais brusques.

On déduit de cette observation que l'amplitude des déformations d'une bulle n'est pas directement liée à l'amplitude des salves émises par les bulles. L'amplitude des émissions dépend aussi de la brièveté de celles-ci. C'est donc la puissance des contraintes auxquelles sont soumises les bulles qui contrôle l'amplitude des salves.

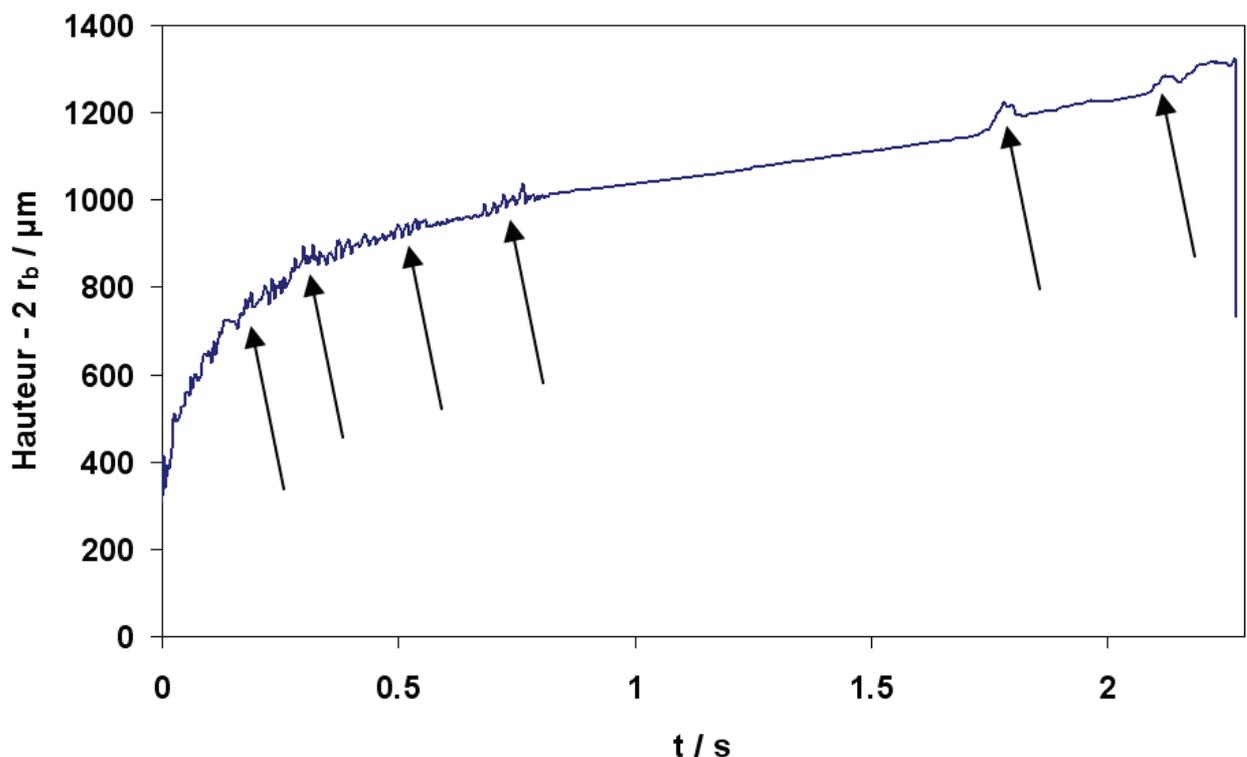


Figure 4.12: Hauteur d'une bulle d'oxygène isolée en fonction du temps (diamètre mesuré suivant l'axe de symétrie). Les flèches pointent certaines oscillations dues aux oscillations de la bulle.

4.2.2.4 Bilan

La coalescence de deux bulles conduit à la formation d'une bulle soumise à de fortes déformations (cf. figure {3.25}). Par conséquent, les observations menées sur l'amplitude des

salves émises par les bulles isolées suggèrent que la coalescence est le mécanisme qui est à l'origine de la plupart des émissions acoustiques.

Pour les bulles dont le nombre de Bond est très inférieur à 1 (cf. 2.8.1), la déformation provoquée par le détachement est faible comparativement à celle due à une coalescence. Par contre, les bulles dont le nombre de Bond est supérieur à 1, telles que celles présentées sur les figures {3.12} et {3.18}, se déforment de façon conséquente lors de leur détachement. Ceci nous permet d'émettre l'hypothèse que le détachement des bulles n'est un mécanisme d'émission acoustique significatif que dans le cas où le nombre de Bond des bulles est voisin ou supérieur à l'unité.

4.2.3 Conclusions sur l'étude des sources d'émission acoustique

Dans cette première partie de chapitre concernant l'émission acoustique au sein des cellules d'électrolyse nous avons étudié des électrolyses générant un nombre de bulles limités pour rechercher les causes de l'émission acoustique dans une cellule. Cette étape a permis de montrer :

- Que les bulles perturbées par une coalescence ou par une sollicitation hydrodynamique sont la source de l'émission acoustique. L'amplitude des signaux est liée à la puissance de la contrainte sur l'interface des bulles.
- Que conformément à la théorie, la fréquence des signaux émis par une bulle est inversement proportionnelle à son rayon.
- Qu'un capteur externe à la cellule d'électrolyse permet de mesurer l'émission acoustique due aux bulles.

4.3 Emission acoustique de l'électrolyse

Nous allons désormais étudier le signal d'émission acoustique "continu" de cellules d'électrolyse produisant un nombre important de bulles.

Quand la quantité de bulles produites aux électrodes est conséquente, l'étude du signal d'émission acoustique produit par une cellule d'électrolyse ne permet plus de différencier chaque bulle comme cela a pu être fait au paragraphe 4.2. Nous avons donc cherché à évaluer les informations pouvant être extraites de la totalité du son émis par les électrolyseurs produisant une grande quantité de bulles.

Deux caractéristiques de l'émission acoustique ont été plus particulièrement étudiées : la fréquence du spectre ayant la plus forte amplitude et la moyenne temporelle de l'amplitude.

La fréquence pour laquelle la densité spectrale de puissance du signal sonore émis par une cellule est d'amplitude maximale est mesurée par la fréquence au pic définie en 4.1. Cette fréquence au pic est mesurée sur des échantillons du signal long d'une milliseconde.

L'amplitude moyenne du signal continu peut être évaluée par différents moyens : une estimée de l'amplitude moyenne d'un signal peut par exemple être évaluée par sa valeur efficace ou moyenne quadratique. Par exemple, pour un signal en tension tel que celui qui peut être mesuré aux bornes du transducteur, l'amplitude efficace du signal notée RMS se calcule par (4.12).

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} U^2(t) dt} \quad (4.12)$$

$U^2(t)$ carré de la tension aux bornes du capteur, $t_2 - t_1$ fenêtre de temps sur lequel le signal a été enregistré

Dans ce travail, l'amplitude moyenne du signal dans le temps a été évaluée au moyen d'un comptage de "salves" réalisé au moyen de notre carte d'émission acoustique. Ces salves ont été obtenues par la méthode d'émission acoustique en fixant le seuil d'acquisition à un niveau élevé, niveau pour lequel l'émission acoustique n'est plus continue. Nous appellerons cette méthode d'évaluation de l'amplitude "activité acoustique".

4.3.1 Activité acoustique et transport aux électrodes

4.3.1.1 Mode opératoire

La littérature résumée en 1.2 montre que les modèles du coefficient de transport sont basés sur le calcul de l'agitation engendrée dans la couche de diffusion par le mouvement des bulles en contact ou à proximité de l'électrode. Nous avons observé en 4.2 que l'amplitude des signaux acoustiques est liée aux coalescences et perturbations de l'interface des bulles. Nous avons supposé que la coalescence des bulles attachées est aussi la principale source de l'émission acoustique.

Pour tenter de valider cette hypothèse, nous avons décidé de mesurer simultanément l'activité acoustique d'une cellule et le coefficient de transport aux électrodes afin de démontrer l'existence d'une corrélation.

Le coefficient de transport étant fonction de la densité de courant et de la taille des bulles, nous avons joué sur ces deux paramètres pour le faire varier. Le protocole employé pour mesurer le coefficient de transport est basé sur le mode opératoire détaillé par Janssen [Jans78]. La figure {4.13} présente la photographie de la cellule employée.

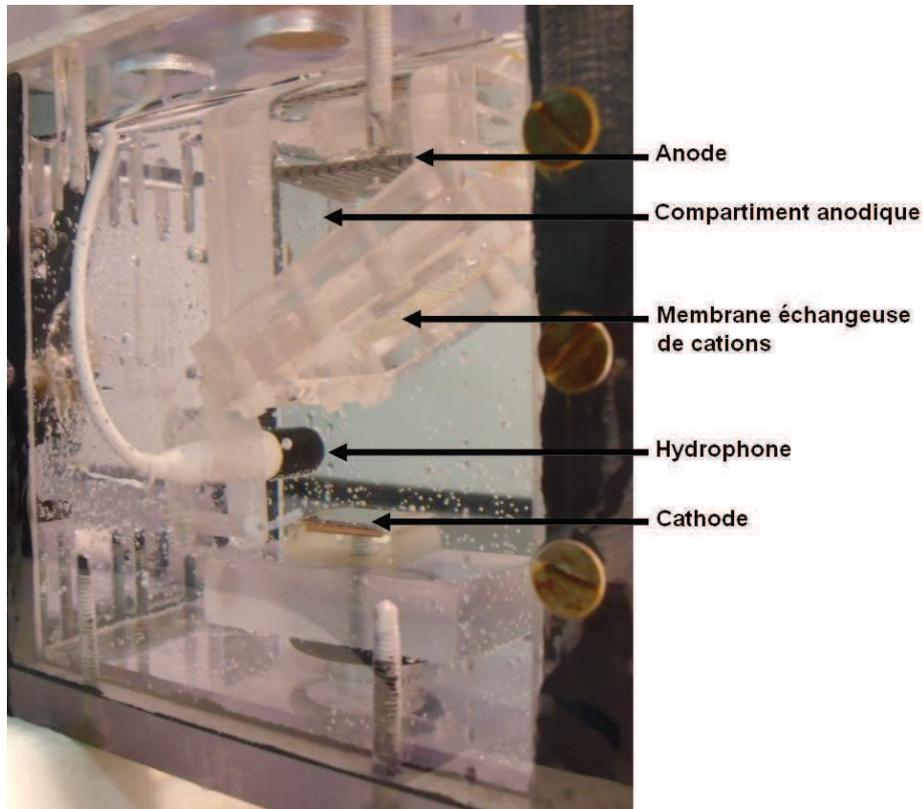


Figure 4.13: Cellule employée pour la mesure du coefficient de transport et de l'activité acoustique

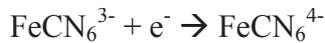
L'anode est une grille de nickel placée dans un compartiment séparé du compartiment cathodique par une membrane échangeuse de cations.

La cathode pour laquelle on mesure le coefficient de transport est une électrode préparée de la manière décrite en 3.2. Il s'agit donc d'un carré de nickel de 1,5 cm de côté bordé par une résine.

La cellule est alimentée en contrôle galvanostatique par un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT30 en dessous de 1 A et avec une alimentation stabilisée en courant au delà. Le compartiment anodique est rempli d'une solution de NaOH 3%. L'électrolyte employé dans le compartiment cathodique est composé de 750 mL de la solution suivante:

- NaOH 3 %
- Na_3FeCN_6 0,03 mol L⁻¹

Le protocole consiste à mesurer l'épaisseur de la couche limite de diffusion en quantifiant la densité de courant limite de diffusion de FeCN_6^{3-} . On dose le ferrocyanure FeCN_6^{4-} formé par réduction du ferricyanure FeCN_6^{3-} suivant la réaction:



La séparation des compartiments de la cellule par une membrane échangeuse de cations permet d'empêcher la réoxydation à l'anode du ferrocyanure produit par la cathode.

L'électrolyte est introduit dans la cellule en début d'expérience. L'acquisition du signal de l'émission acoustique est lancée avant l'électrolyse. La synchronisation est obtenue en numérisant la tension de cellule grâce à la carte utilisée pour enregistrer l'émission acoustique. La cellule est alimentée durant 15 minutes quand le courant de cellule est inférieur à 1 A ou durant 5 minutes dans le cas contraire.

L'électrolyte est récupéré après cette électrolyse. Le ferrocyanure est titré par dosage volumétrique. Pour ce faire 20 mL d'électrolyte sont acidifiés par 20 mL d'acide sulfurique à 30 % en masse. Une goutte de solution à 2 % en masse de chlorure de fer (III) sert d'indicateur coloré. Le titrage est réalisé au moyen de CeSO_4 10^{-3} mol L^{-1} à pH 1. L'équivalence est détectée par le passage de la solution du jaune au bleu-vert.

Une fois la concentration en FeCN_6^{4-} mesurée, l'épaisseur de couche limite est calculée au moyen de la relation (4.13).

$$\delta = \frac{DSt}{V_1} \frac{C_{\text{FeCN}_6^{3-}}}{C_{\text{FeCN}_6^{4-}}} \quad (4.13)$$

D coefficient de diffusion de FeCN_6^{3-} $7,9 \cdot 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Jans78], S surface de la cathode, V_1 volume d'électrolyte dans le compartiment cathodique, t durée de l'électrolyse, $C_{\text{FeCN}_6^{4-}}$ concentration de ferrocyanure mesurée après électrolyse, $C_{\text{FeCN}_6^{3-}}$ concentration de ferricyanure supposée invariante dans l'électrolyte

4.3.1.2 Résultats et discussion

L'épaisseur de la couche limite de diffusion a été mesurée en fonction de la densité de courant pour trois matériaux d'électrodes produisant des bulles de tailles différentes. Le résultat est présenté en figure {4.14}. L'évolution mesurée de l'épaisseur de la couche limite de diffusion à la surface d'une cathode qui produit de l'hydrogène concorde avec les résultats de Janssen [Jans78]. Par contre, l'épaisseur de couche mesurée pour une cathode de nickel pur est plus

faible que celle mesurée par ce même auteur. Les électrodes de Ni-PTFE produisent des bulles de plus grande taille, à leur voisinage la couche limite de diffusion est plus épaisse. Cette tendance est en accord avec les prévisions des modèles décrits en 1.3.2.5 et avec les relations (1.49) et (1.53).

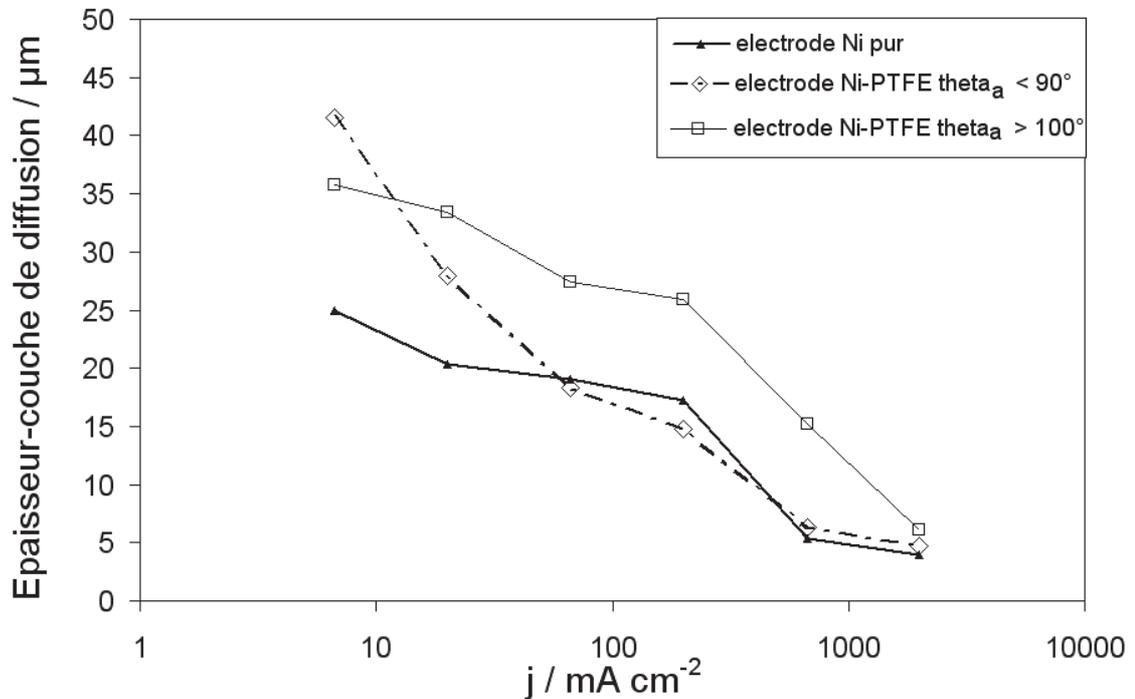


Figure 4.14: Epaisseur de la couche limite de diffusion en fonction de la densité de courant imposée.

On compare sur la figure {4.15} l'épaisseur des couches limites au nombre moyen de dépassements de seuils par unité de temps lors de l'électrolyse. Sur cette figure sont comparés les résultats obtenus sur une électrode de Ni pur et sur une électrode de Ni-PTFE générant des bulles de quelques centaines de micromètres de diamètre.

On remarque sur cette figure qu'il existe une corrélation entre le transport de matière aux électrodes et l'activité acoustique d'une cellule d'électrolyse générant un très grand nombre de bulles. On en déduit que le niveau d'intensité acoustique du son émis par une cellule d'électrolyse est corrélé à l'agitation de l'électrolyte par le dégagement gazeux notamment dans la couche d'électrolyte proche de l'électrode.

L'intensité acoustique émise par une cellule étant corrélée au coefficient de transport, il est aussi possible de dire en accord avec les modèles du coefficient de transport présentés en 1.3.2 que le niveau efficace d'intensité acoustique d'une cellule d'électrolyse qui produit du gaz :

- Croît avec la densité de courant aux électrodes.
- Diminue avec le taux de masquage.

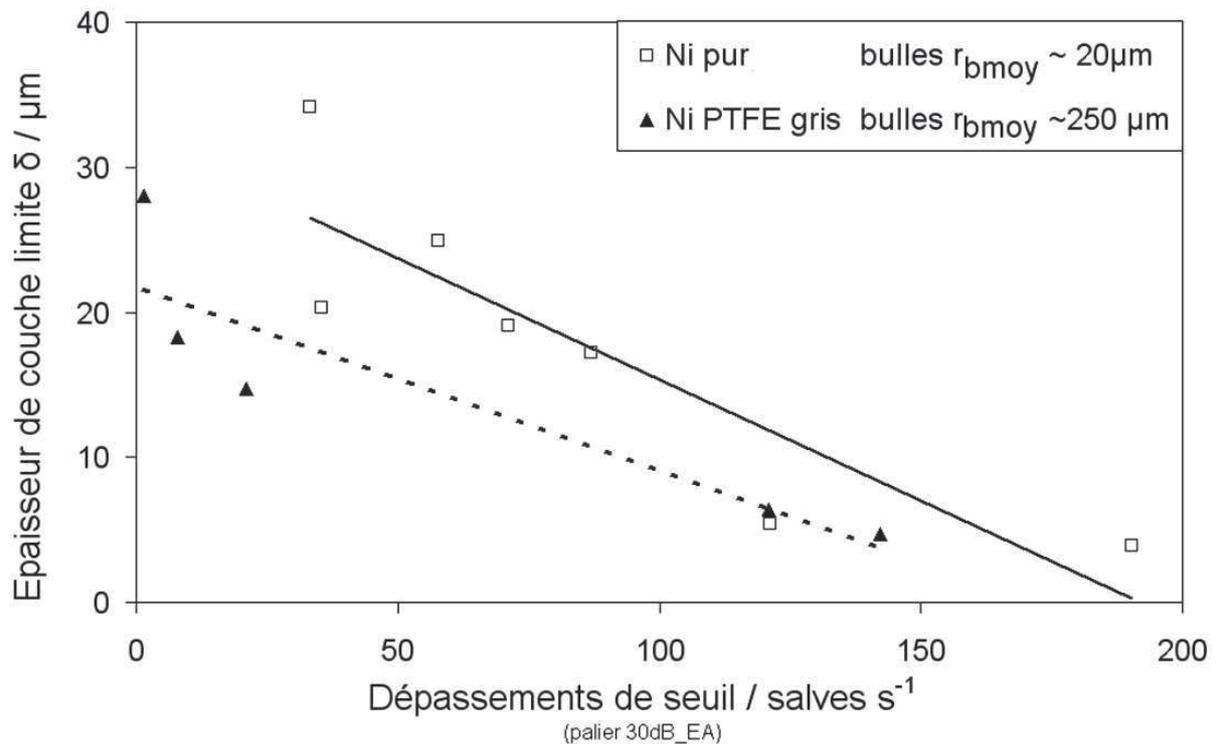


Figure 4.15: Epaisseur de couche limite en fonction de l'activité acoustique moyenne pour deux types d'électrodes

4.3.2 Fréquences du son émis par les cellules

4.3.2.1 Introduction et procédure expérimentale

On cherche ici à comparer les fréquences principales de la densité spectrale de puissance (DSP) du son émis par une cellule d'électrolyse produisant un grand nombre de bulles, aux caractéristiques du dégagement gazeux. Pour cette mesure, le signal continu émis par la cellule est discrétisé, puis la fréquence au pic de chaque échantillon est évaluée. Cette expérience est réalisée grâce à la carte d'acquisition d'émission acoustique employée précédemment.

Les effets de trois paramètres sur la fréquence de l'émission acoustique dans la cellule ont été testés :

- L'effet des dimensions de la cellule et de la surface des électrodes est étudié grâce à la comparaison de résultats obtenus dans des cellules différentes.

- L'effet du gaz produit est évalué en comparant les résultats obtenus sur une électrode de platine produisant successivement de l'hydrogène et de l'oxygène.
- L'effet de la densité de courant aux électrodes est quantifié en soumettant la cellule à un balayage linéaire en courant.

Pour évaluer l'effet de la densité de courant à l'électrode la plus proche du capteur, on soumet cette électrode à un balayage en courant. La vitesse de balayage choisie est de l'ordre de $5 \text{ A m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'électrolyte est une solution de NaOH à 3 %.

Les deux électrolyseurs employés sont :

- La cellule cubique présentée au chapitre 3 munie de différents types d'électrodes dont :

- Une électrode carrée de 1,5 cm de côté en nickel horizontale face vers le haut (la cellule est présentée par la figure {4.13})
- Une électrode circulaire de cuivre de 2,8 cm de diamètre inclinée à la verticale (Cellule sans séparation des compartiments, anode de carbone poreux)
- Une électrode circulaire de platine de 0,75 mm de diamètre horizontale face vers le haut (Cellule sans séparation des compartiments, seconde électrode en carbone poreux)

- Une cellule d'électrolyse filtre presse ICI-FM01 munie de deux électrodes de nickel rectangulaires de 14 cm de long et 4 cm de large. Cette cellule possède un compartiment dans lequel la convection est forcée. L'intensité acoustique du son produit par un écoulement turbulent est fortement liée à la vitesse moyenne relative du fluide par rapport à la conduite [Four09]. Dans cette cellule, les mesures acoustiques ont donc été réalisées avec une convection forcée n'engendrant par une émission acoustique d'amplitude efficace supérieure à celle du dégagement gazeux. Cette cellule sera décrite en détail au chapitre 5.

L'émission acoustique est réalisée avec les paramètres d'acquisition proposés en 4.1. Les capteurs employés sont l'hydrophone B&K 8100 et le capteur R45i fixé suivant les dispositifs décrits en 4.1. Pour la cellule ICI-FM01, le capteur employé est le capteur EPA R45i fixé sur les électrodes de nickel comme indiqué en figure {4.3-B}.

Pour comparer les fréquences du son aux caractéristiques du dégagement gazeux (i.e. taux de vide et tailles des bulles) nous avons réalisé des films du dégagement gazeux grâce au dispositif décrit au chapitre 3. Nous avons calculé le taux de vide en considérant que le panache de bulles produit par une électrode circulaire, horizontale face vers le haut est cylindrique. Le volume de gaz dans le panache cylindrique est calculé par le produit du

nombre de bulles comptées par le volume de celles-ci. Cette mesure nécessite que les bulles ne se superposent pas sur les images. Par conséquent elle n'a été employée que pour évaluer le taux de vide dans un panache produit par une électrode de faibles dimensions à basse densité de courant.

4.3.2.2 Résultats et discussion

Sur la figure {4.16} sont tracées les fréquences de l'émission acoustiques des différentes cellules testées en fonction de la densité de courant imposée sur l'électrode la plus proche du capteur. La figure {4.16-A} présente les résultats des mesures pour des cellules dont l'électrode la plus proche du capteur est inférieure à 5 cm^2 et la sur figure {4.16-B} le résultat obtenu pour les deux autres cellules.

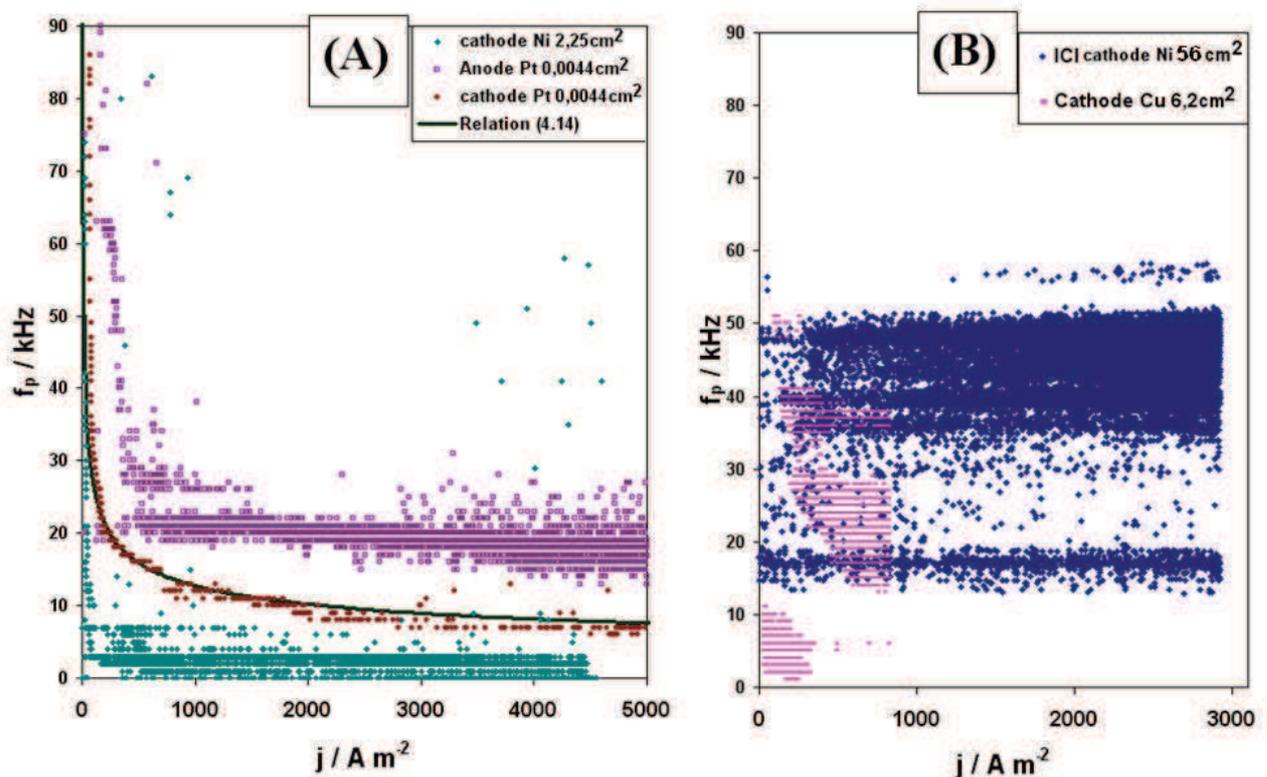


Figure 4.16: Fréquences de l'émission acoustique en fonction de la densité de courant et de la cellule. Relation (4.14) optimisée pour représenter le comportement d'un des résultats ($b_{13} = 0,3$)

On remarque sur la figure {4.16} que les fréquences de l'émission acoustique des cellules sont groupées dans des plages de fréquences. La fréquence centrale de ces plages tend à diminuer avec la densité de courant. Par ailleurs la largeur de ces plages tend à augmenter avec la densité de courant.

La position des ces plages dépend du gaz produit par l'électrode proche du capteur comme le montre les résultats obtenus avec la cellule ayant une électrode de platine. L'oxygène et l'hydrogène forment des bulles de taille différentes, les bulles d'oxygène sont plus grosses que celles d'hydrogène. Les bulles d'oxygène étant plus grosses, leur vitesse d'ascension est plus importante. Par ailleurs, la production d'un certain nombre de moles d'oxygène nécessite deux fois plus de charges que la production de la même quantité d'hydrogène. Donc à une densité de courant donnée un panache d'oxygène contient moins de gaz qu'un panache d'hydrogène (le volume dans le panache est le produit du débit volumique par le temps d'ascension des bulles). Ce résultat permet de supposer que la taille des bulles et/ou le taux de vide ont un effet sur les fréquences de l'émission acoustique.

Les dimensions de la cellule et de l'électrode ont un effet sur les fréquences de l'émission acoustique. La seule corrélation entre les fréquences au centre des plages et les dimensions de la cellule est liée à la hauteur d'électrolyte entre le point le plus bas de l'électrode et la surface libre le tableau {4.a} résume cette corrélation. Il semble que plus la hauteur d'électrolyte est importante plus la fréquence centrale de la plage est élevée.

Tableau 4.a : Comparaison entre a hauteur de colonne de mélange diphasique et la fréquence centrale de l'émission acoustique à $j = 1000 \text{ A m}^{-2}$

Cellule	Hauteur de colonne approximative (cm)	Fréquence centrale à 1000 A m^{-2} (kHz)
Cellule cubique - cathode de Ni	2 à 3 (jusqu'au séparateur)	4
Cellule cubique - électrode de platine	5	14 (H ₂) 20 (O ₂)
Cellule cubique - cathode de cuivre	5	~ 22
ICI FM01	14	45

Il est possible de décrire la fréquence centrale de la plage en fonction de la densité de courant au moyen d'une relation du type de (4.14).

$$f_p \approx \frac{a_{13}}{j^{b_{13}}} \quad (4.14)$$

a_{13} , b_{13} des constantes dimensionnelles d'ajustement positives.

On recherche l'origine du phénomène menant à l'apparition de plages de fréquences. On suppose dans un premier temps que ces plages de fréquences sont liées par une relation proche de (4.1) aux tailles des bulles présentes dans la cellule. On compare donc pour un

dégagement gazeux issu d'une cathode de platine de 750 μm de diamètre le rayon des bulles observées au microscope aux tailles calculées à partir de la relation (4.1) appliquée aux fréquences de l'émission acoustique de la cellule.

Le résultat de cette comparaison est tracé sur la figure {4.17}. On observe sur cette figure que la relation (4.1) fournit un résultat valide pour les plus grosses bulles de la population jusqu'à un taux de vide d'environ 1 % ($j \sim 10 \text{ A m}^{-2}$). Au delà d'un taux de vide de 1 % la formule (4.1) surestime fortement la taille des bulles dans le panache. Il est aussi possible d'observer sur cette figure que la surestimation est d'autant plus conséquente que le taux de vide est important. La taille de la plage de fréquence sur laquelle s'étend la signature de la cellule est elle aussi d'autant plus importante que le taux de vide est important.

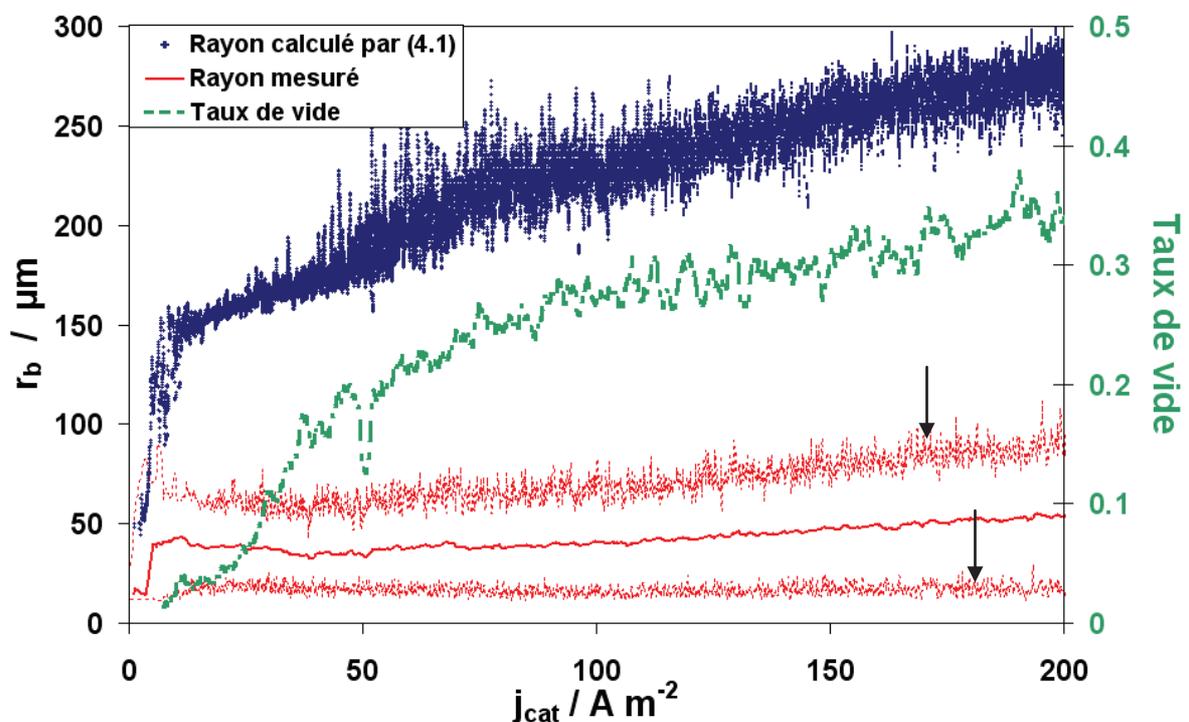


Figure 4.17: Rayon des bulles calculé à partir de (4.1), rayon des bulles mesurée sur les images et rayons maximum et minimum (pointés par des flèches noires) et taux de vide en fonction de la densité de courant cathodique sur une électrode disque de Pt de 750 μm de diamètre dans NaOH 3 %

On émet l'hypothèse que la répartition des fréquences de l'émission acoustique au sein d'une cellule d'électrolyse provient d'un couplage acoustique des bulles du fait de leur grand nombre et de leur proximité. Ceci équivaut à supposer que la densité spectrale de puissance émise dans une cellule est contrôlée par la taille des bulles, par leur proximité et leur nombre (i.e. par le taux de vide et les dimensions du panache).

Pour décrire la fréquence présentant la plus forte amplitude dans la DSP du signal acoustique observé dans une cellule d'électrolyse, on cherche une loi du type (4.15). Cette relation (4.15) étant basée sur (4.1); la relation (4.15) tend vers (4.1) quand le taux de vide tend à s'annuler.

$$f_{p,j} = \frac{1}{2\pi r_{\text{moy},j} \left(1 + \sum_{i,k} a_{14,i} \varepsilon_j^{b_{14,k}}\right)} \sqrt{\frac{3\gamma_g P_1}{\rho_1}} \quad (4.15)$$

$f_{p,j}$ centre de la plage de fréquence au pic à la densité de courant j , ε_j taux de vide dans le panache à la densité de courant j , $a_{14,i}$, $b_{14,k}$ constantes adimensionnelle d'ajustement à l'indice de sommation, $r_{\text{moy},j}$ rayon moyen des bulles dans le panache à la densité de courant j

Au moyen des données de la figure {4.17}, nous avons ajusté la relation (4.15) pour retrouver les fréquences de l'émission acoustique émise par la cellule cubique munie d'une cathode en platine présentées en {4.16}. Le modèle ainsi obtenu est comparé à la mesure sur la figure {4.18} où l'on constate une bonne concordance. La possibilité d'optimiser une relation telle que (4.15) pour retrouver les valeurs expérimentales n'est en aucun cas une preuve de validité.

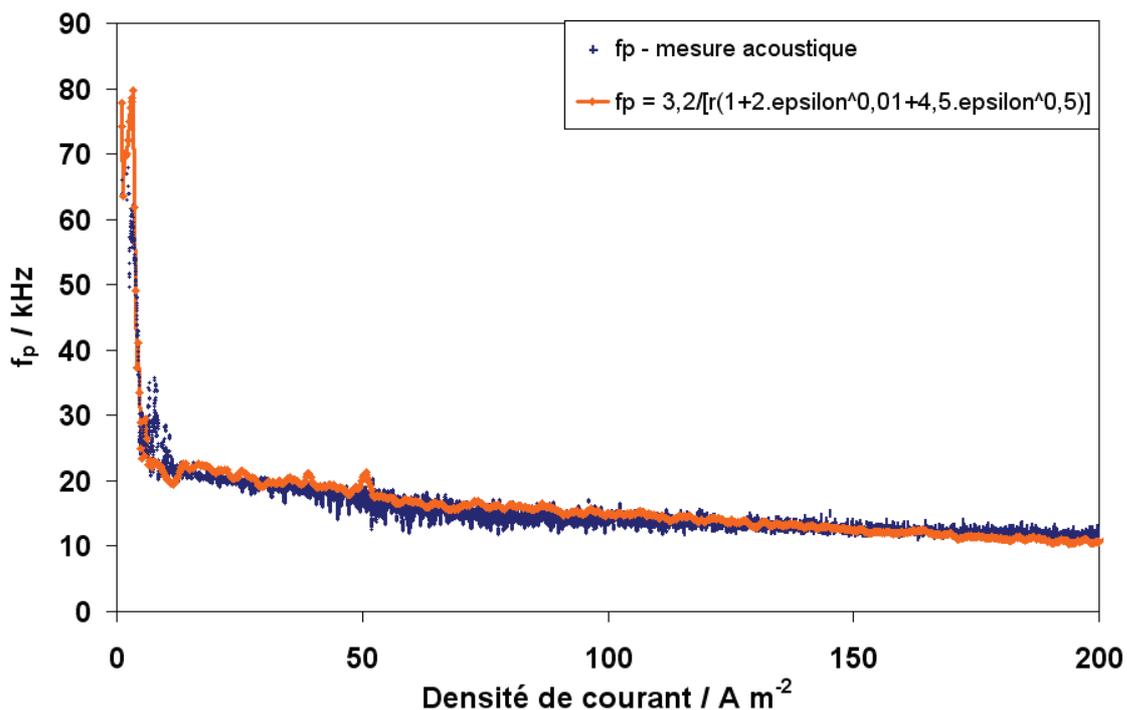


Figure 4.18: Fréquence au pic émis par le panache d'hydrogène d'une microélectrode mesurée et calculée

à partir de la relation (4.15) optimisée : $f_{p,j} = \frac{1}{2\pi r_{\text{moy},j} (1 + 2\varepsilon^{0,01} + 4,5\varepsilon^{0,5})} \sqrt{\frac{3\gamma_g P_1}{\rho_1}}$

D'autres observations viennent à l'appui de l'hypothèse selon laquelle la fréquence du son émis par une cellule d'électrolyse provient d'un couplage acoustique entre les bulles du

panache. Voici par exemple le résultat d'un test qui confirme que la forme du panache, le taux de vide et la taille des bulles sont à l'origine des fréquences de l'émission acoustique d'une cellule. L'émission acoustique d'une électrode de cuivre de $6,2 \text{ cm}^2$ polarisée en cathode à 800 A m^{-2} est enregistrée au moyen d'un capteur R45i monté d'après la méthode de la figure {4.13-A'}. La cellule est ici un cube de 5 cm d'arête intérieur rempli d'une solution de NaOH 3% et la seconde électrode est en carbone poreux; les compartiments sont séparés avec un papier filtre. Lors de l'enregistrement de l'émission acoustique, l'inclinaison de la cellule et de l'électrode a été modifiée de 5° d'angle toutes les 100 secondes. Le résultat de la mesure est représenté en figure {4.19}. Sur cette figure la fréquence est moyennée sur l'ensemble des points obtenus en une seconde afin d'obtenir une tendance.

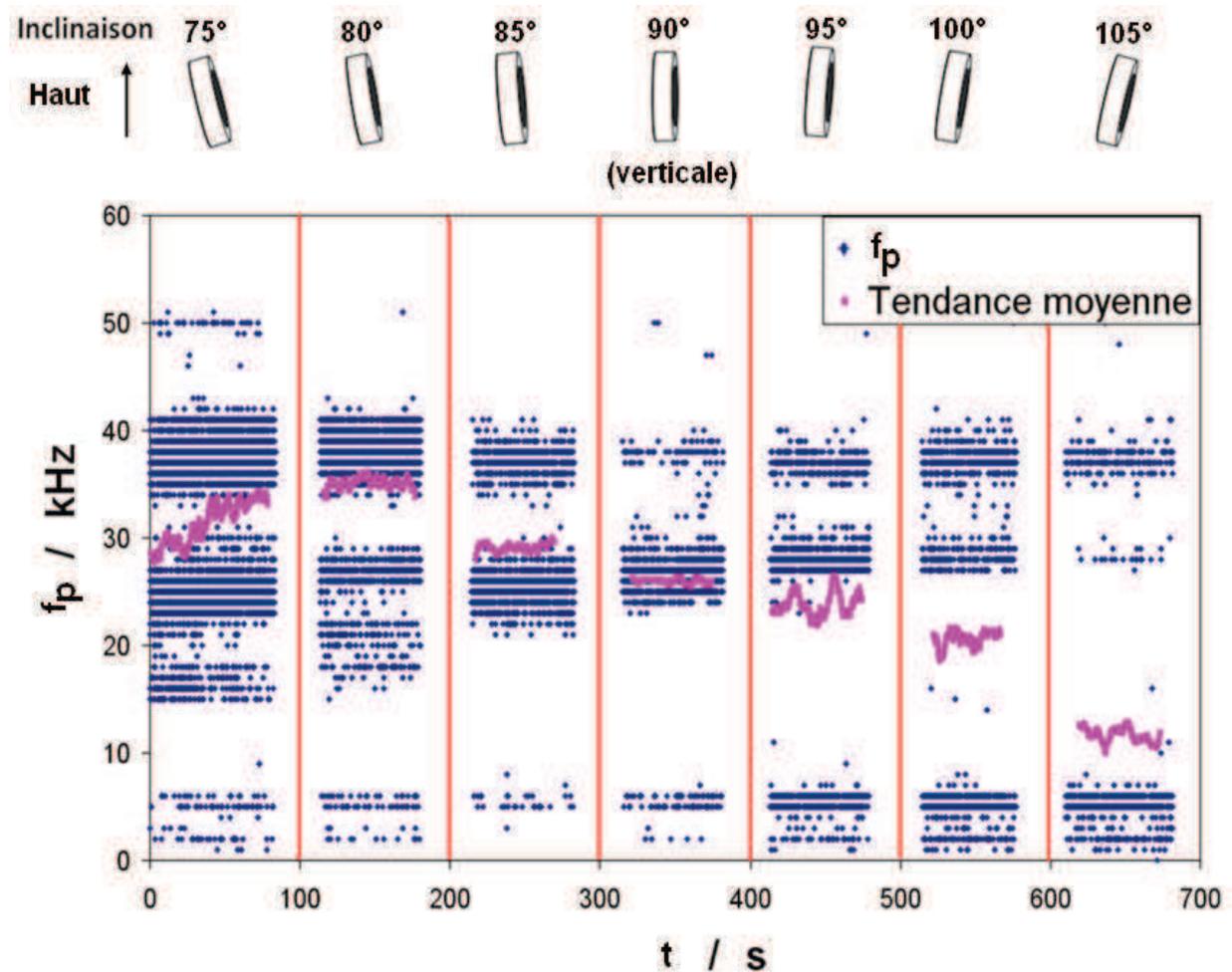


Figure 4.19: Fréquences au pic des signaux émis par une cathode de Cu de $6,2 \text{ cm}^2$ dans NaOH 3% à 800 A m^{-2} inclinée de 5° d'angle toutes les 100 secondes

Lorsque l'angle d'inclinaison a été modifié, le panache a été modifié dans sa forme. Le panache étant issu initialement d'une électrode face vers le haut pour devenir celui d'une électrode face vers le bas. La forme du panache, le taux de vide et la taille des bulles dans un

panache produit par une électrode face vers le haut diffère fortement de celui produit par une électrode face vers le bas. Durant cette mesure, le taux de vide et la taille des bulles ont été augmentées à chaque fois que l'angle d'inclinaison a été augmenté, la figure {4.19} montre que dans le même temps les fréquences du son émis par la cellule se sont décalées vers les basses fréquences conformément aux prévisions d'une relation telle que (4.15).

4.3.3 Emission acoustique d'une cellule lors d'un créneau de courant

4.3.3.1 Introduction et mode opératoire

Dans cette partie, le but poursuivi est d'étudier l'émission acoustique d'une cellule produisant un dégagement gazeux en régime dynamique. Pour ce faire, on étudie la réponse de l'activité acoustique et de la fréquence principale de la DSP du signal émis par une cellule dont les électrodes sont soumises à un créneau de densité de courant.

La cellule est un cube de 10 cm de côté dans lequel se font face deux électrode circulaires de carbone de 28 mm de diamètre, parallèles, à l'horizontale et distantes l'une de l'autre de 5 cm.

L'émission acoustique est enregistrée au moyen des paramètres d'acquisition définis en 4.1. Le capteur est fixé sur l'électrode située à l'horizontale face vers le haut en fond de cellule d'après le dispositif décrit par la figure {4.13-A}. Dans un même temps la cellule est filmée par une caméra rapide montée sur une loupe horizontale réglée pour obtenir un faible grossissement et grande profondeur de champ. La face de la cellule éclairée est la face opposée à la face par laquelle la cellule est filmée.

On soumet cette électrode à des créneaux de courant grâce à une alimentation stabilisée. Avant le créneau, le courant de cellule est nul. Le temps est comptabilisé à partir du lancement de l'électrolyse en début de créneau.

L'observation visuelle montre que le panache s'élevant depuis l'électrode placée en fond de cellule atteint le haut de la cellule d'autant plus rapidement que le courant de cellule est important. Une série d'images du panache à différent courant de cellule peu après le déclenchement de l'électrolyse et est présentée par la figure {4.20}.

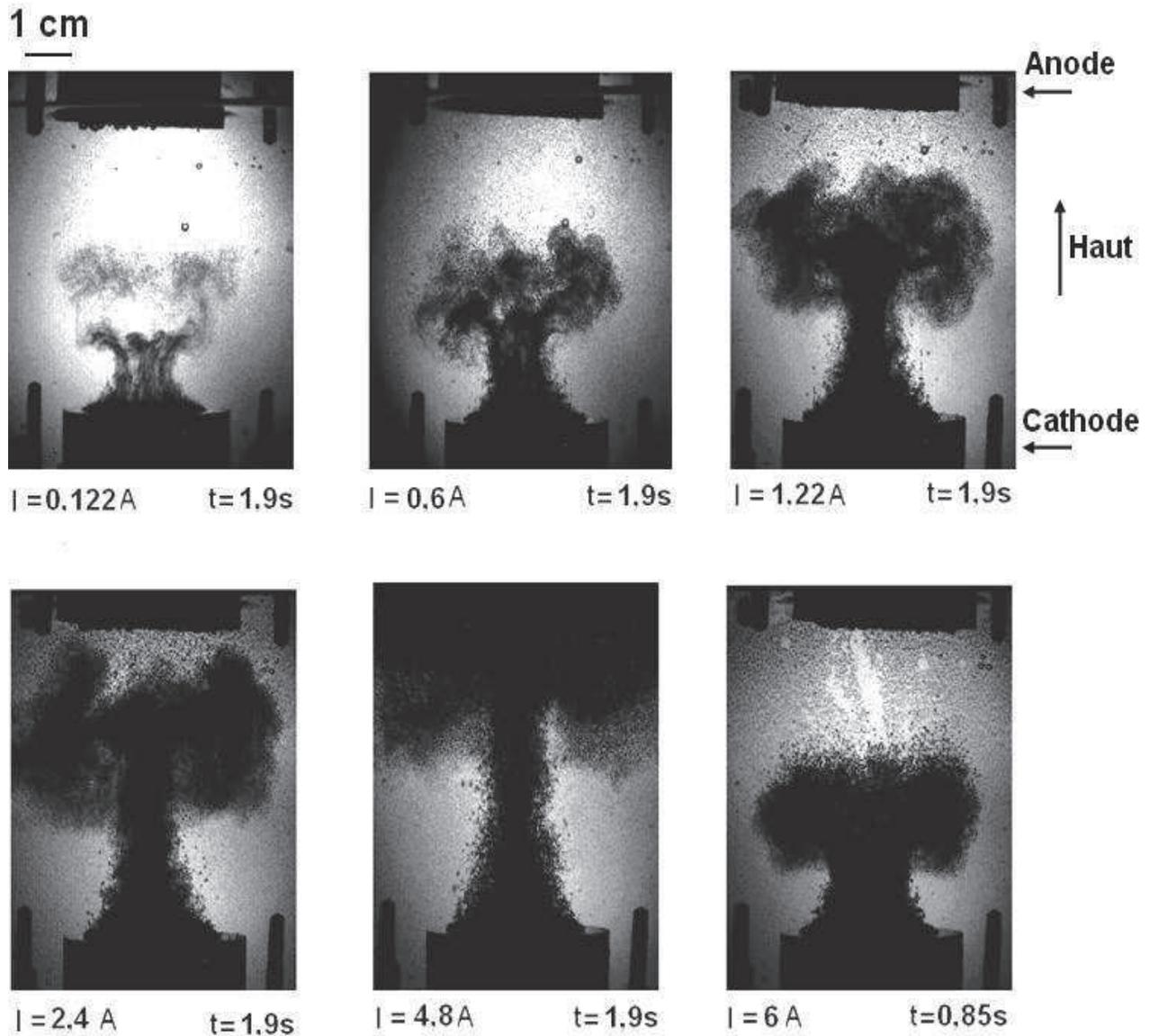


Figure 4.20: Forme du panache en fonction du courant de cellule au temps t après le lancement de l'électrolyse

4.3.3.2 Résultats et discussion

-A- Evolution de l'activité acoustique

Les premières images du film permettent d'évaluer l'instant du détachement des premières bulles. On remarque que l'instant auquel la première génération de bulles se détache de l'électrode correspond à un minimum d'activité de l'émission acoustique.

La figure {4.21-A} présente le cumul du décompte des dépassements de seuil. La figure {4.21-B} présente le temps entre les salves successives, le temps entre salves successives est moyennée par la relation (4.16) afin de permettre une meilleure observation de la tendance.

$$\Delta t_{\text{moy}} = \sum_{i=1}^n (t_{i+1} - t_i) \quad (4.16)$$

tel que n soit impair, $t = t_1 + (n-1)/2$ et $t_n - t_1 \approx 10$ ms, t_i l'instant auquel la salve i a dépassé le seuil d'acquisition

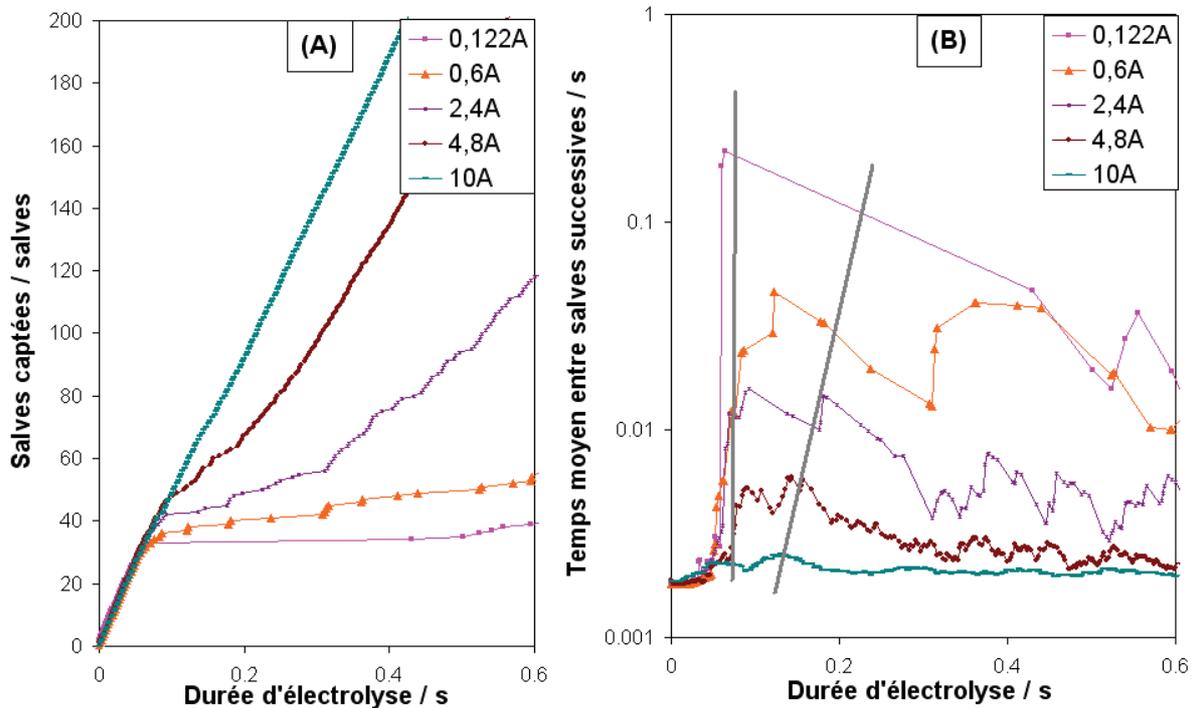


Figure 4.21: (A) Cumul du nombre de salves en fonction du temps et du courant de cellule (B) Ecart de temps entre signaux successifs en fonction du temps et durée au minimum d'activité matérialisée par deux traits gris

Deux traits tracés sur la figure {4.21-B} permettent d'encadrer le minimum d'activité d'émission acoustique. On remarque par ailleurs qu'il existe en réalité deux minima d'activité qui peuvent être attribués à l'existence de deux populations de bulles sur l'électrode. Des bulles croissant rapidement depuis les bords de l'électrode et des bulles croissant plus lentement sur la partie centrale de l'électrode. Ces deux populations de bulles sont visibles sur le panache de la figure {4.20} pour un courant de cellule de 0,122 A.

Nous expliquons l'existence d'un minimum d'activité de l'émission acoustique lors de la croissance de la première génération de bulles par la chronologie suivante :

- Juste après le déclenchement de l'électrolyse de nombreuses coalescences surviennent après la germination d'une grande quantité de petites bulles, ces coalescences sont à l'origine de nombreux signaux.

- Après ces coalescence initiales, les bulles tendent à croître plus lentement (cf. relation (2.7)) et les coalescences se font plus rares, le nombre de signaux diminue et l'émission acoustique atteint un minimum d'activité.

- Enfin, la première génération commence à se détacher et de nouvelles germinations et coalescences engendrent un regain d'activité de l'émission acoustique.

Sur la figure {4.22}, les temps auxquels surviennent les minima d'activité de l'émission acoustique sont comparés aux temps auxquels sont observés les premiers détachements en fonction du courant de cellule.

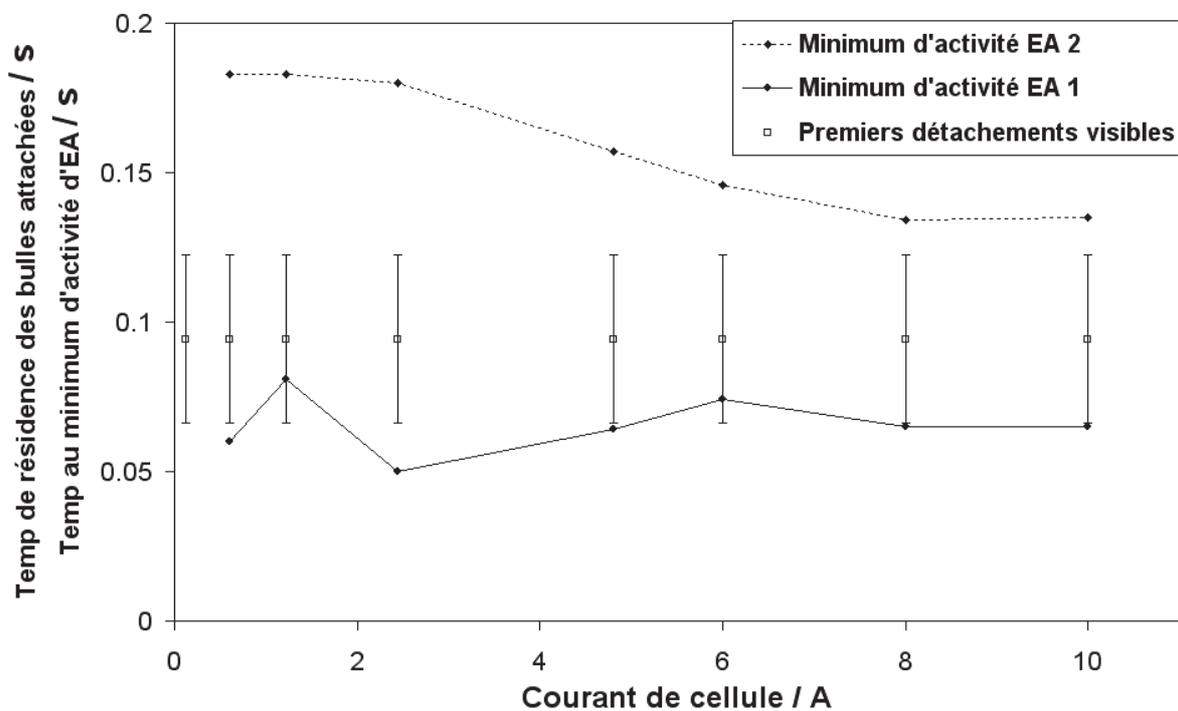


Figure 4.22: Comparaison des temps au minimum d'activité d'émission acoustique de la figure {4.21-B} au temps de résidence des bulles sur l'électrode constaté visuellement

Ce résultat a été obtenu pour d'autres cellules d'électrolyse et notamment pour des électrodes de Ni-PTFE produisant des bulles de grandes tailles.

L'enregistrement a aussi été réalisé en fixant le capteur à une électrode horizontale de 7 cm de diamètre face vers le bas (le gaz produit par la seconde électrode a été défléchi sur les bords de la cellule). Pour ces électrodes dirigées vers le bas, le minimum d'activité de l'émission acoustique correspond au moment où les bulles se mettent en mouvement du fait de la poussée d'Archimède et d'une très légère inclinaison de l'électrode de l'ordre de la fraction de degré d'angle.

-B- Evolution de la fréquence de plus grande amplitude de la DSP

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'évolution de la fréquence de plus grande amplitude de la densité spectrale de puissance du son émis par une cellule au cours des premiers instants suivant le déclenchement de l'électrolyse.

Sur la figure {4.23-A} sont représentées les tendances moyennes des fréquences de l'émission acoustique émise par la cellule produisant le panache de la figure {4.20}. La figure {4.23-B}, (obtenue grâce à l'étude des films) précise l'instant auquel le panache atteint l'électrode située en haut de cellule.

Pour obtenir la figure {4.23-A} les fréquences de plus grande amplitude dans la DSP (la DSP étant calculée sur des fenêtres temporelles de durée 1 ms mesurées par le capteur R45i) sont moyennées (moyenne arithmétique glissante) sur une fenêtre de 20ms. On remarque que la fréquence ainsi calculée, où se concentre donc la plus grande quantité d'énergie spectrale, atteint un maximum au moment où le panache qui s'est détaché de l'électrode placée en fond de cellule atteint le haut de la cellule.

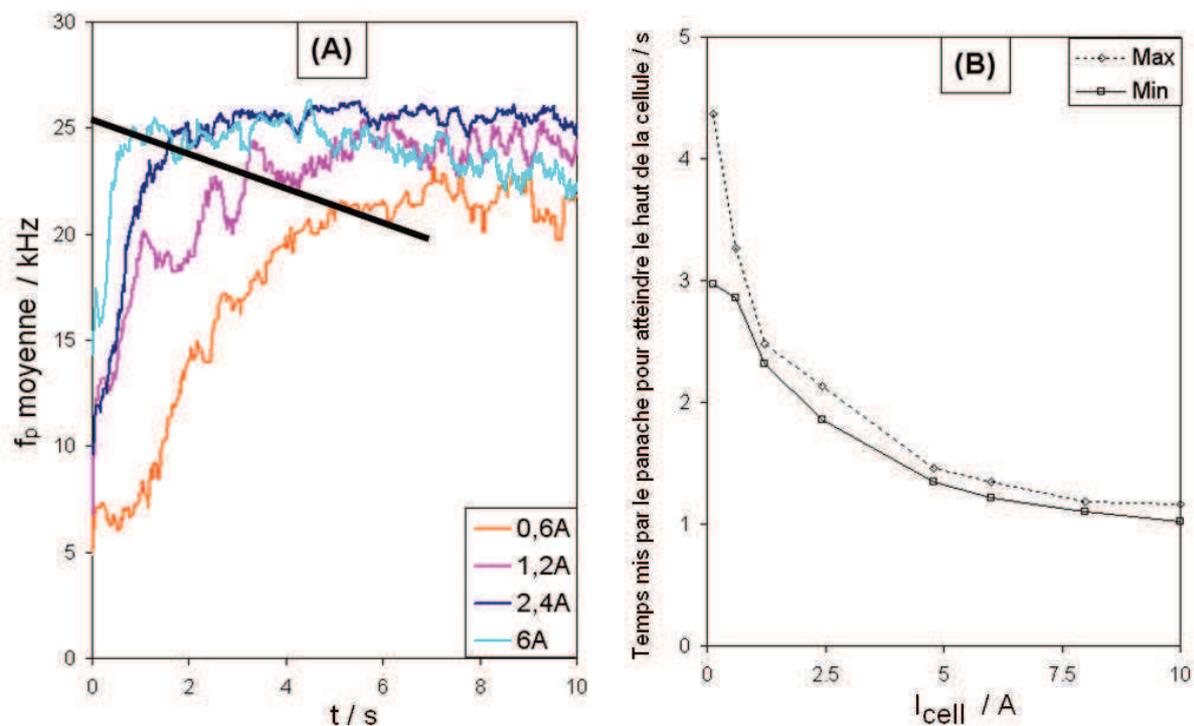


Figure 4.23: (A) fréquences au pic moyennées en fonction du temps et du courant de cellule (B) Temps que met le panache pour atteindre le haut de la cellule en fonction du courant de cellule

Cette mesure vient confirmer la validité de la corrélation évoquée par le tableau {4.a} entre la hauteur de colonne du mélange diphasique à la valeur de la fréquence du son émis par une

cellule d'électrolyse. Ce résultat montre que l'émission acoustique permet de mesurer la vitesse d'ascension des groupes de bulles.

4.4 Conclusions

Nous avons montré que l'émission acoustique d'une cellule d'électrolyse produisant du gaz a principalement pour origine le dégagement gazeux. Que la mesure de l'émission acoustique issue du dégagement gazeux dans l'électrolyte peut être enregistrée par un capteur externe à la cellule, celui-ci fournissant dans ce cas des mesures comparables à celles que l'on pourrait recueillir au moyen d'un hydrophone immergé dans l'électrolyte. Toutefois, lorsque la convection de l'électrolyte est forcée, les turbulences produites peuvent engendrer un signal sonore masquant l'émission acoustique due au gaz.

Nous avons démontré que la coalescence des bulles attachées à l'électrode est une des sources principales de l'émission acoustique au sein des cellules d'électrolyse. L'activité acoustique au sein d'une cellule produisant du gaz, mesurée par le niveau d'intensité acoustique émis, est déterminée par la puissance des contraintes qui s'exercent sur les interfaces des bulles. Cette activité acoustique est corrélée au coefficient de transport aux électrodes qui quantifie l'agitation de l'électrolyte dans la couche des bulles attachées à ces électrodes.

Les fréquences les plus énergétiques de l'émission acoustique dans un électrolyseur produisant du gaz sont déterminées par le couplage acoustique des bulles formant le panache. Le couplage acoustique des bulles aux forts taux de vide reste à ce jour un problème à investiguer. Néanmoins nous avons démontré que la fréquence de plus grande amplitude de la densité spectrale de puissance du son émis par un électrolyseur est d'autant plus grande que :

- la taille moyenne des bulles et le taux de vide sont faibles
- la hauteur de colonne de l'écoulement diphasique est importante

Enfin nous avons montré que l'évolution temporelle de la réponse dynamique de l'émission acoustique d'une cellule permet de mesurer le temps de résidence des bulles sur l'électrode et dans l'électrolyte. Cette mesure du temps de résidence permet sans qu'il soit nécessaire de voir ces bulles de calculer le taux de vide dans la couche de bulles attachées et dans le panache mais aussi d'évaluer la taille des bulles au détachement.

Chapitre V

Etude d'une cellule d'électrolyse

5 Etude d'une cellule d'électrolyse

5.1 Introduction

5.1.1 Objet de l'étude

Nous présentons dans ce chapitre le travail effectué dans le but de recueillir les données nécessaires à la validation d'un outil de simulation numérique. Cet outil devra permettre de modéliser les flux couplés dans un électrolyseur produisant du gaz contenant un électrolyte en convection libre. Il met en œuvre un couplage de logiciels de résolution d'équations aux dérivées partielles par la méthode des volumes finis avec le logiciel Fluidyn (Société Transoft) et éléments finis avec le logiciel Fluxexpert (Société Astek). Ce couplage a été réalisé par J. Hamburger et J. Morandini. Le logiciel Fluidyn permet le calcul du champ de température (résolution du transport par convection et conduction), du champ de vitesse et de la répartition des bulles (par une simulation Euler- Lagrange). Le logiciel Fluxexpert permet de calculer le champ de potentiel en résolvant dans les conducteurs l'équation (1.14). Ce logiciel a pour particularité de permettre la prise en compte d'un saut de potentiel aux électrodes grâce à l'emploi "d'éléments interfaciaux". Des exemples de calculs réalisés par Fluxexpert mettant en jeu des éléments interfaciaux sont donnés dans [Moço97, Rous98, Chik02]. On se propose de réaliser la mesure du taux de vide, de la répartition de la densité de courant aux électrodes et de la vitesse de l'écoulement diphasique produit par l'électrolyse de l'eau dans une cellule filtre presse à deux compartiments possédant les caractéristiques suivantes :

- Le compartiment anodique produit de l'oxygène sur une électrode de nickel. L'anolyte est en convection forcée et le mélange diphasique est homogénéisé par un promoteur de turbulences. La modélisation d'un tel compartiment est relativement simple [Moço97]. Le compartiment anodique est conçu pour avoir un effet limité sur la répartition de la distribution de courant à la cathode.
- Dans le compartiment cathodique de l'hydrogène est produit et :
 - l'électrolyte est en convection libre, le dégagement gazeux est la source principale de convection.
 - une atmosphère gazeuse se trouve au dessus du mélange diphasique et une surface libre sépare l'atmosphère du mélange diphasique.
 - deux matériaux de cathode sont employés successivement, le premier matériau permet de produire des bulles micrométriques, le second des bulles millimétriques.

- Les parois du compartiment sont transparentes pour pouvoir permettre l'observation du mélange diphasique.

La modélisation d'une telle cellule concentre les différentes difficultés soulignées par les deux premiers chapitres de l'étude. Ces difficultés proviennent du compartiment cathodique et plus précisément de la couche dense de bulles attachées dont les effets ne peuvent être négligés et de la répartition du taux de vide inhomogène dépendant notamment des interactions entre bulles.

A ces deux difficultés s'ajoute aussi le problème de la représentation de la surface libre de l'électrolyte dans le compartiment cathodique. La position de la surface libre dépend du volume total de gaz et d'électrolyte dans la cellule. Les bulles qui arrivent à la surface doivent la percer. Le percement d'une bulle à la surface est comparable au phénomène de coalescence traité en 2.5. Cette étape de percement peut être suffisamment lente pour qu'une mousse se forme au voisinage de la surface libre et que certaines bulles soient emportées par un courant d'électrolyte descendant compensant le volume d'électrolyte ascendant entraîné par la montée des bulles.

5.1.2 Choix de la méthode de mesure

Nous avons souhaité mesurer le champ de potentiel électrique, la vitesse de l'écoulement, la vitesse des bulles et la répartition du taux de vide dans le compartiment cathodique transparent. Voici les différentes méthodes rapportées par la bibliographie qui permettent de réaliser ces mesures et celles que nous avons retenues.

Le champ de potentiel électrique peut être mesuré par un relevé au moyen d'une électrode de référence éventuellement munie d'un capillaire de Luggin. Lorsque ce relevé est réalisé avec une paire d'électrodes de référence, le potentiel et son gradient sont mesurés simultanément, or le gradient est proportionnel à la densité de courant (cf. (1.13)) [Bisa88]. Il est aussi possible de déduire le champ de potentiel à partir de la mesure de la répartition de la densité de courant aux électrodes. Plusieurs méthodes permettent de mesurer la densité de courant aux électrodes, cette répartition s'obtient [Coeu84] :

- En mesurant sur l'électrode l'épaisseur d'un dépôt ou la répartition de la vitesse de consommation d'une électrode réactive
- Par la méthode de l'électrode en paroi conductrice

- Par la méthode de l'électrode segmentée utilisée pour la première fois par [Mura55] (cité dans [Tobi59]). Pour mettre en œuvre cette méthode, on découpe une électrode en plusieurs segments qu'on isole électriquement les uns des autres. Le courant passant par chaque segment est alors mesuré.

→ Pour des raisons pratiques, nous avons retenu la méthode l'électrode segmentée.

La mesure du taux de vide dans un mélange gaz liquide est une mesure relativement commune. Sans compter les variantes on dénombre plus d'une vingtaine de méthodes. Ces méthodes sont basées sur la mesure des caractéristiques optiques, acoustiques, thermiques ou électromagnétiques des mélanges gaz - liquide [Boye02]. Dans les cellules d'électrolyse la mesure de la répartition du taux de vide a souvent été faite par conductimétrie. La mesure locale de la conductivité de l'électrolyte est réalisée au moyen d'une sonde conductimétrique introduite dans la cellule [Tobi59] ou par une mesure au moyen d'une électrode de référence pouvant être déplacée dans la cellule [Sill83]. La mesure de la conductivité est basée sur une mesure de résistance entre deux électrodes. Les mesures de résistances entre deux électrodes sont généralement réalisées par "current interrupt" ou par impédancemétrie.

→ Le taux de vide moyen dans le compartiment cathodique a été quantifié en suivant les variations de l'élévation du niveau d'électrolyte.

Les méthodes permettant de mesurer la vitesse d'un écoulement sont basées sur les mêmes principes que celles de la répartition du taux de vide [Boye02]. L'importante fraction volumique en gaz dans les cellules d'électrolyse limite l'emploi des méthodes optiques utilisant des lasers [Bois00].

→ Dans cette étude on ne mesurera pas la vitesse du liquide, par contre la vitesse des bulles sera calculée à partir des images des films réalisés au microscope à la manière de [Bong84].

5.2 Description du dispositif et protocole

5.2.1 Description de la cellule employée

Nous avons utilisé une cellule filtre presse ICI-FM01-LC positionnée de telle sorte que l'écoulement des bulles se fasse suivant la direction de sa plus grande dimension. La figure {5.1-A} présente un éclaté d'une cellule complète. Nous avons aussi représenté sous forme de schéma coté les deux compartiments.

La cellule ICI-FM01-LC avec les deux compartiments en convection forcée a été décrite en détail et modélisée pour son utilisation lors d'une électrolyse chlore-soude [Chik02].

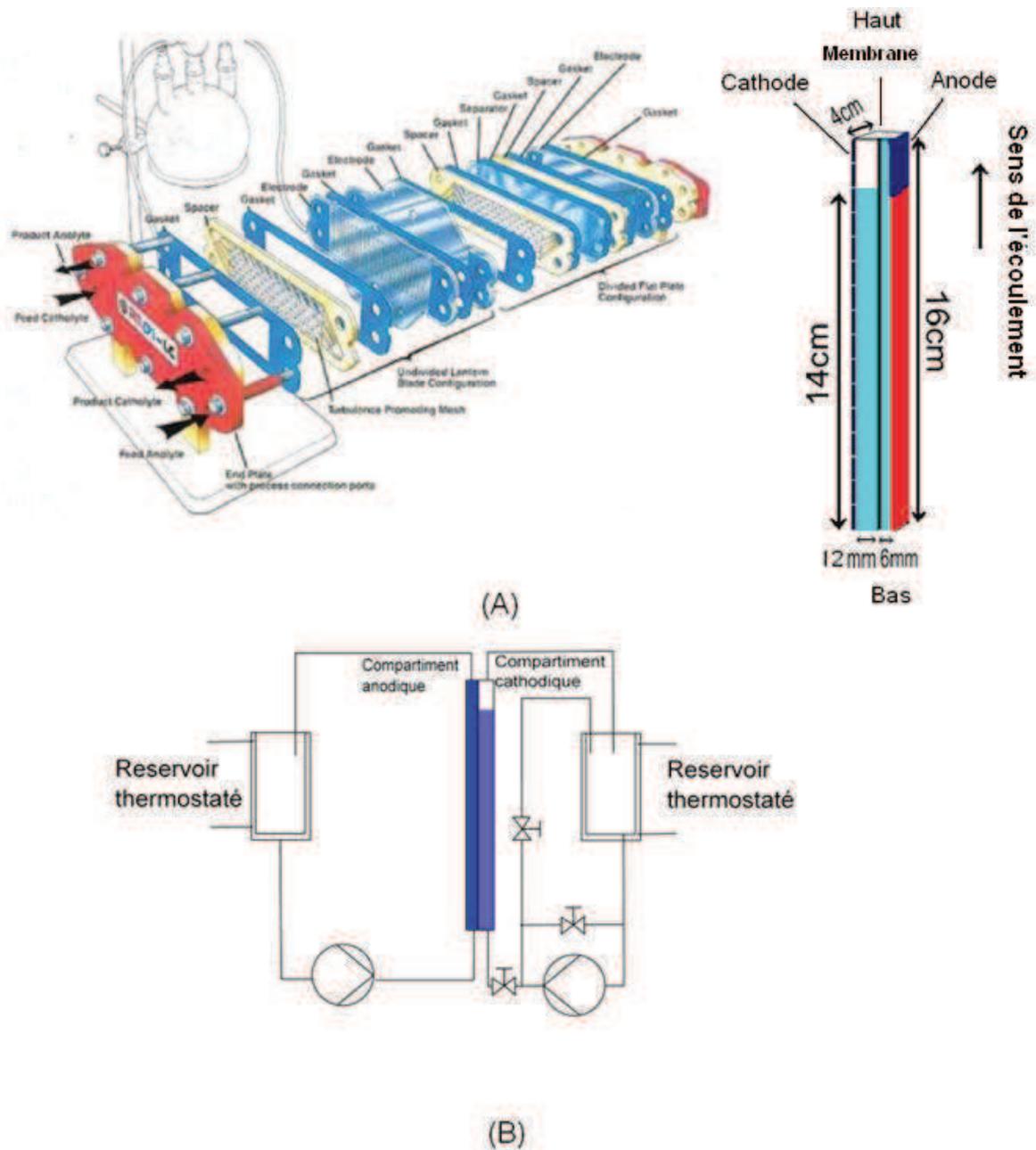


Figure 5.1: (A) Description [Documentation ICI] et dimensions des composants de la cellule (B) Schéma hydraulique du dispositif

Le compartiment cathodique employé a été conçu sur le modèle des compartiments standards à partir d'une plaque de polycarbonate de 1 cm d'épaisseur. Les dimensions internes des compartiments et la surface des électrodes exposée à l'électrolyte est de 16 cm de hauteur pour 4 cm de largeur.

Les électrodes segmentées employées ont été obtenues en découpant par électroérosion une plaque de nickel (Ni200) de 2 mm d'épaisseur afin d'obtenir seize segments d'après le plan décrit par la figure {5.2}. Afin de maintenir l'assemblage de l'électrode et d'isoler les segments, ceux-ci sont coulés dans une résine. La préparation des électrodes s'est achevée par un polissage au papier à grains de SiC et un dégraissage à l'éthanol.

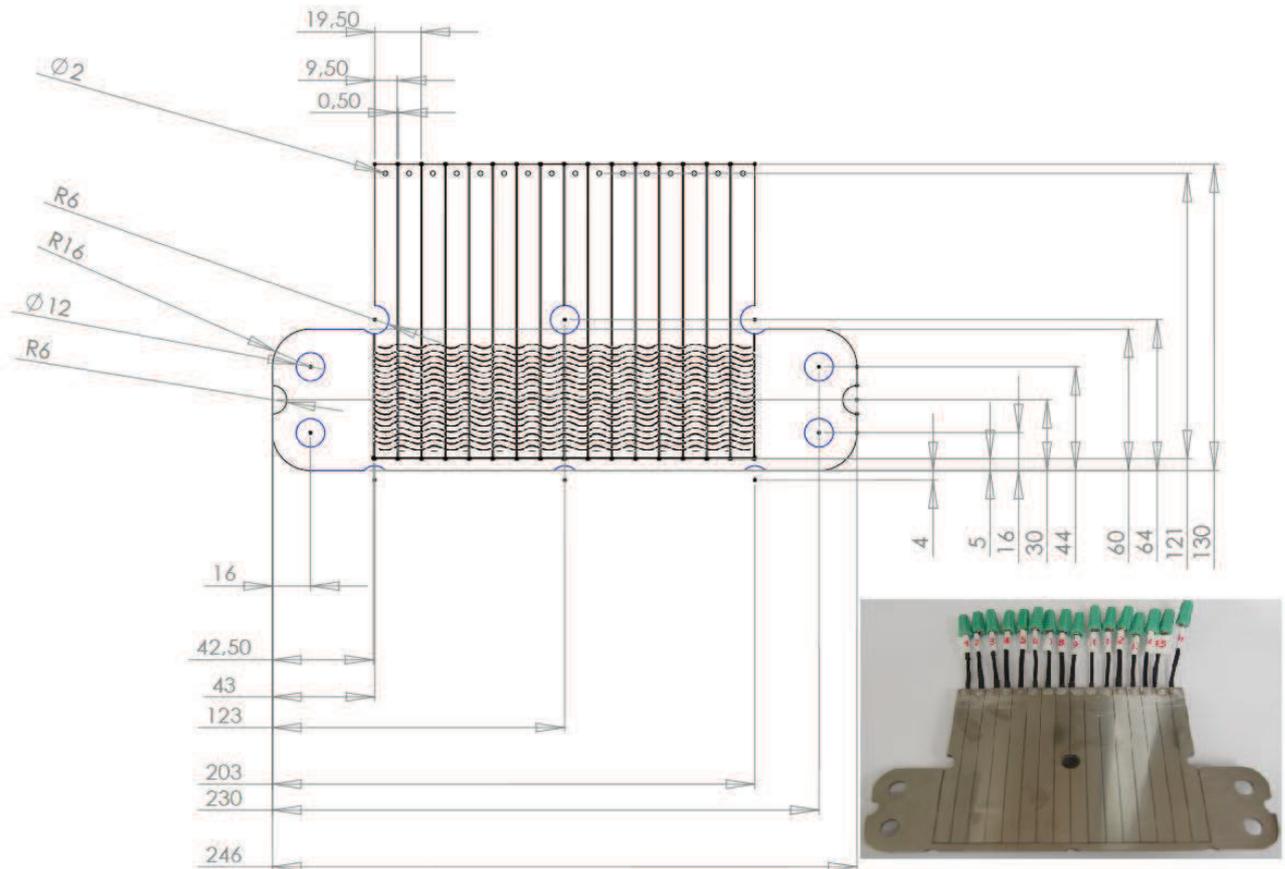


Figure 5.2: Plan des électrodes segmentées employées et réalisation, la zone zébrée représente la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte

Une des deux électrodes segmentées employée comme cathode a été recouverte d'un dépôt fortement hydrophobe obtenu par la méthode décrite en 3.1. Le dépôt est réalisé dans une cellule adéquate avec un bain à 40 % de suspension de PTFE et à une densité de courant de dépôt de 300 A m^{-2} . Sur cette électrode couverte de Ni-PTFE, la taille des bulles d'hydrogène au détachement est de 1,2 mm de rayon équivalent (à 6 cm du fond du compartiment pour une densité de courant de 160 A m^{-2}).

Une fois la cellule assemblée et montée, chaque segment est exposé à l'électrolyte sur une surface de $3,85 \text{ cm}^2$. Seuls les quatorze premiers segments en partant du bas de la cellule sont

en contact avec le catholyte. Pour les deux électrodes, seuls les 14 segments en partant du bas sont connectés au générateur. Le compartiment cathodique transparent est bordé par deux joints en PTFE de 1 mm d'épaisseur, le compartiment cathodique fait donc 12 mm d'épaisseur entre la cathode et la membrane. L'ensemble du compartiment anodique, joints compris, suivant cette même direction est de 6 mm.

Pour fixer le niveau d'électrolyte dans le compartiment cathodique, on adapte la pression grâce aux trois vannes de régulation indiquées sur le schéma hydraulique du dispositif sur la figure {5.1-B}. Cette adaptation de pression est réalisée une fois pour toute avant le lancement de l'électrolyse. L'électrolyte employé dans les deux compartiments est NaOH à 3 % (la concentration de l'électrolyte est ajustée par conductimétrie, la conductivité recherchée est de 160 mS cm⁻¹ à 22°C). Chaque compartiment communique avec un réservoir thermostaté contenant 3 L d'électrolyte à 22°C.

Le débit d'électrolyte dans le compartiment anodique est réglé au moyen du variateur de la pompe péristaltique à 38 mL s⁻¹. Dans ce compartiment, le promoteur de turbulences qui est une grille de PTFE qui occupe un quart du volume du compartiment de l'anode. La vitesse moyenne de l'électrolyte en convection forcée est donc :

$$v_{\text{moy}} = \frac{\phi_1}{\frac{3}{4}S_{\text{section}}} \approx 21 \text{ cm s}^{-1} \quad (5.1)$$

La température de l'électrolyte circulant dans le compartiment anodique est fixée à 22°C±1°. Cette circulation d'électrolyte thermostaté assure en grande partie le refroidissement.

La membrane qui sépare les compartiments est une membrane échangeuse d'anions Tokuyama Soda AHA de 0,2 mm d'épaisseur. Le bilan de matière dans la cellule est simple car l'ion OH⁻ formé à la cathode est consommé à l'anode. On suppose que durant la mesure la concentration de l'électrolyte ne varie pas.

5.2.2 Résistance de la cellule et surtension d'activation aux électrodes

5.2.2.1 Répartition des pertes résistives en l'absence de bulles

La résistance de cellule et l'effet de la présence de la membrane et du promoteur de turbulence sur celle-ci sont mesurés par impédancemétrie en l'absence de passage de courant (au moyen d'un potentiostat Autolab PGSTAT30). Pour cela on mesure l'impédance de la cellule

complète, puis de la cellule sans la membrane et enfin de la cellule sans la membrane et sans le promoteur de turbulence. Le résultat de la mesure est fourni en figure {5.3}.

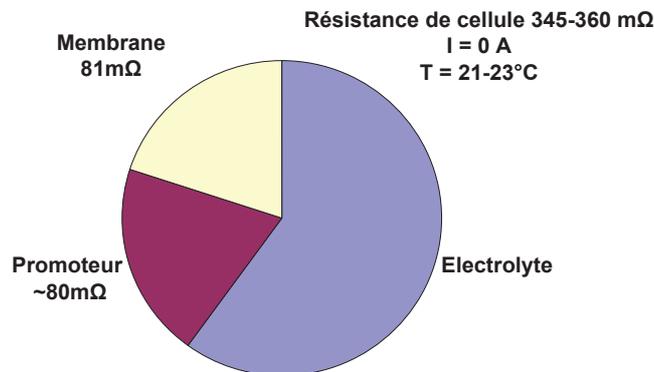


Figure 5.3: Répartition de la résistance de cellule à courant nul

La mesure permet donc de déterminer que dans l'électrolyte employé la résistance spécifique de la membrane est de $4,5 < R_{\text{spé}} < 5,2 \Omega \text{ cm}^2$. Le saut de potentiel aux deux interfaces de la membrane dû au transport des ions hydroxyde est négligeable du fait de la concentration de la solution. On peut alors considérer que l'effet de la membrane sur la tension de cellule est uniquement résistif.

La mesure présentée sur la figure {5.3} valide la relation (5.2) qui permet de calculer la conductivité équivalente dans le volume du compartiment anodique comprenant l'électrolyte et le promoteur de turbulence. Cette relation permet d'évaluer l'apport de ce promoteur à la résistance de cellule.

$$R_{\text{prom}} + \frac{0,6}{\sigma_0(4 \times 14)} = \frac{0,6}{\sigma_{0+\text{prom}}(4 \times 14)} \text{ d'où}$$

$$\sigma_{0+\text{prom}} \approx 0,67^{1,5} \sigma_0 \approx 0,55 \sigma_0 \quad (5.2)$$

5.2.2.2 Surtensions d'activation

La surtension d'activation pour l'électrolyse d'une solution de NaOH 3% a été mesurée sur les deux matériaux d'électrode. La mesure a été réalisée dans une cellule à trois électrodes et à compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions. L'électrolyte est agité vigoureusement durant la mesure. Les électrodes ont été polarisées linéairement par rapport à une électrode de référence à une vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} . La mesure a été réalisée sur des électrodes de $2,25 \text{ cm}^2$ après un temps de conditionnement de quinze minutes à 10 kA m^{-2} . La chute ohmique est corrigée. Le résultat de la mesure est présenté sur la figure {5.4}.

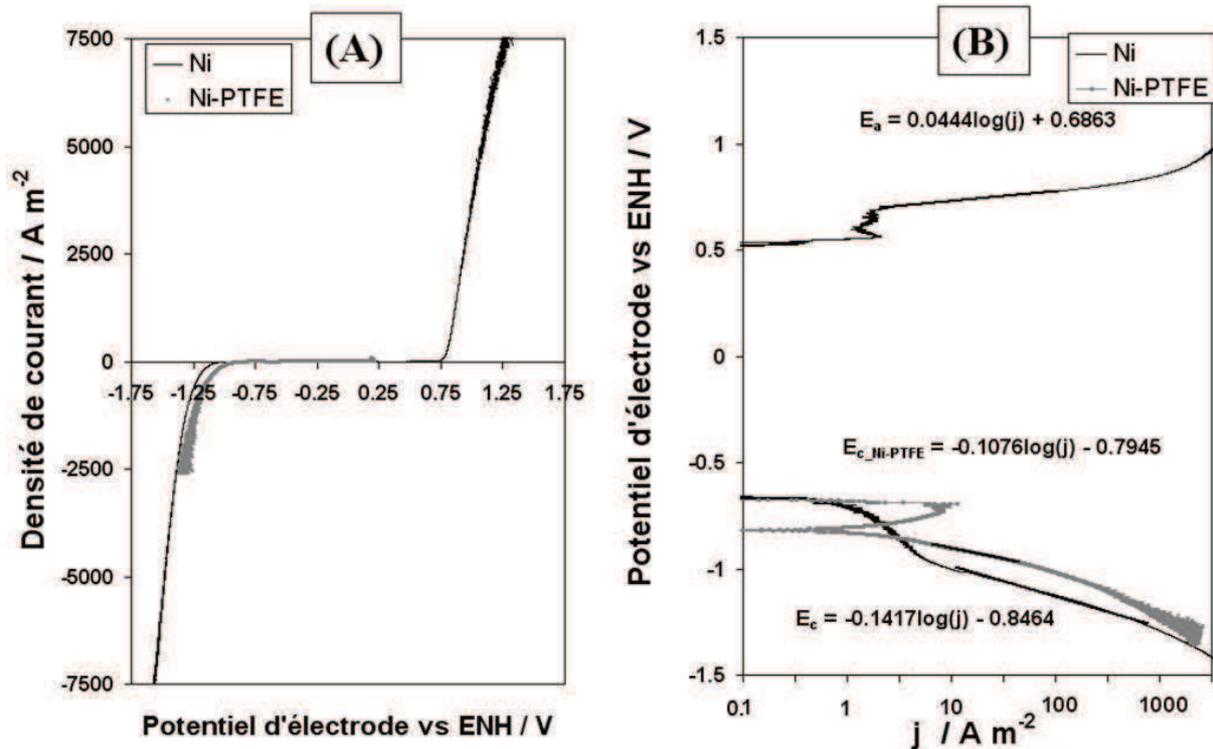


Figure 5.4: (A) courbes de polarisation des électrodes dans NaOH 3 % avec correction de la chute ohmique (B) représentation logarithmique et équations des droites de Tafel. Le courant entre 0,5V vs ENH et -0,8V vs ENH n'est pas représenté

Les coefficients de Tafel des réactions ont été calculés en retranchant le potentiel d'équilibre calculé par (5.3) pour les réactions anodiques et cathodiques.

$$E_c = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (5.3)$$

On obtient l'expression des surtensions d'activation anodique (5.4) et cathodique (5.5) sur le nickel et celle de la surtension cathodique sur le Ni-PTFE (5.6). Pour ces relations, l'unité de la densité de courant est A m^{-2} .

$$\eta_{\text{tc-a}} = 0,263 + 0,044 \log j \quad (5.4)$$

Ni

$$\eta_{\text{tc-c}} = 0,032 + 0,142 \log j \quad (5.5)$$

Ni

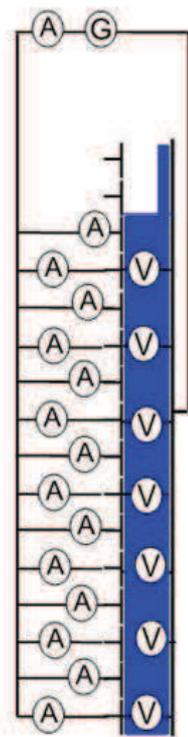
$$\eta_{\text{tc-c}} = 0,108 \log j \quad (5.6)$$

Ni-PTFE

On observe aussi que la réaction cathodique est plus rapide sur le Ni-PTFE. Par contre l'électrode de Ni-PTFE est fortement masquée par une couche de gaz même lorsque l'agitation est forte et la densité de courant faible.

5.2.3 Mesures de la distribution du courant et de résistance

La répartition du courant aux électrodes est obtenue en mesurant le courant passant dans chaque segment. Pour ce faire, chaque segment est connecté en série à une résistance calibrée de $100 \pm 2 \text{ m}\Omega$. La tension aux bornes de ces résistances est enregistrée par une carte analogique – numérique National Instruments NI9206 pilotée par un ordinateur et le logiciel Labview. Le dispositif est représenté sur la figure {5.5-A}. La présence d'une résistance en série avec chaque segment engendre un biais de mesure. Les résistances de mesure du courant lissent la répartition de la densité de courant comme le ferait un matériau d'électrode résistif. Un tel effet été étudié notamment par [Bisa88].



(A)

(B)

Figure 5.5: (A) Schéma électrique de la cellule pour la mesure de répartition du courant sur (B) image de la cellule avec deux électrodes segmentées

Deux cartes NI9215 numérisent la tension de cellule. Les tensions mesurées par ces cartes sont étalonnées par comparaison avec une mesure de tension réalisée au voltmètre analogique. Le courant total de cellule est aussi enregistré par ces cartes qui mesurent la tension aux bornes d'une résistance de $5 \text{ m}\Omega$ en série avec la cellule.

Le générateur est une alimentation stabilisée 40 V - 50 A (EMS). Pour obtenir la relation courant – tension et la répartition du courant à l'électrode, on effectue un balayage manuel de la tension de cellule de 0 jusqu'à 10 V à une vitesse de balayage proche de 5 mV s^{-1} . A cette vitesse de balayage le courant capacitif est supposé négligeable et l'écoulement diphasique est supposé passer par une succession de régimes quasi-permanents.

5.2.4 Mesure de la vitesse des bulles d'hydrogène produites sur le nickel

La mesure décrite dans ce paragraphe n'a été appliquée que sur la cellule équipée d'une cathode de nickel pur. Ici, on recherche une alternative aux méthodes laser, telles que la P.I.V., utilisée pour la mesure des vitesses dans les liquides. Ces méthodes fonctionnent grâce à un plan laser qui illumine des particules d'ensemencement dont la vitesse relative par rapport au liquide est faible. L'éclat de ces particules illuminées par le plan laser est filmé, le film permet d'obtenir le champ des vitesses dans l'écoulement. Il se trouve que ces techniques sont limitées aux mélanges diphasiques contenant une faible quantité de bulles [Bois00].

La démarche que nous avons cherchée à mettre en place se base sur le fait que dans une cellule d'électrolyse en convection libre, de très nombreuses petites bulles d'hydrogène peuplent rapidement l'ensemble du volume du compartiment. Ces bulles ont une vitesse d'ascension faible et peuvent être emportées par la recirculation de l'électrolyte. La vitesse relative de ces bulles par rapport au liquide est d'autant plus faible que le taux de vide est important d'après les relations (2.56) à (2.59). Nous avons donc cherché à les utiliser comme traceurs de l'écoulement.

La vitesse des bulles présentes à proximité de la paroi transparente a été évaluée à 2,5, 5, 10 et 12,5 cm du bas du compartiment cathodique sur toute la largeur entre la cathode et la membrane. Pour réaliser cette mesure de vitesse, les bulles sont filmées dans un premier temps, puis les images sont analysées, les trajectoires de chaque bulle sont recomposées et la vitesse moyenne de chaque bulle sur la durée du film est calculée.

Pour réaliser les films, on illumine la cellule avec une lampe halogène de 1000 W. La face de la cellule par laquelle les bulles sont filmées est aussi la face qui est éclairée. Ce mode d'éclairage est employé car le mélange diphasique contenant les petites bulles est opaque. Avec ce type d'éclairage le contour des bulles observées est mal défini. Ce ne sont pas les bulles qui sont suivies sur le film mais l'image de la lampe réfléchiée par celles-ci.

Ce reflet de la lampe renvoyé par les bulles forme une tache lumineuse intense (de plus faible dimension sur l'image que la bulle elle-même). On utilise le dispositif microscope-caméra rapide utilisé déjà décrit en 3.1. Pour pouvoir différencier ces bulles de quelques dizaines de micromètres sur les images, la profondeur de champ doit être faible et le grossissement important (supérieur à $\times 30$). La vitesse de prise de vue doit être suffisante pour que les bulles ne parcourent pas une distance supérieure à leur diamètre entre deux images successives. Les prises de vue sont effectuées à une cadence de 1000 images par seconde. Le temps d'exposition est réglé à 0,5 ms. Les images sont traitées par le logiciel ImageJ.

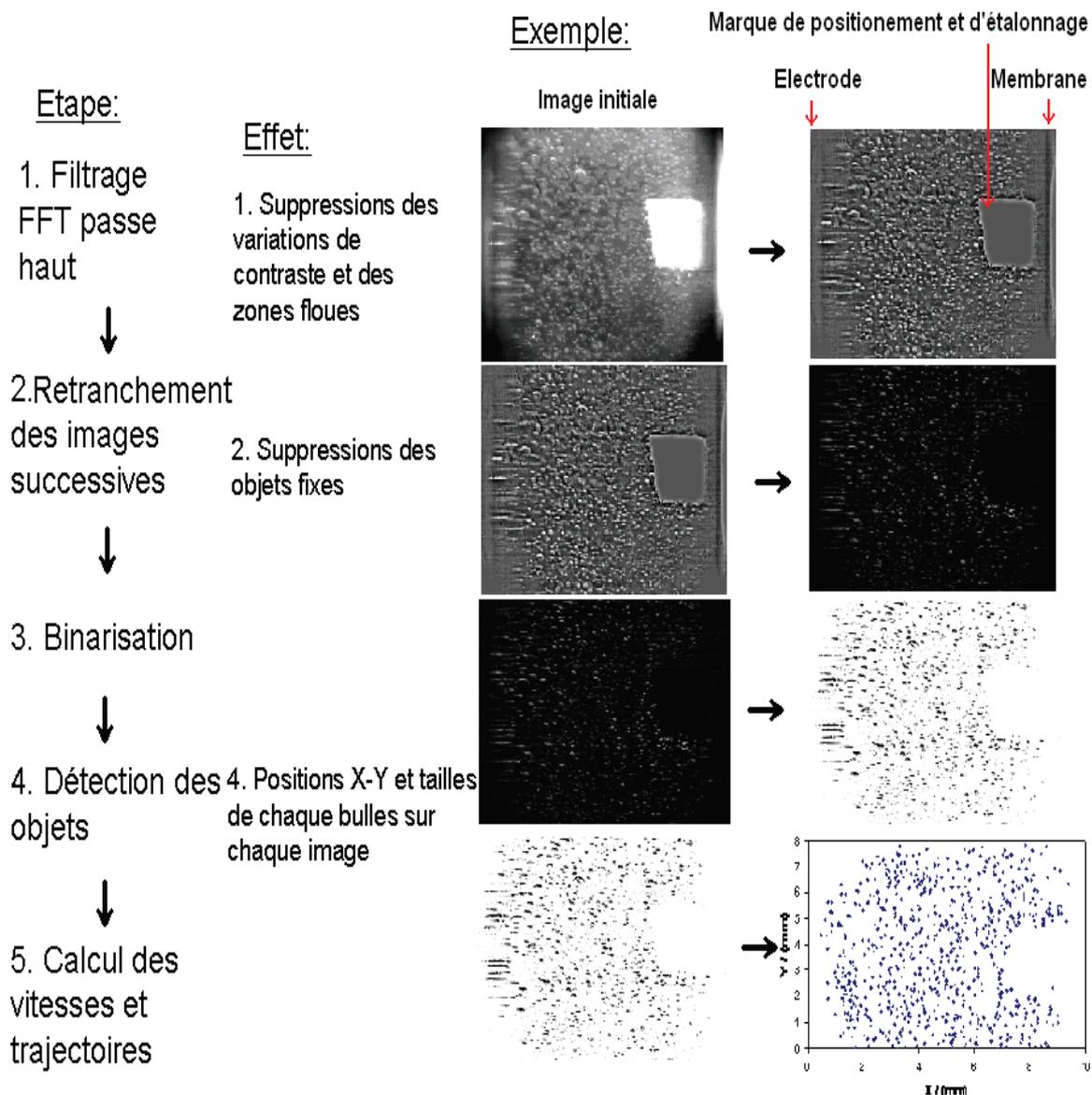


Figure 5.6: Algorithme de traitement d'image mis au point

En utilisant l'algorithme décrit par la figure (5.6), à base de fonctions déjà implémentées, ce logiciel permet d'obtenir la taille et la position des taches de lumière renvoyées par chaque bulle. L'algorithme passe notamment par une étape permettant de supprimer les objets fixes dont par exemple les bulles attachées sur la paroi de la cellule.

A partir de la position des bulles sur chaque image les trajectoires sont reconstituées par un algorithme de suivi. Lorsqu'un film est analysé les trajectoires obtenues sont moyennées pour obtenir une carte des déplacements moyens.

La déformation de la membrane, sous l'effet du pompage, engendre un mouvement ascendant et descendant permanent de l'électrolyte d'une amplitude de quelques dizaines de μm . Par conséquent seules les trajectoires suffisamment longues sont comptabilisées au cours du post traitement.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Température dans la cellule

La chaleur produite dans le compartiment en convection libre est évacuée majoritairement par l'évaporation d'une faible quantité d'électrolyte et par conduction à travers la membrane échangeuse d'ions.

La différence de température entre les deux compartiments a été mesurée en régime permanent en fonction du courant de cellule. La température dans le compartiment en convection libre a été mesurée au niveau de la surface libre. La température de l'électrolyte en convection forcée a été mesurée dans le réservoir à double enveloppe. La mesure est réalisée au moyen d'un thermocouple fin inséré dans la cellule. Le résultat obtenu est représenté sur la figure {5.7}.

La température augmente de façon sensible avec le courant de cellule dans le compartiment en convection libre. Par ailleurs, la conductivité de l'électrolyte varie fortement avec la température. La courbe de conductivité de l'électrolyte en fonction de la température a été tracée en figure {5.8}.

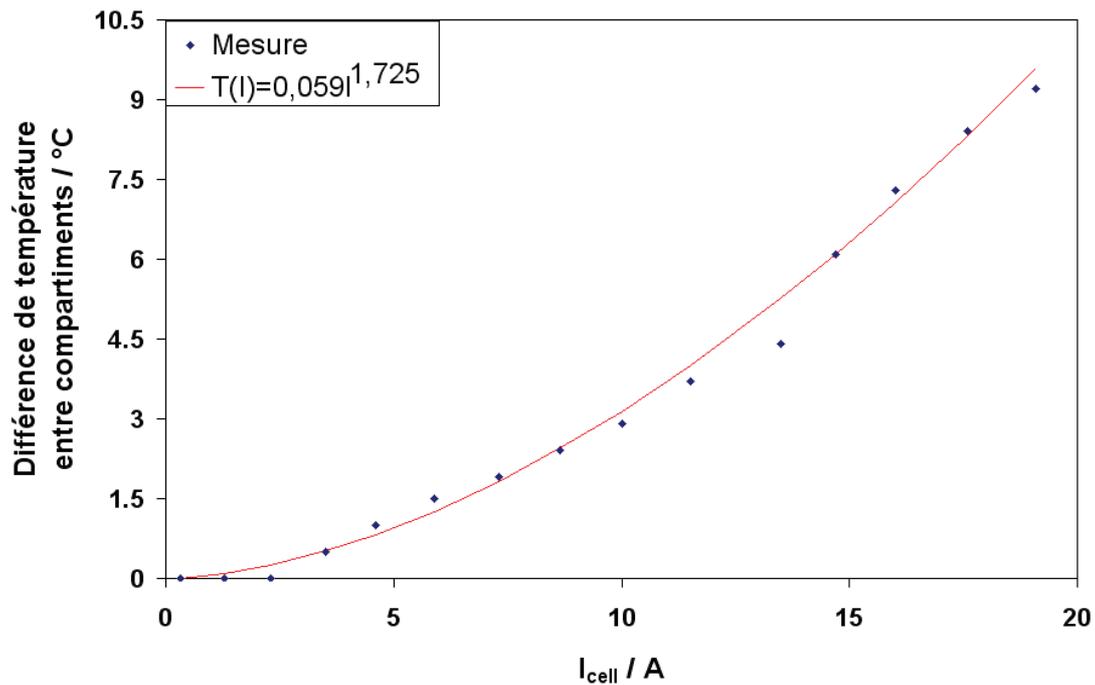


Figure 5.7: Différence de température entre le compartiment cathodique et le compartiment anodique en régime permanent en fonction du courant de cellule et comparaison à une relation optimisée, cellule dont la cathode est en Ni.

Pour un courant proche de 20 A, la température augmente de 10°C et de ce fait la conductivité de l'électrolyte choisi augmente d'environ 15 %. La prise en compte de cet effet de la température sur la conductivité de l'électrolyte est nécessaire à l'exploitation des résultats que nous allons présenter par la suite.

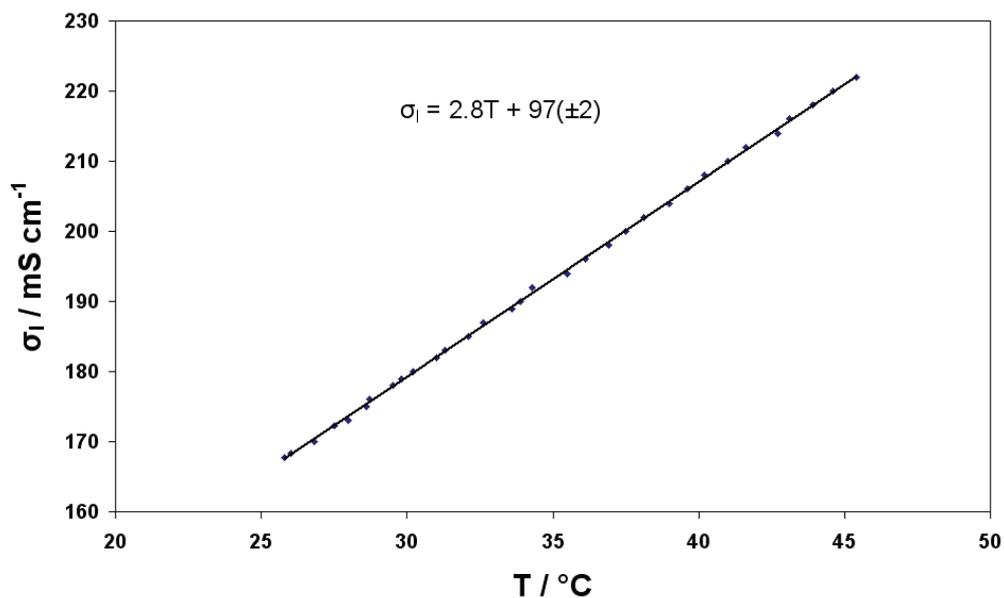


Figure 5.8: Conductivité d'une solution de NaOH ~3% en fonction de la température

5.3.2 Courbe courant tension

Les courbes de polarisation linéaire de la cellule en fonction du matériau d'électrode sont tracées sur la figure {5.9}.

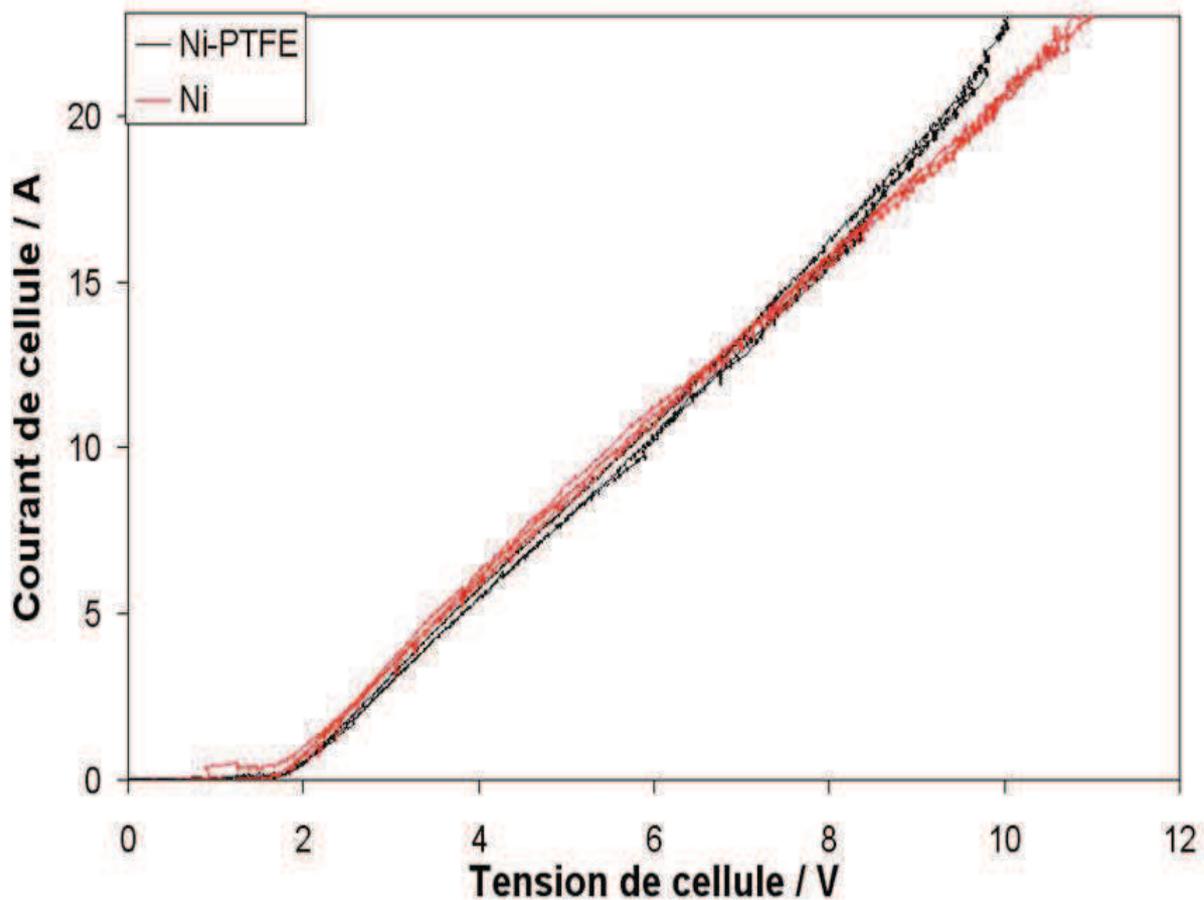


Figure 5.9: Courant de cellule en fonction de la tension de cellule avec une cathode de nickel (rouge) avec une cathode de Ni-PTFE (noir) pour trois répétitions de la mesure

En dessous de 7 V, la cellule ayant une cathode de Ni-PTFE a une tension plus élevée, à courant donné, que la cellule dont la cathode est en nickel pur. Cet écart provient de la couche de bulles attachées qui est importante sur la cathode de Ni-PTFE mais faible sur celle de Ni.

Par contre au delà de 8 V, à courant donné, la cellule dont la cathode est en Ni - PTFE a une tension nettement inférieure à celle de la cellule dont la cathode est en Ni. Aux forts courants, un panache de petites bulles denses se forme dans la cellule dont la cathode est en nickel alors que la cathode de Ni-PTFE produit des bulles rapidement évacuées de l'espace inter électrodes.

5.3.3 La distribution de la densité de courant

La distribution de la densité de courant mesurée aux électrodes est présentée sur la figure {5.10}. Pour tous les segments, les courbes courant – tension ont été disposées en annexe 5.

La distribution du courant présente des effets de bords importants. Quelle que soit la nature du matériau de cathode, le segment le plus haut et le segment le plus bas reçoivent plus de courant que chacun des autres segments intermédiaires. La densité de courant n'évolue pas régulièrement sur l'électrode, cet effet pourrait être dû à un manque de planéité de l'électrode et à des résistances parasites dans le montage.

Par ailleurs, la distribution du courant suivant la hauteur dans la cellule dépend très fortement du matériau d'électrode. Quand la cathode est en nickel pur, celle-ci produit un panache de fine bulles de plus en plus épais à mesure que l'on s'éloigne du fond de la cellule. Par conséquent la densité de courant à l'électrode décroît à mesure que l'on s'élève dans la cellule comme le montre la figure {5.10-A}. Cette tendance s'amplifie quand le courant augmente et est telle que pour un courant de cellule de 25 A (cf. annexe 5), la densité de courant varie du simple au double entre le haut et le bas de la cellule.

Par contre lorsque la cathode est couverte d'un dépôt de Ni-PTFE la distribution de la densité de courant est beaucoup plus homogène comme le montre la figure {5.10-B}. La distribution varie peu avec le courant de cellule. On décèle même une légère augmentation du courant en fonction de la distance au fond de la cellule.

Une distribution de courant telle que celle présentée en {5.10-B} pour laquelle la densité de courant augmente en s'éloignant du bas du compartiment n'a, à notre connaissance, jamais été présentée dans la littérature.

On attribue l'augmentation de la densité de courant en haut de la cellule à une agitation plus importante de l'électrolyte dans cette partie de la cellule. Cette agitation d'électrolyte engendre un détachement plus rapide des bulles et donc un masquage plus faible.

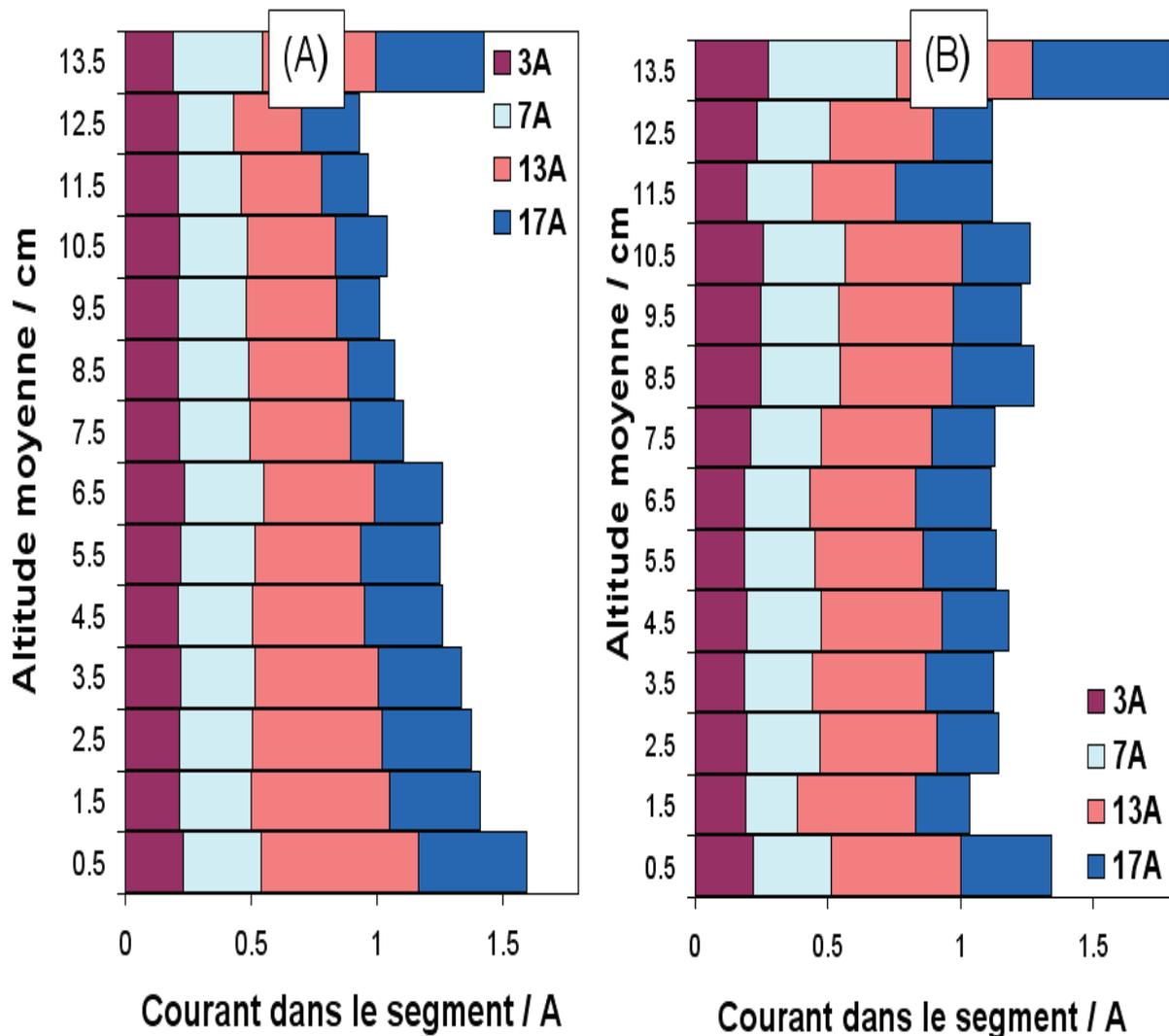


Figure 5.10: Densité de courant dans les segments en fonction du courant dans la cellule pour (A) une cellule avec une cathode de Ni et (B) une cathode de Ni-PTFE

Ces résultats soulignent l'importance de la prise en compte de la couche de bulles attachées dans la modélisation des cellules d'électrolyse. Un critère simple permet de déterminer l'importance de la prise en compte de la couche de bulles attachées sur la tension de cellule. Ce critère est le rapport du temps de résidence du gaz dans la couche des bulles attachées sur le temps de résidence du gaz dans la cellule, on note ce critère AP (5.7).

$$AP = \frac{t_{r,b,eld}}{t_{r,b,cell}} \quad (5.7)$$

Quand ce rapport tend vers 1 le panache est peu développé et l'effet de la couche de bulles attachées est majoritaire, la densité de courant est relativement homogène sur l'électrode.

Quand ce rapport tend vers 0 l'effet du panache sur la distribution de courant est majoritaire, l'effet de la couche des bulles attachée est moindre.

5.3.4 Le taux de vide

Le taux de vide moyen dans la cellule est calculé à partir de la mesure du volume du mélange gaz-liquide dans la cellule. La mesure est réalisée en filmant et en repérant la surface libre en tête de cellule en fonction du courant la traversant. La méthode est illustrée par la figure {5.11}.



Figure 5.11: Montage d'images à partir du film : Déplacement de la surface libre en tête de cellule en fonction du courant de cellule (l'écran digital de l'ampèremètre filmé en même temps a été positionné en bas de l'image). Le niveau du mélange diphasique est matérialisé par un trait rouge

La mesure de la hauteur de la surface libre permet de retrouver le taux de vide moyen sur toute la cellule dans la cellule grâce à la relation (5.6).

$$\varepsilon(I) = \frac{h(I) - h(I=0)}{h(I)} \quad (5.8)$$

$h(I)$ distance entre la surface libre et le fond de la cellule en fonction du courant de cellule I

Le résultat de cette mesure est reporté en fonction de la nature du matériau de cathode sur la figure {5.12}.

On remarque sur cette figure {5.12}, que pour une électrode de Ni, une rupture de pente a lieu vers un courant de cellule de 2 A. Cette rupture de pente est attribué à une recirculation d'électrolyte dans la cellule qui devient plus importante au dessus de 2 A. Cette recirculation emporte une certaine quantité de gaz vers le fond de la cellule ce qui provoque une augmentation du temps de résidence des bulles dans la cellule et par conséquent une augmentation du taux de vide moyen. Ce courant de 2 A correspond aussi au début de la formation d'une mousse à la surface libre.

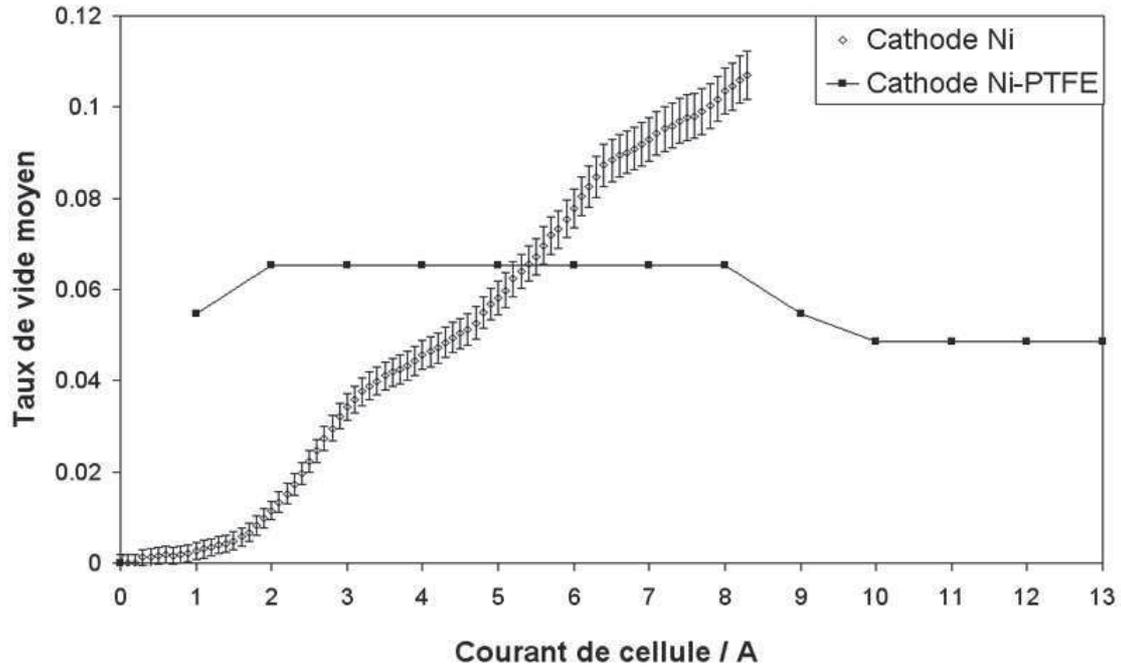


Figure 5.12: Taux de vide moyen dans le compartiment transparent mesuré à partir de la hauteur de la surface libre en fonction de la nature du matériau d'électrode

Lorsque la cathode est en Ni-PTFE le taux de vide croît très rapidement dès le lancement de l'électrolyse. Cette augmentation est due à la formation d'une couche dense de bulles attachées. Après cette forte augmentation, le taux de vide est indépendant du courant de cellule. Le volume de gaz dans la couche de bulles attachées s'établit à $2,3 \text{ cm}^3$. On se gardera de donner une valeur précise de taux de masquage, mais étant donné la taille des bulles au détachement, il est possible d'estimer un taux de masquage de l'électrode supérieur à 40 %. Le fait que le taux de vide moyen ne varie pas avec le courant de cellule signifie que le temps de résidence du gaz dans la cellule diminue à mesure que le courant croît (le taux de vide est le produit du débit volumique par le temps de résidence). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus en 3.3.

Le taux de vide moyen dans la cellule dont la cathode est en Ni dépasse celui dans la cellule dont la cathode est en PTFE dès 6 A. La figure {5.9} montre que, à courant de cellule donné, la tension de cellule de la première devient supérieure à celle de la seconde seulement pour un courant de cellule de plus de 12 A. Ce résultat montre l'importance du masquage sur la surtension d'activation et l'effet du niveau d'agrégation de la phase dispersée sur la chute ohmique.

5.3.5 La vitesse des bulles

La mesure de vitesse des bulles dans la cellule employée a été développée pour évaluer la vitesse de convection du liquide en se servant des bulles entraînées par la recirculation d'électrolyte comme traceurs. Cette méthode ne s'applique pas pour la cellule équipée d'une cathode de Ni-PTFE.

La vitesse moyenne des bulles obtenues en suivant l'algorithme détaillé en 5.2.4 appliqué sur douze séries d'images couvrant chacune une demi seconde, réalisées en quatre points dans la cellule, pour trois courants de cellule est proposé sur la figure {5.14}.

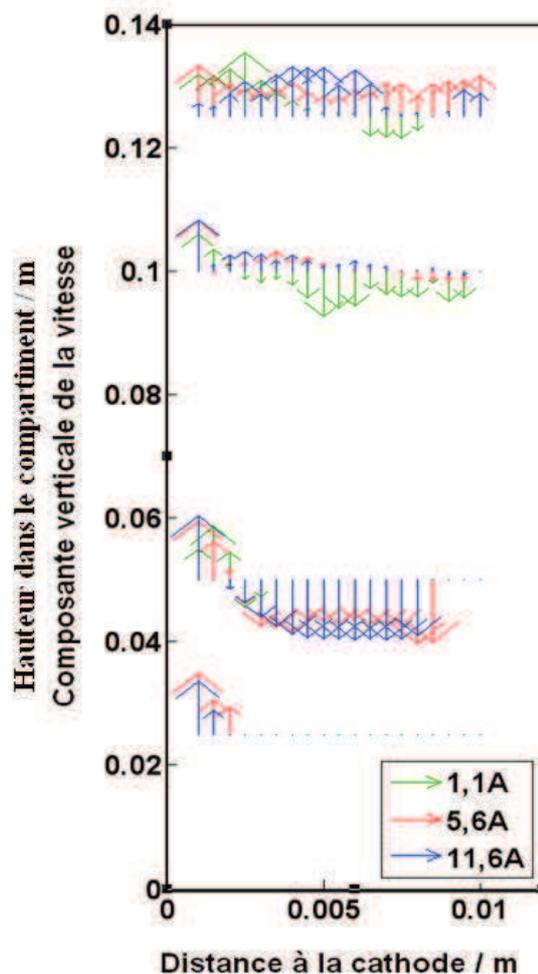


Figure 5.14: Vitesse des bulles dans le compartiment cathodique en fonction de la distance à la cathode, de la hauteur dans la cellule et du courant de cellule la longueur des flèches correspond à la distance parcourue en une seconde par les bulles observées. Lorsque trop peu de bulles ont été observées, aucune flèche n'est tracée

Les résultats obtenus dépendent de la taille des bulles qui varie avec le courant de cellule. La méthode pourrait être affinée en n'utilisant pas toutes les bulles mais uniquement les plus petites.

Malgré ses défauts cette méthode d'observation du déplacement des bulles apporte plusieurs résultats intéressants :

- En bas de la cellule les bulles se déplacent suivant deux chenaux. Le chenal contenant les bulles descendantes ou stagnantes est beaucoup plus étendu que le chenal contenant les bulles montantes :

- Les bulles sont en ascension dans une zone d'environ 1 mm d'épaisseur au delà de l'électrode
- Dans le reste de l'épaisseur du compartiment les bulles redescendent ou stagnent en tourbillonnant

- Au sommet de la cellule les bulles montent toutes en moyenne mais l'écoulement est chaotique. Les bulles forment une sorte de mousse.

- La figure {5.14} permet de visualiser jusqu'où les bulles recirculent car l'absence de mesure de vitesse signifie l'absence de détection de bulles.

Cette observation valide les observations faites par Bongenaar [Bong84] au moyen d'une électrode transparente. Celle-ci a montré que la grande majorité des bulles produites lors de l'électrolyse de l'eau sur une électrode plane verticale se concentrent dans une couche fine et dense aux abords de l'électrode.

5.4 Conclusion

Une cellule d'électrolyse a été conçue pour obtenir un jeu de données suffisant pour tester un outil de modélisation numérique. Les caractéristiques de la cellule ont été choisies pour pouvoir évaluer l'effet de trois phénomènes sur la tension de cellule. Ces trois phénomènes sont :

- L'effet de la couche de bulles attachée et de la taille des bulles au détachement.
- La répartition du gaz en convection libre
- La description de la surface libre

Pour cela nous avons mesuré les propriétés électriques et électrochimiques de la cellule.

Le résultat principal de ce chapitre est la répartition du courant aux électrodes. La distribution de la densité de courant a été comparée pour deux cellules dont les cathodes produisent des bulles de tailles très différents. Cette étude a permis de souligner que lorsque le temps de

résidence du gaz est proche du temps de résidence des bulles sur l'électrode, alors la densité de courant tend à être homogène. Cette observation est en accord avec l'ensemble des modèles de la littérature, car plus le saut de potentiel aux électrodes est grand, plus le nombre de Wagner est grand et plus la répartition du courant est homogène. A la différence des électrodes bien mouillées, sur les électrodes peu mouillées la densité de courant est plus importante en haut de la cellule. Nous attribuons cet effet à l'agitation de l'électrolyte plus importante en tête de cellule qui tend à détacher plus rapidement les bulles ce qui a pour effet d'amoinrir le taux de vide et le masquage. Ce résultat met en avant la nécessité de disposer d'un modèle couche de bulles attachées prenant en compte le cisaillement hydrodynamique au voisinage de l'électrode.

La paroi latérale de la cellule employée étant transparente, nous avons pu mesurer le taux de vide moyen dans la cellule. Quand une cathode de nickel est employée, on observe que le taux de vide moyen dans la cellule n'est pas proportionnel au courant de cellule. Cette observation implique une interaction entre les écoulements et le temps de résidence des bulles au cœur de l'électrolyte. Avec une cathode en Ni-PTFE le taux de vide semble être indépendant du courant de cellule. Ce résultat inédit s'explique partiellement par l'effet de la coalescence sur la croissance des bulles attachées sur les électrodes peu mouillées par l'électrolyte abordée en 3.3.

Nous avons aussi entrepris de mettre au point une méthode de mesure de la vitesse des bulles lorsque l'électrolyte contient un très grand nombre de petites bulles. Nous avons démontré les capacités de la méthode. Celle-ci permet d'observer la répartition du gaz dans la cellule et l'organisation des écoulements. Les bulles en ascension se concentrent dans une couche dense aux abords de l'électrode d'environ un millimètre d'épaisseur. Le reste du compartiment est occupé par un écoulement descendant ou tourbillonnant. En haut de la cellule une mousse se forme, les bulles sont proches et la fluidité du mélange diphasique semble diminuer. La formation de cette mousse pourrait être déterminante sur le temps de résidence des bulles dans la cellule.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été mené dans le but de réunir les connaissances nécessaires à la modélisation de cellules d'électrolyse produisant du gaz sous forme dissoute et de bulles, dont l'électrolyte est en convection libre. Les apports de ce travail sont centrés autour de quatre aspects.

Les dégagements gazeux produits dans les cellules d'électrolyse ont été étudiés en profondeur par plusieurs générations de chercheurs. Ce travail a donc débuté par une étude bibliographique approfondie du comportement du gaz dans les cellules d'électrolyse et de l'effet de ce gaz sur le passage du courant. Le but de cette étude bibliographique est double, nous avons cherché à décrire les connaissances nécessaires à la modélisation d'une cellule d'électrolyse mais aussi à mettre en avant les aspects de la question dont l'étude demeure opportune. La modélisation des cellules électrochimiques produisant du gaz est bien établie surtout dans les cellules où les mouvements du gaz sont contrôlés. Cependant trois problèmes persistent. La description de la couche des bulles attachées et son interaction avec le gaz dissous n'est pas encore satisfaisante. Une meilleure compréhension de la germination, de la coalescence et de la force capillaire (attachant les bulles à l'électrode) et la prise en compte de ces trois phénomènes dans les modèles seraient bienvenues. Les forces agissant sur la répartition du panache des bulles en ascension doivent être ajustées par l'observation. Un tel ajustement doit être réalisé au regard d'une quantité de données expérimentales suffisante, l'accès à une telle quantité d'informations semble aujourd'hui faire défaut. Dans les électrolyses dont les conditions de mise en œuvre sont agressives, les connaissances des caractéristiques du dégagement gazeux (comme la taille au détachement, la vitesse de croissance ou de déplacement des bulles) sont parcellaires. L'étude expérimentale réalisée à la suite de cette étude bibliographique est issue du constat des lacunes concernant ces trois points.

Nous avons, pour les besoins de l'étude, mis au point une méthode permettant de contrôler la position et la taille des bulles au moment de leur détachement de l'électrode. Cet outil expérimental (utilisé par la suite) se révèle utile pour étudier de nombreux phénomènes liés à la couche des bulles attachées ou aux forces maintenant les bulles sur les électrodes. Nous nous sommes aussi intéressés à la réalisation de revêtements d'électrodes permettant d'obtenir des bulles de tailles variables par électrolyse de l'eau. La réalisation de dépôts composites Ni-PTFE a été étudiée à cet effet et la possibilité de réaliser des dépôts très riches en PTFE a été démontrée. La vitesse de croissance des bulles, qui sont produites sur une électrode peu

mouillée par l'électrolyte, est contrôlée par la coalescence. Le temps de résidence des bulles croissant par coalescence diminue proportionnellement avec la densité de courant alors que les bulles croissant par captation de gaz dissous se développent à une vitesse peu dépendante de la densité de courant. La coalescence a aussi un effet sur l'accroissement du périmètre de la ligne triple lors de la croissance des bulles et donc sur leur taille au détachement. Ces dépôts permettant de réaliser des bulles de taille importante ont été utilisés dans la suite de l'étude.

Les électrolyses de production de fluor et d'aluminium sont réalisées dans des conditions telles que l'observation du dégagement gazeux dans les cellules industrielles est peu aisée. Nous avons exploré les capacités de la méthode d'émission acoustique pour caractériser le dégagement gazeux produit dans les électrolyseurs. Cette méthode a pour intérêt d'être non-intrusive et de ne pas nécessiter de modifications des cellules. Lorsque le taux de vide est faible, cette méthode s'est avérée apte à mesurer la vitesse de croissance et la taille au détachement de l'ensemble des bulles dans une cellule. Quand les bulles sont très nombreuses, l'analyse de l'émission acoustique se révèle plus complexe. La fréquence la plus énergétique du spectre est alors dépendante de la taille des bulles, du taux de vide, de la densité de courant et des dimensions de la cellule. L'émission acoustique de la cellule serait alors contrôlée par un couplage acoustique des bulles du panache. Le niveau efficace de la pression acoustique émise par une cellule est lié au transport de matière dans la couche de bulles attachées. Nous expliquons ce lien par le fait que la coalescence fréquente des bulles attachées aux électrodes semble être la source principale de l'émission acoustique. L'enregistrement et l'étude de l'émission acoustique d'une cellule au moment du déclenchement de l'électrolyse permet de mesurer le temps de résidence des bulles sur l'électrode et dans l'électrolyte. Cette mesure permet le calcul du taux de vide car le volume de gaz présent est le produit du débit par le temps de résidence. Outre leur intérêt évident pour la caractérisation du dégagement gazeux dans les cellules, ces résultats ouvrent une voie vers de nouvelles méthodes d'étude du couplage acoustique des bulles aux forts taux de vide.

Dans la dernière partie de ce travail nous avons mené une étude des effets de la mouillabilité des électrodes sur la distribution de la densité de courant. Plus les électrodes sont mouillées par l'électrolyte et plus la répartition de la densité de courant est hétérogène. Les électrodes peu mouillées par l'électrolyte se couvrent d'une couche dense de bulles qui engendrent un fort saut de potentiel à l'électrode. Cette couche a un effet lissant sur la répartition du courant. A l'inverse, une électrode bien mouillée produit de fines bulles qui se détachent rapidement et forment un panache dont la densité varie avec la hauteur. Ce panache engendre une

hétérogénéité de la densité de courant. L'utilisation d'un compartiment transparent nous a permis de suivre le taux de vide moyen dans la cellule employée. Ce taux de vide moyen n'augmente pas proportionnellement avec le courant de cellule. Le débit volumique de gaz produit influence donc le temps de résidence des bulles dans la cellule. Quand l'électrode est peu mouillée par l'électrolyte le taux de vide moyen semble être indépendant du courant de cellule. Nous avons cherché à suivre les mouvements de convection de l'électrolyte en suivant les mouvements des petites bulles dont la vitesse relative d'ascension est faible. Cette observation nous a permis de montrer que les bulles micrométriques formées sur une cathode de nickel se concentrent, lors de leur ascension, dans une couche proche de l'électrode. L'ensemble des données recueillies doivent désormais servir à la validation d'un outil de calcul numérique.

Bibliographie

- [Ains09] Ainslie M. A., Leighton T. G., *J. Acoust. Soc. Am.*, 126 (2009) 2163
- [Alav10] Alavi Fazel S. A., Shafae S. B., *J. Heat Transfer*, 132 (2010) 081502
- [Alda08] Aldas K., Pehlivanoglu N., Mat M. D., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3668
- [Alha81] Alhayes R. A. M., Winterton R. H. S., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 24 (1981) 213
- [Auto87] Auton T. R., *J. Fluid Mech.*, 183 (1987) 199
- [Auss02] P. Aussilous, *Les gouttes enrobées*, Thèse de doctorat, Physique des liquides, Université Paris 6, Paris (2002)
- [Bala03] Balaraju J. N., Narayanan T., Seshadri S. K., *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 807
- [Bard01] Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Edition*, Wiley, New York (2001)
- [Bart05] Barthes M., *Ebullition sur site isolé: étude expérimentale de la dynamique de croissance d'une bulle et des transferts associés*, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique universitaire de Marseille, 2005
- [Bash83] Bashforth F., Adams J. C., *Theory of Capillary Action*, Cambridge University Press, New-York, (1883)
- [Beck79] Beck T., Alkire J., *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1662
- [Begu94] Begunov A. I., Gromov B. S., *TMS Light Metals*, (1994) 295
- [Benz92] Benzi R., Succi S., Vergalossa M., *Phys. Rep.*, 222 (1992) 145
- [Berc02] Bercot P., Pena-Munoz E., Pagetti J., *Surf. Coat. Technol.*, 157 (2002) 282
- [Bile94] Bilek M. M., Zhang W. D., Stevens F. J., *TMS Light Metals*, (1994) 323
- [Bisa88] Bisang J. M., Kreysa G., *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 422
- [Bisa91] Bisang J. M., *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 760
- [Bisa93] Bisang J. M., *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 966
- [Blan75] Blander M., Katz J. L., *AIChE J.*, 21 (1975) 833
- [Bock52] Bockris J. O. M., Azzam A. M., *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 145
- [Boin04] Boinet, M., Verdier S., Maximovitch, S., Dalard, F., *NDT & E International*, 37(3) (2004) 213
- [Boin10] Boinet M., Bernard J., Chatenet M., Dalard F., Maximovitch S., *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 3454
- [Bois00] Boissonneau P., Byrne P., *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 767
- [Bond28] Bond W, Newton D, *Philos. Mag.*, 5 (1928) 794
- [Bong84] Bongenaar-Schlenter B. E., *Ohmic resistance and current distribution at gas evolving electrodes*, Thèse de doctorat, Technische Hogeschool, Eindhoven (1984)
- [Bong96] Bongiovanni C., *Traitement d'images appliqué à la mesure de la taille, de la vitesse et de la déformation des bulles*, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Toulouse, (1996)
- [Bonn09] Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E., *Rev. mod. phys.*, 81 (2009) 771
- [Bori73] Boris J. P., Book D. L., *J. Comput. Phys.*, 11 (1973) 38
- [Bosn30] Bosnjakovic F., *Tech. Mech. Thermo-Dynam.*, Berlin 1 (1930), 358
- [Boua06] Bouazaze H., Cattarin S., Huet F., Musiani M., Nogueira R. P., *J. Electroanal. Chem.*, 597 (2006) 60
- [Boye02] Boyer C., Duquenne A. M., Wild G., *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 3185
- [Boyd01] Boyd J. W. R., Varley J., *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 1749
- [Bran85] Brandon N. P., Kelsall G. H., *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 475
- [Brec75] Brecher L.E., Wu C.K., *U. S. Patent-4330523-1975*, (1975)
- [Brec77] Brecher L. E., Spewock S., Warde C. J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2 (1977) 7
- [Bruc99] Brucker C., *phys. fluids*, 11 (1999) 1781
- [Brug35] Bruggeman D., *Ann. Phys.*, 24 (1935) 636

- [Brus11] Brussieux C., Viers Ph., Roustan H., Rakib M., *Electrochim. Acta*, doi:10.1016/j.electacta.2011.04.104, Article in press (2011)
- [Brys89] Bryson A. W., Hofman D. L., *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 116
- [Bueh66] Buehl W. M., Westwater J. W., *AIChE. J.*, 12 (1966) 571
- [Cass02] Cassayre L., Utigard T. A., Bouvet S., *JOM*, 54 (2002) 41
- [Char10] Charton S., Janvier J., Rivalier P., Chaînet E., Caire J.-P., *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 1537
- [Cheh68] Cheh H. Y., Tobias C. W., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 11 (1968) 709
- [Clif78] Clift R., Grace J. R., Weber M. E., *Bubbles, Drops and Particles*, Academic Press (1978)
- [Coeu84] Coeuret F., Storck A., *Eléments de génie électrochimique*, Technique et documentation Lavoisier, Paris (1984)
- [Cole66] Cole R., Shulman H. L., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 9 (1966) 1377
- [Comm89] Commander K. W., Prosperetti A., *J. Acoust. Soc. Am.*, 85 (1989) 732
- [Conw04] Conway B.E., Qian S.Y., *Chem. Ind.*, 58 (2004) 259
- [Cook86] Cook T. L., Harlow F. H., *Int. J. Multiphase Flow*, 12 (1986) 35
- [Cras09] Crassous I., Groult H., Lantelme F., Devilliers D., Tressaud A., Labrugere C., Dubois M., Belhomme C., Colisson A., Morel B., *J. Fluorine Chem.*, 130 (2009) 1080
- [Crai93] Craig V. S. J., Ninham B. W., Pashley R. M., *Nature*, 364 (1993) 317
- [Crow91] Crowther T. G., Wade A. P., Wentzell P. D., Gopal R., *Anal. Chim. Acta*, 254(1-2) (1991) 223
- [Dapk86] Dapkus K. V., Sides P. J., *J. Colloid Interface Sci.*, 111 (1986) 133
- [Dees87] Dees D. W., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 369
- [Dege85] De Gennes P. G., *Rev. mod. phys.*, 57 (1985) 827
- [Dege02] De Gennes P. G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, Paris (2002)
- [Deha07] Dehaeck S., *Development of glare point, shadow and interferometric planar techniques for gas bubble sizing*, Thèse de doctorat, Ghent university, Ghent (2007)
- [Dela59] DeLaRue R. E., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 827
- [Delh90] Delhaye J.M., *Transfert de Chaleur: ébullition ou condensation des corps purs*, Encyclopédie des techniques de l'ingénieur A1560-1 (1990)
- [Devi59] Devin C., *J. Acoust. Soc. Am.*, 31 (1959) 1654
- [Devi79] Devilliers D., Lantelme F., Chemla M., *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.*, 76 (1979) 428
- [Devi83] Devilliers D., Vogler M., Lantelme F., Chemla M., *Anal. Chim. Acta*, 153 (1983) 69
- [Devi86] Devilliers D., Lantelme F., Chemla M., *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1235
- [Duez08] Duez C., *Effets du mouillage en hydrodynamique macroscopique : traînée, impacts et ruissellement*, Thèse de doctorat, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, (2008)
- [Duko87] Dukovic J., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 331
- [Dupo10] Dupont J. B., Legendre D., *J. Comput. Phys.*, 229 (2010) 2453
- [Duss83] Dussan E. B., Chow R. T. P., *J. Fluid Mech.*, 137 (1983) 1
- [Duss85] Dussan E. B., *J. Fluid Mech.*, 151 (1985) 1
- [Feui96] Feuillade C., *J. Acoust. Soc. Am.*, 99 (1996) 3412
- [Fold45] Foldy L. L., *Phys. Rev.*, 67 (1945) 107
- [Fort84] Fortin S., Gerhardt M., Gesing A. J., *TMS Light Metals*, (1984) 721
- [Four09] Fournier G., *Hydroacoustique et bruit des navires*, Encyclopédie des techniques de l'ingénieur BR2030 (2009)
- [Frit35] Fritz W., *Phys. Z.*, 36-II (1935) 379
- [Funk69] Funk J. E., Thorpe J. F., *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 48
- [Furm62] Furmige C.G.L., *J. Colloid Sci.*, 17 (1962) 309

- [Gabr05] Gabrielli C., Huet F., Nogueira R. P., *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3726
- [Genc07] Gence J.N., *Les écoulements de fluides newtoniens*, Ellipses, Paris, 2007
- [Glas64] Glas J. P., Westwater J. W., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 7 (1964) 1427
- [Gree08] Green D. W., Perry R. H., *Perry's Chemical Engineers' Handbook 8ème édition*, McGraw-Hill, New York, (2008)
- [Grjo93] Grjotheim K., Kvande H., *Introduction to aluminium electrolysis understanding the Hall-Héroult process 2ème édition*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, (1993)
- [Grou01] Groult H., Lantelme F., *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) E13
- [Grou02] Groult H., Devilliers D., Lantelme F., Caire J.P., Combel M., Nicolas F., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) E485
- [Grou03] Groult H., *J. Fluorine Chem.*, 119 (2003) 173
- [Gros95] Grossetete C., *Experimental investigation of void fraction profile development in a vertical cylindrical pipe*, Elsevier, Amsterdam (1995)
- [Haas72] Haas U., Schmidt-Traub H., Brauer H., *Chem. Eng. Tech.*, 44 (1972) 1060
- [Hada11] Hadamard J., *C. R. Acad. Sci.*, 152 (1911) 1735
- [Hall89] Hall C. M., US patent-400664 demandé le 9 juillet 1886 accordé 1889
- [Hami67] Hamielec A, Hoffman T, Ross L, *AIChE J.*, 13 (1967) 220
- [Haupt98] Haupt W., *TMS Light Metals*, (1998) 531
- [Hark19] Harkins W., Brown F., *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919) 499
- [Henr08] Henry C. L., Craig V. S. J., *Langmuir*, 24 (2008) 7979
- [Henr09] Henry C. L., Craig V. S. J., *Langmuir*, 25 (2009) 11406
- [Hero86] Héroult P., Brevet FR 175711 demandé le 23 avril 1886 accordé 1886
- [Hets01] Hetsroni G., Zakin J. L., Lin Z., Mosyak A., Pancallo E. A., Rozenblit R., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 44 (2001) 485
- [Hets06] Hetsroni G., Mosyak A., Pogrebnyak E., Sher I., Segal Z., *Int. J. Multiphase Flow*, 32 (2006) 159
- [Hibi07] Hibiki T., Ishii M., *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 6457
- [Ho94] Ho C. N., Hwang B. J., *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 177
- [Huet04] Huet F., Musiani M., Nogueira R. P., *Journal Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 786
- [Huh71] Huh C., Scriven L. E., *J. Colloid Interface Sci.*, 35 (1971) 85
- [Ille09] Illesinghe S., Ooi A., Manasseh R., *J. Acoust. Soc. Am.*, 126 (2009) 2929
- [Ipek08] Ipek N., Vynnycky M., Cornell A., *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) 33
- [Ishi75] Ishii M., *Thermo-fluid dynamic theory of two phase flow*, Eyrolles, Paris (1975).
- [Ishi79] Ishii M., Zuber N., *AIChE. J.*, 25 (1979) 843
- [Isra91] Israelachvili J. N., *Intermolecular and surface forces 2ème edition*, Academic Press, Londres (1991)
- [Jans70] Janssen L. J., Hoogland J. G., *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 1013
- [Jans78] Janssen L. J. J., *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 81
- [Jans79] Janssen L. J. J., Barendrecht E., *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 693
- [Jans81] Janssen L. J. J., Vanstralen S. J. D., *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1011
- [Jans83] Janssen L. J. J., Barendrecht E., *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 341
- [Jans84] Janssen L. J. J., Van Stralen S. J. D., Barendrecht E., *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 849
- [Jans84'] Janssen L. J. J., Sillen C. W. M. P., Van Stralen S. J. D., Barendrecht E., *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 633
- [Jans84"] Janssen L. J. J., Barendrecht E., *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1207
- [Jans89] Janssen L. J. J., *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 161
- [Jans91] Janssen L. J. J., Visser G. J., *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 386
- [Jare87] Jarek S., Thonstad J., *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 856

- [Joe88] Joe J., Janssen L. J. J., Van Stralen. S. J. D., Verbunt J. H. G., Sluyter W. M., *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 769
- [Joma08] Jomard F., Feraud J. P., Caire J. P., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1142
- [Jone99] Jones S. F., Evans G. M., Galvin K. P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 80 (1999) 27
- [Kell50] Kellogg H. H., *J. Electrochem. Soc.*, 97 (1950) 133
- [Kisz96] Kisz A., Thonstad J., Eidet T., *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1840
- [Kisz99] Kisz A., Kazmierczak J., Thonstad J., Eidet T., Hives J., *TMS Light Metals*, (1999) 423
- [Klei86] Kleinke M. U., de Moraes M. A. B., Teschke O., *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1815
- [Koni86] König G., Anders K., Frohn A., *J. Aerosol Sci.*, 17 (1986) 157
- [Krau85] Krause B., Vogt H., *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 509
- [Krey85] Kreysa G., Kuhn M., *J. Appl. Electrochem.* 15 (1985) 517
- [Kuhn89] Kuhn M., Kreysa G., *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 677
- [Kunu93] Kunugi Y., Nonaku T., Chong Y. B., Watanabe N., *J. Electroanal. Chem.*, 353 (1993) 209
- [Lahe93] Lahey R. T., Lopez de Bertodano M., Jones O. C., *Nucl. Eng. Des.*, 141 (1993) 177
- [Lee05] Lee S., Sutomo W., Liu C., Loth E., *Int. J. Multiphase Flow*, 31 (2005) 706
- [Lege96] Legendre D., *Quelques aspects des forces hydrodynamiques et des transferts de chaleur sur une bulle sphérique*, Thèse de doctorat, Mécanique des fluides, Institut National Polytechnique, Toulouse (1996)
- [Lege98] Legendre D., Magnaudet J., *J. Fluid Mech.*, 368 (1998) 46
- [Leig94] Leighton T. G., *The acoustic bubble*, Academic Press (1994)
- [Leig96] Leighton, T. G., Phelps A. D., Ramble D. G., Sharpe D. A. *Ultrasonics* 34 (1996) 661
- [Leig04] Leighton T. G., *Int. J. Mod. Phys. B*, 18 (2004) 3267
- [Leig04'] Leighton T. G., Meers S. D., White P. R., *Proc. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 460 (2004) 2521
- [Leig07] Leighton T. G., *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 93 (2007) 3
- [Levi62] Levich V., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York, (1962)
- [Li06] Li S. M., Tafti D. K., *ASME conference proceedings*, New York (2006) 505
- [Li09] Li S. D., Wang C. C., Chen C. Y., *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3877
- [Limp01] Limpert E., Stahel W. A., Abbt M., *BioScience*, 51 (2001) 341
- [Lipp73] Lippmann G., *Poggendorff's Ann.*, 149 (1873) 547
- [Lope94] Lopez de Bertodano M., Lahey R. T., Jones O. C., *Nucl. Eng. Des.*, 146 (1994) 43
- [Lube89] Lubetkin S. D., *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 668
- [Lube94] Lubetkin S., in *Wedlock D. J., Controlled Droplet and bubble formation*, Butterworth Heinemann, London, (1994)
- [Lube02] Lubetkin S., *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 357
- [Lube03] Lubetkin S., *Langmuir*, 19 (2003) 10774
- [Magn95] Magnaudet J., Rivero M., Fabre J., *J. Fluid Mech.*, 284 (1995) 97
- [Magn98] Magnaudet J., Legendre D., *Appl. Sci. Res.*, 58 (1998) 441
- [Mana01] Manasseh R., LaFontaine R. F., Davy J., Shepherd I., Zhu Y. G., *Exp. Fluids* 30 (2001) 672
- [Mana04] Manasseh R., *Proceedings of the 16th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Prague, Czech Republic, (2004) 1
- [Marc05] Marchisio D. L., Fox R. O., *J. Aerosol Sci.*, 36 (2005) 43
- [Mart89] Martin A. D., Wragg A. A., *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 657
- [Mash51] Mashovets V. P., *Zh. Prikl. Khimii*, 24 (1951) 353
- [Mat05] Mat M. D., Aldas K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 411

- [Maxw81] Maxwell J. C., A treatise on electricity and magnetism, Clarendon Press, Oxford (1881)
- [Mazz78] Mazza B., Pedferri P., Re G., *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 87
- [Mere60] Meredith R. E., Tobias C. W., *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 1270
- [Mere61] Meredith R. E., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 286
- [Minn33] Minnaert M., *Philos. mag.*, 16 (1933) 235
- [Moço97] Moçotéguy P., Modélisation du fonctionnement d'un électrolyseur à membrane, à l'aide du logiciel Fluxexpert, Thèse de doctorat, Chimie et Génie des Procédés, Ecole Centrale Paris (1997)
- [Mura55] Murakawa T., Nagaura S., *J. Electrochem. Soc. Japan*, 23 (1955) 223
- [Musi00] Musiani M., *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3397
- [Naga03] Nagai N., Takeuchi M., Nakao M., *J. Appl. Phys.*, 46 (2003) 549
- [Naka00] Nakajima T., Takashima M., *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000) 185
- [Nico02] Nicolas F., Fluor, *Encyclopédie des techniques de l'ingénieur J6325-1* (2002)
- [Nick62] Nicklin D. J., *Chem. Eng. Sci.*, 17 (1962) 693
- [Nier09] Nierhaus T., Modeling and simulation of dispersed two-phase flow transport phenomena in electrochemical processes, Thèse de doctorat, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen - Vrije Universiteit Brussel, Bruxelles (2009)
- [Nier09'] Nierhaus T., Van Parys H., Dehaeck S., Van Beeck J., Deconinck H., Deconinck J., Hubin A., *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) 139
- [Nigm79] Nigmatulin R. I., *Int. J. Multiphase Flow*, 5 (1979) 353
- [Nimk06] Nimkar N. D., Bhavnani S. H., Jaeger R. C., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 49 (2006) 2829
- [Obri10] O'Brien J. A., Hinkley J. T., Donne S. W., Lindquist S. E., *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 573
- [Offin07] Offin D. G., Birkin P. R., Leighton, T. G., *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1062
- [Ono98] Ono Y., Kamata T., Kim S. H., Yasuda M., Yoshiyama A., Nonaka T., Nishiki Y., *Denki Kagaku*, 66 (1998) 720
- [Oshe88] Osher S., Sethian J. A., *J. Comput. Phys.*, 79 (1988) 12
- [Pand92] Pandit A. B., Varley J., Thorpe R. B., Davidson J. F., *Chem. Eng. Sci.*, 47 (1992) 1079
- [Park95] Park W. C., Klausner J. F., Mei R., *Exp. Fluids*, 19 (1995) 167
- [Payn05] Payne E. M. B., Illesinghe S. J., Ooi A., Manasseh R., *J. Acoust. Soc. Am.*, 118 (2005) 2841
- [Pena98] Pena-Munoz E., Berçot P., Grosjean A., Rezrazi M., Pagetti J., *Surf. Coat. Technol.*, 107 (1998) 85
- [Perr05] Perron A., Kiss L. I., Poncsák S., *TMS Light Metals*, (2005) 565
- [Perr06] Perron A., Transfert de quantité de mouvement et augmentation de la résistance électrique causés par la présence des bulles dans une cuve Hall Hérault, Thèse de doctorat, Ingénierie, Université du Québec, Québec-Chicoutimi, Chicoutimi (2006)
- [Perr06'] Perron A., Kiss L. I., Poncsák S., *Int. J. Multiphase Flow*, 32 (2006) 606
- [Phan09] Phan H. T., Caney N., Marty P., Colasson S., Gavuillet J., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 52 (2009) 5459
- [Pica87] Picard G., *TMS Light Metals*, (1987) 507
- [Ponc00] Poncsák S., Formation et évolution des bulles de gaz au-dessous de l'anode dans une cuve d'électrolyse d'aluminium, thèse de doctorat, Ingénierie, Université du Québec, Québec-Chicoutimi, Chicoutimi (2000)
- [Ponc06] Poncsak S., Kiss L. I., Toulouse D., Perron A., Perron S., *TMS Light Metals*, (2006) 457
- [Pros77] Prosperetti A., *J. Acoust. Soc. Am.*, 61 (1977) 17

- [Pros80] Prosperetti A., *J. Fluid Mech.*, 100 (1980) 333
- [Quer98] Quéré D., Azzopardi M. J., Delattre L., *Langmuir*, 14 (1998) 2213
- [Rayl79] Lord Rayleigh, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 29 (1879) 71
- [Rayl92] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.*, 34 (1892) 481
- [Roal51] Roald B., Beck W., *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 277
- [Roge90] Roget J., Emission acoustique, *Encyclopédie des techniques de l'ingénieur R3200-1* (1990)
- [Rous69] Rousar I., *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 676
- [Rous75] Rousar I., Kacin J., Lippert E., Smirous F., Cezner V., *Electrochim. Acta*, 20 (1975) 295
- [Rous98] Roustan H., Modélisation des transferts couplés de charge et de chaleur dans un électrolyseur industriel de production de fluor, Thèse de doctorat, Enseeg-INPG, Grenoble (1998)
- [Rybc11] Rybczynski W., *Bull. int. Acad. pol. Sci. Lett., Cl. Sci. Nat. Ser. A*, (1911) 40
- [Saff65] Saffman P. G., *J. Fluid Mech.*, 65 (1965) 385
- [Seph74] Sephton H., US Patent - 3846254, (1974)
- [Segr62] Segree G., Silverberg A., *J. Fluid Mech.*, 14 (1962) 115
- [Shib76] Shibata S., *Denki Kagaku*, 44 (1976) 709
- [Shib78] Shibata S., *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 619
- [Side82] Sides P. J., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2715
- [Side85] Sides P. J., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 583
- [Side87] Sides P. J., in Conway B. E., Bockris J. O. M., White R. E., *Modern aspects of electrochemistry Vol.18*, Springer Verlag, Berlin (1987) 303
- [Sill83] Sillen C. W. M. P., The effect of gas bubble evolution on the energy efficiency in water electrolysis, Thèse de doctorat, Technische Hogeschool, Eindhoven (1983)
- [Spel05] Spelt P. D. M., *J. Comput. Phys.*, 207 (2005) 389
- [Step79] Stephan K., Vogt H., *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 11
- [Stov96] Stover R. L., Bubble coalescence dynamics and supersaturation in electrolytic gas evolution, Thèse de doctorat, Energy and environment division, Ernest Orlando Lawrence Berkley National Laboratory (1996)
- [Stpi93] St-Pierre J., Wragg A. A., *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1381
- [Solh89] Solheim A., Johansen S., Rolseth S., Thonstad J., *Light Metals*, (1989) 245
- [Scri59] Scriven L. E., *Chem. Eng. Sci.*, 10 (1959) 1
- [Stra55] Strasberg M., *J. Acoust. Soc. Am.*, 28 (1955) 20
- [Tafe05] Tafel J., *Z. Phys. Chem.*, 50 (1905) 641
- [Tell01] Telling R. H., Walton A. J., *Ultrasonics* 39 (2001) 455
- [Tesc84] Teschke O., Galembeck F., *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1095
- [Thon78] Thonstad J., Rolseth S., *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 223
- [Thon03] Thonstad J., Fellner P., Haarberg G. M., Hives J., Kvande H. Sterten A., *Aluminium Electrolysis*, Aluminium Verlag GmbH (2003)
- [Tobi59] Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 833
- [Tomi02] Tomiyama A., Tamai H., Zun I., Hosokawa S., *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 1849
- [Toma10] Tomasoni F., Van Parys H., Terryn H., Hubin A., Deconinck J., Buchlin J. M., Van Beeck J., *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 156
- [Trém93] Trémillon B., *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Masson, Paris (1993)
- [Tseu85] Tseung A. C. C., *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 575
- [Tzan04] Tsang Y. H., Koh Y. H., Koch D. L., *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 290
- [Ueda76] Ueda Akinari, *Ugetsu monogatari*, (1776)
- [Unve92] Unverdi S. O., Tryggvason G., *J. Comput. Phys.*, 100 (1992) 25

- [Vand10] Van S. Damme, Maciel P., Van Parys H., Deconinck J., Hubin A., Deconinck H., *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 664
- [Vazq07] Vázquez-Gómez L., Cattarin S., Guerriero P., Musiani M., *Electrochim. Acta*, 52, (2007) 8055
- [Venc61] Venczel J., *Über den Stofftransport an gasentwickelnden Elektroden*, Thèse de doctorat, Technische Hochschule, Zurich (1961)
- [Verh80] Verhaart H. F. A., Dejonge R. M., Van Stralen S. J. D., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 23 (1980) 293
- [Viel06] Viel C., *Actual. Chim.*, 301-302 (2006) 8
- [Vogt78] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 203
- [Vogt81] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1311
- [Vogt83] Vogt H., in Yeager E., Bockris J. O. M., Conway B. E., *Comprehensive treatise of electrochemistry Vol. 6*, Plenum Press, New York (1983)
- [Vogt84] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 167
- [Vogt84'] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 175
- [Vogt85] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 265
- [Vogt89] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1429
- [Vogt90] Vogt H., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1179
- [Vogt93] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1427
- [Vogt00] Vogt H., Eigeldinger J., *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4449
- [Vogt03] Vogt H., Kleinschrodt H. D., *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 563
- [Vogt04] Vogt H., Aras O., Balzer R. J., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 47 (2004) 787
- [Vogt05] Vogt H., Balzer R. J., *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2073
- [Vogt08] Vogt H., Kreysa G., *Electrochemical Reactors*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, Weinheim (2008)
- [Vogt11] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 1409
- [Vogt11'] Vogt H., *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2404
- [Wata88] Watanabe N., Nakajima T., Touhara H., *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam (1988)
- [Waug98] Waugh C. G. A., *Drinking vessel*, United States - Patent 5788111 (1998)
- [Wedi01] Wedin R., Dahlkild A. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 23 (2001) 5228
- [Weij97] Weijers M. P. M. G., Janssen L., Visser G. J., *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 371
- [Wen93] Wen T. C., Hu C. C., Li Y. J., *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2554
- [Wend99] Wendt H., Kreysa H., *Electrochemical Engineering*, Springer, Berlin (1999)
- [West55] Westwater J. W., Lowery A. J., Pramuk F. S., *Science* 122 (1955) 332
- [West61] Westerheide D. E., Westwater J. W., *AIChE J.*, 7 (1961) 357
- [West64] Westerheide D.E., Westwater, J.W. *Int. J. Heat Mass Transfer* 7 (1964) 1427
- [West89] West A. C., Newman J., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 139
- [Wild86] Wildt P. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 112 (1986) 530
- [Wils02] Wilson P. S., *Sound propagation and scattering in bubbly liquids*, Thèse de doctorat, College of engineering, Boston University, Boston (2002)
- [Wood30] Wood A. B., *A textbook of Sound 1ère edition*, MacMillan, New York, (1930)
- [Yang01] Yang Z. L., Dinh T. N., Nourgaliev R. R., Sehgal B. R., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 44 (2001) 195
- [Yun01] Yun C. Y., Shin C. B., Kim H., Kwon Y. S., *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 670
- [Zhan05] J. Zhang, Kwok D. Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 282 (2005) 434
- [Zijl78] Zijl W., *Departure of a bubble growing on a horizontal wall*, Thèse de doctorat, Applied physics, Technische Hogeschool, Eindhoven (1978)
- [Zube64] Zuber N., *Chem. Eng. Sci.*, 19 (1964) 897
- [Zun80] Zun I., *Int. J. Multiphase Flow*, 6 (1980) 583

Annexes

Annexe 1 : Rappels d'acoustique

Les ondes acoustiques

Les notions générales abordées dans ce chapitre peuvent être retrouvées dans tout traité d'acoustique et ce rappel a pour but de préciser les notations employées. L'acoustique est définie comme l'étude de la propagation des ondes de contraintes mécaniques de compression, de cisaillement et de torsion. L'équation d'onde ou équation de d'Alembert est obtenue à partir de trois équations bilan que sont l'équation de la conservation de la quantité de mouvement, l'équation de conservation de la masse et l'équation de conservation de l'énergie. Ces équations se simplifient dans le cadre de l'hypothèse d'une contrainte de faible amplitude engendrant une transformation isentropique. Le système des trois équations bilan permet d'écrire une fonction d'onde décrivant le champ de déformation ou de pression qui s'écrit (a1.1).

$$\frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} - \Delta X = 0 \quad (\text{a1.1})$$

X contrainte ou déplacement, c vitesse de propagation de l'onde, Δ opérateur Laplacien

Le déplacement est le vecteur qui décrit le mouvement par rapport à la position d'équilibre d'un élément de fluide de dimension grande par rapport aux distances intermoléculaires mais faible par rapport aux distances pour lesquels les variations des propriétés physicochimiques sont sensibles.

Dans les fluides les ondes de contraintes sont des ondes de compressibilité et on parle d'onde longitudinale et la célérité de l'onde s'écrit (a1.2).

$$c = \frac{1}{\sqrt{\chi\rho}} \quad (\text{a1.2})$$

χ le coefficient de compressibilité adiabatique du milieu, ρ la masse volumique du milieu

On remarque que l'équation (a1.1) ne contient pas de terme du premier ordre du fait de l'hypothèse de transformation isentropique ce qui implique que l'énergie d'une onde décrite par (a1.1) se conserve et que cette onde se propage indéfiniment dans le temps. La propagation du son dans les milieux réels est bien entendue non conservative et l'énergie d'une onde se dissipe notamment par les pertes thermiques. Dans le cas des ondes longitudinales, ces pertes thermiques sont issues des transferts de chaleur des zones

comprimées donc échauffées vers les zones déprimées donc refroidies par l'onde de compression.

La propagation du son dans les solides élastiques généralise le problème de la propagation d'une contrainte et permet d'observer l'existence d'autres modes de propagation que le mode longitudinal. Dans les solides les équations d'ondes sont obtenues par l'emploi du principe fondamental de la dynamique appliqué aux éléments de volume de solide et de la loi de Hooke. On obtient les équations d'ondes (a1.3) et (a1.4) ayant pour vitesses de propagation respectives (a1.5) et (a1.6).

Tableau a1.1 : Equations des ondes longitudinales et des ondes transversales et expression des célérités

Onde longitudinale	Onde transversale
$\frac{1}{c_{Lo}^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\Delta,x}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \varepsilon_{\Delta,x}}{\partial x^2} \quad (a1.3)$	$\frac{1}{c_T^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\Delta,y}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \varepsilon_{\Delta,y}}{\partial y^2} \quad (a1.4)$
$c_{Lo} = \sqrt{\frac{E_y}{\rho} \frac{(1-\sigma_p)}{(1-2\sigma_p)(1+\sigma_p)}} \quad (a1.5)$	$c_T = \sqrt{\frac{E_y}{2\rho(1+\sigma_p)}} \quad (a1.6)$

$\varepsilon_{\Delta,x}$ composante du vecteur déplacement suivant la direction de propagation x , $\varepsilon_{\Delta,y}$ composante du vecteur déplacement suivant une direction orthogonale à la direction de propagation x , E_y module d'Young, σ_p coefficient de poisson.

Il est possible au moyen des mêmes équations dans certaines conditions d'obtenir d'autres équations d'ondes. Ces autres équations d'ondes décrivent les ondes de surface de Lamb, de Love et les ondes de Rayleigh.

Effets des interfaces

A proximité de sa source une onde n'est pas cohérente, la zone dans laquelle l'onde n'est pas cohérente est appelée zone de Fresnel. Au-delà de la zone de Fresnel l'onde devient cohérente dans ce que l'on appelle la zone de Fraunhofer, dans cette dernière zone il est possible d'appliquer les principes de l'acoustique géométrique. Aux interfaces, les ondes de contraintes peuvent être réfléchies, réfractées et une partie de l'énergie transportée par l'onde peut y engendrer d'autres types d'ondes, ce qui signifie que l'énergie acoustique peut changer de mode de propagation.

Au passage d'une interface, la répartition de l'énergie de l'onde incidente dans l'onde réfractée et dans l'onde réfléchie peut être calculée à partir de l'impédance acoustique des milieux à l'interface. La définition de l'impédance est fournie par l'équation (a1.7) qui précise son expression pour les ondes longitudinales (a1.7').

$$Z = \frac{\text{Contrainte}}{\text{Déformation}} \quad (\text{a1.7}) \quad Z = \rho c \quad (\text{a1.7'})$$

En fonction de l'angle interne formée entre la direction de propagation et l'interface séparant un milieu 1 d'un milieu 2, le ratio de l'énergie dans l'onde réfléchie sur l'énergie dans l'onde incidente se calcule au moyen du coefficient de réflexion R_ε (a1.8), et le ratio de l'énergie dans l'onde transmise sur l'énergie dans l'onde incidente se calcule au moyen du coefficient de transmission T_ε (a1.9).

$$R_\varepsilon = \frac{(Z_1 \cos \theta_t - Z_2 \cos \theta_i)}{(Z_1 \cos \theta_t + Z_2 \cos \theta_i)} \quad (\text{a1.8})$$

$$T_\varepsilon = \frac{2Z_1 \cos \theta_i}{(Z_1 \cos \theta_t + Z_2 \cos \theta_i)} \quad (\text{a1.9})$$

Z_i impédance du milieu i , θ_t Angle de l'onde transmise, θ_i Angle d'incidence

L'impédance d'une interface peut être mesurée expérimentalement grâce à un appareil appelé tube de Kundt ou tube à ondes stationnaires. Lorsqu'une onde est piégée dans un corps, les interférences entre les différentes directions de propagation forment une onde stationnaire. Lorsque les matériaux entourant un corps contenant une source acoustique ne réfléchissent pas l'onde et l'atténuent alors les échos sont supprimés : on parle d'anéchoïsme et le champ de contrainte dans le corps est appelé champ libre. A l'inverse quand de nombreuses réflexions ont lieu, provoquant des interférences entre les ondes directes et les ondes réfléchies par les interfaces, le champ de contrainte est appelé champ diffus.

Intensité acoustique, niveaux

En champ libre, pour pouvoir mesurer la puissance émise par une source, il faut pouvoir mesurer la densité de flux de puissance sur l'ensemble de la surface d'un volume contenant la source. La densité de flux de puissance acoustique est appelée intensité acoustique, exprimée en W m^{-2} . Cette intensité est la moyenne quadratique temporelle du produit de la contrainte appliquée sur la surface considéré par la vitesse du déplacement. Par exemple, pour une onde longitudinale l'intensité acoustique s'écrit au moyen de l'équation (a1.10).

$$I_{ac} = \text{Re} \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} P(t) \dot{\varepsilon}_\Delta(t) dt \right) = \frac{\langle P^2 \rangle}{\rho c} = \frac{\langle P^2 \rangle}{Z} \quad (\text{a1.10})$$

I_{ac} intensité acoustique en W m^{-2} , $\text{Re}()$ partie réelle, $P(t)$ pression acoustique complexe instantanée, $\dot{\varepsilon}_\Delta(t)$ vitesse de déplacement - dérivée temporelle du déplacement ε_Δ , $\langle P^2 \rangle$ moyenne temporelle quadratique de la pression acoustique

Les capteurs en acoustique mesurent la pression acoustique instantanée et permettent par conséquent de mesurer l'intensité acoustique par (a1.10). L'intensité acoustique peut être exprimée en W m^{-2} mais est généralement exprimée relativement à une intensité de référence. Cette intensité relative exprimée en décibels dB est appelée niveau d'intensité acoustique ou niveau de pression acoustique défini par (a1.11).

$$L_1 = 10 \log \frac{I_{ac}}{I_{ac,ref}} = 20 \log \frac{\langle P \rangle}{\langle P \rangle_{ref}} \quad (\text{a1.1})$$

$I_{ac,ref}$ niveau d'intensité de référence, $\langle P \rangle$ Racine carrée de la moyenne temporelle quadratique de la pression acoustique

Le calcul de ce niveau reste envisageable en champ diffus mais est plus complexe, des exemples sont proposés dans [Roge90].

Annexe 2 : Acoustique au sein des mélanges gaz - liquide

La mesure de la vitesse de propagation et de l'atténuation du son dans un liquide peut être utilisée pour évaluer la fraction volumique de gaz présent sous forme de bulles et la taille des bulles. De nombreux dispositifs utilisant au moins une source acoustique permettent de mesurer les caractéristiques d'un nuage de bulles [Leig96]. Certaines de ces méthodes actives mettent à profit des effets non-linéaires induits par la superposition de plusieurs signaux hautes fréquences [Leig04]. Une revue critique des différentes méthodes acoustiques actives permettant d'évaluer la taille des bulles et le taux de vide dans un liquide contenant des bulles est disponible dans [Leig04]. La plupart de ces méthodes négligent les couplages entre les bulles ce qui rend leurs résultats discutables quand le taux de vide est important et que les tailles des bulles dans le nuage sont variées [Leig04]. La vitesse du son dans un mélange gaz – liquide c_m dépend de la fréquence et du taux de vide et peut être modélisée par la relation (4.6).

$$\frac{1}{c_{m-\omega}^2} = \frac{(1-\varepsilon)^2}{c_1^2} + \frac{\varepsilon^2}{c_g^2} F_{b-\omega} + \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)\rho_1}{P_e} F_{b-\omega} \quad (4.6)$$

$c_{m-\omega}$ vitesse du son de fréquence $2\pi\omega$ dans le mélange, c_1 vitesse du son dans le liquide, c_g vitesse du son dans le gaz, P_e pression absolue dans le liquide à l'équilibre, ε taux de vide dans le mélange, $F_{b-\omega}$ facteur d'effet des bulles – dépend des tailles de toutes les bulles et de leur amortissement. L'expression de ce coefficient a été proposée sous certaines conditions [Fold45, Comm89, Feui96], il a aussi été mesuré expérimentalement au moyen d'un tube de Kundt modifié [Wils02].

Aux basses fréquences (relativement aux fréquences propres d'oscillation des bulles), quand la pulsation du signal envoyé sur le mélange diphasique est tel que $2\pi\omega < f_{M, moy}$ alors le facteur $F_{b-\omega}$ tend vers 1. Quand $F_{b-\omega}$ s'approche de l'unité, l'équation (4.6) peut prendre la forme de l'équation (4.7) -qui est appelée formule de Wood- et qui relie la vitesse de propagation du son au taux de vide dans un liquide contenant des bulles [Wood30].

$$\frac{1}{c_{m-BF}^2} = [(1-\varepsilon)\rho_1 + \varepsilon\rho_g] [(1-\varepsilon)\chi_1 + \varepsilon\chi_g] = \frac{(1-\varepsilon)^2}{c_1^2} + \frac{\varepsilon^2}{c_g^2} + \varepsilon(1-\varepsilon) \frac{\rho_1^2 c_1^2 + \rho_g^2 c_g^2}{\rho_1 \rho_g c_1^2 c_g^2} \quad (4.7)$$

χ compressibilité, ρ masse volumique

L'insonification de bulles peut permettre de générer des ondes de surface sur ces bulles. Ces ondes de surface créent une agitation autour des bulles. Quand une bulle en contact avec une électrode est ainsi insonifiée, cette agitation augmente le transfert de matière dans la couche limite de diffusion [Offi08]. Cet effet est très probablement à l'origine de l'amélioration du

rendement des cellules d'électrolyse générant des gaz quand celles-ci sont placées dans un champ de pression acoustique [li09].

Les bulles soumises à un champ acoustique de forte amplitude interagissent entre elles et se déplacent par le biais de force appelées forces de Bjerknes dont les effets sont détaillés dans [Leig94].

Les bulles engendrées par la cavitation acoustique, phénomène se produisant lorsque la pression engendrée par un déplacement forcé devient nulle ou négative par rapport à l'ambiante, sont à l'origine de phénomènes de sonoluminescence et de sonochimie qui sont par exemple employés en médecine pour la lithotripsie [Leig94, Leig04].

Des similarités existent entre le comportement des électrons vis-à-vis des photons et le comportement des bulles vis-à-vis d'une onde sonore. Ces similarités permettent d'envisager la réalisation de "lasers acoustique" dont la théorie est passée en revue dans [Lero04].

Certains sonars de pêche permettent de détecter et de connaître l'espèce des poissons présents sous le navire en dimensionnant la taille de la vessie natatoire de ces poissons. Les vessies natatoires sont, d'un point de vue acoustique, assimilables à des bulles. La taille de la vessie natatoire étant une caractéristique des espèces de poissons, l'étude de la réponse d'un banc de poisson à une stimulation sonar est notamment à l'origine d'avancées récentes sur l'acoustique des nuages denses de bulles [Feui96].

Annexe 3 : Description d'électrolyses industrielles

L'utilisation de pompes créant un flux d'électrolyte dans l'espace inter-électrodes est courante dans la plupart des procédés d'électrolyse. Elle est proscrite pour les procédés de production de fluor et d'aluminium. Une convection forcée permet de contrôler la vitesse d'évacuation du gaz. D'autres technologies permettent d'agir sur la répartition des bulles et leurs temps de résidence dans la cellule d'électrolyse. L'emploi de séparateurs de compartiments étanches qui permettent de rapprocher les électrodes pour limiter les pertes résistives sans que des recombinaisons ne fassent chuter le rendement des cellules. Les technologies de cellules d'électrolyse en "conditions douces" sont présentées en détail dans [Coeu84, Wend99, Vogt08].

Pour résumer, les procédés de production du fluor et Hall-Héroult partagent, dans leur forme actuelle, deux points communs majeurs qui sont :

- Une convection libre engendrée par l'ascension des bulles est mise à profit pour brasser l'électrolyte. Cette convection homogénéise la température et les réactifs dans l'électrolyte.
- L'électrolyte a une surface libre en contact avec une atmosphère gazeuse.

La mise en œuvre, la forme, les conditions de fonctionnement et les matériaux constituant les cellules d'électrolyse de production de fluor et d'aluminium ont beaucoup évolué au cours de leur histoire et sont appelés à évoluer encore [Grjo93, Thon03, Nico02]. Par conséquent, ils ne seront décrits dans ce qui suit que de manière très générale par le biais d'un aperçu de leur forme actuelle.

Le procédé Hall-Héroult

La mise en œuvre actuelle de ce procédé est détaillée dans [Grjo93, Thon03], la description qui suit est empruntée aux travaux cités par ces recueils.

Le procédé « économique » (d'après ses inventeurs) de production de l'aluminium par électrolyse a été mis au point et breveté simultanément mais sans concertation par Charles Hall aux Etats-Unis et Paul Héroult en France en 1886 [Héro86, Hall89]. Par ce procédé l'alumine (Al_2O_3) est électrolysée dans un mélange de sels fondu (elle ne peut l'être dans l'eau puisque l'aluminium est bien plus réducteur que l'hydrogène). L'alumine fondue n'est pas électrolysée directement car sa température de fusion est trop élevée. L'alumine est donc

dissoute par un fondant composé principalement de NaF, AlF_3 et CaF_2 . Divers sels additifs sont ajoutés à l'électrolyte afin d'optimiser les solubilités de l'alumine et de l'aluminium, les tensions interfaciales, la vitesse des réactions, la conductivité électrique, la viscosité, la température de fusion et la pression de vapeur de l'électrolyte.

Dans sa forme contemporaine la plus courante le procédé est appelé procédé à anodes précuites. Avec une anode de carbone consommée par la réaction, ce procédé génère principalement du dioxyde de carbone. Du monoxyde de carbone et des gaz fluorocarbonés sont produits dans une moindre mesure. Une quantité non négligeable de gaz provient de l'évaporation de l'électrolyte. Il est possible aujourd'hui d'obtenir du dioxygène à l'anode grâce à des anodes non consommées en or ou en composites céramiques mais ce type d'électrode n'est pas encore employé industriellement. Les cellules industrielles, en forme de bacs de plusieurs mètres de côté, sont alimentées par un courant continu pouvant atteindre 500 kA.

La cellule d'électrolyse du procédé Hall-Héroult a pour particularité d'avoir une anode horizontale face vers le bas et une cathode de métal liquide horizontale face vers le haut, un tel agencement ne se retrouve que pour le procédé chlore-soude dans les cellules à cathode de mercure. Les forces de Lorentz, issues du champ magnétique induit par le passage du courant dans la cellule, engendrent une convection dans le métal liquide dont le mouvement se transmet à l'électrolyte. Le dégagement gazeux est (sous l'effet de la poussée d'Archimède) l'autre source de convection. La cellule n'est pas compartimentée, il n'y a pas de séparateur entre anode et cathode.

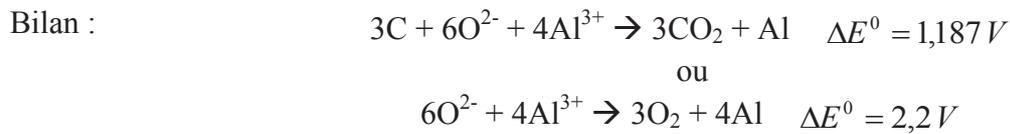
La particularité du dégagement gazeux sous les anodes horizontales a donné lieu à des études spécifiques. Sous ces électrodes, des bulles de volume important prennent des formes bien particulières [Fort84, Perr06]. Ces bulles lenticulaires bourrelées et allongées balaient le dessous de l'électrode et coalescent avec les petites bulles attachées à l'électrode. Par ailleurs, ces bulles perturbent le champ électrique d'une manière particulière (en comparaison avec la perturbation induite par une dispersion homogène de bulles sphérique). Ces différences ont conduit à la mise au point de modèles permettant de calculer l'augmentation de résistance de cellule propres à ce type de dégagement gazeux [Vogt03, Ponc06].

L'électrolyse est réalisée entre 950 et 1000°C c'est-à-dire entre 5 et 15°C au dessus du point de fusion de l'électrolyte. La gestion des flux thermiques de la cuve d'électrolyse revêt une importance toute particulière. Il s'agit d'atteindre un compromis de conditions permettant :

- D'éviter le gel ou la formation de précipités dans l'électrolyte
- De dissoudre rapidement l'alumine (la cellule étant alimentée par de la poudre d'alumine dont la phase cristallographique est sélectionnée pour sa solubilité)
- De limiter l'évaporation de l'électrolyte
- De permettre l'existence d'une croûte d'électrolyte solidifié sur les parois (pour prolonger la durée de vie des cuves)

Dans le procédé Hall-Héroult, le chauffage s'effectue au moyen de l'énergie électrique transformée en énergie thermique par la résistance de l'électrolyte et les surtensions. Un flux thermique quittant la cellule d'électrolyse est constamment entretenu. Ce flux contrôlé correspond à un gradient de température qui est mis à profit pour maintenir une couche d'électrolyte solidifiée au niveau des parois (appelée talus ou gelée) tout en évitant une solidification généralisée. Le talus sert de couche protectrice en absence d'un matériau de paroi durable. La tenue de cette couche dépend de la convection due au dégagement gazeux et aux phénomènes magnétohydrodynamiques. L'effet de la convection induite par le dégagement gazeux sur les flux de chaleur et sur le transport des ions réactifs dans l'électrolyte revêt une importance critique mise en évidence par de nombreuses études et modèles [Solh89, Begu94, Bile94].

Les mécanismes des réactions aux électrodes sont méconnus et dépendent des très nombreuses variables liées aux paramètres opérationnels. Toutefois, pour ce qui est de la réaction des ions O^{2-} sur l'anode de carbone, il a été montré que le produit principal est le CO_2 alors que d'après la thermodynamique on s'attend à une production de CO . La réaction passe par une étape d'échange de deux électrons et d'adsorption fortement irréversible [Jare87]. Cette étape serait suivie d'un nouvel échange de deux électrons et d'une désorption [Pica87, Kisz96]. Un tel mécanisme est à l'origine d'une surtension d'activation consécutive à l'anode (défini en 1.2.3). L'aluminium quant-à lui est formé sous sa forme liquide à la cathode par une réaction rapide en au moins deux étapes dont une première sans transfert d'électron [Kisz99]. L'essentiel de la surtension à la cathode serait issue du transport d' Al^{3+} dans la couche de diffusion [Thon78]. Les réactions électrochimiques sont donc :



La production d'oxygène nécessite un apport d'énergie plus important que la production de dioxyde de carbone. Pour une cuve d'électrolyse moderne, la décomposition de la tension de cellule est indiquée par la figure {a3.1} (d'après les valeurs recueillies dans [Thon03]). La tension de cellule constatée dans les usines est de 4,1 V en moyenne.

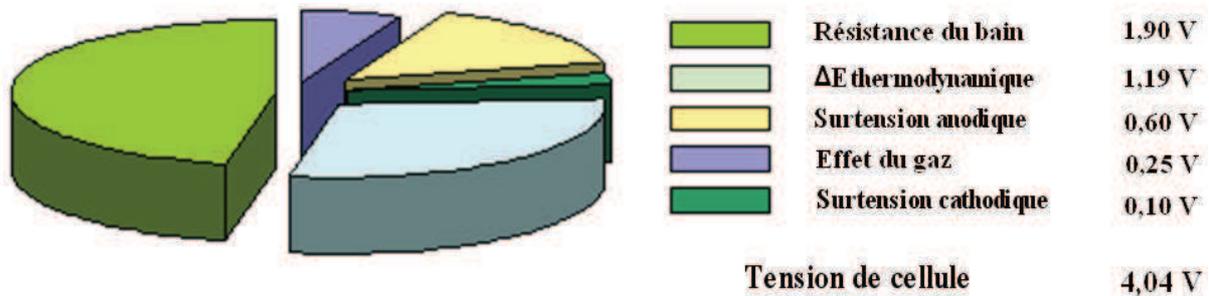


Figure a3.1: Décomposition de la tension de cellule pour une version récente du procédé, $j_{an} = 9 \text{ kA m}^{-2}$, $l = 4 \text{ cm}$

L'ordre de grandeur des pertes de tension dues aux bulles s'échelonne entre 0,15 et 0,35 V [Haupt98] ce qui représente entre 4 et 8 % de la tension de cellule. Le rendement Faraday (défini en 1.2.1) varie entre 85 et 96 %. Le rendement énergétique du procédé (défini en 1.2.1) s'établit autour de 27 % et le cout énergétique massique de l'aluminium est proche de 12,8 kWh kg⁻¹.

Le procédé hybride Westinghouse

Ce procédé a été breveté en 1975 pour la société Westinghouse Electric corporation [Brec75, Brec77]. Il est communément appelé "procédé Westinghouse" ou "procédé hybride soufre". Dans ce procédé l'énergie consommée est en partie thermique et en partie électrique. L'hydrogène est obtenu par réduction de l'eau. La réaction anodique est celle d'oxydation du dioxyde de soufre en solution en sulfate. L'originalité de ce procédé réside dans cette réaction qui permet par rapport à l'électrolyse de l'eau classique un gain de tension de cellule de plus de 1 V. La réaction anodique produit de l'acide sulfurique (H₂SO₄) qui est ensuite retransformé en dioxyde de soufre par un procédé thermique annexe. La mise en œuvre du

procédé Westinghouse a été envisagée pour stocker sous forme d'hydrogène de l'énergie thermique produite en excès par exemple par un réacteur nucléaire.

Le procédé thermo électrochimique Westinghouse n'est jamais passé au stade de l'industrialisation. Par conséquent la forme que pourrait prendre l'électrolyseur n'est pas déterminée [Joma08, Obri10]. L'étude pour le procédé Westinghouse d'un électrolyseur filtre-pressé avec un séparateur en membrane échangeuse d'ions a été réalisée en détail par [Char10]. L'électrolyte est un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, le compartiment anodique contient le réactif anodique SO_2 . Les proportions du mélange $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ varient fortement [Obri10]. La réaction électrochimique produisant l'hydrogène est :



La rigueur de l'électrolyse du procédé Westinghouse n'interdit pas la mise en place d'une convection forcée d'électrolyte. Par ailleurs, la séparation étanche des compartiments n'est pas acquise. Des fuites de dioxyde de soufre à travers les membranes engendrent à la cathode des réactions parasites qui mènent à la formation de H_2S et S(s) par réduction de SO_2 , ces produits non désirés empoisonnent par la suite le catalyseur [Char10].

Le procédé de production du fluor

Ce procédé est utilisé pour produire du fluor et de l'hydrogène par électrolyse de l'acide fluorhydrique (HF) en présence de fluorure de potassium (KF) (l'acide fluorhydrique ne peut être électrolysé dans l'eau puisque le fluor est plus oxydant que l'oxygène). Le procédé a été inventé par Moissan en 1886 et son histoire est retracée dans [Viel06]. Aujourd'hui, l'électrolyte est composé de HF et de KF en composition KF-2HF pour obtenir la température de fusion de 72°C et une faible évaporation d'HF. L'anode est composée d'un matériau carboné. La température moyenne recherchée est de 90°C [Grou03].

La réaction de formation de H_2 et F_2 est :



Ce procédé se distingue par la forme que prend le dégagement gazeux [wata88], par la polarisation élevée de l'anode et son aspect brillant [Rous98, Grou03]. L'aspect brillant de l'anode a été attribuée à un film de F_2 pur [Rous98].

Deux phénomènes spécifiques à la réaction de production de fluor sur le carbone modifient fortement la vitesse de réaction et le transport de matière engendrant ainsi une forte surtension à l'anode. Ces deux phénomènes sont l'existence d'une couche de composés fluorés à la surface de l'électrode et la présence d'une strate partiellement fluide entre le matériau d'anode et la couche de gaz. Le saut de tension à l'anode s'explique parce que :

- Le film de composés « C-F » est faiblement conducteur [Devi83, Devi86]. Les caractéristiques de ce film dépendent des conditions opératoires [Cras09].
- Pour atteindre l'électrode depuis le cœur de l'électrolyte les ions HF_2^- doivent passer dans une couche formée par un mélange d'électrolyte et de gaz présente sous les grosses bulles de F_2 qui couvrent l'anode [Grou01, Grou02, Grou03].

Le dégagement d'hydrogène à la cathode est différent du dégagement d'hydrogène dans les solutions aqueuses, les bulles sont de plus grandes tailles dans KF-2HF que dans l'eau [Conw04].

Malgré un rendement Faraday de 95 % le rendement énergétique du procédé est de 25-30% [Nico02]. Ceci s'explique par les pertes dues aux surtensions et par la distance inter-électrode qui doit être suffisante pour éviter la recombinaison du fluor et de l'hydrogène faute de séparateur adéquat. Les cellules ont la forme de bacs métalliques dont les dimensions sont de l'ordre du mètre. La figure {a3.2} détaille la décomposition de la tension de cellule d'après les données de [Grou03] pour un électrolyseur dont la densité de courant anodique est de $1,2 \text{ kA m}^{-2}$.

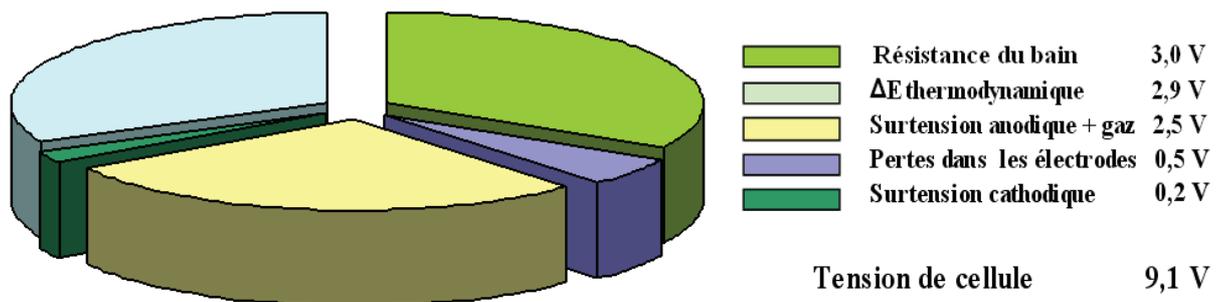


Figure a3.2: Décomposition en Volts de la tension de cellule d'un électrolyseur industriel produisant du fluor avec une densité de courant anodique de $1,2 \text{ kA m}^{-2}$

Annexe 4 : Equations de Naviers Stokes, loi de Laplace et transfert par convection et conduction - diffusion

Equations de Navier Stokes

Les équations de Navier Stokes sont trois équations décrivant le comportement des fluides. La résolution de formes simplifiées de ces équations permet de modéliser de nombreux types d'écoulements. Le détail de ces équations et des exemples de simplifications dans le cas des fluides incompressibles sont disponibles dans [Genc07]. Ces trois équations sont l'équation de conservation de la masse (ou de continuité), l'équation de bilan de quantité de mouvement et l'équation du bilan d'énergie. L'équation de bilan de quantité de mouvement s'écrit suivant (a6.1).

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v} \right) = -\text{grad}P + \vec{F} + \mu \text{grad}^2 \vec{v} + \left(\frac{1}{3} \mu + \mu_2 \right) \text{grad} \cdot (\text{grad} \cdot \vec{v}) \quad (\text{a6.1})$$

($\vec{v} \cdot \text{grad}$) opérateur d'advection, \vec{F} les vecteurs forces, μ_2 « viscosité volumique »

Loi de Laplace

La loi de Laplace (a6.2) permet de calculer la variation de pression de part et d'autre d'une interface entre deux fluides en fonction de la courbure et de la tension interfaciale. Cette relation permet à posteriori de calculer la forme des gouttes et des bulles. De nombreux exemples de l'application de la loi de Laplace sont détaillés dans [Dege02].

$$P_1 - P_2 = \sigma_{1-2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{a6.2})$$

P_1, P_2 pression dans la phase 1 et 2 de chaque côté de l'interface, r_1, r_2 rayons de courbure de l'interface, σ_{1-2} tension interfaciale

Transfert par convection conduction

La chaleur et la matière se transportent par convection et conduction/diffusion. Les équations bilan permettant de calculer les champs de température et de concentration sont proches de l'équation (1.8).

La chaleur est transportée par trois mécanismes que sont la conduction, la radiation et la convection. Dans les matériaux et les fluides la chaleur se propage par conduction et convection. La résolution de (a6.3) permet de calculer le flux de chaleur et la température. Un exemple de résolution dans une cellule d'électrolyse est donné dans [Rous98].

La matière est aussi transportée par convection et diffusion, l'équation permettant de calculer le champ de concentration (a6.4) est une forme simplifiée de (1.8).

Chaleur (a6.3)

$$\rho C_p \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \text{grad}(k \overrightarrow{\text{grad}} T) = Q$$

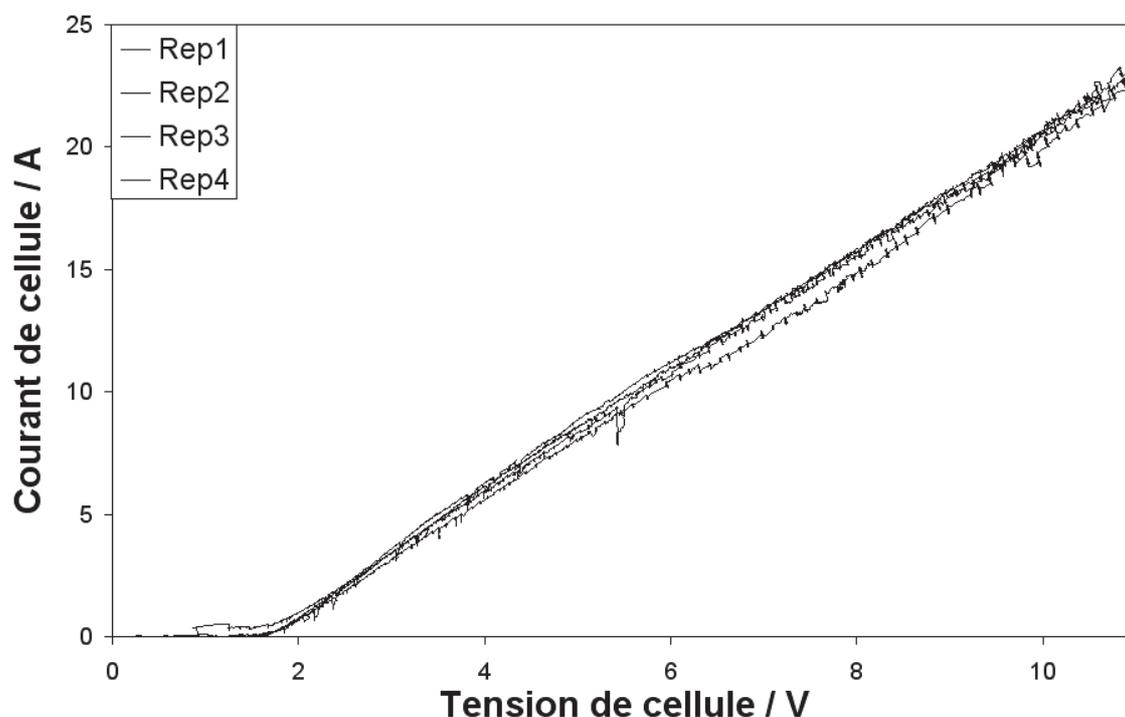
Matière (a6.4)

$$\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C - \text{grad}(D \overrightarrow{\text{grad}} C) = J$$

Annexe 5 : Courbes U/I - électrodes segmentées

L'ensemble des courbes présentées dans cette annexe sont tracées pour quatre répétitions de la mesure (notées Rep 1 – 4).

Courbes courant / tension pour la cellule, cathode de nickel

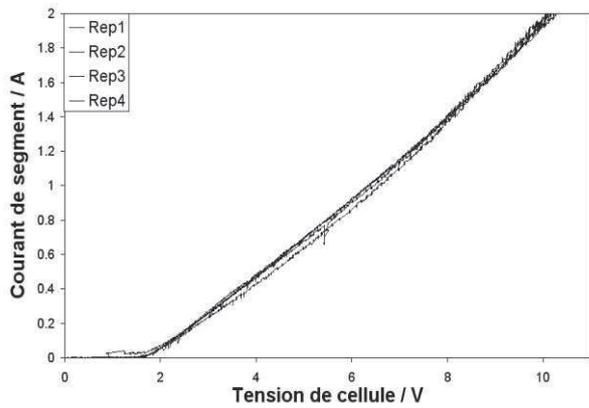


Les segments sont numérotés de bas (segment 1) en haut (segment 14). La surface de chaque segment est de $3,85 \pm 0,05 \text{ cm}^2$. L'ensemble des courbes courant tension sont données dans le tableau (5.a).

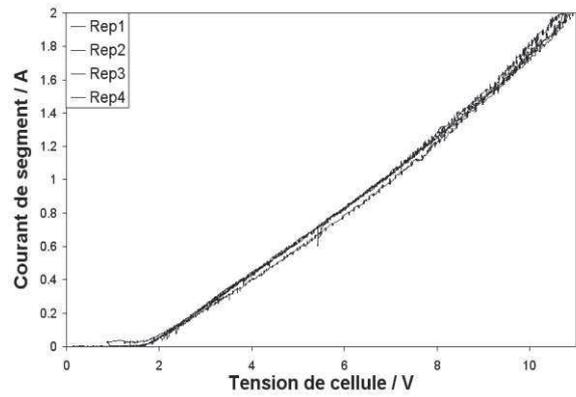
Seul le segment 14 (le plus haut) engendre des résultats qui peuvent varier d'une répétition à l'autre du fait de la formation d'une mousse dense emportant par gaz lift des quantités importante d'électrolyte quand le courant de cellule est important.

Tableau a.5 : Courbes courant tension dans les segments de bas en haut dans la cellule

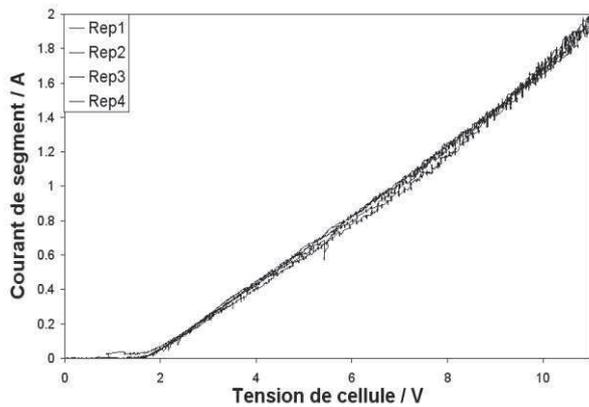
Courbes courant / tension pour le segment 1 (le plus bas), cathode de nickel



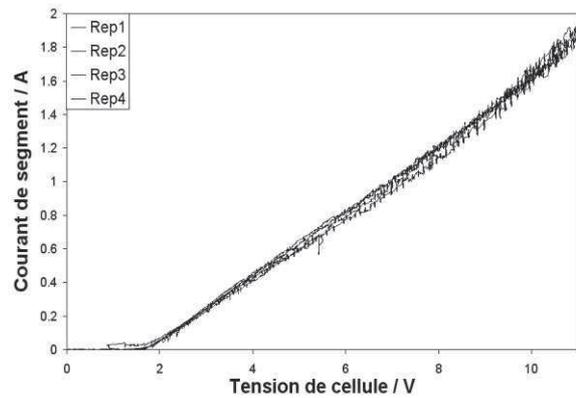
Courbes courant / tension pour le segment 2, cathode de nickel



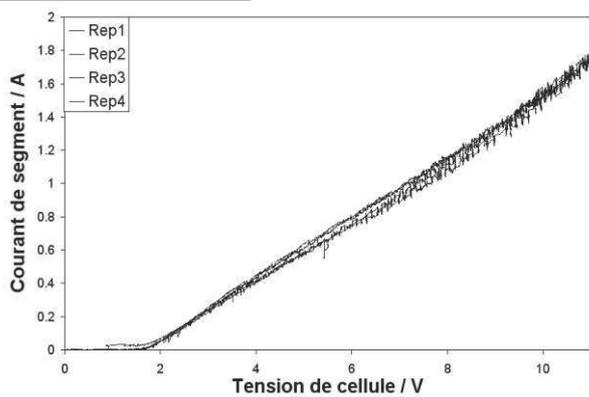
Courbes courant / tension pour le segment 3, cathode de nickel



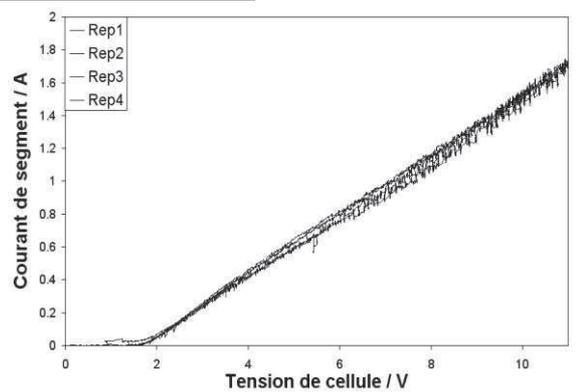
Courbes courant / tension pour le segment 4, cathode de nickel



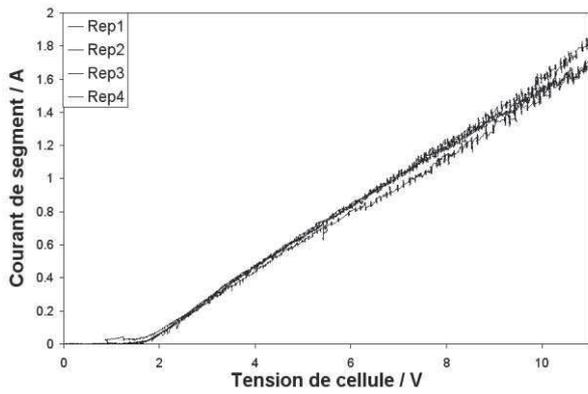
Courbes courant / tension pour le segment 5, cathode de nickel



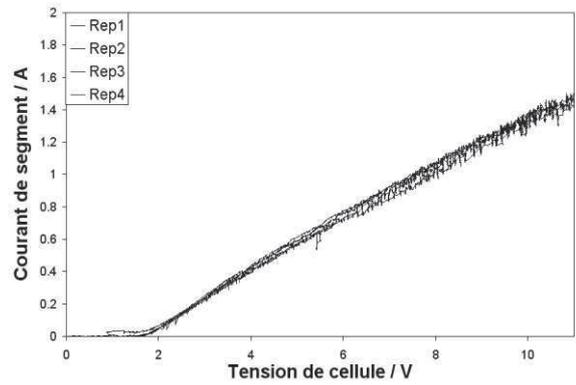
Courbes courant / tension pour le segment 6, cathode de nickel



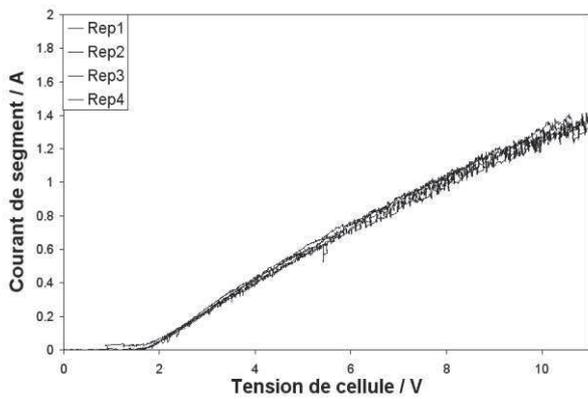
Courbes courant / tension pour le segment 7, cathode de nickel



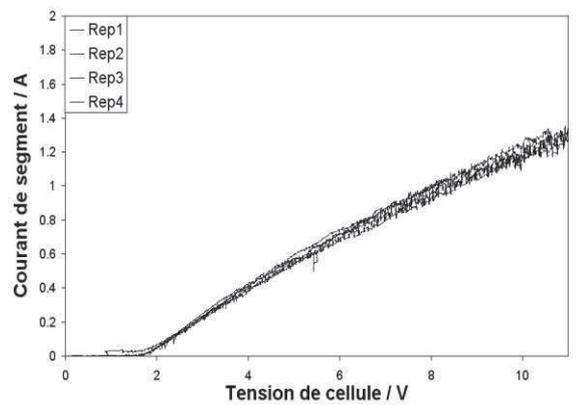
Courbes courant / tension pour le segment 8, cathode de nickel



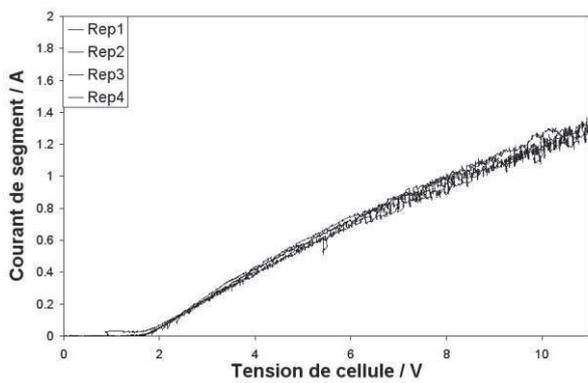
Courbes courant / tension pour le segment 9, cathode de nickel



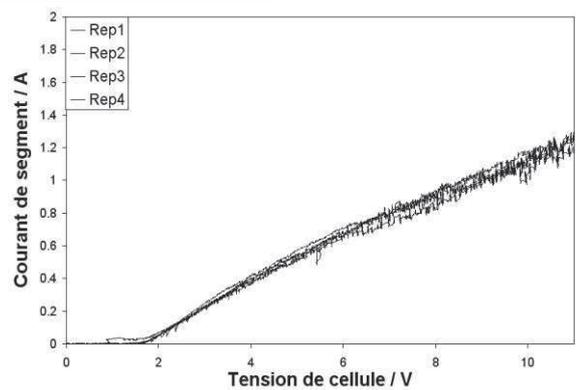
Courbes courant / tension pour le segment 10, cathode de nickel



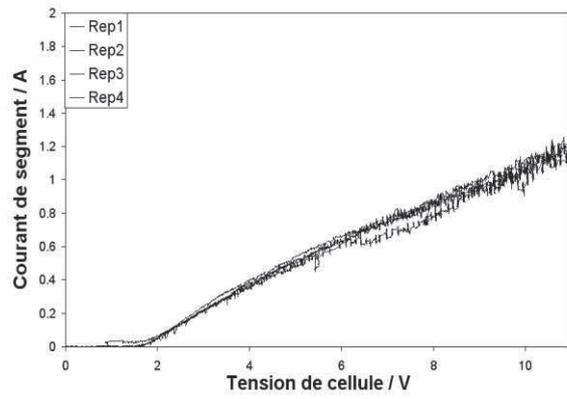
Courbes courant / tension pour le segment 11, cathode de nickel



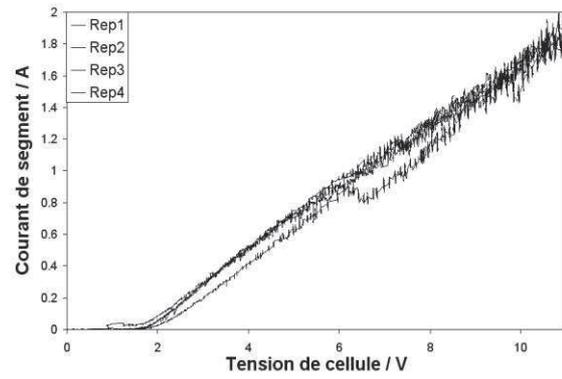
Courbes courant / tension pour le segment 12, cathode de nickel



Courbes courant / tension pour le segment 13, cathode de nickel



Courbes courant / tension pour le segment 14 (le plus haut), cathode de nickel



Courbes courant / tension pour la cellule, cathode de nickel-PTFE

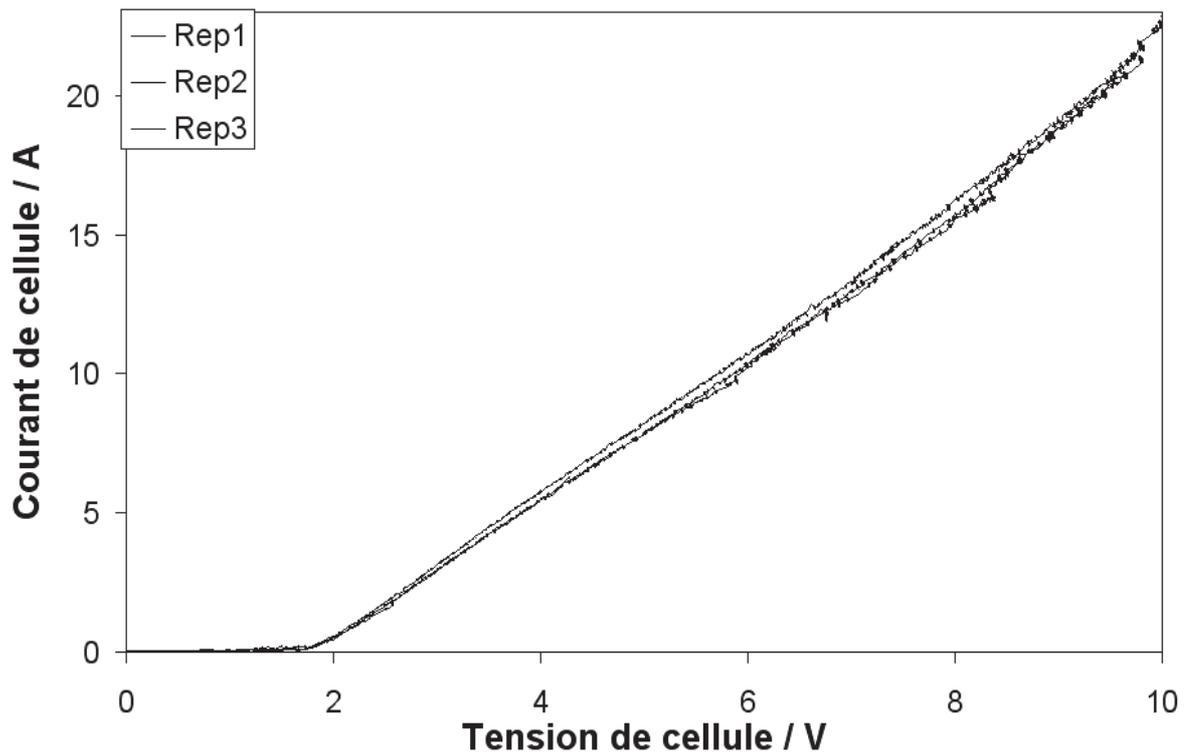
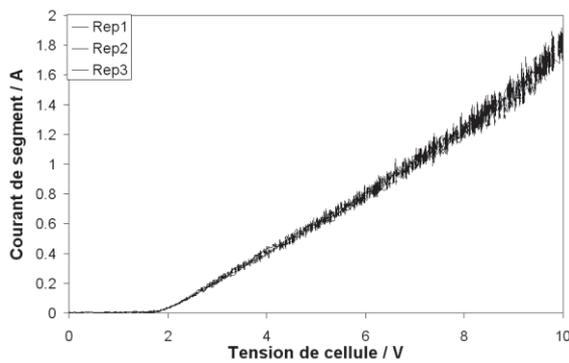
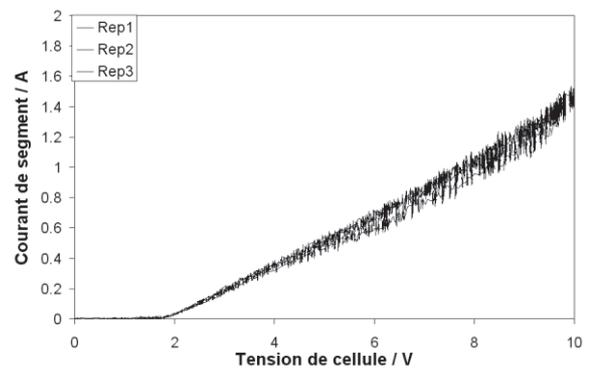


Tableau 5.b : Courbes courant tension dans les segments de bas en haut dans la cellule

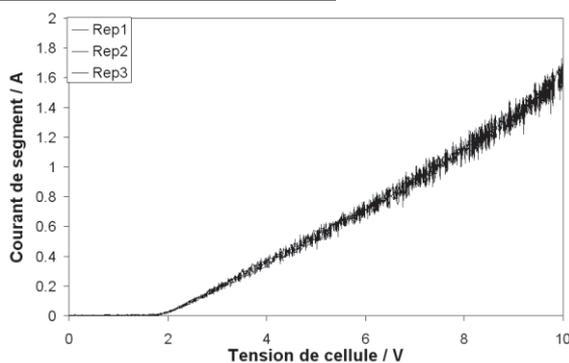
Courbes courant / tension pour le segment 1 (le plus bas), cathode de nickel-PTFE



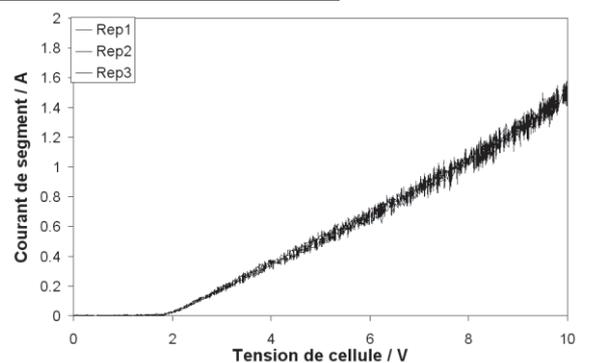
Courbes courant / tension pour le segment 2, cathode de nickel-PTFE



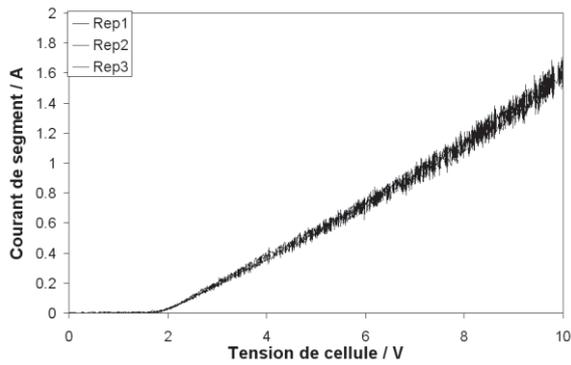
Courbes courant / tension pour le segment 3, cathode de nickel-PTFE



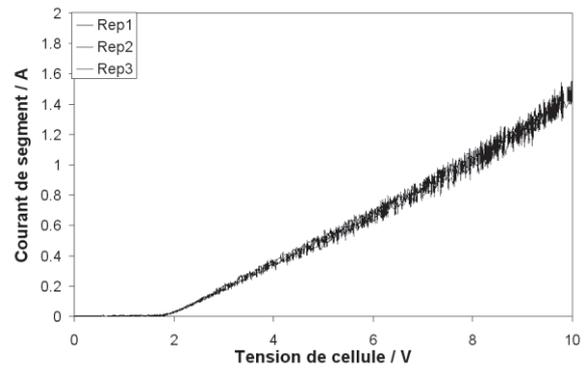
Courbes courant / tension pour le segment 4, cathode de nickel-PTFE



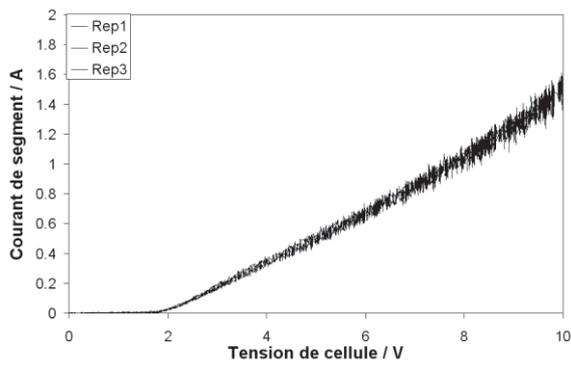
Courbes courant / tension pour le segment 5, cathode de nickel-PTFE



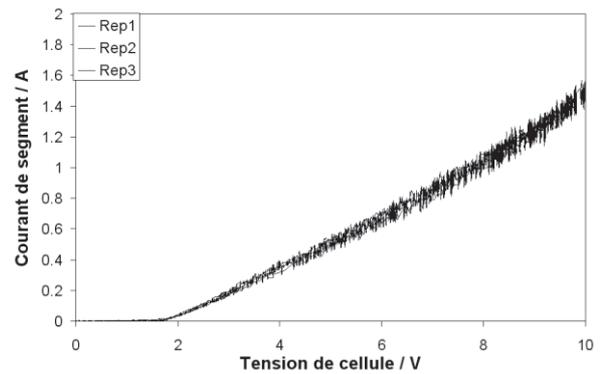
Courbes courant / tension pour le segment 6, cathode de nickel-PTFE



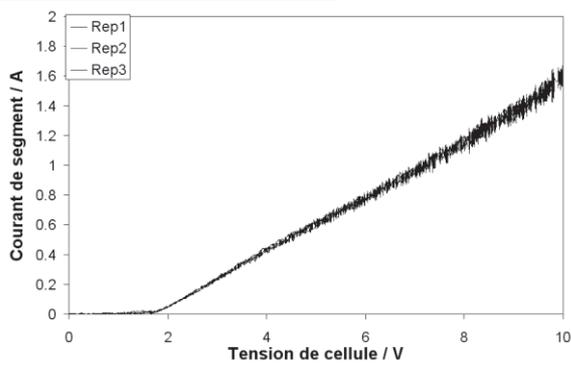
Courbes courant / tension pour le segment 7, cathode de nickel-PTFE



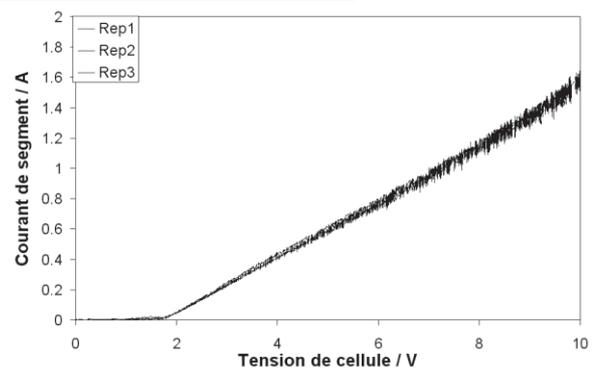
Courbes courant / tension pour le segment 8, cathode de nickel-PTFE



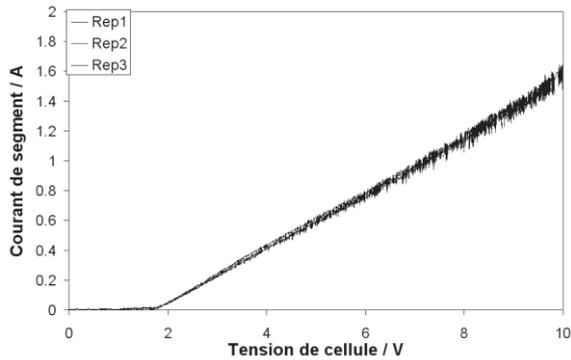
Courbes courant / tension pour le segment 9, cathode de nickel-PTFE



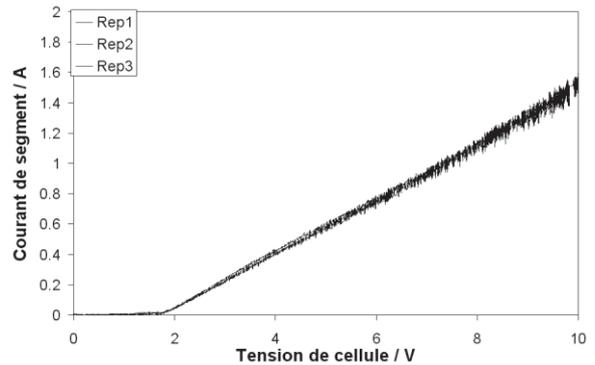
Courbes courant / tension pour le segment 10, cathode de nickel-PTFE



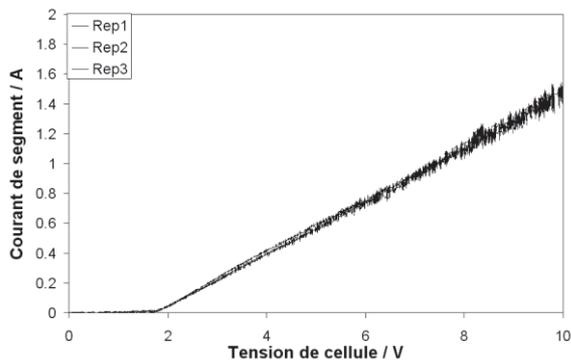
Courbes courant / tension pour le segment 11, cathode de nickel-PTFE



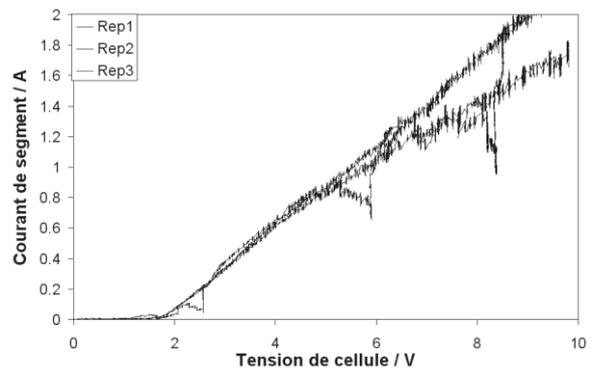
Courbes courant / tension pour le segment 12, cathode de nickel-PTFE



Courbes courant / tension pour le segment 13, cathode de nickel-PTFE



Courbes courant / tension pour le segment 14 (le plus haut), cathode de nickel-PTFE



Résumé

Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et étude des effets de la mouillabilité des électrodes sur le flux des charges électriques

Certains procédés d'électrolyse industriels, comme ceux de production de fluor et d'aluminium, génèrent du gaz sur des électrodes peu mouillées par l'électrolyte. Dans ces procédés, la convection est en grande partie induite par le mouvement des bulles. Le temps de résidence du gaz n'étant pas maîtrisé, la modélisation de ces électrolyses se heurte à de nombreux défis. Ce travail propose un état des connaissances nécessaires à la modélisation de ce type de cellules.

Après avoir mis au point une méthode permettant de réaliser des électrodes fortement hydrophobes, nous avons étudié le dégagement gazeux que celles-ci produisent. Nous avons observé que les bulles qui s'y forment croissent par coalescence et ce phénomène affecte la vitesse de croissance et la taille au détachement. Par la suite, nous avons démontré qu'en localisant le dépôt hydrophobe il est possible d'obtenir une population de bulles dont le nombre, la taille et la position sont maîtrisés.

Nous avons constaté que l'émission acoustique est un outil efficace pour mesurer, sans observation visuelle, la taille et la vitesse d'ascension des bulles produites par électrolyse. La fréquence la plus énergétique du spectre des salves d'émission acoustique des cellules d'électrolyse produisant du gaz permet, quand la fraction volumique de gaz est faible, de mesurer la taille de toutes les bulles dans la cellule. Quand les bulles sont nombreuses et denses, cette même fréquence est liée aux dimensions de la cellule, à la densité de courant, à la taille des bulles et à la fraction volumique en gaz dans le panache. Nous avons proposé une explication à cette observation basée sur l'hypothèse d'un couplage acoustique des bulles. En l'absence d'agitation vigoureuse, l'activité acoustique d'une cellule d'électrolyse produisant des bulles traduit l'importance du transport de matière aux électrodes.

La mesure de la répartition de la densité de courant par la méthode des électrodes segmentées dans une cellule en convection libre a été réalisée. Cette étude a été menée dans le but de tester un outil de simulation numérique des cellules d'électrolyse produisant du gaz. L'effet de la mouillabilité de l'électrode sur la répartition du courant a été évalué.

Mots clés: émission acoustique, électrode hydrophobe, cellule d'électrolyse, électrodes segmentées

Abstract

Gas-producing electrolysis: acoustic emission monitoring and study of the impact of electrodes wettability on current distribution

Molten salts electrochemical processes, like fluorine and aluminium production processes produce bubbles on electrodes slightly wetted by an electrolyte. In those cells, the electrolyte convection is mainly induced by the motion of bubbles. Then, the residence time of gas is not under control and the modelling of such electrolysis still faces many challenges. This work begins with a collection of the information required to model gas-producing cells.

We developed an electrochemical composite coating technique to achieve the production of highly hydrophobic electrodes. Then we studied the gas evolution obtained with these electrodes, we observed that coalescences determines the bubbles growth rate and sizes at detachment. When the hydrophobic deposit is local, it is possible to obtain a bubble population whose number, size and position are controlled.

We found that the acoustic emission is an effective tool to measure the size and rising speed of bubbles produced by electrolysis without having to observe them visually. When the volume fraction of gas is low, the most energetic frequency of the spectrum of acoustic emission bursts allows measuring the size of all bubbles in the cell. When bubbles are numerous, the most energetic frequency of the acoustic emission spectrum is related to the dimensions of the cell, current density, sizes of the bubbles and gas volume fraction in the plume. We have proposed an explanation for this observation based on the assumption of an acoustic coupling of the bubbles. When bubbles are produced, the acoustic activity of an electrolysis cell is correlated with the mass transport at electrodes.

We propose a set of measurements of the distribution of current density at the electrodes in a cell with electrolyte free convection. These measurements have been carried out to benchmark a numerical simulation tool. The effect of the wettability of the electrode on the current distribution was evaluated.

Keywords: acoustic emission, hydrophobic electrodes, electrolysis cell, segmented electrodes