



HAL
open science

Désalinisation de l'eau de mer par des méthodes capacitives

Assane Sene

► **To cite this version:**

Assane Sene. Désalinisation de l'eau de mer par des méthodes capacitives. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30100 . tel-03124357

HAL Id: tel-03124357

<https://theses.hal.science/tel-03124357v1>

Submitted on 28 Jan 2021

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Assane SENE

Le 11 mars 2020

Désalinisation de l'eau de mer par des méthodes capacitives

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Thèse dirigée par

Patrice SIMON et Pierre Louis TABERNA

Jury

M. Emmanuel BAUDRIN, Rapporteur

M. Jean GAMBY, Rapporteur

Mme Domitille GIAUME, Examinatrice

M. Pierre GROS, Examineur

M. Emmanuel MOUSSET, Examineur

M. Patrice SIMON, Directeur de thèse

M. Pierre-Louis TABERNA, Co-directeur de thèse

A ma mère,

« The ultimate measure of a man is not where he stands in moments of comfort and convenience, but where he stands at times of challenge and controversy. »

Martin Luther King Jr.

Remerciements

Je souhaiterais remercier mes directeurs de thèse le Professeur Patrice Simon et le Docteur Pierre-Louis Taberna. Je vais commencer par Patrice, en ayant répondu à mon mail en 2016, tu m'as donné l'opportunité d'intégrer le labo d'abord en tant qu'Ingénieur d'étude pour enfin aboutir sur une thèse en 2017. Je te remercie pour cette confiance et grâce à toi j'ai pu réaliser mon rêve. Ensuite Pierre-Louis, je pense que sans ton aide ça aurait été beaucoup plus compliqué d'arriver à bout. Tu as été d'une aide incommensurable sur le plan scientifique. Je te remercie pour ta disponibilité malgré mes allers-retours incessants à ton bureau. Je tenais vraiment à vous remercier tous les deux du fond du cœur pour ce que vous avez fait pour moi, de votre patience et votre soutien durant ces années.

Merci aux membres du jury d'avoir pris le temps de juger ce travail et merci pour leurs remarques à la fois utiles et encourageantes : M. Emmanuel Baudrin, M. Jean Gamby, Mme Domitille Giaume, M. Pierre Gros, M. Emmanuel Mousset.

Merci à Benjamin Rotenberg et Mathieu Salanne du laboratoire Phénix de l'Université Paris Sorbonne et à leurs équipes pour leur collaboration sur une partie de ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Barbara Daffos. D'abord sur le plan professionnel, merci pour ton aide précieuse pour les manips. Ça ne devait pas être évident de partager la salle avec moi du fait des aléas liés à mes manips (suspensions de carbone, explosions...). Mais malgré cela, tu as toujours été patiente et de surcroît tu m'aidais à nettoyer. Sur le plan personnel, je te remercie pour ta gentillesse, ta bonne humeur quotidienne, tes conseils...c'était toujours un plaisir le matin en franchissant la porte de la salle 62 et de te retrouver avec le sourire. MERCI POUR TOUT ! DIEUREUDIEUF! (Merci en Wolof).

Un grand merci aux gens du bureau 113. D'abord aux filles qui m'ont accueillie à savoir Yingui et Elodie pour leur aide à bien m'intégrer, leur gentillesse et leur soutien. Vous étiez de véritables amies durant les années qu'on a passées au labo et vous l'êtes restées. Merci Yingui de m'avoir guidé au début sur le fonctionnement du labo et merci surtout pour le café. Merci à toi Elodie, tu as été une personne formidable. Ça n'a pas été facile parfois de respecter ma diète avec le chocolat que tu ramenaient tout le temps au bureau. Merci à Dasha, partager le bureau avec toi était juste

super. Une personne ouverte d'esprit avec qui j'ai eu le plaisir d'avoir des discussions très intéressantes. Merci à Hui aussi.

Mes sincères remerciements à toutes les personnes que j'ai eu à côtoyer durant ces années au CIRIMAT.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, même éloignée, j'ai toujours senti votre soutien infailible. Et je vais citer une personne en particulier, mon grand frère : Jules. Un grand merci aussi à mes amis de toujours : Amad, Ibra, Mor et Yacine.

Sommaire

Introduction Générale	8
Chapitre I : Bibliographie	13
I. Généralités	14
I.1- Problématique de l'eau	14
I.2- Désalinisation : nouvelle source d'eau de consommation	15
I.3- Différentes techniques de désalinisation.....	16
II. La désalinisation capacitive	19
II.1 Le supercondensateur : base de la désalinisation capacitive	21
II.2- Une brève histoire de la désalinisation capacitive.....	24
II.3- Double couche électrochimique (EDL : « <i>Electrochemical Double Layer</i> »)	25
III. Matériaux d'électrode	30
III.1- Porosité.....	30
III.2- Revue des matériaux de carbone utilisés pour la désalinisation capacitive	35
IV. Les différentes architectures de cellules.....	36
IV.1- Architecture de cellule avec des électrode Fixes	37
IV.2- Architecture de cellule avec des électrodes mobiles.....	41
V. Objectif de la thèse.....	43
Références bibliographiques:	45
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	61
I. Introduction.....	62
II. Matériaux et cellules de désalinisation.....	62
II.1. Carbone poreux	62
II.2 Cellules de désalinisation.....	62
III. Techniques de caractérisations électrochimiques	69
III.1 Voltammétrie cyclique (CV)	69
III.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	72
IV. Mesures rhéologiques.....	77
IV.1 Comportement rhéologique en régime statique.....	78
IV.2 Comportement rhéologique en régime dynamique	80
Références :	84

Chapitre III : Effet de la concentration de l'électrolyte et de la structure du carbone sur la désalinisation.....	86
I. Introduction.....	87
II. Expérience.....	87
III. Résultats et discussions	89
III.1- Influence de la concentration sur la performance de désalinisation.....	89
III.2 Effet de la structure du carbone microporeux sur la capacité.....	100
IV. Conclusion.....	109
Référence :.....	111
Chapitre IV : Caractérisation d'une cellule de désalinisation.....	114
I. Introduction.....	115
II. Théorie	115
III. Expériences	118
IV. Résultats et discussions	119
IV.1 Mesure avec l'électrode de platine (Pt).....	119
IV.2 : Électrode de <i>Acetylene Black</i> (AB).....	125
IV.3 : Électrode de YP-50F.....	128
IV.4 : Investigation de l'évolution de la quantité de charge par rapport au nombre adimensionnel θ	129
IV.5 : Vérification de la validité du nombre adimensionnel θ aux temps longs	131
V. Conclusions	134
Références:.....	136
Chapitre V : Désalinisation avec des électrodes de carbone en suspension dans l'électrolyte...	138
I. Introduction.....	139
II. Expériences	139
II.1- Caractéristiques des différents carbones utilisés	139
II.2- Préparation des suspensions de carbone.....	142
II.3- Montage de cellule.....	142
III. Résultats et discussions	145
III.1- Étude de la suspension de carbone YP-50F : AB en mode statique	145
III.2- Influence de la teneur de carbone dans la suspension.....	147
III.3- La rhéologie des suspensions	149
III.4- Mesures électrochimiques.....	163

III.4.1- Mesures de la résistance des suspensions	163
III.4.2- Influence de l'écoulement sur la résistance : suspensions 12%-YP-50F(60):AB(40)	165
III.4.3- Comparaison de la résistance des différentes suspensions.....	167
III.4.4- Etude du comportement capacitif des suspensions	168
IV. Conclusion.....	172
Références	173
Conclusion générale.....	175

Introduction Générale

En 2025, 4 milliards de personnes devraient se trouver en situation de « stress hydrique » [1], défini par une disponibilité de l'eau potable inférieure à 1700 m³ par personne par an. L'accès à l'eau potable est l'une des problématiques majeures à résoudre pour ce XXI^{ème} siècle. Bien que 70% de la surface de la terre soit recouverte d'eau, la majeure partie de cette eau (97%) est impropre à la consommation, car elle provient des mers et océans. Il est évident donc que la désalinisation de l'eau de mer, se positionne comme une des alternatives pour la résolution de ce problème.

Au cours du temps, plusieurs techniques ont été développées pour produire de l'eau potable à partir de l'eau de mer. Parmi ces techniques, nous pouvons citer, entre autres, l'osmose inverse, la distillation ou encore l'électrodialyse [2]. Mais l'inconvénient de ces techniques, est qu'elles nécessitent une quantité importante d'énergie, ce qui rend leur utilisation limitée aux pays développés.

La désalinisation capacitive est en ce sens une technique prometteuse, car elle permet la récupération de l'énergie qui a été utilisée lors du procédé de désalination. Elle repose sur les phénomènes d'électrosorption dont le principe de fonctionnement est celui des supercondensateurs : sous l'effet d'une polarisation électrique, les ions en solution sont adsorbés au niveau des électrodes poreuses de carbone portant une charge opposée. L'énergie utilisée pendant la charge (adsorption des ions aux électrodes), sera récupérée lors de la décharge (désorption des ions aux électrodes) et pourra ensuite être réutilisée pour une nouvelle étape de désalinisation. Néanmoins, la capacité de désalinisation d'une cellule est limitée par la quantité de carbone présente aux électrodes. Pour pallier ce problème, le concept de « EFC » (*Electrochemical flow capacitor*) a été proposé[3]. Il consiste à mettre en suspension les électrodes en poudre de carbone activé (poreux) dans l'électrolyte (eau salée) et faire ensuite circuler cette suspension dans la cellule de désalinisation. Ainsi le procédé peut se faire en continu et une quantité plus importante d'eau pourra être traitée.

Le développement d'une cellule de désalinisation capacitive nécessite une étude approfondie des différents constituants qui la composent. Ainsi, les travaux se sont focalisés au cours des dernières années sur les différents matériaux carbonés utilisés et le développement de différentes architectures de cellule pour mieux optimiser le fonctionnement du procédé.

Les matériaux carbonés utilisés comme électrode représentent la majeure partie des travaux effectués en ce sens, principalement dédiés à leurs synthèses et caractérisations. Les carbones les plus utilisés dans la désalinisation capacitive sont les carbones de grande surface spécifique, tels que les carbones activés, les aérogels de carbone, les carbones dérivés de carbure (CDC), les nanotubes carbonés et le graphène. Les différences de structures de ces carbones, du fait de leurs différentes méthodes de synthèse, peuvent avoir un impact sur la capacité d'adsorption des ions dans les pores des électrodes. L'étude des mécanismes d'adsorption des ions au niveau des électrodes se fait généralement en utilisant une cellule classique de supercondensateur, c'est-à-dire une cellule fermée avec des électrodes fixes en film de carbone sans possibilité de renouvellement de l'électrolyte.

Dans le concept de l'EFC, l'étude de l'optimisation du procédé se fait généralement en faisant circuler la suspension dans la cellule (mode *flow*), les électrodes de carbone étant en suspension dans l'électrolyte. La formulation des suspensions de carbone régit son comportement rhéologique et aussi les performances électrochimiques du système.

C'est dans ce contexte que cette thèse s'inscrit et elle porte plus précisément sur la désalinisation de l'eau de mer par des méthodes capacitatives. L'objectif de cette thèse est d'étudier une cellule de désalinisation capacitive sous flux (en mode circulation), avec des électrodes en suspension dans l'électrolyte. Le comportement de telles cellules étant complexe, car faisant intervenir plusieurs paramètres (vitesse d'écoulement, viscosité, vitesse de balayage du potentiel, formulation des suspensions, types de carbone utilisé...), nous avons choisi de mener cette étude par étape. Ainsi nous avons tout d'abord étudié l'effet de la distribution en taille de pore du carbone et de la concentration de l'électrolyte sur les performances de désalinisation. Nous avons ensuite caractérisé l'effet de la variation de la vitesse de balayage du potentiel et du débit d'écoulement sur les performances d'une cellule de désalinisation sous flux, fonctionnant avec des électrodes fixes recouvertes de films de carbone. Dans un dernier temps, nous avons étudié une cellule de désalinisation avec des électrodes en suspensions dans l'électrolyte, en mettant l'accent sur la formulation des suspensions de carbone en caractérisant leur comportement rhéologique et électrochimique.

Le premier chapitre de cette thèse présente l'état de l'art des différents travaux menés dans le domaine de la désalinisation, et plus particulièrement dans la désalinisation capacitive. Nous

présenterons tout d'abord la problématique actuelle de l'accès à l'eau potable et les solutions qui ont été proposées pour y remédier. Nous présentons ensuite les différentes techniques de désalinisation existantes et les comparerons avec la désalinisation capacitive. L'étude bibliographique sur la désalinisation capacitive sera ensuite détaillée en mettant particulièrement l'accent sur les différents matériaux d'électrodes utilisés et les différentes architectures de cellule existantes.

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales, les matériaux et les techniques de caractérisation utilisés lors de nos travaux.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de la désalinisation en mode statique en utilisant des électrodes fixes de carbone (sous forme de film), dans une cellule fermée sans possibilité de renouvellement de l'électrolyte. Il sera question dans ce chapitre d'étudier l'effet de la distribution en taille de pore du carbone et de la concentration sur la désalinisation, en utilisant deux carbones de grande surface spécifique : les carbures dérivés de carbone (CDC) et le carbone activé YP-50F.

Le quatrième chapitre présente l'étude d'une cellule de désalinisation avec un électrolyte sous flux, mais avec électrodes de carbone stationnaires immobilisées sous forme de film. Nous avons étudié comment les variations de la vitesse de balayage en potentiel et du débit d'écoulement de l'électrolyte influencent les performances de la cellule. Cette étude nous a permis de définir des conditions expérimentales (en termes de flux et de vitesse de balayage) optimales pour la désalinisation.

Dans le chapitre cinq, nous nous sommes focalisés sur la désalinisation capacitive fonctionnant avec des électrodes en suspension dans l'électrolyte, sous flux. Le défi était de trouver une formulation de la composition de la suspension adaptée permettant une bonne percolation électrique et en même temps une faible viscosité pour permettre son écoulement dans la cellule. Nous avons utilisé des carbones avec des granulométries différentes et caractérisé l'effet de ces paramètres sur les propriétés rhéologiques des suspensions. Le chapitre se termine par les caractérisations électrochimiques des différentes suspensions.

Enfin, nous terminerons cette étude en résumant les principaux résultats dans la conclusion générale et présenterons les perspectives dans une dernière partie.

Références :

[1] Daziano, L.: Chapitre 9 - Les enjeux des ressources en eau dans les pays émergents, U, (2014), pp. 137–146.

[2] Gude, V.G.: Desalination and sustainability – An appraisal and current perspective, *Water Research*, **89** (2016), pp. 87–106.

[3] Porada, S.; Zhao, R.; van der Wal, A.; Presser, V. and Biesheuvel, P.M.: Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Progress in Materials Science*, **58** (2013), no. 8, pp. 1388–1442.

Chapitre I : Bibliographie

I. Généralités

I.1- Problématique de l'eau

La récente étude publiée le 06 août 2019 par le *World Resources Institute* (WRI – Institut des ressources mondiales)[1] révèle que le quart de la population mondiale est en situation de stress hydrique. Le stress hydrique est atteint lorsque la disponibilité de l'eau pour répondre aux activités humaines et aux besoins de l'environnement est inférieure à 1700 m³ par personne par an[2, 3]. Les causes de cette pénurie d'eau sont diverses et l'augmentation de la population mondiale, les changements climatiques, l'augmentation des besoins pour l'agriculture sont cités comme les principales raisons de cette crise mondiale[4–9]. Au-delà des questions sociales, l'accès à l'eau potable est une problématique majeure à l'échelle mondiale et qui est source de conflit dans plusieurs régions du monde[10–16].

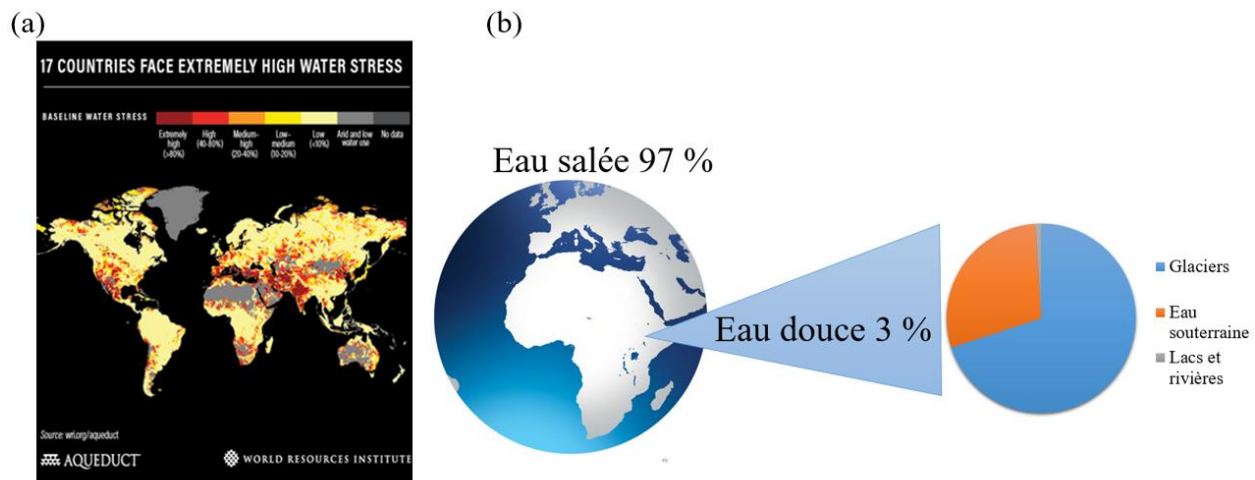


Figure I-1 : (a) Représentation du niveau de stress hydrique au niveau mondial [1], (b) Illustration de la réserve mondiale en eau ; mise en évidence du pourcentage en eau salée et eau douce.

L'eau douce représente 3 % en volume de la réserve mondiale et les deux tiers sont piégés dans les calottes glaciaires. L'eau salée représentant la quasi-totalité de nos réserves soit environ 97 %, avec 71 % de la surface du globe terrestre recouverte par les océans et les mers [17, 18] - la

désalinisation de l'eau mer peut constituer une alternative comme nouvelle source de production d'eau potable.

I.2- Désalinisation : nouvelle source d'eau de consommation

Le concept des premières installations de désalinisation de l'eau de mer a été conçu dans la fin des années 1950 [19]. Les usines de désalinisation ont été implantées la plupart du temps dans des zones arides comme le Moyen-Orient [20, 21] et l'Afrique du Nord [22] et aussi en Australie [23]. A San Diego aux Etats-Unis, la désalinisation a été mise place pour répondre au problème de la sécheresse [24]. Si le procédé de désalinisation de l'eau de mer est aujourd'hui une technologie fiable pour produire de l'eau potable, l'enjeu majeur des prochaines années reste la réduction du coût énergétique des procédés (**Figure I-2**) [19].

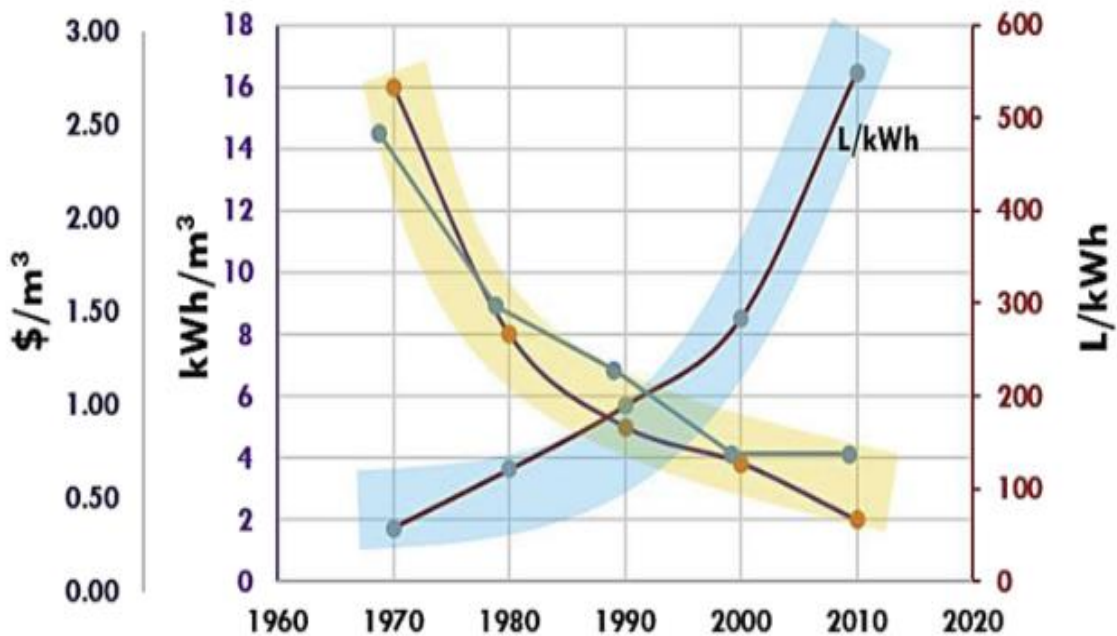


Figure I-2 : Evolution du coût énergétique de la désalinisation par rapport à la quantité d'eau traitée au cours des années [19].

Plusieurs techniques de désalinisation ont été développées au cours des dernières décennies [19, 25]. On peut citer les procédés thermiques comme la distillation [*multi-stage flash distillation* (MSD), *multi-effect distillation* (MED)], les procédés membranaires utilisant comme force motrice la pression avec par exemple le procédé d'osmose inverse (RO : *reverse osmosis*), l'osmose directe (FO : *forward osmosis*), la nanofiltration (NF), et enfin les procédés membranaires qui utilisent le potentiel électrique comme force motrice, l'électrodialyse (ED).

I.3- Différentes techniques de désalinisation

I.3.1- Osmose Inverse (RO : *reverse osmosis*)

L'osmose inverse est l'une des techniques les plus utilisées pour la désalinisation, avec environ 50 % en volume de l'eau désalinisée produite au niveau mondial par ce procédé [26]. Elle consiste à appliquer, une pression supérieure à la pression osmotique, sur une solution concentrée, pour faire passer les molécules d'eau à travers une membrane semi-sélective, cependant en suivant une direction opposée à celle du phénomène naturel d'osmose [27–29] (Voir **Figure I-3**). L'énergie consommée par cette technique pour le traitement des eaux de surfaces se situe environ de 0,2-0,4 kWh/m³ [30–32], alors que pour ce qui est de l'eau de mer, elle est de 1,07 kWh/m³ pour une désalinisation de 50 % [30, 31, 33–35]. Mais le bilan énergétique total est encore plus élevé que cela puisqu'il faut considérer le prétraitement et le post traitement, ce qui revient à un coût énergétique de 3,5–4,5 kWh/m³ [36]. L'osmose inverse est utilisée généralement comme moyen de dessaler l'eau dans des pays possédant une grande capacité énergétique comme l'Australie [37], Israël [38], Arabie Saoudite [39] et les Emirats Arabes Unis [40].

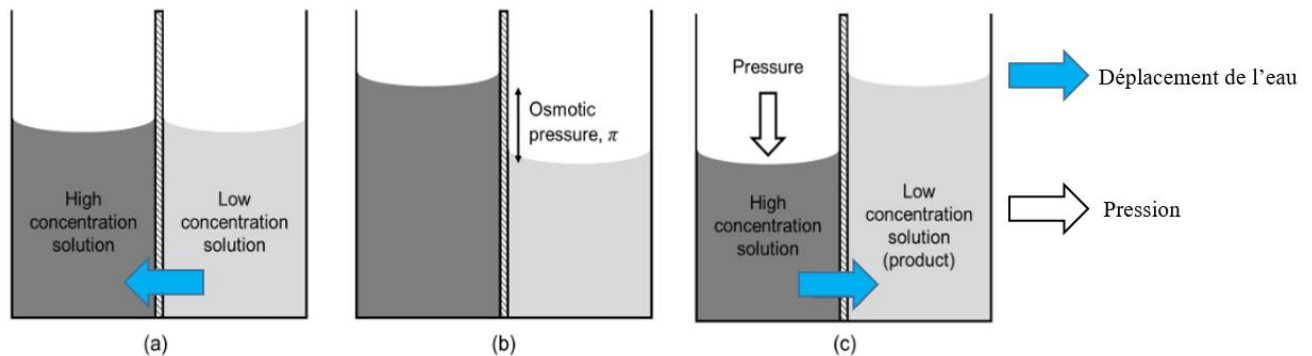


Figure I-3 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de l’osmose inverse : (a) état initial avec l’existence de deux solutions, l’une plus concentrée que l’autre, séparées par une membrane semi-sélective. (b) le gradient de concentration engendrant une pression osmotique entre les deux compartiments, un flux de molécules d’eau du milieu le moins concentré (hypotonique) vers le milieu le plus concentré (hypertonique) engendrant une augmentation de son volume. (c) l’osmose inverse consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique au compartiment hypertonique pour entraîner un flux de molécules d’eau vers le compartiment hypotonique [27]. Ce procédé permet ainsi d’obtenir de l’eau osmosée. C’est un procédé efficace mais coûteux en énergie.

I.3.2- La distillation

La distillation consiste à utiliser l’énergie thermique pour vaporiser l’eau qui, une fois condensée, permet d’obtenir de l’eau déminéralisée. La répétition de cette opération augmente le rendement, ce qui permet de distinguer deux techniques de distillation : la distillation multi flash (MSD) et la distillation multi effet (MED). La MSD consiste à faire l’évaporation de l’eau en plusieurs étapes [41–44] (voir **Figure I-4-a**), d’abord l’eau de mer maintenue sous pression est chauffé jusqu’à 120 °C, puis elle est envoyée dans des étages successifs où la pression est faible. Il en résulte une détente instantanée. La MED a pour principe d’utiliser la chaleur de condensation de la vapeur d’eau produite dans une première étape de distillation pour évaporer une partie de l’eau de mer dans une seconde étape de distillation et ainsi de suite [42, 44, 45] (voir **Figure I-4-b**). La MSD a

une consommation d'énergie de 2,5 à 5 kWh/m³ alors que celle de la MED est de 2 à 2,5 kWh/m³ [42].

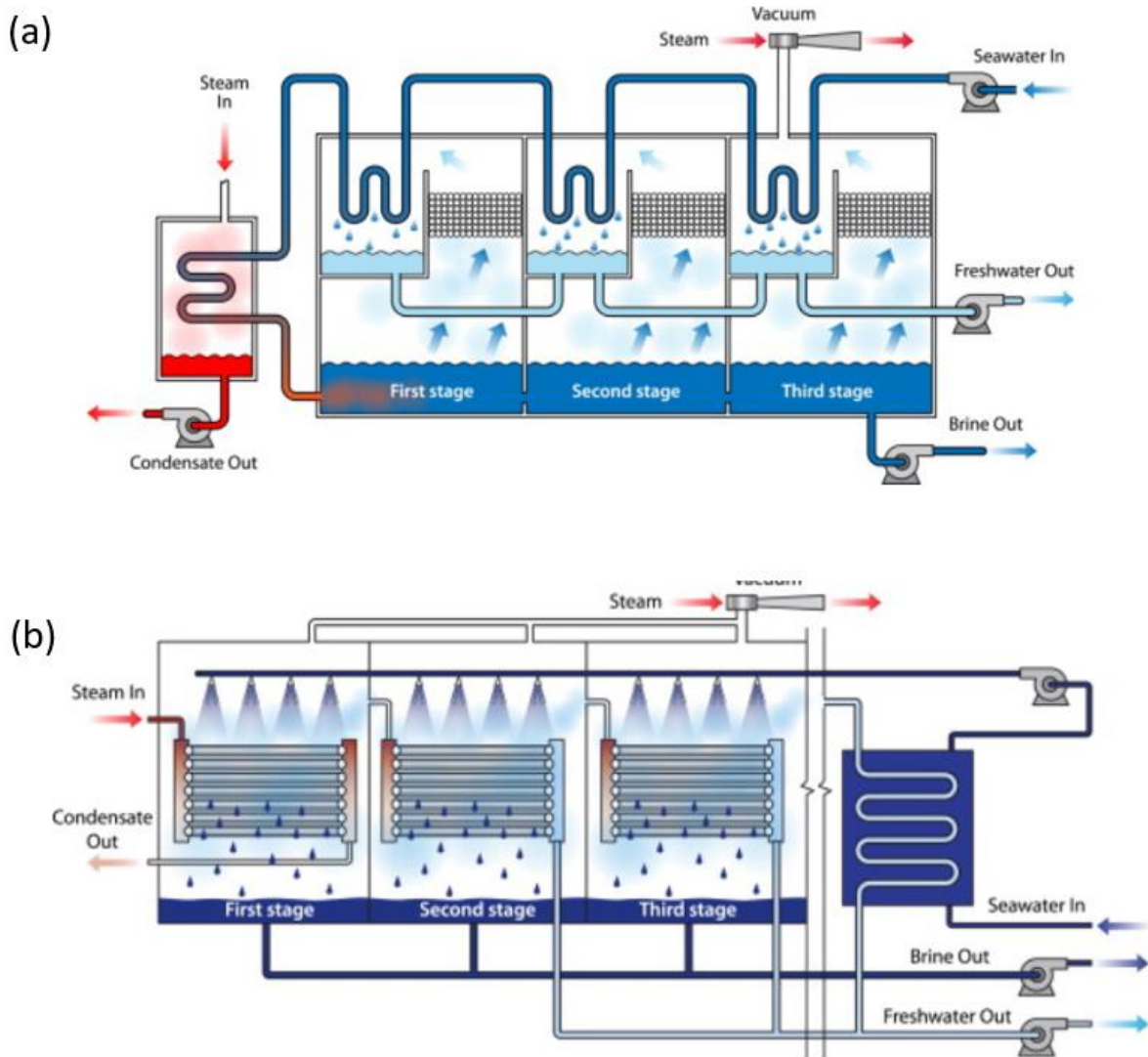


Figure I-4 : Représentation schématique de la MSD (a) et de la MED (b) [42].

I.3.3- L'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique qui se rapproche le plus de celle de la désalinisation capacitive car étant aussi un procédé de nature électrochimique. Les ions sont éliminés par migration sous l'effet d'un champ électrique au travers de membranes sélectives (anionique et cationique) [46–48]. Les cations Na^+ migrent vers la cathode (électrode négative) et les anions Cl^- vers l'anode (électrode positive, voir **Figure I-5**). La consommation d'énergie de cette technique est estimée à environ 2,5 à 5,5 kWh/m³ [42].

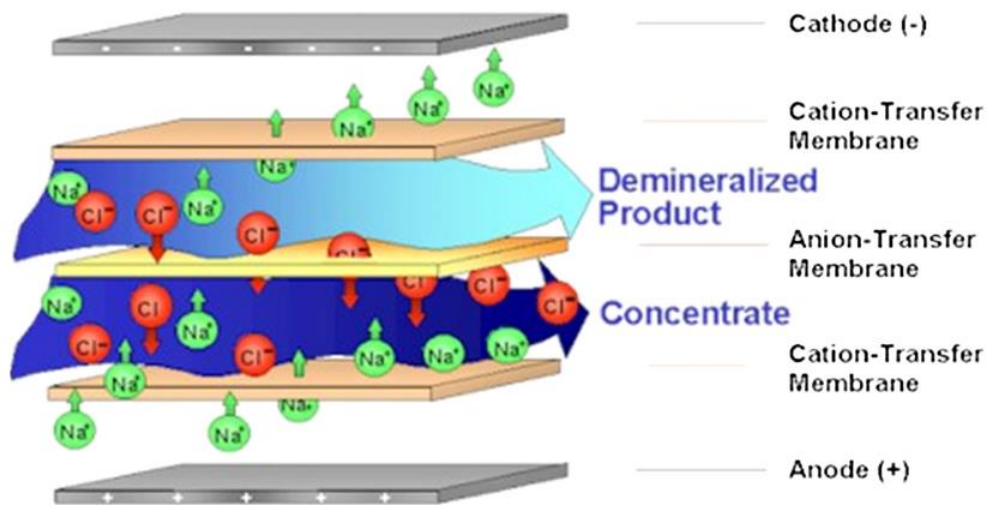


Figure I-5 : Représentation schématique du fonctionnement de l'électrodialyse [46].

II. La désalinisation capacitive

La désalinisation capacitive est une technique qui repose sur le phénomène d'électrosorption. Le terme « capacitive » fait référence au fait que le système utilise le même fonctionnement que les supercondensateurs, c'est-à-dire l'utilisation de deux électrodes poreuses pour adsorber les ions en solution dans la double couche électrochimique sous l'effet d'une polarisation électrique. Le potentiel électrique appliqué aux électrodes fait apparaître deux pôles chargés positivement et négativement. Les ions cations (Na^+) migrent et s'adsorbent à l'électrode négative et les anions (Cl^-) font de même à l'électrode positive (voir **Figure I-6**).

La principale différence par rapport aux autres techniques est que l'énergie fournie pendant la charge (adsorption des ions aux électrodes), peut être récupérée pendant la décharge (désorption des ions aux électrodes). Ainsi cette énergie pourra être donc réutilisée pour une nouvelle étape de désalinisation.

Ce procédé se base sur la formation de la double couche électrochimique (EDL : « *Electrochemical Double Layer* ») à la surface d'électrodes de grande surface développée, typiquement à base de carbone activé. Nous allons revenir plus en détail sur la formation de l'EDL plus tard dans ce chapitre. Idéalement, ce procédé se fait en l'absence de réactions électrochimiques. C'est pourquoi il est important, pour éviter les réactions faradiques, que le potentiel appliqué ne dépasse pas les 1,23 V correspondant au potentiel thermodynamique de l'électrolyse de l'eau [49]. Il est en pratique limité à des valeurs plus faibles du fait de la présence de réactions faradiques parasites (liées à la présence de groupes de surface sur les électrodes carbonées par exemple).

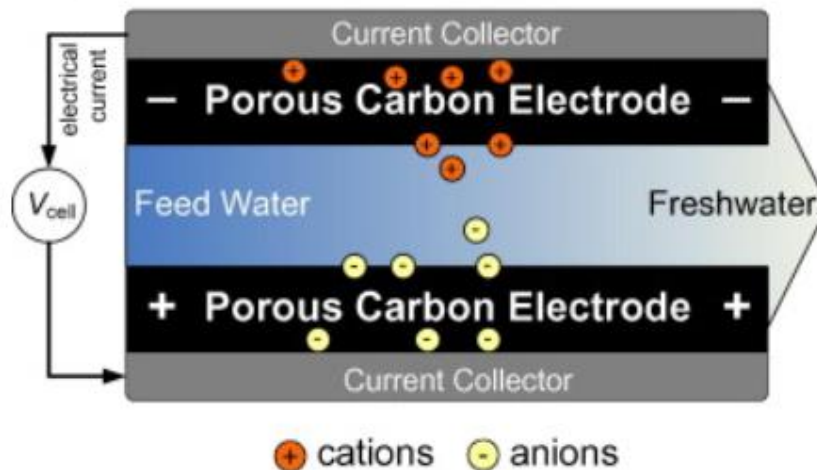


Figure I-6 : Représentation schématique du principe de la désalinisation de l'eau par désalination capacitive. Sous l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes, les ions migrent et sont adsorbés dans les électrodes de carbone de grande surface développée. [50].

II.1 Le supercondensateur : base de la désalinisation capacitive

➤ Différents systèmes de stockage électrochimique

La désalinisation capacitive est une déclinaison du stockage capacitif de l'énergie. Les supercondensateurs, comme les batteries, font partie de la famille des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. Le stockage électrochimique de l'énergie peut se faire de différentes façons. Par l'intermédiaire de processus faradiques, basés sur l'oxydation et la réduction d'espèces électrochimiques à chacune des électrodes, ces couples rédox ayant des potentiels différents. Ces réactions électrochimiques correspondent à un transfert d'électrons entre deux espèces. La quantité d'électricité stockée est proportionnelle au nombre de moles d'électrons transférés par mole de réactif. Les accumulateurs fonctionnent sur ce principe et donnent lieu à l'obtention d'une grande densité d'énergie ; mais du fait que leurs temps de charge et décharge dépendent de la cinétique de la réaction, leur puissance reste limitée (environ 1000 W/kg). De plus, les variations de volume des matériaux au cours des cycles de charge et de décharge induisent des contraintes mécaniques dans les électrodes conduisant à la dégradation de l'électrode et limitant ainsi la durée de vie.

Le deuxième mécanisme de stockage électrochimique de l'énergie est basé sur la séparation de charge à l'interface électrode / électrolyte, qui conduit à un stockage électrostatique. C'est le même principe utilisé dans les condensateurs diélectriques, où les charges sont stockées à la surface des armatures métalliques séparées par un isolant électrique [51]. L'absence de réaction électrochimique dans ces systèmes, permet d'avoir un mode de stockage de charges très rapide et totalement réversible. Les électrodes de supercondensateurs utilisent généralement des matériaux de grandes surfaces spécifiques, ce qui permet d'atteindre des capacités volumiques de 1.000 à 10.000 fois supérieures à celles des condensateurs diélectriques [52].

La **Figure I-7** montre le diagramme de Ragone donnant la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie pour différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, comparés au moteur à combustion et turbine et au conventionnel condensateur. On peut remarquer, en terme de puissance, que les condensateurs diélectriques dépassent de loin tous les autres systèmes de stockage d'énergie, mais leur densité d'énergie reste faible. Les supercondensateurs ont une densité d'énergie intéressante comparée au condensateur diélectrique, et en même temps présentent une puissance qui peut avoisiner celle des moteurs à combustions et des turbines. C'est ce qui rend intéressant leur utilisation dans des systèmes nécessitant une très grande puissance et

une certaine densité d'énergie. Du fait de leur mécanisme de stockage de charges par voie électrostatique en surface des matériaux, les supercondensateurs stockent donc moins d'énergie que les batteries mais peuvent délivrer de plus grandes densités de puissance. Du fait de la faible variation de volume au cours des cycles de charge / décharge, la durée de vie des supercondensateurs est supérieure à 1 million de cycles.

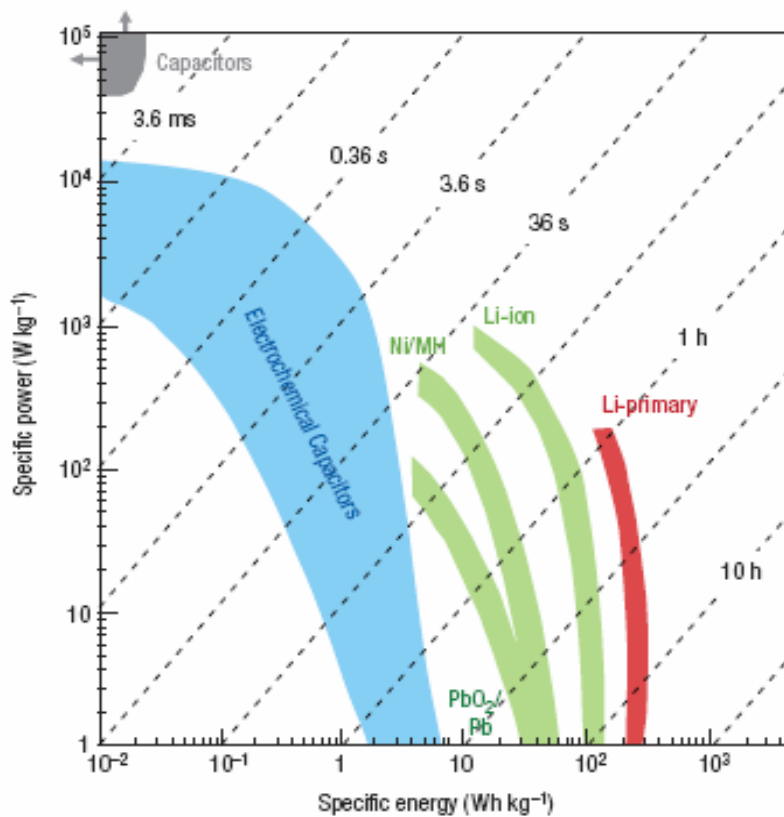


Figure I-7 : Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage électrochimiques [53].

➤ Matériaux composant un supercondensateur

Comme les batteries, les électrodes d'un supercondensateur sont constituées d'un collecteur de courant, de matière active (en général le carbone). Elles sont ensuite placées de part et d'autre d'un séparateur contenant l'électrolyte pour assembler la cellule.

- **Les collecteurs de courants** : Ils assurent la collecte électronique. La stabilité chimique et électrochimique du collecteur de courant par rapport à l'électrolyte utilisé est primordiale. En effet, en fonction des électrolytes, aqueux (cas de la désalinisation) ou organiques, les collecteurs de courant peuvent avoir un comportement différent. Par exemple l'aluminium ne peut pas être utilisé pour la désalinisation comme collecteur de courant du fait de l'existence d'une couche d'alumine isolante à la surface qui peut croître (anodisation) à l'électrode positive et entraîner l'existence de chutes ohmiques très élevées (supérieures à 1 V). L'aluminium peut cependant être utilisé pour des électrolytes organiques.
- **La matière active (le carbone)** : la matière active est l'essence même du supercondensateur, car c'est en son sein que sont stockées les charges. C'est en général du carbone poreux de grande surface spécifique ($> 1.000 \text{ m}^2/\text{g}$) qui est utilisé, pour atteindre des valeurs de capacités massiques importantes ($> 100 \text{ F/g}$).
- **Le séparateur** : est un isolant électronique et conducteur ionique qui permet d'assurer la continuité électrique entre les deux électrodes. C'est une membrane poreuse dont la porosité doit être adaptée à l'électrolyte pour que la résistance de l'électrolyte dans le séparateur soit la plus faible possible.
- **L'électrolyte** : il est choisi en général du fait de sa fenêtre de stabilité électrochimique et de sa conductivité ionique. Dans le cas des supercondensateurs, les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les liquides ioniques peuvent être utilisés. Pour la désalinisation, on utilise bien évidemment que des électrolytes aqueux.

Les supercondensateurs sont utilisés dans toutes les applications nécessitant une grande puissance ($> 1 \text{ KW/kg}$) et requérant une densité d'énergie inférieure à 10 Wh/kg . Le principe de stockage des charges, par adsorption des ions dans la double couche électrochimique formée à la surface de carbones de grandes surfaces spécifiques, en font une technique de choix pour la désalinisation de l'eau de mer.

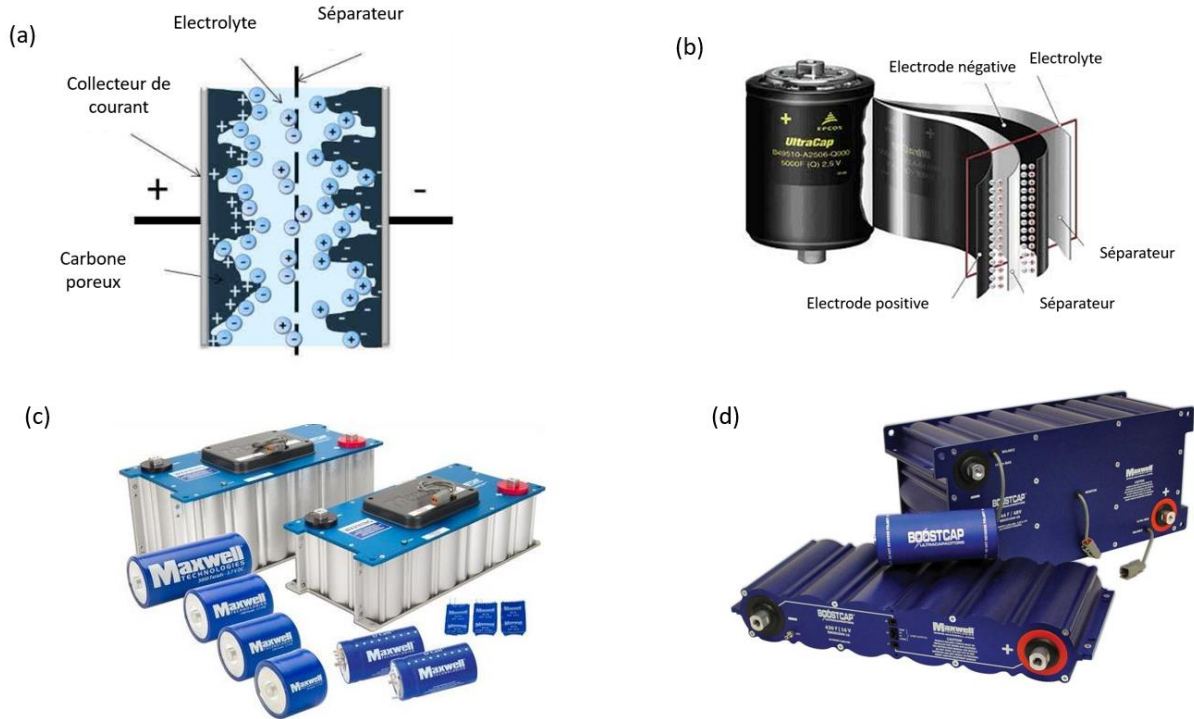


Figure I-8 : (a) Les différents composants d'un supercondensateur. (b) Représentation d'un supercondensateur commercial enroulé. Exemple de supercondensateurs commerciaux de la marque Maxwell (c) et de la marque BOOSTCAP (d).

II.2- Une brève histoire de la désalinisation capacitive

L'histoire de la désalinisation capacitive a été décrite par Porada *et al* [50]. Au début des années 1960, Blair, Murphy *et al* ont conceptualisé le procédé appelé « déminéralisation électrochimique de l'eau » qui constitue les prémices de la désalinisation capacitive [54–57]. Ils considéraient que les ions ne pouvaient être éliminés de l'eau que si certains groupes fonctionnels tels que les carboxyles, les acides sulfoniques et les ammoniums quaternaires, étaient présents à la surface des électrodes [54]. Ces groupes étaient considérés comme pouvant soit s'oxyder pour former des liaisons ioniques avec des anions, ou se réduire pour former des liaisons ioniques avec les cations. Ainsi pendant cette période les travaux sur la désalinisation capacitive étaient plus portés sur la distinction du caractère sélectif des électrodes en cations et en anions [55].

Plus tard Evans *et al* [58] ont supposé que l'élimination des ions par la désalinisation capacitive reposait sur le mécanisme d'échange d'ions se déroulant pendant la réaction faradique permettant d'ioniser les groupes (acides faibles ou bases faibles) présents au niveau de la surface de l'électrode. L'efficacité de la désalinisation était donc liée à la concentration de ces groupes avec des propriétés de résines échangeuses d'ions au niveau de la surface de l'électrode.

Il est évident aujourd'hui que ces hypothèses, sur le fonctionnement de la désalinisation capacitive, sont devenues obsolètes. En effet, il a été montré que le mécanisme de fonctionnement repose sur la formation de la double couche électrochimique lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes. Les réactions faradiques ne sont plus considérées comme étant le phénomène essentiel de l'élimination des ions.

Cette vue moderne a pour origine les études menées par Johnson *et al* [59] sur le concept de la déminéralisation électrochimique au début des années 1970. Dans cette étude, ils ont proposé la théorie de la « sorption ionique à potentiel modulé », similaire à la théorie de la EDL comme mécanisme contrôlant la désalinisation capacitive. Ils ont en même temps affirmé que les réactions faradiques n'étaient pas nécessaires pour l'efficacité du processus d'élimination des ions et par ailleurs elles pouvaient favoriser la dégradation des électrodes. Une autre étude menée par Johnson et Newman [60] a utilisé comme modèle des électrodes poreuses pour étudier l'adsorption des ions dans des pores de carbone et la dépendance du processus au potentiel appliqué. Il a été conclu que la capacité dépendait de la capacité électrique de la double couche, de la surface disponible et enfin du potentiel appliqué. Ces travaux ont été poursuivis par Soffer, Oren *et al* au début des années 1970, et de nombreuses études sont aujourd'hui dédiées à ce type de procédé, dont certains exemples sont données ici [61–66].

II.3- Double couche électrochimique (EDL : « *Electrochemical Double Layer* »)

- **Modèle d'Helmholtz**

Le concept de double couche électrochimique («*Electrical Double Layer*, soit EDL en anglais) a été introduit pour la première fois par Helmholtz en 1879-[67], qui propose un modèle pour décrire

le mécanisme des phénomènes à l'interface électrode/électrolyte. Il fait l'hypothèse que les ions proches de l'électrode forment une monocouche compacte compensant l'excès de charge à la surface de l'électrode lorsque celle-ci est polarisée.

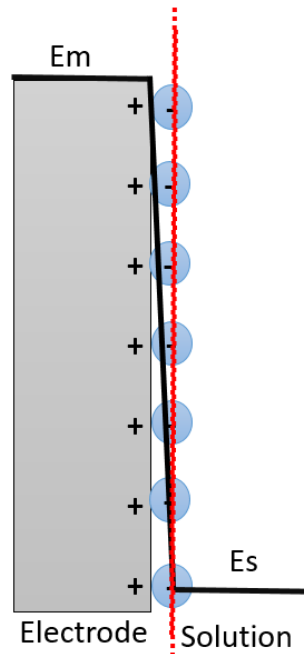


Figure I-9 : Représentation du modèle de la double couche électrochimique d'Helmholtz, E_m potentiel de l'électrode, E_s potentiel de la solution.

Dans ce modèle, les deux plans parallèles représentés en pointillés dans la **Figure I-9**, constituent la double couche d'Helmholtz, équivalent à un condensateur. Dans cette représentation, la première couche correspond au plan passant par les charges à la surface de l'électrode et la seconde couche est définie par le plan passant par le centre des ions attirés à la surface de l'électrode. La variation du potentiel est considérée comme linéaire entre les deux plans. L'expression de la capacité de la double couche est donc considérée comme similaire à celle d'un condensateur et est donnée par l'**Equation I-1**.

$$C = S \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad \text{Equation I-1}$$

S : surface spécifique de l'électrode (m²)

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : constante diélectrique (F/m)

d : distance entre les deux plans considérés comme l'épaisseur de la double couche (m).

La capacité surfacique de la double couche a une valeur comprise entre 5 et 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ selon l'électrolyte [68]. Dans ce modèle il n'est pas pris en compte la présence des co-ions dans la double couche et ne considère pas l'agitation thermique naturelle ayant tendance à homogénéiser la concentration des ions dans l'électrolyte.

- **Modèle de Gouy-Chapman**

Contrairement à celui d'Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman (1910-1913) ne considère pas que la compensation de la charge de l'électrode soit faite uniquement par les ions à la surface de l'électrode, mais propose l'existence d'une *couche diffuse* près de la surface de l'électrode, se développant dans l'électrolyte [69, 70].

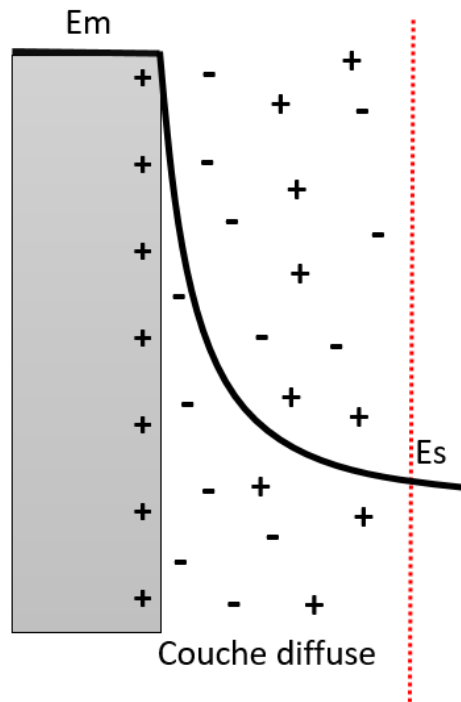


Figure I-10 : Modèle de la double couche électrochimique de Gouy-Chapman, E_m potentiel de l'électrode, E_s potentiel de la solution.

Ce modèle, utilisant toujours des ions représentés comme des charges ponctuelles, fait que pour les surfaces dont la densité de charge est élevée, ces charges ponctuelles sont très proches de la surface, entraînant ainsi donc une surestimation de la capacité.

- **Modèle de Stern**

Stern a eu l'idée en 1924 de proposer un modèle combinant les deux modèles précédents[71]. La première couche est appelée couche de Stern, elle est compacte et les ions ne sont pas directement en contact avec la surface mais à une certaine distance du fait de l'existence d'un cortège de solvation. Dans cette zone, seules les molécules de solvant sont présentes, dans notre cas c'est H_2O . La couche diffuse, quant à elle, a une épaisseur moyenne correspondant à la

longueur de Debye et dépend donc de la force ionique. En général, un recouvrement des couches diffuses est observé dans les carbones poreux pour des pores de taille inférieure 2 nm (micropore), car inférieure à la longueur de Debye.

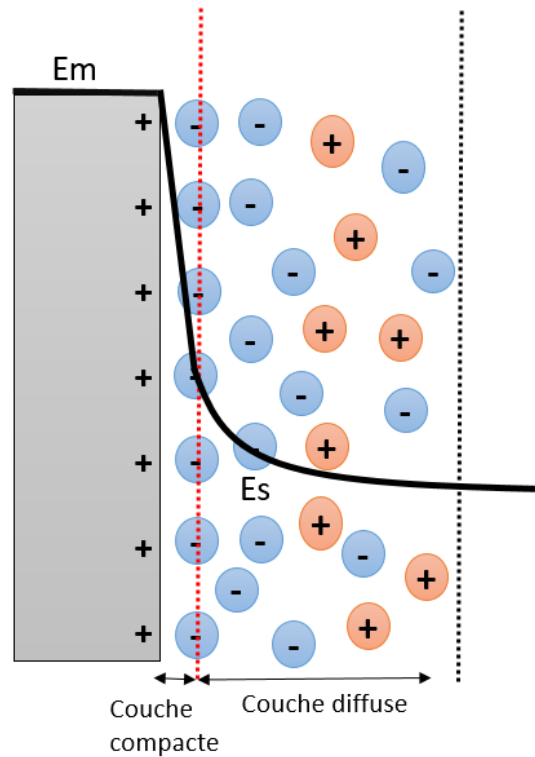


Figure I.11 : Modèle de la double couche de Stern, une combinaison entre le modèle de Helmholtz et le modèle Gouy-Chapman, E_m potentiel de l'électrode, E_s potentiel de la solution.

Stern considère la capacité de la double couche, C_{dc} (F), comme une association en série de la capacité correspondant à la couche d'Helmholtz, C_H (F), et celle de la couche de Gouy-Chapman C_{GC} (F). La **Figure I-12** illustre cette association.

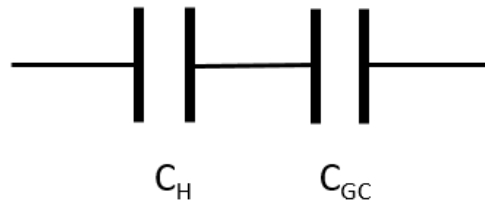


Figure I-12 : Schéma représentant l'association en série de la capacité d'Helmholtz et de la capacité de Gouy-Chapman.

L'expression de la capacité de la double couche est donnée par l'**Equation I-2** :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Equation I-2}$$

Pour les électrolytes très concentrées, l'épaisseur de la couche diffuse devient négligeable : la capacité de la double couche C_{dc} se réduit donc à la capacité de la couche d'Helmholtz, C_H .

Pour augmenter les valeurs de capacité, les électrodes de supercondensateurs utilisent du carbone poreux de grande surface développée ($> 1.000 \text{ m}^2/\text{g}$). La quantité de charges stockées dans la double couche dépend de la surface spécifique de l'électrode et de la distribution en taille de pore [72–81]. Nous allons voir dans la section suivante les différents matériaux d'électrodes utilisés pour la désalination capacitive de l'eau de mer.

III. Matériaux d'électrode

III.1- Porosité

L'électrode poreuse de carbone conditionne les performances de cellules pour la désalinisation capacitive, car ses propriétés déterminent la capacité d'adsorption des ions.

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [82] distingue trois types de pores :

- Les macropores, possédant un diamètre de pore supérieur à 50 nm.
- Les mésopores, diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les micropores, diamètre des pores inférieurs à 2 nm.

Ces trois grands domaines sont présentés schématiquement dans la **Figure I-13-a**.

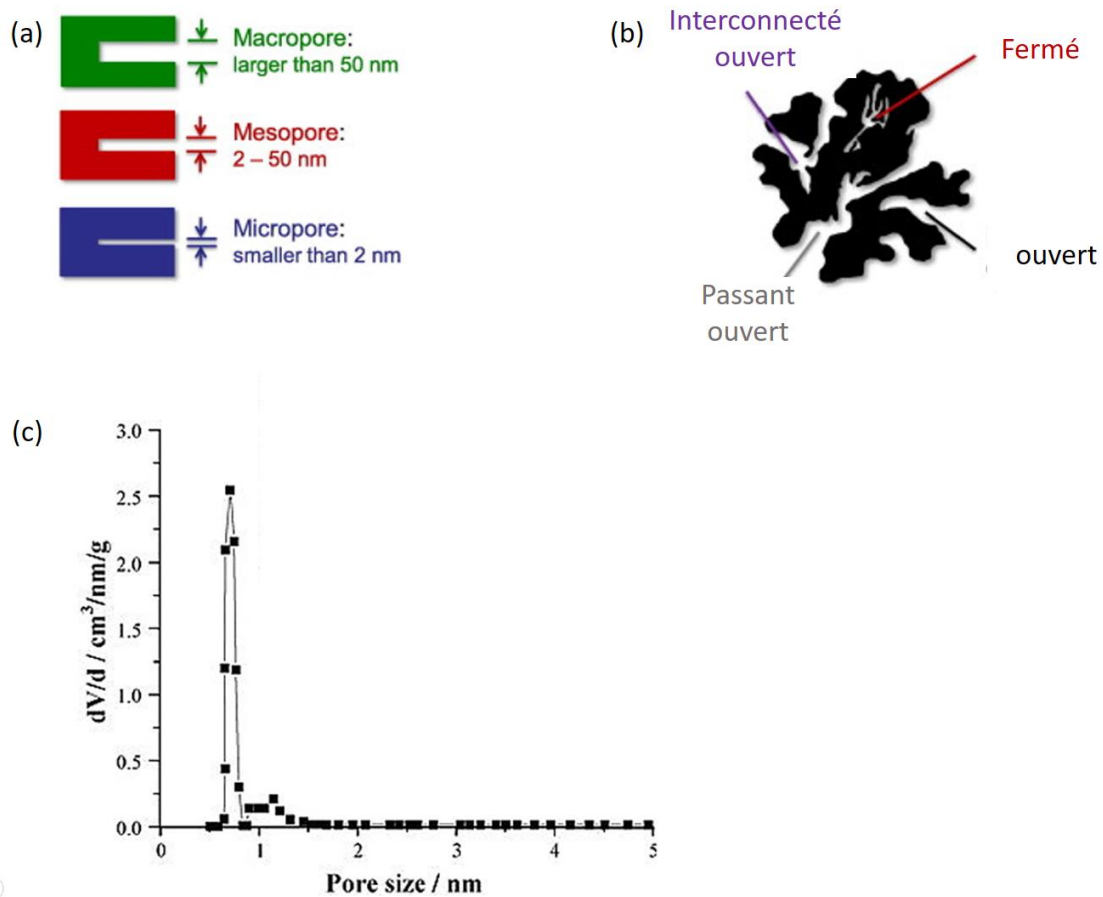


Figure I-13 : (a) Nomenclature des tailles de pores selon l'IUPAC. (b) Classification des tailles de pores [50]. (c) Distribution de la taille des pores pour un carbone microporeux CDC (*Carbon Derived Carbure*) [83] .

En étudiant la distribution en taille de pores d'un carbone, le matériau est dit macroporeux, mésoporeux ou microporeux en fonction du type de pores majoritaire dans sa structure. En observant la **Figure I-13-c**, courbe de distribution en taille de pores du carbone CDC, on remarque qu'il contient beaucoup plus de micropores que de mésopores : ce carbone est ainsi donc considéré comme microporeux.

Il existe différentes morphologies de pore de carbone, comme illustré sur la **Figure I-13-b**. Lorsque le pore est isolé et sans connexion avec les autres, il est défini comme pore fermé dans la **Figure I-13-b**), ces pores ne sont pas accessibles à l'électrolyte. Les pores ayant des chemins d'accès vers la surface externe sont appelés des pores ouverts. Ces pores sont accessibles à l'électrolyte.

Pendant longtemps il a été admis que les carbones présentant un taux de micropore élevé, étaient moins performants pour le stockage des ions pour les systèmes fonctionnant en électrolyte organique [84–86]. En effet, ceci était expliqué par le fait que les micropores étaient difficilement accessibles par les ions de l'électrolyte, car ces derniers étaient considérés comme trop volumineux pour rentrer dans les pores du fait de leur couche de solvation. Certaines études ont montré par la suite que les micropores pouvaient être accessibles pour les électrolytes aqueux, car la taille des ions solvatés en milieu aqueux est plus petite que celle des ions solvatés en milieu organique. Ces études ont toujours considéré que le stockage des ions dans les pores de carbone se faisait toujours avec leur sphère de solvation, rendant ainsi difficile l'utilisation des carbones microporeux.

En 2006 [87], grâce à l'utilisation de carbones CDC exclusivement microporeux, Chmiola *et al* ont obtenu des valeurs de capacité de 50 % plus élevées avec ces carbones par rapport aux valeurs habituelles obtenues (voir **Figure I-14**). Ils ont montré que les ions pouvaient accéder aux micropores et que, pour ce faire, ils étaient au moins partiellement désolvatés. Ils ont expliqué l'augmentation de la capacité en avançant l'hypothèse que le confinement des ions dans les pores favorisait la déformation de la sphère de solvation de ces derniers et réduisant ainsi la distance d'approche à la surface du carbone (Voir Equation I-1).

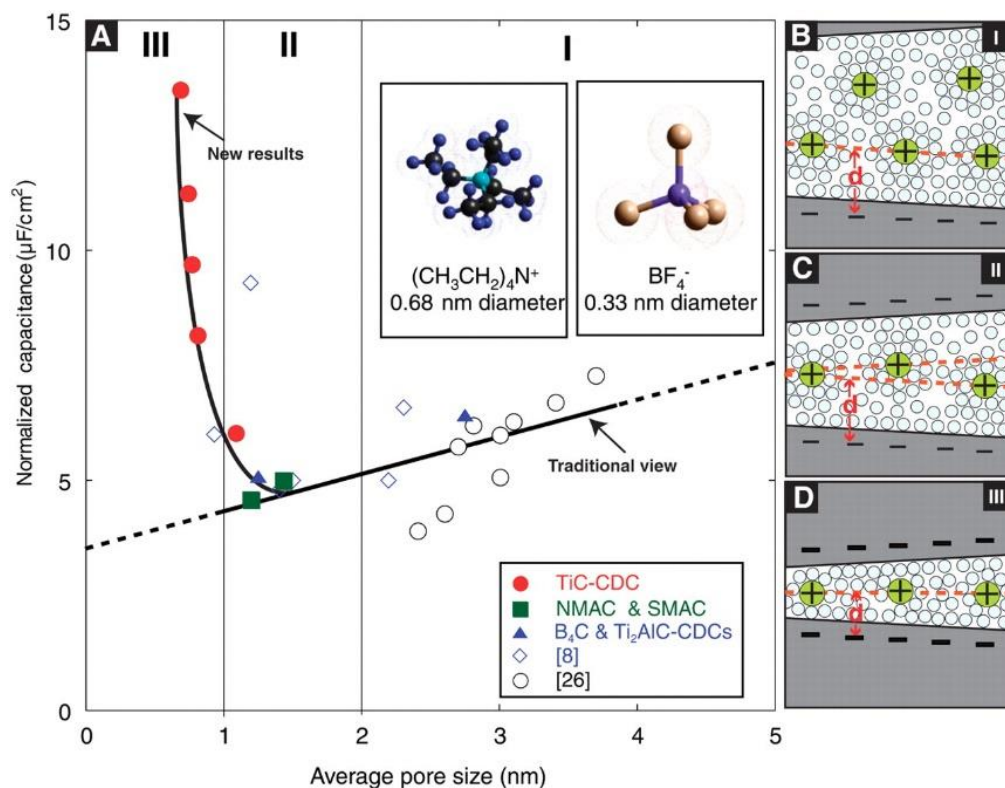


Figure I-14 : (A) Capacité normalisée avec la surface spécifique en fonction de la taille des pores ; résultats de l'étude Chmiola *et al* montrant une augmentation de la capacité pour des tailles de pores inférieures à 1 nm, différents des résultats habituellement obtenus. (B) schéma des ions solvatés ou partiellement désolvatés (C et D) [87].

Dans l'optique de mieux comprendre la relation entre la taille des pores et la taille des ions, Largeot *et al* ont poursuivi ces travaux et montré que la capacité maximale est atteinte lorsque la taille des pores est proche de celle des ions désolvatés [88]. Ils ont utilisé pour ce faire des liquides ioniques comme électrolyte (sans solvant). Dans ces conditions, la capacité est maximale lorsque la valeur de la taille des pores est égale à 0,7 nm, cette valeur étant égale à la taille des ions (**Figure I-15**).

Plus récemment, l'hypothèse sur l'effet du confinement des ions sur la capacité a été confirmée par Merlet *et al* en utilisant des simulations par dynamique moléculaire [89]. Ils ont ainsi montré que la capacité augmentait avec des carbones présentant des sites avec des degrés de confinement élevés.

En résumé, les travaux ci-dessus indiquent que pour avoir des capacités de stockage accrues, les ions de l'électrolyte doivent être partiellement ou totalement désolvatés pour obtenir un meilleur confinement et augmenter ainsi la capacité.

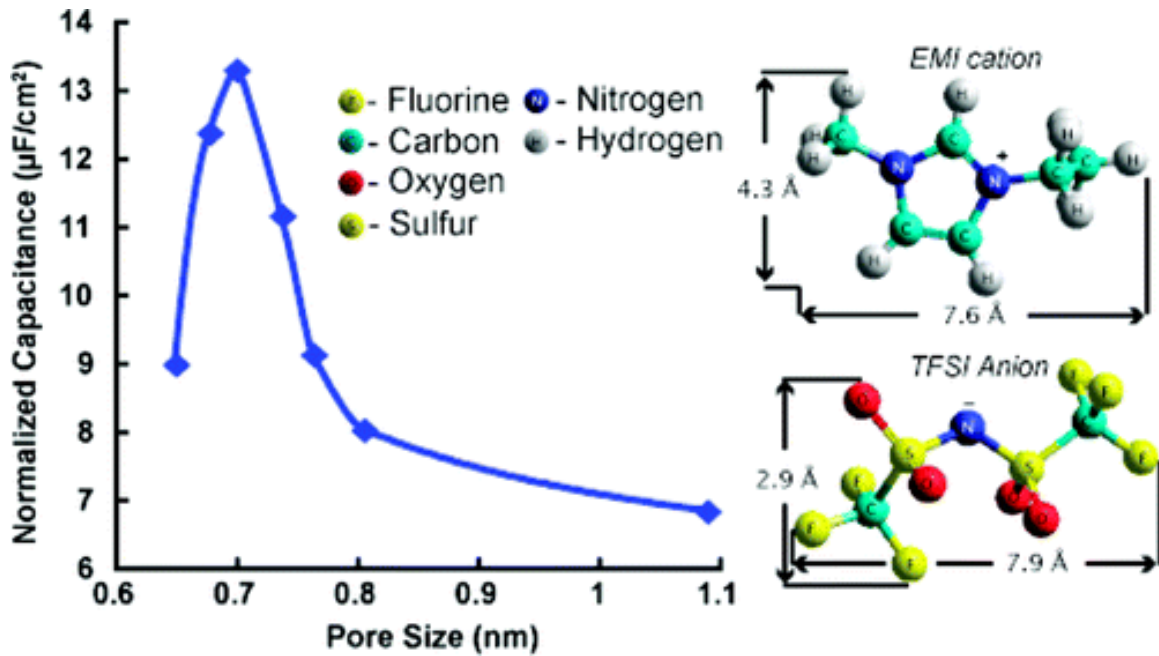


Figure I-15 : Courbe donnant la capacité normalisée avec la surface spécifique en fonction de la taille des pores dans un électrolyte liquide ionique sans solvant. Résultats montrant que la capacité maximale est obtenue lorsque la taille des pores est égale à celle des ions. [88].

En se basant sur ces travaux, nous étudierons dans le chapitre III l'effet de la structure de différents carbones poreux sur les performances du NaCl.

III.2- Revue des matériaux de carbone utilisés pour la désalinisation capacitive

Dans cette section, nous allons donner un état de l'art sur les différents matériaux carbonés utilisés comme électrode pour la désalinisation capacitive. Dans ce domaine de la désalinisation capacitive, la majeure partie des efforts a été concentrée sur la synthèse et le développement de matériaux d'électrodes [90]. Les carbones les plus étudiés dans la littérature sont les carbones activés [91–104], les aérogels de carbone [105–111], les carbones dérivés de carbure (CDC) [50, 112, 113], les carbones nanotubes [114–117] et le graphène [118–121].

Les carbones activés sont les matériaux les plus utilisés pour la désalinisation du fait qu'ils sont disponibles commercialement, peu onéreux et ont des capacités élevées ($>100\text{F/g}$). Ces carbones poreux sont synthétisés en général à partir d'un produit riche en carbone tel que le bois, les noix de coco et les bambous entre autres, en deux étapes : carbonisation et activation. L'avantage majeur des carbones activés est qu'ils ont une très grande surface spécifique ($1000\text{-}3500\text{ m}^2/\text{g}$) pour un faible coût ($\sim 0,5\text{ €/kg}$) [122]. Une étude menée par Gamby *et al* [123] sur plusieurs carbones activés commerciaux microporeux a montré qu'ils présentent des capacités jusque 125 F/g . La différence des caractéristiques (volume des pores, taille des pores, surface spécifique) entre les carbones activés vient principalement du fait de la grande variété des matériaux précurseurs et de leurs différentes méthodes de synthèse. En utilisant des électrodes de carbones activés présentant des surfaces spécifiques différentes (de $917\text{ à }2030\text{ m}^2/\text{g}$), Wang *et al* [91] ont montré que la capacité d'électrosorption de NaCl augmente avec la surface spécifique, atteignant un maximum de $4,6\text{ mg/g}$ pour une surface spécifique de $2000\text{ m}^2/\text{g}$. En outre, la différence de la taille des pores et du volume poreux du carbone activé influence les performances : une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux total conduisent à une augmentation de la quantité de sel adsorbé. Le caractère hydrophobique des carbones activés peut-être un frein à leur utilisation pour la désalinisation. En effet, ce critère est indésirable puisqu'il favorise la répulsion des molécules d'eau par l'électrode, réduisant ainsi le contact des ions avec le carbone. Pour pallier ce problème, Zou *et al* [92] ont modifié les fonctions de surface de carbones activés pour les rendre plus hydrophiles et ont réussi à augmenter la capacité de 5%.

Les aérogels de carbone ont pour principal avantage leur conductivité élevée ($25\text{-}100\text{ S/cm}$), même si la surface spécifique ($400\text{-}1100\text{ m}^2/\text{g}$) est plus faible comparée au charbon actif [109,

124]. Par ailleurs, leur nature mésoporeuse peut être avantageuse pour le transport des ions dans les pores de carbone et ainsi contribuer à être un bon candidat pour la désalinisation.

Les **nanotubes de carbone (NTCs)** et le **graphène** ont également été étudiés comme matériaux d'électrode. Ce sont des matériaux unidimensionnels (nanotubes de carbone) ou bidimensionnels (graphène). Leur particularité est d'offrir une grande surface accessible aux ions, à la différence des carbones activés qui ont une surface développée à l'intérieur des particules. La surface spécifique du graphène est de l'ordre de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est supérieure à celle du carbone activé alors, et peut atteindre $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les NTCs. Ils ont tous les deux une conductivité importante (7200 S/m) [125]. L'inconvénient des NTCs est la teneur résiduelle en catalyseurs métalliques, résultante de leurs conditions de synthèse, qui peut engendrer des réactions parasites lors de la désalinisation [50].

En 2011, les chercheurs de l'université de Drexel ont mis au point des matériaux 2D très conducteurs pour le stockage électrochimique : le Mxene [126]. Ces matériaux sont constitués de couches épaisses de carbures, nitrures ou carbonitrides de métaux de transition. C'est donc naturellement que le Mxene a été utilisé comme matériau d'électrode pour la désalinisation [127]. Bao *et al* ont pu obtenir une capacité de 156 F/g dans leurs expérimentations en les utilisant comme matériaux d'électrode [128].

Les **carbones dérivés de carbure (CDC)** ont la particularité d'être totalement microporeux, avec une surface spécifique élevée, entre 1200 et $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [129]. Il a été longtemps considéré que les micropores pouvaient être un facteur limitant l'adsorption des ions, mais Porada *et al* [112] ont montré que le volume de pore que présente les CDCs peuvent constituer un argument majeur pour leur utilisation pour l'adsorption de NaCl. Dans nos travaux nous allons utiliser le carbone CDC et comparer ses performances avec celles du charbon actif pour étudier l'effet de la structure des matériaux sur la désalinisation.

IV. Les différentes architectures de cellules

Le développement de la désalinisation capacitive va de pair avec la multiplication des architectures de cellules électrochimiques et d'électrodes conçues spécifiquement pour cette application [130, 131]. Comme nous l'avons rappelé plus tôt dans ce chapitre, la désalination capacitive nécessite

deux électrodes poreuses de carbone disposées face à face en général. L'architecture la plus simple est d'utiliser une cellule fermée (sans possibilité de renouvellement de l'électrolyte), avec des électrodes fixes, et un électrolyte statique. Ce montage sera utilisé dans notre cas pour les études sur l'effet de la structure des électrodes de carbone et de la concentration sur la désalinisation (Chapitre III).

Dans la section suivante, nous allons définir les différentes architectures de cellule utilisées pour la désalinisation, en les répartissant en 2 groupes : les cellules avec des électrodes fixes et les cellules utilisant des électrodes en suspension (ou mobile appelé « *flow electrode* »).

IV.1- Architecture de cellule avec des électrode Fixes

- Cellule « *flow between electrodes* »

La première géométrie de cellule qui a été développée consistait à faire circuler l'électrolyte entre deux électrodes de carbone isolées par un séparateur. La direction du débit de l'eau salée est perpendiculaire au champ électrique. Cette configuration de cellule est appelée « *flow by-CDI* » ou « *flow between electrodes* » [50, 132] (voir **Figure I-16**). En appliquant une différence de potentiel entre les électrodes, les cations (Na^+ par exemple) sont attirés à l'électrode négative et les anions (Cl^- par exemple) à l'électrode positive, et ensuite adsorbés dans la double couche électrochimique. L'eau sortant de la cellule est appauvrie en ions. Les électrodes sont régénérées en inversant le potentiel, favorisant ainsi la désorption des ions dans l'électrolyte, générant une eau hautement concentrée en sel NaCl ; cette étape est appelée la décharge. Ainsi, nous avons par alternance la production d'eau dessalée (la phase de charge), et d'eau concentrée en NaCl. Cette architecture de cellule a été utilisée par les pionniers de la désalinisation capacitive Blaise et Murphy en 1960 [54] ; elle sera reprise plus tard par Oren et Soffer [61, 63] et dans les années 1990 par Farmer *et al* [133]. Nous allons utiliser cette configuration de cellule pour nos études visant à quantifier l'effet de la vitesse de balayage de potentiel et du débit d'écoulement de l'électrolyte sur la désalinisation (chapitre IV).

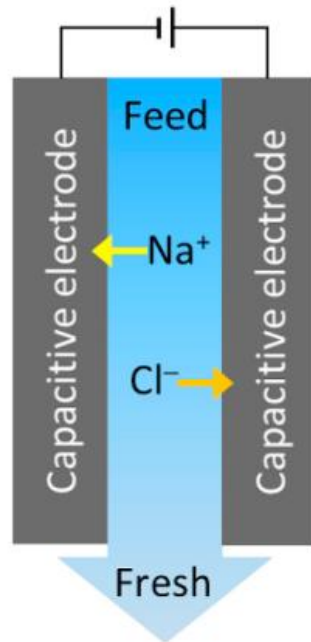


Figure I-16 : Architecture de cellule appelée “*flow between electrode*”, débit d’électrolyte perpendiculaire au champ électrique. [131].

- **Cellule « *flow-through electrode* »**

Une cellule plus compacte a été imaginé (**Figure I-17**) dans la logique de diminuer la résistance ionique et avoir une désalinisation plus rapide, en réduisant les délais de diffusion régissant l’élimination du sel entre les électrodes. Cette configuration de cellule consiste à faire passer l’électrolyte à travers les électrodes et parallèlement au champ électrique. Ainsi, le canal qui existait dans l’architecture de la cellule « *flow between electrode* » pour faire passer l’électrolyte n’est plus nécessaire dans cette nouvelle cellule, ce qui permet un design plus compact appelé « *flow-through electrode* »[134]. Cette géométrie de cellule a été introduite par Johnson *et al* en 1970 [59], et elle sera reprise par Avraham *et al* [66, 135, 136], qui ont montré que cette configuration conduisait à une charge plus rapide comparée à la configuration de cellule dite « *flow between electrode* » pour une même quantité de matière active aux électrodes.

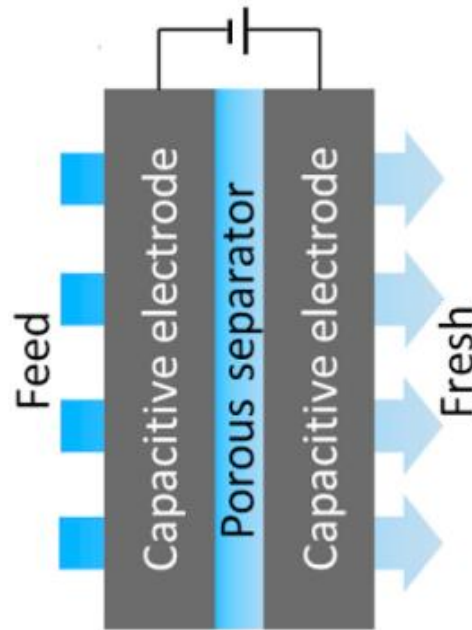


Figure I-17 : Architecture de cellule appelée “*flow-through electrode*”, débit d’électrolyte parallèle au champ électrique et perpendiculaire aux électrodes de carbone. [131]

- **Cellule MCDI (*Membrane Capacitive Deionization*)**

Cette configuration de cellule est inspirée de l’électrodialyse qui utilise des membranes échangeuses d’ions (voir **Figure I-18**). La membrane échangeuse de cations est placée à la cathode et celle échangeuse d’anions est placée à l’anode. La membrane a pour rôle de rejeter les co-ions (ions qui ont la même charge que les ions fixés sur la matrice en polymère de la membrane) et d’augmenter la sélectivité par rapport aux contre-ions [137]. L’insertion de ces membranes échangeuses permet d’augmenter le rendement de la désalinisation. L’autre intérêt majeur de l’utilisation des membranes est l’augmentation de la durée de vie des électrodes en permettant d’éviter les réactions parasites à l’électrode [138, 139]. Lee *et al* ont été les pionniers de l’utilisation de ce système en 2006 [140]. Par la suite, Choi *et al* ont imaginé des membranes ayant une sélectivité entre ions de même charge, ce qui peut être intéressant pour des eaux qui n’ont pas subies de prétraitement et contenant plusieurs types avant l’étape d’élimination du sel NaCl [141, 142]. Toutefois, un inconvénient de ces membranes reste leur coût.

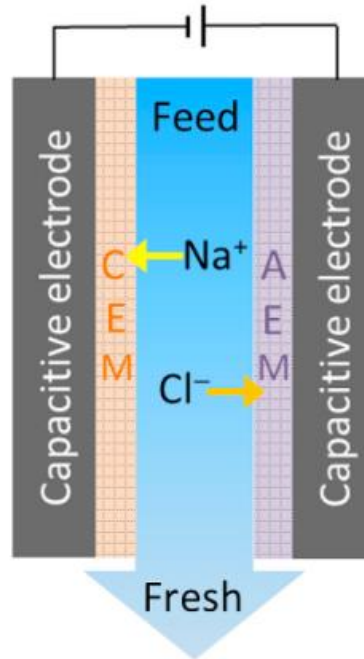


Figure I-18 : Architecture de cellule appelée MCDI, débit d'électrolyte perpendiculaire au champ électrique. CEM : membrane échangeuse de cation, AEM : membrane échangeuse d'anion [131].

Il a été rapporté une baisse de la capacité d'adsorption pour une architecture de cellule conventionnelle type “*flow between electrode*” après 100 heures d'utilisation (pour un potentiel compris entre 0-1,2 V). Cette baisse de performance a été expliquée par la corrosion de l'électrode positive [143–146]. Pour améliorer la stabilité des électrodes, Gao *et al* ont inventé une nouvelle architecture de cellule appelée I-CDI (*Inverted Capacitive deionization*) [147]. L'adsorption et désorption des ions se produisent à des phases opposées au concept conventionnel des CDIs, c'est-à-dire contrairement au fonctionnement normal, l'adsorption des ions se fait pendant la phase où on a la réduction de la tension aux bornes des électrodes. Pour que cela puisse se faire, ils ont modifié les surfaces des électrodes en y déposant une couche de charge opposée à la charge de l'électrode. Ils ont pu augmenter la durée d'utilisation avec cette technique de 530 %, passant de 100 heures à 600 heures de fonctionnement sans baisse de performance pour un potentiel compris entre 0-1,2 V.

IV.2- Architecture de cellule avec des électrodes mobiles

Toutes les géométries de cellule citées précédemment présentent un inconvénient majeur : la capacité d'adsorption du sel NaCl est limitée par la quantité de carbone présente aux électrodes. La capacité de désalinisation est donc limitée puisque lorsque les pores des électrodes sont saturés, la désalinisation n'a plus lieu. Il faut donc régénérer les électrodes en désorbant les ions présents dans la structure poreuse des carbones (l'équivalent de la décharge du supercondensateur), avant de procéder à une nouvelle étape de désalinisation [50]. Il y a aussi le risque que pendant la décharge, la saumure stockée dans les électrodes se mélange avec l'eau désalinisée [130].

Pour pallier toutes ces contraintes liées à l'utilisation d'électrodes statiques, Jeon *et al* ont développé un concept de cellule utilisant des électrodes de carbone en suspension dans l'électrolyte circulant à l'intérieur de la cellule à l'aide de pompes [148]. Cette géométrie de cellule est appelée FCDI (« *Flow electrode Capacitive Deionization* »). Ils se sont inspirés des systèmes de stockage électrochimique d'énergie tel que le EFC (*Electrochemical Flow Capacitor*) [149] et les batteries lithium-ion semi-solide [150, 151].

La différence majeure de la FCDI par rapport à la CDI, est i) une quantité de carbone poreux par litre d'électrolyte plus importante, ii) un processus continu de désalinisation et iii) un processus de régénération (décharge) des particules de carbone réalisé séparément dans un autre électrolyte. Une cellule de FCDI se présente sous deux déclinaisons possibles (voir **Figure I-19**) : avec [148, 152] et sans utilisation de membrane échangeuse d'ions [153].

Lorsqu'un potentiel est appliqué entre les deux collecteurs de courant de la **FCDI avec membrane**, les ions présents dans l'électrolyte migrent à travers la membrane échangeuse d'ions et pénètrent dans le flux d'électrode pour être finalement adsorbés à l'intérieurs du carbone en suspension. Alors que pour la **FCDI sans membrane**, l'électrolyte est directement mélangé avec le carbone, donnant une suspension carbone-électrolyte. En appliquant une différence de potentiel, les particules de carbone sont polarisées et ils adsorbent les ions.

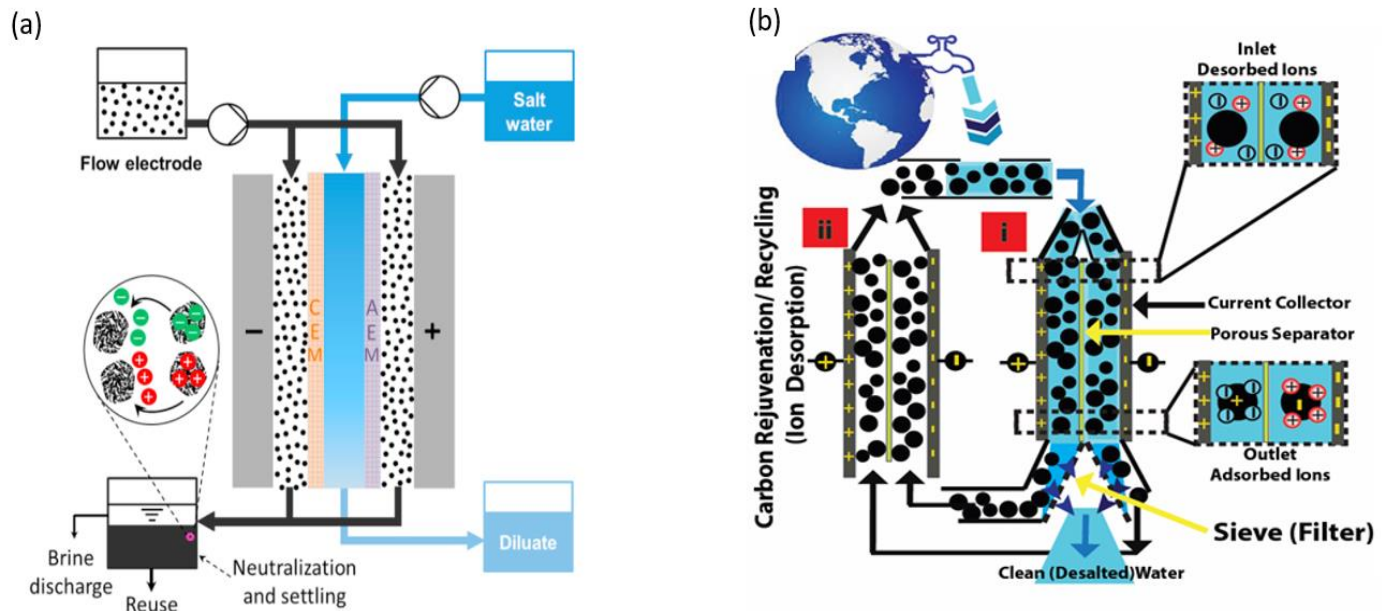


Figure I-19 : Architecture cellulaire appelée FCDI avec (a) membrane échangeuse d’ions [131] et (b) sans membrane échangeuse d’ions [153].

Le but de développer de nouvelles architectures de cellules est d’augmenter la capacité d’adsorption de NaCl et donc le rendement de désalinisation. Suss *et al* ont étudié la capacité de stockage des ions par masse de carbone pour les différentes architectures de cellules existantes sur une période de 10 ans (voir **Figure I-20**) [130]. Au début du développement de la désalinisation capacitive, les travaux étaient beaucoup plus centrés sur les géométries de cellule à électrode fixe (référéncé comme « capacitive » dans la Figure I-19) pour tenter d’améliorer la quantité de sel adsorbé par masse de carbone. A partir de 2010, cette vision classique de la désalinisation commence à être délaissée pour se tourner vers de nouvelles architectures dans l’optique d’améliorer des capacités de désalinisation. Le développement des géométries de cellules à électrode en suspension (« flow » dans la Figure I-19), des systèmes composites et des systèmes hybrides (combinant une électrode capacitive et une électrode faradique) correspond à des avancées significatives en termes de capacité d’adsorption. Ces résultats nous ont conforté dans notre choix de se focaliser sur la désalinisation utilisant les architectures de cellules à électrodes en suspension.

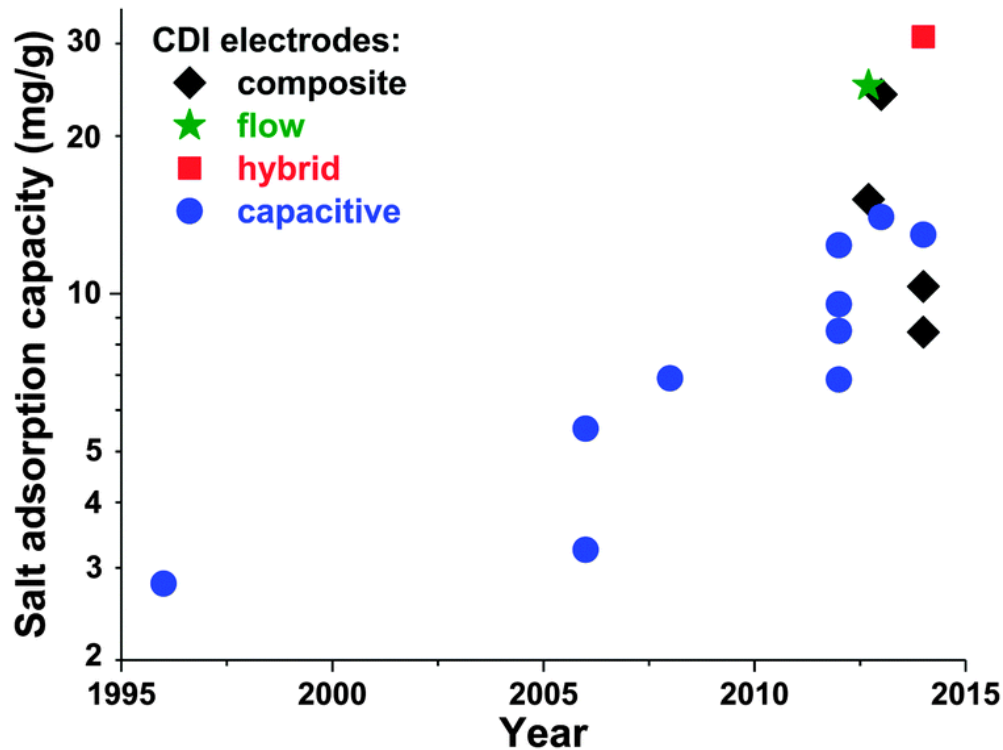


Figure I-20 : Evolution de la quantité de sel NaCl adsorbée par masse de carbone pour les différentes de cellules existantes sur une période de 10 ans [130].

V. Objectif de la thèse

La problématique de l'eau est l'un des défis majeurs du 21ème siècle. La désalinisation de l'eau de mer s'est très vite positionnée comme une alternative pour la production d'eau potable. Comme nous l'avons mentionné dans notre synthèse bibliographique, il existe plusieurs techniques pour éliminer le sel NaCl de l'eau. La méthode capacitive en est une, dont l'avantage majeur réside sur la récupération de l'énergie utilisée pendant le procédé.

Cette thèse s'inscrit dans ce cadre, et elle porte plus précisément sur la désalinisation de l'eau de mer par des méthodes capacitives. L'objectif de cette thèse est l'étude d'une cellule de désalinisation fonctionnant sous flux en utilisant des électrodes de carbone poreux en suspension dans de l'eau salée. L'étude de la cellule entière étant complexe car faisant intervenir plusieurs

paramètres (électrodes utilisées, vitesse de balayage du potentiel, débit d'écoulement, viscosité etc.), nous avons choisi de procéder par étapes. Ainsi le développement des travaux présentés dans ce manuscrit comportera trois volets :

- 1) L'étude de désalinisation en cellule statique (pas de circulation d'électrolyte), constituée d'électrodes fixes sous forme de films de carbone placés sur des collecteurs de courant. L'objectif de cette partie est de se focaliser sur les matériaux d'électrodes et la composition de l'électrolyte pour obtenir une meilleure capacité d'élimination du sel NaCl. De ce fait nous allons étudier l'effet de la structure du carbone et de la concentration sur la désalinisation.
- 2) Le deuxième volet portera sur l'étude de la désalinisation dans une cellule à électrolyte sous flux, mais toujours avec des électrodes de carbone fixes sous forme de film. L'objectif sera d'étudier comment la variation de la vitesse de balayage en potentiel et du débit d'écoulement de l'électrolyte influencent les performances de la cellule.
- 3) Enfin, nous allons faire converger les deux premières approches en étudiant une cellule typique de désalinisation capacitive fonctionnant avec des électrodes en suspension dans l'électrolyte, sous flux. Dans cette partie, nous étudierons la formulation de différentes suspensions de carbone et caractériserons le comportement rhéologique et électrochimique de ces suspensions.

Références bibliographiques:

- [1] 17 Countries, Home to One-Quarter of the World's Population, Face Extremely High Water Stress, World Resources Institute, <https://www.wri.org/blog/2019/08/17-countries-home-one-quarter-world-population-face-extremely-high-water-stress>, accessed 11 September 2019.
- [2] La crise de l'eau illustrée en 5 graphiques, https://www.lemonde.fr/ressources-naturelles/article/2015/03/20/la-crise-de-l-eau-illustree-en-5-graphiques_4597592_1652731.html, accessed 15 June 2020.
- [3] Près d'un quart des êtres humains menacés par la pénurie d'eau, https://www.lemonde.fr/planete/article/2019/08/06/pres-d-un-quart-de-la-population-mondiale-est-menace-par-une-penurie-d-eau_5497203_3244.html, accessed 15 June 2020.
- [4] Zhuang, X.W.; Li, Y.P.; Nie, S.; Fan, Y.R. and Huang, G.H.: Analyzing climate change impacts on water resources under uncertainty using an integrated simulation-optimization approach, *Journal of Hydrology*, **556** (2018), pp. 523–538.
- [5] Pimentel, D.; Berger, B.; Filiberto, D.; Newton, M.; Wolfe, B.; Karabinakis, E.; Clark, S.; Poon, E.; Abbett, E. and Nandagopal, S.: Water Resources: Agricultural and Environmental Issues, *BioScience*, **54** (2004), no. 10, pp. 909–918.
- [6] Arnell, N.: Climate change and global water resources, *Global Environmental Change*, **9** (1999), pp. S31–S49.
- [7] Arnell, N.W.: Global warming, river flows and water resources., *Global warming, river flows and water resources.*, (1996).
- [8] Falkenmark, M. and Widstrand, C.: Population and water resources: a delicate balance, *Population Bulletin*, **47** (1992), no. 3, pp. 1–36.
- [9] Vörösmarty, C.J.; Green, P.; Salisbury, J. and Lammers, R.B.: Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth, *Science*, **289** (2000), no. 5477, pp. 284–288.

- [10] Gleick, P.H.: *Water and Conflict: Fresh Water Resources and International Security*, *International Security*, **18** (1993), no. 1, pp. 79–112.
- [11] Lasserre, F. and Descroix, L.: *Eaux et territoires: tensions, coopérations et géopolitique de l'eau*, PUQ, 2005.
- [12] Swearingen, W.D.: *Review of Water Resources and Conflict in the Middle East*, *Geographical Review*, **85** (1995), no. 2, pp. 240–242.
- [13] Zeitoun, M.: *Power and Water in the Middle East: The Hidden Politics of the Palestinian-Israeli Water Conflict*, I.B.Tauris, 2008.
- [14] Lasserre, F.: *Conflits hydrauliques et guerres de l'eau : un essai de modélisation*, *Revue internationale et stratégique*, N°66 (2007), no. 2, pp. 105–118.
- [15] Wolf, A.T.: *International Water Conflict Resolution: Lessons from Comparative Analysis*, *International Journal of Water Resources Development*, **13** (1997), no. 3, pp. 333–366.
- [16] Mutin, G.: *Le monde arabe face aux défis de l'eau : enjeux et conflits*, arXiv:0911.4948 [physics], (2009).
- [17] Gleick, P.H. ed.: *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*, 1 edition ed., Oxford University Press, New York, 1993.
- [18] Postel, S.L.; Daily, G.C. and Ehrlich, P.R.: *Human Appropriation of Renewable Fresh Water*, *Science, New Series*, **271** (1996), no. 5250, pp. 785–788.
- [19] Gude, V.G.: *Desalination and sustainability – An appraisal and current perspective*, *Water Research*, **89** (2016), pp. 87–106.
- [20] Ahmed, M.; Shayya, W.H.; Hoey, D. and Al-Handaly, J.: *Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates*, *Desalination*, **133** (2001), no. 2, pp. 135–147.
- [21] Dawoud, M.A.: *Environmental Impacts of Seawater Desalination: Arabian Gulf Case Study*, *International Journal of Environment and Sustainability*, **1** (2012), no. 3.

- [22] Siddiqi, A. and Anadon, L.D.: The water–energy nexus in Middle East and North Africa, *Energy Policy*, **39** (2011), no. 8, pp. 4529–4540.
- [23] El Saliby, I.; Okour, Y.; Shon, H.K.; Kandasamy, J. and Kim, I.S.: Desalination plants in Australia, review and facts, *Desalination*, **247** (2009), no. 1, pp. 1–14.
- [24] Lockwood, D.: Thirsty California Turns to Sea and Sewer, *ACS Central Science*, **1** (2015), no. 3, pp. 108–111.
- [25] Subramani, A. and Jacangelo, J.G.: Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review, *Water Research*, **75** (2015), pp. 164–187.
- [26] Goh, P.S.; Lau, W.J.; Othman, M.H.D. and Ismail, A.F.: Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies, *Desalination*, **425** (2018), pp. 130–155.
- [27] Qasim, M.; Badrelzaman, M.; Darwish, N.N.; Darwish, N.A. and Hilal, N.: Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review, *Desalination*, **459** (2019), pp. 59–104.
- [28] Alghoul, M.A.; Poovanaesvaran, P.; Sopian, K. and Sulaiman, M.Y.: Review of brackish water reverse osmosis (BWRO) system designs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13** (2009), no. 9, pp. 2661–2667.
- [29] Chen, J.P.; Chian, E.S.K.; Sheng, P.-X.; Nanayakkara, K.G.N.; Wang, L.K. and Ting, Y.-P.: *Desalination of Seawater by Reverse Osmosis, Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, Totowa, NJ, 2011, pp. 559–601.
- [30] Kim, J.; Park, K.; Yang, D.R. and Hong, S.: A comprehensive review of energy consumption of seawater reverse osmosis desalination plants, *Applied Energy*, **254** (2019), p. 113652.
- [31] Voutchkov, N.: Energy use for membrane seawater desalination – current status and trends, *Desalination*, **431** (2018), pp. 2–14.
- [32] Wakeel, M.; Chen, B.; Hayat, T.; Alsaedi, A. and Ahmad, B.: Energy consumption for water use cycles in different countries: A review, *Applied Energy*, **178** (2016), pp. 868–885.

- [33] McGovern, R.K. and Lienhard V, J.H.: On the potential of forward osmosis to energetically outperform reverse osmosis desalination, *Journal of Membrane Science*, **469** (2014), pp. 245–250.
- [34] Park, K.; Heo, H.; Kim, D.Y. and Yang, D.R.: Feasibility study of a forward osmosis/crystallization/reverse osmosis hybrid process with high-temperature operation: Modeling, experiments, and energy consumption, *Journal of Membrane Science*, **555** (2018), pp. 206–219.
- [35] Shrivastava, A.; Rosenberg, S. and Peery, M.: Energy efficiency breakdown of reverse osmosis and its implications on future innovation roadmap for desalination, *Desalination*, **368** (2015), pp. 181–192.
- [36] Kim, J. and Hong, S.: A novel single-pass reverse osmosis configuration for high-purity water production and low energy consumption in seawater desalination, *Desalination*, **429** (2018), pp. 142–154.
- [37] Safeguarding the Future of Perth’s Drinking Water: Perth Seawater Desalination Plant - SUEZ in Australia and New Zealand, <https://www.suez.com.au/en-au/our-offering/success-stories/water/safeguarding-the-future-of-perth-s-drinking-water-perth-seawater-desalination-plant>, accessed 25 October 2019.
- [38] Faigon, M.; Egozy, Y.; Hefer, D.; Ilevicky, M. and Pinhas, Y.: Hadera desalination plant two years of operation, *Desalination and Water Treatment*, **51** (2013), nos. 1–3, pp. 132–139.
- [39] Ouda, O.: Domestic water demand in Saudi Arabia: assessment of desalinated water as strategic supply source, *Desalination and water treatment*, **56** (2014), pp. 1–11.
- [40] Sanza, M.A.; Bonnélyea, V. and Cremerb, G.: Fujairah reverse osmosis plant: 2 years of operation, *Desalination*, **203** (2007), no. 1, pp. 91–99.
- [41] Zhao, J.; Wang, M.; Lababidi, H.M.S.; Al-Adwani, H. and Gleason, K.K.: A review of heterogeneous nucleation of calcium carbonate and control strategies for scale formation in multi-stage flash (MSF) desalination plants, *Desalination*, **442** (2018), pp. 75–88.

- [42] Al-Karaghoul, A. and Kazmerski, L.L.: Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **24** (2013), pp. 343–356.
- [43] Hanshik, C.; Jeong, H.; Jeong, K.-W. and Choi, S.-H.: Improved productivity of the MSF (multi-stage flashing) desalination plant by increasing the TBT (top brine temperature), *Energy*, **107** (2016), pp. 683–692.
- [44] Al-Othman, A.; Darwish, N.N.; Qasim, M.; Tawalbeh, M.; Darwish, N.A. and Hilal, N.: Nuclear desalination: A state-of-the-art review, *Desalination*, **457** (2019), pp. 39–61.
- [45] Al-Shammiri, M. and Safar, M.: Multi-effect distillation plants: state of the art, *Desalination*, **126** (1999), no. 1, pp. 45–59.
- [46] Burn, S.; Hoang, M.; Zarzo, D.; Olewniak, F.; Campos, E.; Bolto, B. and Barron, O.: Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture, *Desalination*, **364** (2015), pp. 2–16.
- [47] Strathmann, H.: Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, **264** (2010), no. 3, pp. 268–288.
- [48] Al-Amshawee, S.; Yunus, M.Y.B.M.; Azoddein, A.A.M.; Hassell, D.G.; Dakhil, I.H. and Hasan, H.A.: Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal*, **380** (2020), p. 122231.
- [49] Lee, H.Y. and Goodenough, J.B.: Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte, *Journal of Solid State Chemistry*, **144** (1999), no. 1, pp. 220–223.
- [50] Porada, S.; Zhao, R.; van der Wal, A.; Presser, V. and Biesheuvel, P.M.: Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Progress in Materials Science*, **58** (2013), no. 8, pp. 1388–1442.
- [51] Conway, B.E.: *Electrochemical Supercapacitors*, Springer US, Boston, MA, 1999.

- [52] Huang, J.; Sumpter, B.G. and Meunier, V.: Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors, *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (2008), no. 3, pp. 520–524.
- [53] Simon, P. and Gogotsi, Y.: Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, **7** (2008), no. 11, pp. 845–854.
- [54] BLAIR, J.W. and MURPHY, G.W.: Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area, *SALINE WATER CONVERSION*, American Chemical Society, 1960, pp. 206–223.
- [55] Arnold, B.B. and Murphy, G.W.: STUDIES ON THE ELECTROCHEMISTRY OF CARBON AND CHEMICALLY-MODIFIED CARBON SURFACES, *The Journal of Physical Chemistry*, **65** (1961), no. 1, pp. 135–138.
- [56] Murphy, G.W. and Caudle, D.D.: Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems, *Electrochimica Acta*, **12** (1967), no. 12, pp. 1655–1664.
- [57] Murphy, G.W.: Activated carbon used as electrodes in electrochemical demineralization of saline water, (1969).
- [58] Evans, S.; Accomazzo, M.A. and Accomazzo, J.E.: Electrochemically Controlled Ion Exchange I. Mechanism, *Journal of The Electrochemical Society*, **116** (1969), no. 2, pp. 307–309.
- [59] Johnson, A.M.; United States; Office of Saline Water and Marquardt Company: The Electrosorb process for desalting water, U.S. Dept. of the Interior, Washington, D.C., 1970.
- [60] Johnson, A.M. and Newman, J.: Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **118** (1971), no. 3, pp. 510–517.
- [61] Oren, Y. and Soffer, A.: Electrochemical Parametric Pumping, *Journal of The Electrochemical Society*, **125** (1978), no. 6, pp. 869–875.
- [62] Soffer, A. and Folman, M.: The electrical double layer of high surface porous carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **38** (1972), no. 1, pp. 25–43.

- [63] Oren, Y. and Soffer, A.: Water desalting by means of electrochemical parametric pumping, *Journal of Applied Electrochemistry*, **13** (1983), no. 4, pp. 473–487.
- [64] Oren, Y. and Soffer, A.: Water desalting by means of electrochemical parametric pumping. II. Separation properties of a multistage column, *Journal of Applied Electrochemistry*, **13** (1983), no. 4, pp. 489–505.
- [65] Oren, Y.: Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review), *Desalination*, **228** (2008), no. 1, pp. 10–29.
- [66] Avraham, E.; Noked, M.; Bouhadana, Y.; Soffer, A. and Aurbach, D.: Limitations of Charge Efficiency in Capacitive Deionization II. On the Behavior of CDI Cells Comprising Two Activated Carbon Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009), no. 10, pp. P157–P162.
- [67] Helmholtz, H.: Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern, mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche (Schluss.), *Annalen der Physik*, **165** (1853), no. 7, pp. 353–377.
- [68] Simon, P. and Burke, A.: *Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More*, The Electrochemical Society Interface, (2008), p. 6.
- [69] Gouy, M.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.*, **9** (1910), no. 1, pp. 457–468.
- [70] Chapman, D.L.: LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **25** (1913), no. 148, pp. 475–481.
- [71] Stern, O.: Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, **30** (1924), nos. 21–22, pp. 508–516.
- [72] Simon, P. and Burke, A.F.: *Nanostructured Carbons : Double-Layer Capacitance and More*, 2008.

- [73] Simon, P. and Gogotsi, Y.: Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **368** (2010), no. 1923, pp. 3457–3467.
- [74] González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J.A. and Mysyk, R.: Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58** (2016), pp. 1189–1206.
- [75] Barbieri, O.; Hahn, M.; Herzog, A. and Kötz, R.: Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon*, **43** (2005), no. 6, pp. 1303–1310.
- [76] Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P.-L.; Grey, C.P.; Dunn, B. and Simon, P.: Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors, *Nature Energy*, **1** (2016), no. 6, p. 16070.
- [77] Chen, T. and Dai, L.: Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors, *Materials Today*, **16** (2013), nos. 7–8, pp. 272–280.
- [78] Frackowiak, E.: Carbon materials for supercapacitor application, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9** (2007), no. 15, p. 1774.
- [79] Xia, K.; Gao, Q.; Jiang, J. and Hu, J.: Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, **46** (2008), no. 13, pp. 1718–1726.
- [80] Wang, Q.; Yan, J. and Fan, Z.: Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities, *Energy & Environmental Science*, **9** (2016), no. 3, pp. 729–762.
- [81] Borchardt, L.; Oschatz, M. and Kaskel, S.: Tailoring porosity in carbon materials for supercapacitor applications, *Mater. Horiz.*, **1** (2014), no. 2, pp. 157–168.

- [82] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W. and Unger, K.K.: Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), Pure and Applied Chemistry, **66** (1994), no. 8, pp. 1739–1758.
- [83] Presser, V.; Heon, M. and Gogotsi, Y.: Carbide-Derived Carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene, Advanced Functional Materials, **21** (2011), no. 5, pp. 810–833.
- [84] Qu, D. and Shi, H.: Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, Journal of Power Sources, **74** (1998), no. 1, pp. 99–107.
- [85] Endo, M.; Maeda, T.; Takeda, T.; Kim, Y.J.; Koshiba, K.; Hara, H. and Dresselhaus, M.S.: Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes, Journal of The Electrochemical Society, **148** (2001), no. 8, pp. A910–A914.
- [86] Niu, C.; Sichel, E.K.; Hoch, R.; Moy, D. and Tennent, H.: High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, Applied Physics Letters, **70** (1997), no. 11, pp. 1480–1482.
- [87] Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P. and Taberna, P.L.: Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, Science, **313** (2006), no. 5794, pp. 1760–1763.
- [88] Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y. and Simon, P.: Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor, Journal of the American Chemical Society, **130** (2008), no. 9, pp. 2730–2731.
- [89] Merlet, C.; Péan, C.; Rotenberg, B.; Madden, P.A.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Simon, P. and Salanne, M.: Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors, Nature Communications, **4** (2013), no. 1, p. 2701.
- [90] Liu, Y.; Nie, C.; Liu, X.; Xu, X.; Sun, Z. and Pan, L.: Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization, RSC Advances, **5** (2015), no. 20, pp. 15205–15225.

- [91] Wang, G.; Qian, B.; Dong, Q.; Yang, J.; Zhao, Z. and Qiu, J.: Highly mesoporous activated carbon electrode for capacitive deionization, *Separation and Purification Technology*, **103** (2013), pp. 216–221.
- [92] Zou, L.; Morris, G. and Qi, D.: Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water, *Desalination*, **225** (2008), no. 1, pp. 329–340.
- [93] Ryoo, M.-W.; Kim, J.-H. and Seo, G.: Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **264** (2003), no. 2, pp. 414–419.
- [94] Myint, M.T.Z. and Dutta, J.: Fabrication of zinc oxide nanorods modified activated carbon cloth electrode for desalination of brackish water using capacitive deionization approach, *Desalination*, **305** (2012), pp. 24–30.
- [95] Oh, H.-J.; Lee, J.-H.; Ahn, H.-J.; Jeong, Y.; Kim, Y.-J. and Chi, C.-S.: Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution, *Thin Solid Films*, **515** (2006), no. 1, pp. 220–225.
- [96] Hou, C.-H. and Huang, C.-Y.: A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization, *Desalination*, **314** (2013), pp. 124–129.
- [97] Wang, G.; Dong, Q.; Ling, Z.; Pan, C.; Yu, C. and Qiu, J.: Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012), no. 41, pp. 21819–21823.
- [98] Villar, I.; Suarez-De la Calle, D.J.; González, Z.; Granda, M.; Blanco, C.; Menéndez, R. and Santamaría, R.: Carbon materials as electrodes for electrosorption of NaCl in aqueous solutions, *Adsorption*, **17** (2011), no. 3, pp. 467–471.
- [99] Lee, J.-B.; Park, K.-K.; Yoon, S.-W.; Park, P.-Y.; Park, K.-I. and Lee, C.-W.: Desalination performance of a carbon-based composite electrode, *Desalination*, **237** (2009), no. 1, pp. 155–161.
- [100] Liang, P.; Yuan, L.; Yang, X.; Zhou, S. and Huang, X.: Coupling ion-exchangers with inexpensive activated carbon fiber electrodes to enhance the performance of capacitive

deionization cells for domestic wastewater desalination, *Water Research*, **47** (2013), no. 7, pp. 2523–2530.

[101] Choi, J.-H.: Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process, *Separation and Purification Technology*, **70** (2010), no. 3, pp. 362–366.

[102] Park, K.-K.; Lee, J.-B.; Park, P.-Y.; Yoon, S.-W.; Moon, J.-S.; Eum, H.-M. and Lee, C.-W.: Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination, *Desalination*, **206** (2007), no. 1, pp. 86–91.

[103] Porada, S.; Bryjak, M.; van der Wal, A. and Biesheuvel, P.M.: Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, **75** (2012), pp. 148–156.

[104] Sufiani, O.; Elisadiki, J.; Machunda, R.L. and Jande, Y.A.C.: Modification strategies to enhance electrosorption performance of activated carbon electrodes for capacitive deionization applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **848** (2019), p. 113328.

[105] Landon, J.; Gao, X.; Kulengowski, B.; Neathery, J.K. and Liu, K.: Impact of Pore Size Characteristics on the Electrosorption Capacity of Carbon Xerogel Electrodes for Capacitive Deionization, *Journal of The Electrochemical Society*, **159** (2012), no. 11, pp. A1861–A1866.

[106] Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W. and Poco, J.F.: The use of capacitive deionization with carbon aerogel electrodes to remove inorganic contaminants from water 1995.

[107] Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W. and Poco, J.F.: Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **143** (1996), no. 1, pp. 159–169.

[108] Jung, H.-H.; Hwang, S.-W.; Hyun, S.-H.; Lee, K.-H. and Kim, G.-T.: Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying, *Desalination*, **216** (2007), no. 1, pp. 377–385.

- [109] Yang, C.-M.; Choi, W.-H.; Na, B.-K.; Cho, B.W. and Cho, W.I.: Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes, *Desalination*, **174** (2005), no. 2, pp. 125–133.
- [110] Xu, P.; Drewes, J.E.; Heil, D. and Wang, G.: Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Research*, **42** (2008), no. 10, pp. 2605–2617.
- [111] Sui, Z.; Meng, Q.; Zhang, X.; Ma, R. and Cao, B.: Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012), no. 18, pp. 8767–8771.
- [112] Porada, S.; Weinstein, L.; Dash, R.; van der Wal, A.; Bryjak, M.; Gogotsi, Y. and Biesheuvel, P.M.: Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4** (2012), no. 3, pp. 1194–1199.
- [113] AlMarzooqi, F.A.; Al Ghaferi, A.A.; Saadat, I. and Hilal, N.: Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review, *Desalination*, **342** (2014), pp. 3–15.
- [114] Li, H.; Gao, Y.; Pan, L.; Zhang, Y.; Chen, Y. and Sun, Z.: Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes, *Water Research*, **42** (2008), no. 20, pp. 4923–4928.
- [115] Yan, C.; Zou, L. and Short, R.: Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization, *Desalination*, **290** (2012), pp. 125–129.
- [116] Zhang, D.; Shi, L.; Fang, J.; Dai, K. and Li, X.: Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, **97** (2006), no. 2, pp. 415–419.
- [117] Dai, K.; Shi, L.; Fang, J.; Zhang, D. and Yu, B.: NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes, *Materials Letters*, **59** (2005), no. 16, pp. 1989–1992.
- [118] Wang, H.; Zhang, D.; Yan, T.; Wen, X.; Shi, L. and Zhang, J.: Graphene prepared via a novel pyridine –thermal strategy for capacitive deionization, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012), no. 45, pp. 23745–23748.

- [119] Li, H.; Zou, L.; Pan, L. and Sun, Z.: Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization, *Environmental Science & Technology*, **44** (2010), no. 22, pp. 8692–8697.
- [120] Jia, B. and Zou, L.: Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization, *Chemical Physics Letters*, **548** (2012), pp. 23–28.
- [121] Goh, P.S. and Ismail, A.F.: Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology, *Desalination*, **356** (2015), pp. 115–128.
- [122] Marsh, H. and Reinoso, F.R.: *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.
- [123] Gamby, J.; Taberna, P.L.; Simon, P.; Fauvarque, J.F. and Chesneau, M.: Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **101** (2001), no. 1, pp. 109–116.
- [124] Pekala, R.W.; Alviso, C.T.; Kong, F.M. and Hulsey, S.S.: Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **145** (1992), pp. 90–98.
- [125] Li, H.; Pan, L.; Lu, T.; Zhan, Y.; Nie, C. and Sun, Z.: A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **653** (2011), no. 1, pp. 40–44.
- [126] Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y. and Barsoum, M.W.: Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Advanced Materials*, **23** (2011), no. 37, pp. 4248–4253.
- [127] Srimuk, P.; Kaasik, F.; Krüner, B.; Tolosa, A.; Fleischmann, S.; Jäckel, N.; C. Tekeli, M.; Aslan, M.; E. Suss, M. and Presser, V.: MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization, *Journal of Materials Chemistry A*, **4** (2016), no. 47, pp. 18265–18271.
- [128] Bao, W.; Tang, X.; Guo, X.; Choi, S.; Wang, C.; Gogotsi, Y. and Wang, G.: Porous Cryo-Dried MXene for Efficient Capacitive Deionization, *Joule*, **2** (2018), no. 4, pp. 778–787.

- [129] Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene - Presser - 2011 - Advanced Functional Materials - Wiley Online Library, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201002094>, accessed 4 November 2019.
- [130] Suss, M.E.; Porada, S.; Sun, X.; Biesheuvel, P.M.; Yoon, J. and Presser, V.: Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?, *Energy & Environmental Science*, **8** (2015), no. 8, pp. 2296–2319.
- [131] Tang, W.; Liang, J.; He, D.; Gong, J.; Tang, L.; Liu, Z.; Wang, D. and Zeng, G.: Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends, *Water Research*, **150** (2019), pp. 225–251.
- [132] Bouhadana, Y.; Avraham, E.; Soffer, A. and Aurbach, D.: Several basic and practical aspects related to electrochemical deionization of water, *AIChE Journal*, **56** (2010), no. 3, pp. 779–789.
- [133] Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W. and Poco, J.F.: Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26** (1996), no. 10, pp. 1007–1018.
- [134] Suss, M.E.; Baumann, T.F.; Bourcier, W.L.; Spadaccini, C.M.; Rose, K.A.; Santiago, J.G. and Stadermann, M.: Capacitive desalination with flow-through electrodes, *Energy & Environmental Science*, **5** (2012), no. 11, pp. 9511–9519.
- [135] Avraham, E.; Noked, M.; Cohen, I.; Soffer, A. and Aurbach, D.: The Dependence of the Desalination Performance in Capacitive Deionization Processes on the Electrodes PZC, *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (2011), no. 12, pp. P168–P173.
- [136] Cohen, I.; Avraham, E.; Noked, M.; Soffer, A. and Aurbach, D.: Enhanced Charge Efficiency in Capacitive Deionization Achieved by Surface-Treated Electrodes and by Means of a Third Electrode, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011), no. 40, pp. 19856–19863.
- [137] Biesheuvel, P.M.; Zhao, R.; Porada, S. and van der Wal, A.: Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space, *Journal of Colloid and Interface Science*, **360** (2011), no. 1, pp. 239–248.

- [138] Tang, W.; He, D.; Zhang, C.; Kovalsky, P. and Waite, T.D.: Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes, *Water Research*, **120** (2017), pp. 229–237.
- [139] Zhang, C.; He, D.; Ma, J.; Tang, W. and Waite, T.D.: Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review, *Water Research*, **128** (2018), pp. 314–330.
- [140] Lee, J.-B.; Park, K.-K.; Eum, H.-M. and Lee, C.-W.: Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination*, **196** (2006), nos. 1–3, pp. 125–134.
- [141] Kim, Y.-J. and Choi, J.-H.: Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization, *Water Research*, **46** (2012), no. 18, pp. 6033–6039.
- [142] Yeo, J.-H. and Choi, J.-H.: Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode, *Desalination*, **320** (2013), pp. 10–16.
- [143] Gao, X.; Landon, J.; Neathery, J.K. and Liu, K.: Modification of Carbon Xerogel Electrodes for More Efficient Asymmetric Capacitive Deionization, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013), no. 9, pp. E106–E112.
- [144] Omosebi, A.; Gao, X.; Landon, J. and Liu, K.: Asymmetric Electrode Configuration for Enhanced Membrane Capacitive Deionization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6** (2014), no. 15, pp. 12640–12649.
- [145] Cohen, I.; Avraham, E.; Bouhadana, Y.; Soffer, A. and Aurbach, D.: Long term stability of capacitive de-ionization processes for water desalination: The challenge of positive electrodes corrosion, *Electrochimica Acta*, **106** (2013), pp. 91–100.
- [146] Ayranci, E. and Conway, B.E.: Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31** (2001), no. 3, pp. 257–266.

- [147] Gao, X.; Omosebi, A.; Landon, J. and Liu, K.: Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption–desorption behavior, *Energy & Environmental Science*, **8** (2015), no. 3, pp. 897–909.
- [148] Jeon, S.; Park, H.; Yeo, J.; Yang, S.; Cho, C.H.; Han, M.H. and Kim, D.K.: Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes, *Energy & Environmental Science*, **6** (2013), no. 5, p. 1471.
- [149] Presser, V.; Dennison, C.R.; Campos, J.; Knehr, K.W.; Kumbur, E.C. and Gogotsi, Y.: The Electrochemical Flow Capacitor: A New Concept for Rapid Energy Storage and Recovery, *Advanced Energy Materials*, **2** (2012), no. 7, pp. 895–902.
- [150] Duduta, M.; Ho, B.; Wood, V.C.; Limthongkul, P.; Brunini, V.E.; Carter, W.C. and Chiang, Y.-M.: Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery, *Advanced Energy Materials*, **1** (2011), no. 4, pp. 511–516.
- [151] Brunini, V.E.; Chiang, Y.-M. and Carter, W.C.: Modeling the hydrodynamic and electrochemical efficiency of semi-solid flow batteries, *Electrochimica Acta*, **69** (2012), pp. 301–307.
- [152] Porada, S.; Sales, B.B.; Hamelers, H.V.M. and Biesheuvel, P.M.: Water Desalination with Wires, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3** (2012), no. 12, pp. 1613–1618.
- [153] Hatzell, K.B.; Iwama, E.; Ferris, A.; Daffos, B.; Urita, K.; Tzedakis, T.; Chauvet, F.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y. and Simon, P.: Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes, *Electrochemistry Communications*, **43** (2014), pp. 18–21.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales et matériaux utilisés lors de nos travaux, en commençant par les matériaux carbonés et les cellules de désalinisation en premier lieu. Pour ce qui est des techniques de caractérisations électrochimiques, nous décrirons les principales techniques utilisées, à savoir la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures rhéologiques des suspensions de carbone faites en dernier lieu permettent d'optimiser la composition des suspensions pour un meilleur écoulement.

II. Matériaux et cellules de désalinisation

II.1. Carbone poreux

Nous avons utilisé différents types de carbone lors de nos travaux. Pour commencer, nous avons utilisé du YP-50F et du CDC (*carbide derived carbon*) pour les études effectuées avec des électrodes fixes de carbone (film de carbone). Le YP-50F (carbone dérivé de noix de coco fourni par Kuraray chemical co., Japon) est un carbone activé microporeux ayant une surface spécifique de 1730 m²/g. Le CDC (*carbide derived carbon*, carbon-Ukraine) est préparé par chloration de la poudre TiC à 800 °C ou à 1100 °C [1, 2]. Les carbones microporeux obtenus sont appelés respectivement CDC-800 et CDC-1100.

Pour ce qui est de la désalinisation en flow nous avons utilisé des carbones avec des granulométries différentes à savoir le YP-50F, le MAST (Carbon International Ltd, UK, 1345 m²/g), l'Aquacarb (Chemviron company). Le *carbon black* (AB, Alfa Aesar, Germany) a été utilisé pour augmenter la conductivité électronique des suspensions. Dans certaines expériences, ce dernier a été remplacé par du graphite (TIMCAL graphite et carbone).

II.2 Cellules de désalinisation

II.2.1 Préparation des électrodes

- **Film de carbone**

Les films de carbone sont utilisés pour les expériences de désalinisation avec des électrodes fixes. La poudre de carbone (YP-50F, CDC-800 ou CDC-1100) est d'abord mise à sécher à l'étuve sous vide à 120 °C pendant 12 heures. Cette poudre est mélangée avec du polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans les proportions 95 % de matière active + 5 % de PTFE pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques en préparant des films auto-supportés, diminuer la résistance et maintenir la porosité du carbone. Ce mélange est mis en suspension dans de l'éthanol, puis chauffé à 60 °C sous agitation jusqu'à l'évaporation de l'éthanol et la formation d'une encre visqueuse. L'encre est ensuite calandree et étalée pour obtenir un film homogène et une bonne tenue mécanique, puis enfin mise à sécher à l'étuve sous vide à 120 °C pendant 12 h. Les électrodes (films) préparées ont une densité d'environ 15 mg/cm² ; elles sont découpées en disque dont le diamètre dépend de la taille de la cellule utilisée.

- **Suspension de carbone**

Pour tester la désalinisation en mode « flow », une suspension est préparée en mélangeant ensemble du carbone activé (YP-50F, MAST, Aquacarb) et un additif conducteur carboné (AB, graphite) permettant d'augmenter la conductivité de la suspension, à de l'électrolyte (solution de NaCl). Plusieurs compositions ont été testées pour optimiser la suspension. Le carbone mélangé avec l'électrolyte est agité pendant 30 min puis mis au bain à ultrason pendant 15 minutes pour bien homogénéiser la suspension. Celle-ci est laissée au repos au moins 12h avant utilisation.

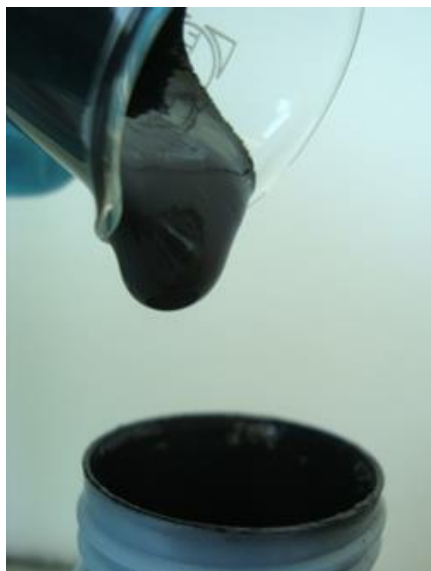


Figure II-1 : Photo d'une suspension qui a pour composition [YP-50F (6)-(4)AB] 1:6 NaCl.

- **Électrode de carbone « fixe » sur collecteur de courant en platine**

Les électrodes à base de carbone ont été préparées en mélangeant le carbone (le charbon actif YP-50F ou le AB) avec du poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP) avec un rapport massique de 85:15, en présence de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). La suspension est étalée avec un pinceau sur le collecteur de courant en platine. Les électrodes obtenues ont été séchées à 80 ° C pendant 4 heures sous vide. L'électrode YP50F a été pressée avant utilisation à 2 tonnes par cm² pour améliorer la percolation électrique.

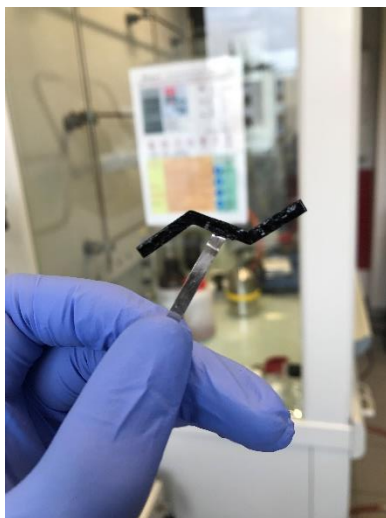


Figure II-2 : Photo électrode de platine recouverte de carbone YP-50F pour cellule en mode flow.

II.2.2 Electrolyte

L'électrolyte utilisée est principalement du NaCl à une concentration de 0,6 M correspondant à 35 g/L (eau de mer). Dans la partie de caractérisation de la cellule de dessalement on utilise le couple $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ 0,002 M avec comme électrolyte support du K_2SO_4 0,2 M.

II.2.3 Cellule de désalinisation swagelok®

La cellule Swagelok® est une cellule de supercondensateur de laboratoire en inox (voir **Figure II-3-a**). Les cellules utilisées sont composées de 2 ou 3 électrodes de taille de 12 ou 15 mm de diamètre. Elles sont composées de deux pistons et de boulons de serrage permettant de maintenir la pression. Les joints assurent l'étanchéité de la cellule. Les deux électrodes (Pt recouvert de film actif de carbone) sont séparées par une feuille en cellulose poreux de 25 μm d'épaisseur (Société NKK, gamme TF 4425). Le montage à 3 électrodes se fait avec une cellule Swagelok en T et on utilise un fil en argent comme électrode de comparaison, aussi appelée pseudo-référence. Le montage est un peu différent si on utilise des électrodes de carbone fixe (film de carbone) ou des

électrodes de carbone en suspension dans l'électrolyte. En effet, pour ce qui est du carbone en suspension (**Figure II-3-c et d**), il est prélevé à l'aide d'une pipette puis déposé dans les compartiments où il est en contact avec les collecteurs de courant. Différemment, pour les électrodes fixes carbone (**Figure II-3-b**), le film de carbone est directement posé sur le collecteur de courant et sur lequel est ensuite déposé un séparateur en PVDF.

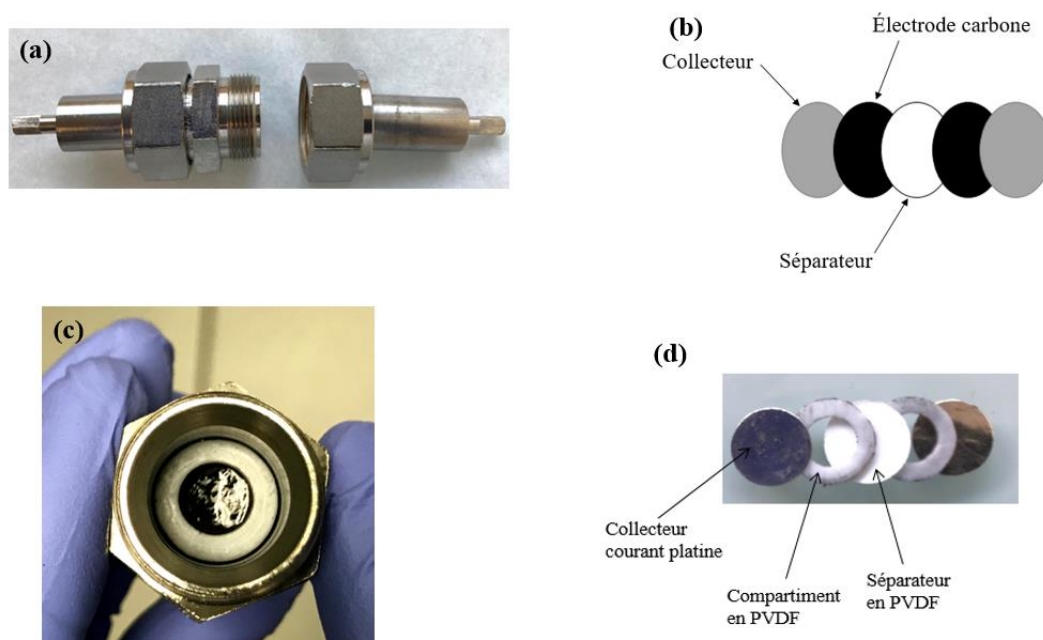


Figure II-3 : Montage cellule Swagelok, (a) cellule Swagelok deux électrodes, (b) montage Swagelok avec des électrodes fixes, (c) compartiment rempli avec une suspension de carbone, (d) montage Swagelok avec suspension de carbone.

II.2.4 cellule de désalinisation en mode « flow »

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé deux cellules de désalinisation avec des tailles différentes mais qui ont le même principe de fonctionnement. Pour la caractérisation du transport de masse, nous avons utilisé la cellule montrée dans la **Figure II-4**. La cellule électrochimique est composée de deux compartiments de 560 μL chacun. Chaque compartiment est composé d'un

corps en plexiglas (**Figure II-4-a-(1)**) avec une cavité de 2 mm de profondeur, de 4 mm de largeur et 35 mm de longueur. Dans cette cavité est logé le collecteur de courant en platine (**Figure II-4-a-(2)**) de 0,1 mm d'épaisseur ; sur le corps en plexiglas est déposé un joint en silicone (**Figure II-4-a-(3)**) de 2 mm d'épaisseur avec la même cavité. Ainsi, chaque compartiment a une profondeur totale de 4 mm. Les deux compartiments sont séparés par deux couches de séparateur en PVDF (Polyvinylidene Fluoride) (Membrane Durapore, PVDF hydrophile, épaisseur 125 μm) (**Figure II-4-a-(4)**) entre lesquels sont intercalés un fil d'argent (**Figure II-4-a-(4)**) utilisé comme pseudo-électrode de référence.

Dans chaque compartiment circule une solution composée de 2 mM ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) et 200 mM de sulfate de potassium (K_2SO_4) comme électrolyte support. Cette solution est envoyée dans la cellule par une pompe péristaltique avec une vitesse d'écoulement moyenne U. Cette cellule a été utilisée avec des électrodes fixes (électrode platine ou électrode de carbone recouvrant le platine) et avec un électrolyte en écoulement dans la cellule.

Lorsque des suspensions de carbone plus visqueuses sont utilisées, la perte de charge (ΔP) augmente notablement nécessitant un volume de compartiments plus important : les compartiments ont été ainsi étendus à 2 mL. La nouvelle configuration de la cellule est représentée à la **Figure II-5**.

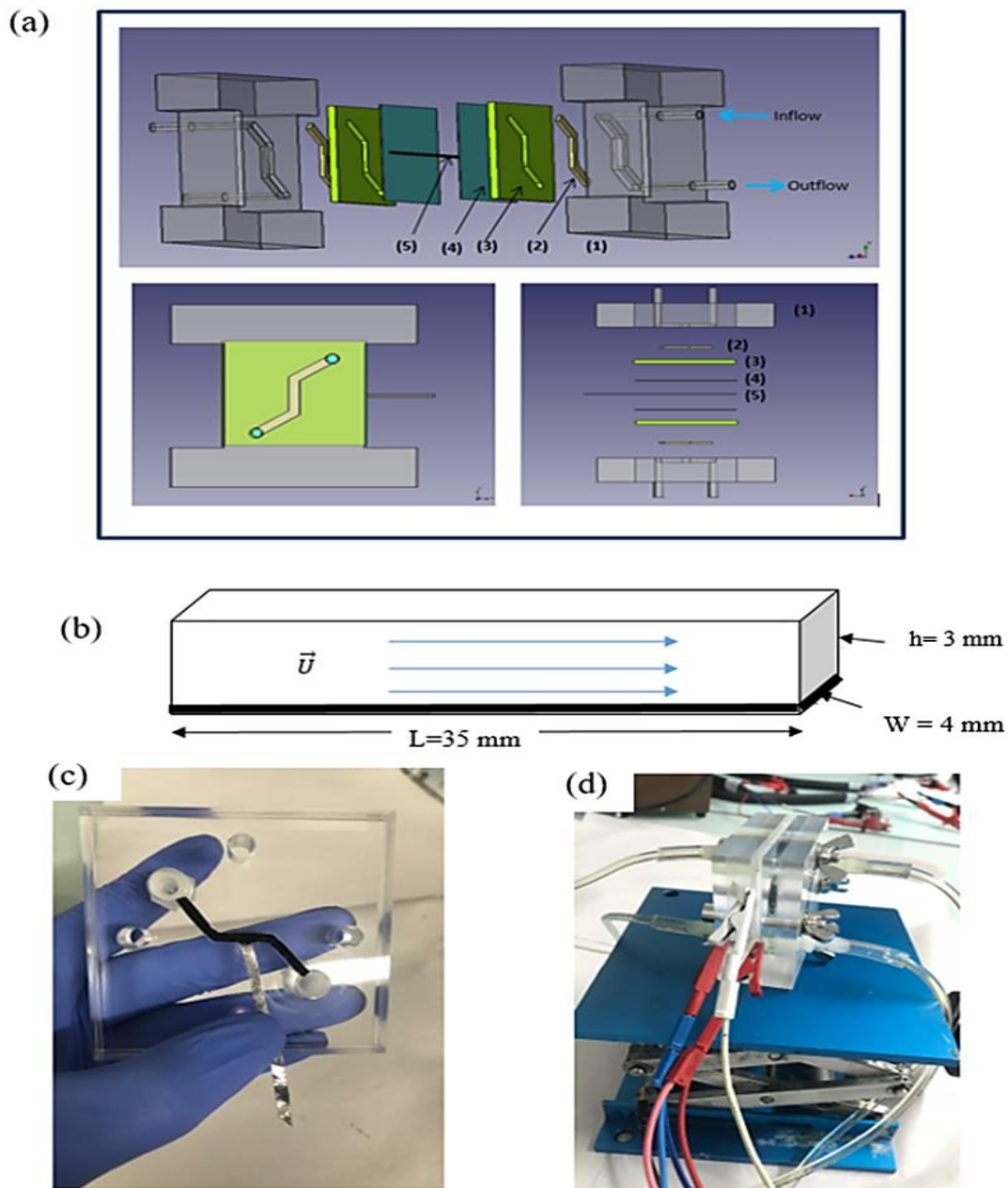


Figure II-4 : (a) Cellule désalinisation mode flow électrodes fixes avec différents compartiments : (1) plexiglas, (2) collecteur de courant en platine, (3) joint en silicone, (4) séparateur en PVDF, (5) électrode référence fil d'argent. (b) Diagramme schématique d'un compartiment en considérant que le canal rectiligne - l'électrode - occupe toute la longueur et la largeur du compartiment. (c) Photo d'un compartiment de la cellule avec l'électrode de platine encastrée recouverte de carbone. (d) Cellule de désalinisation avec des électrodes fixes assemblées.

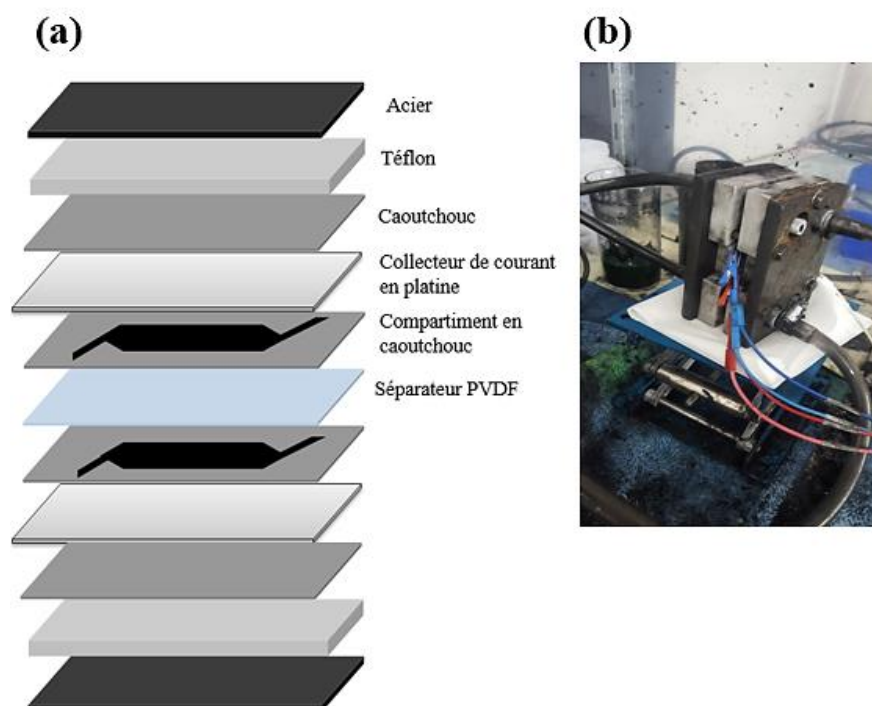


Figure II-5 : Montage cellule mode « flow électrode ».

III. Techniques de caractérisations électrochimiques

III.1 Voltammétrie cyclique (CV)

- **Système capacitif**

La voltammétrie est une technique de caractérisation électrochimique permettant d'identifier les comportements électrochimiques (faradique ou capacitif), d'un système dans un domaine de potentiel. Elle consiste à appliquer un potentiel variant linéairement en fonction du temps à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, et à enregistrer le courant correspondant. A partir de la voltammétrie, on peut déduire la capacité de la matière active.

La voltammétrie cyclique consiste à faire un balayage aller-retour qui nous permet d'obtenir des informations sur la réversibilité des phénomènes se déroulant dans le système. Nous obtenons un voltammogramme caractéristique de sa réponse. L'étude de la voltammétrie cyclique pour les supercondensateurs nous permet de différencier le signal d'un supercondensateur idéal (**Figure II-6-a**) et le signal réel obtenu lors des expériences (**Figure II-6-b**). Le signal du supercondensateur idéal se caractérise par une forme rectangulaire parfaite, ce qui est caractéristique d'un comportement capacitif réversible. Mais la réalité est toute autre du fait de la présence d'une chute ohmique (électrolyte dans les pores, résistance de l'interface carbone / collecteur, du carbone,) et de réactions faradiques parasites (réduction de l'oxygène dissous, impuretés rédox du carbone soluble...).

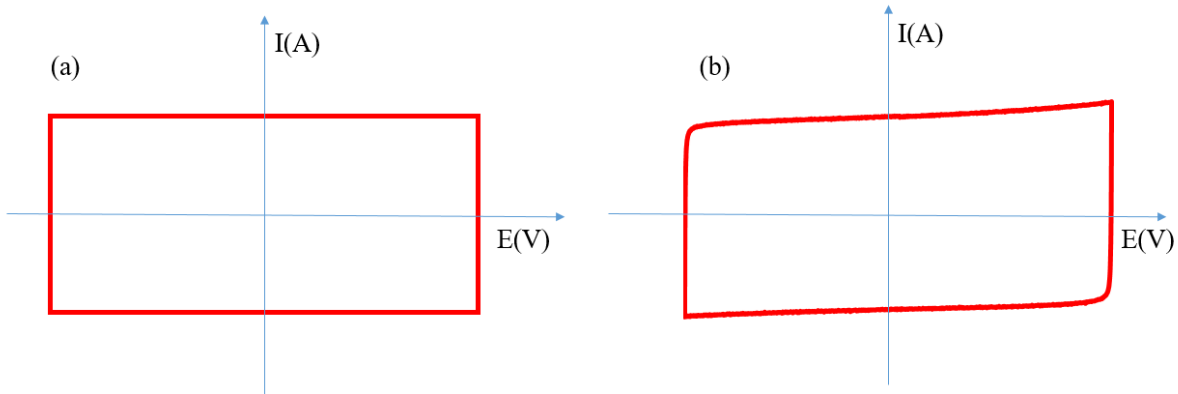


Figure II-6 : Signal obtenu avec un supercondensateur idéal (a) et un supercondensateur réel (b).

Le produit de la capacité C et de la vitesse de balayage v donne l'intensité du courant comme exprimé par la relation $i = Cv$. De cette équation nous pouvons déduire la capacité d'une électrode par unité de masse comme étant égale.

$$C(E) = \frac{i(E)}{v \times m} \quad \text{Equation II-1}$$

m masse de matière active de l'électrode

- **Système rédox**

Le principe de fonctionnement est le même que pour les voltammétries des systèmes capacitifs : on enregistre la réponse en courant en fonction du potentiel imposé. Si nous effectuons une voltammétrie cyclique d'un système dont l'électrolyte est composé d'un réducteur d'un couple redox ($\rightarrow ox + ne^-$), les espèces formées par oxydation au balayage « aller » du potentiel seront réduites lors du balayage « retour » par réduction. La réaction électrochimique dépend essentiellement du transport de matière à la surface de l'électrode. Ce transport de matière se fait par diffusion, convection et migration[3–5]. Un électrolyte support 100 fois plus concentré que l'espèce électroactive est utilisé pour rendre négligeable le courant de migration de cette dernière.

Si nous nous mettons dans conditions expérimentales où le transport de matière est seulement assuré par diffusion, nous aurons une voltammétrie cyclique sous une forme représentée par la **Figure II-7**.

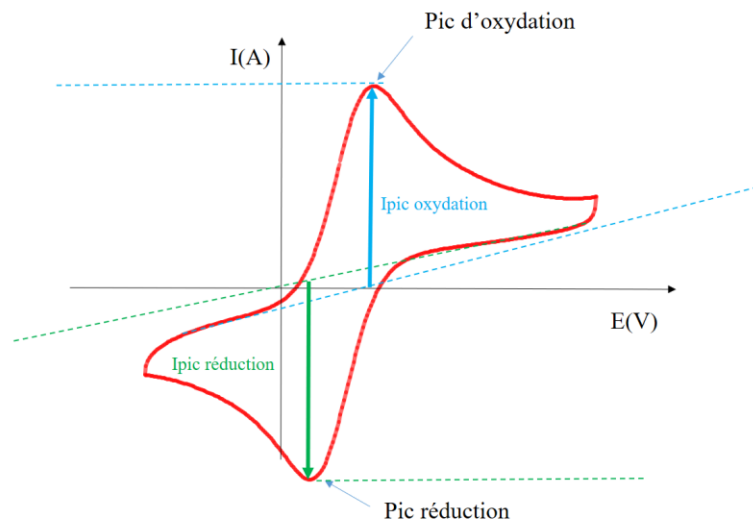


Figure II-7 : représentation d'un voltammogramme d'un système redox avec un électrolyte en statique.

III.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation des systèmes électrochimiques nous renseignant sur les phénomènes se déroulant aux électrodes en fonction de leur constante de temps respective. Le principe de la SIE repose sur la mesure d'une fonction transfert suite à la perturbation imposée au système (en général une tension sinusoïdale $E(\omega)$) [6, 7].

Lorsqu'on applique une tension $E(t)$ avec une valeur initiale E_0 comme exprimée dans l'équation II-2

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Equation II-2}$$

Il en résulte une réponse en courant qui s'exprime comme suit :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Equation II-3}$$

Avec:

- E_0 potentiel initial du système en V/ref (ou tension en V dans le cas d'une cellule à deux électrodes) ; nous faisons nos mesures au potentiel en circuit ouvert de la cellule
- ΔE amplitude de la tension en V
- ω pulsation en Hz $\omega=2\pi f$, f fréquence du signal
- I_0 courant au potentiel initial E_0 du système en A ; le courant initial est nul pour toute notre étude
- ΔI amplitude du courant en A
- φ angle de déphasage du courant

En mettant sous forme complexe la perturbation en potentiel et la réponse en courant, nous obtenons les équations suivantes :

$$\Delta E(\omega) = \Delta E_{max} e^{j\omega t} \quad \text{Equation II-4}$$

$$\Delta I(\omega) = \Delta I_{max} e^{j(\omega t + \varphi)} \quad \text{Equation II-5}$$

Donc, l'impédance complexe aura pour expression le rapport entre le potentiel complexe et le courant complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{E_{max}}{I_{max}} e^{-j\varphi} \quad \text{Equation II-6}$$

On peut aussi écrire ce nombre complexe sous sa forme cartésienne :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Equation II-7}$$

Un système capacitif (type supercondensateur) peut être modélisé à l'aide d'un circuit RC (voir **Figure II-8-a**), soit une résistance et une capacité en série. Une résistance a pour impédance un réel R et la capacité a pour impédance un imaginaire $\frac{1}{jC\omega}$. Donc l'impédance complexe d'un supercondensateur aura pour expression :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \quad \text{Equation II-8}$$

Les réactions faradiques sont symbolisées par la résistance de fuite R_F en parallèle avec la capacité (Figure II-8-b).

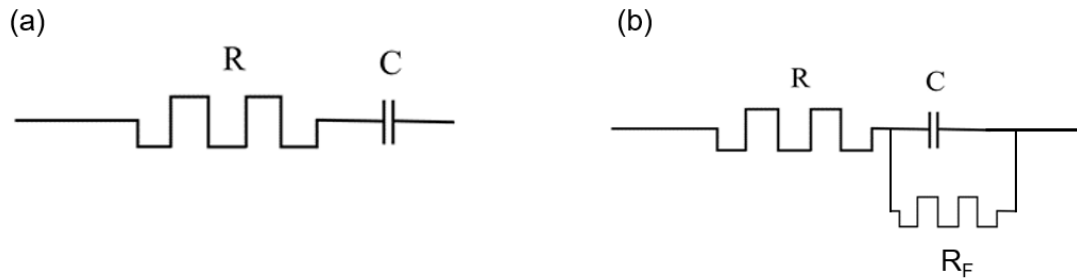


Figure II-8 : (a) Représentation du circuit RC d'un supercondensateur, (b) Capacité en parallèle avec la résistance de fuite symbolisant les réactions faradiques et en série avec la résistance R.

- **Diagramme de Nyquist**

Le diagramme de Nyquist trace l'opposé de la partie imaginaire $-Z''$ en fonction de la partie réelle Z' de l'impédance (voir **Figure-II-9**). D'après l'équation II-9 lorsque $\omega \rightarrow \infty$ (partie haute fréquence) le système se comporte comme une résistance pure et lorsque $\omega \rightarrow 0$ (basse fréquence), nous avons un comportement capacitif du système qui se traduit par une droite quasi verticale. La fréquence de coude représente le basculement entre le comportement résistif du supercondensateur et le comportement capacitif. La fréquence intermédiaire correspondant sur le diagramme de Nyquist à la droite de 45° à la propagation du potentiel dans le réseau poreux de l'électrode, soit à la réponse des ions de l'électrolyte dans les pores de l'électrode de carbone. Cette résistance de l'électrolyte dans les pores de carbone a été traduite par le modèle de De Levie[8].. La résistance de fuite en parallèle avec la capacité est grande.

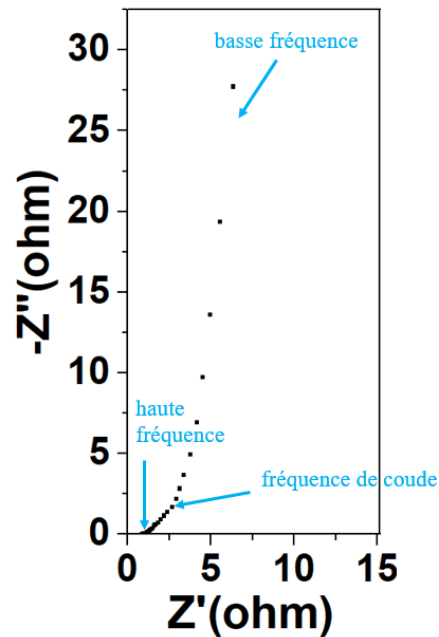


Figure II-9 : Diagramme de Nyquist d'un supercondensateur carbone-carbone.

La résistance interne R_{in} (ou résistance équivalente en série nommée ESR (*Equivalent Series Resistance*), domaine haute fréquence) se définit comme le produit de la résistance réelle $R(Z)$ (Ω) (considérant la résistance imaginaire nulle) avec la surface de l'électrode $S(\text{cm}^2)$. Elle est la somme des résistances de contact, la résistance de la matière active, la résistance de l'électrolyte. L'expression de l'ESR est donnée par l'équation suivante :

$$ESR = R(Z) \times S \quad \text{Equation II-9}$$

- **Diagramme Nyquist avec des électrodes de carbone en suspension**

Avec les électrodes de carbone en suspension le diagramme de Nyquist comporte une boucle en plus de la droite à 45° représentant l'accès des ions à la porosité de l'électrode et la droite verticale qui symbolise le comportement capacitif (**Figure II-10-a**). Cette boucle représente la résistance de la suspension liée à l'interface entre les grains de carbone. Les différents mécanismes se déroulant dans ce système peuvent être modélisés par le circuit équivalent représenté à la **Figure II-10-b**.

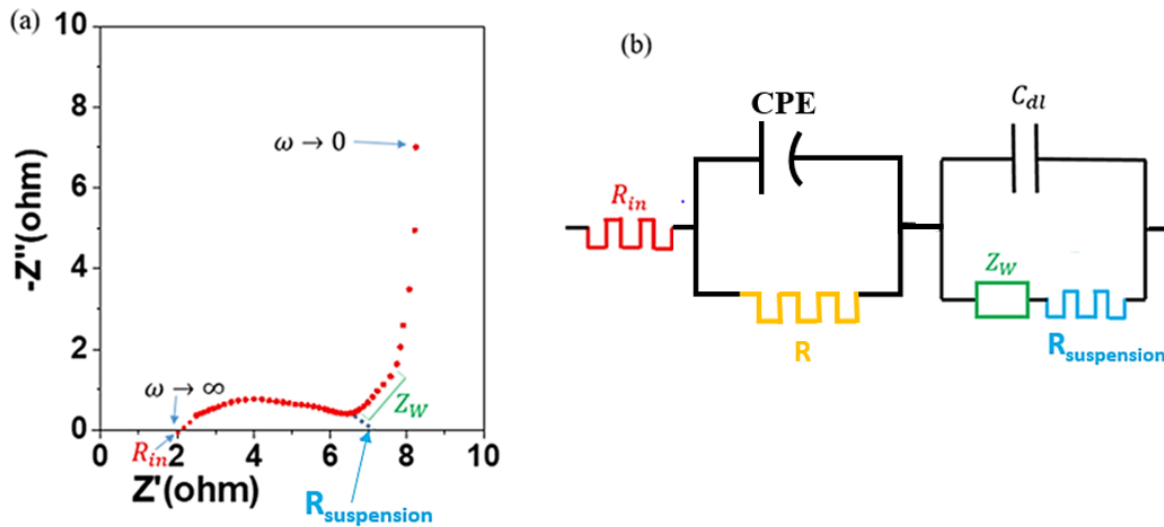


Figure II-10 : (a) diagramme Nyquist d'une cellule composée d'électrode de carbone en suspension, (b) circuit équivalent du système.

Les mesures d'impédance, pour les électrodes fixes de carbone comme pour les électrodes en suspension de carbone, en utilisant une cellule Swagelok, sont effectuées entre les fréquences 200 kHz à 10 mHz.

- **Mesure de résistance des différentes suspensions de carbone utilisées**

Pour mesurer la résistance des différentes suspensions, nous avons assemblé la cellule de désalinisation sans séparateur entre les deux compartiments (voir **Figure II-11**) ; la suspension circule donc entre les deux collecteurs de courant (feuille de platine). Nous avons utilisé une perturbation sinusoïdale en courant et une réponse en potentiel avec une plage de fréquence de 1MHz to 100 mHz.

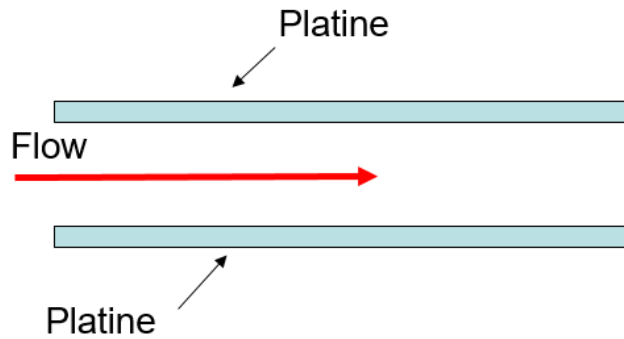


Figure II-11 : Montage pour une mesure de résistance des différentes suspensions.

IV. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été effectuées afin de nous renseigner sur le comportement des différentes suspensions utilisées, afin de mieux maîtriser l'écoulement dans la cellule.

Nous avons fait les mesures avec le rhéomètre Anton Paar MCR 301 avec une géométrie plan-plan permettant la mesure de suspensions visqueuses comme des suspensions de carbone.

La manipulation consiste à déposer une goutte de suspension entre le rotor et le stator pour mesurer sa résistance.

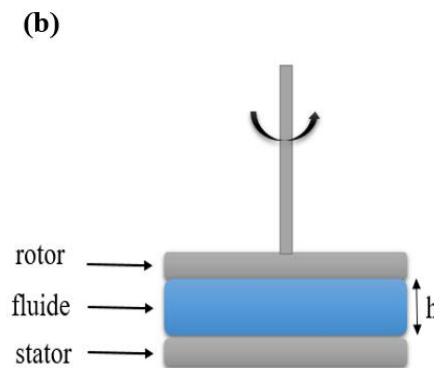


Figure II-12 : (a) Rhéomètre Anton Paar MCR 30, (b) Rhéomètre représentation géométrie plan-plan.

IV.1 Comportement rhéologique en régime statique

L'écoulement d'un fluide nécessite l'intervention d'une force externe pour compenser sa résistance à l'écoulement. Cette résistance résulte de la présence des forces visqueuses au sein du matériau qui sont définies comme une propriété physique intrinsèque du fluide qui est la viscosité (η).

La viscosité est définie en régime statique comme le rapport entre la contrainte et le taux de cisaillement comme définie à l'équation II-10.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equation II-10}$$

η viscosité en Pa.s

τ contrainte en Pa

$\dot{\gamma}$ taux de cisaillement (gradient de vitesse, vitesse de cisaillement, vitesse de déformation) en s^{-1} .

- **Fluide newtonien, pseudoplastique, viscoplastique**

En traçant la courbe contrainte en fonction du taux de cisaillement nous pouvons définir les différents comportements rhéologiques des fluides (voir **Figure II-13**).

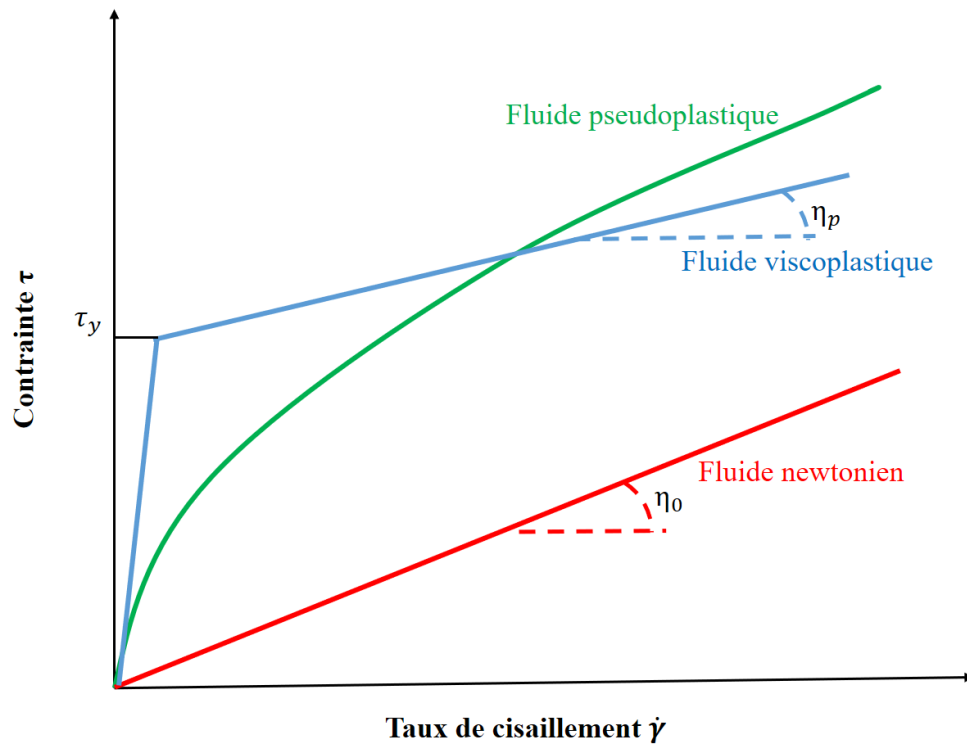


Figure II-13 : Représentation des différents comportements rhéologiques des fluides.

En général, en appliquant une contrainte à un fluide nous observons une déformation de ce dernier. Le fluide newtonien est défini par une droite ce qui signifie que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. La valeur de la pente η_0 représente la viscosité.

Quand la viscosité évolue en fonction du taux de cisaillement, on a un comportement pseudoplastique.

Lorsque le fluide ne se déforme pas ou se déforme à partir d'une certaine contrainte seuil on parle d'un comportement viscoplastique. C'est-à-dire que au-delà de cette contrainte la viscosité ne dépend plus du taux de cisaillement, on a un comportement newtonien avec une viscosité η_p .

- **Thixotropie**

On parle de fluide thixotrope lorsque sous cisaillement, à partir d'une viscosité initiale la viscosité du fluide évolue en fonction du temps et revient à sa viscosité initiale après interruption du cisaillement. Ceci signifie qu'un fluide thixotrope laissé au repos va se restructurer et sa viscosité va tendre vers l'infini. Sous contrainte assez élevée, le fluide va se déstructurer et sa viscosité va diminuer favorisant ainsi son écoulement. En faisant un balayage aller-retour en gradient, la courbe donnant la contrainte en fonction du taux de cisaillement de vitesse nous renseigne le mieux sur le comportement thixotrope[9, 10].

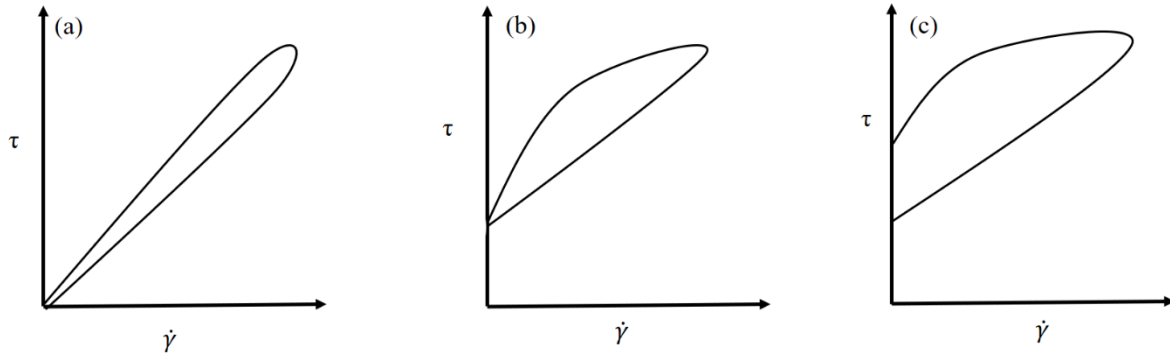


Figure II-14 : Différents comportements thixotropes des fluides, (a) fluide thixotrope sans contrainte seuil, (b) fluide thixotrope avec une contrainte seuil, (c) fluide thixotrope avec une contrainte seuil et avec et une contrainte initiale modifiée.

IV.2 Comportement rhéologique en régime dynamique

Ces études sont faites pour des fluides viscoélastiques et en appliquant une faible déformation au fluide. La déformation est définie comme la variation du déplacement dans l'espace du fluide représenté par la **Figure II-15-b**.

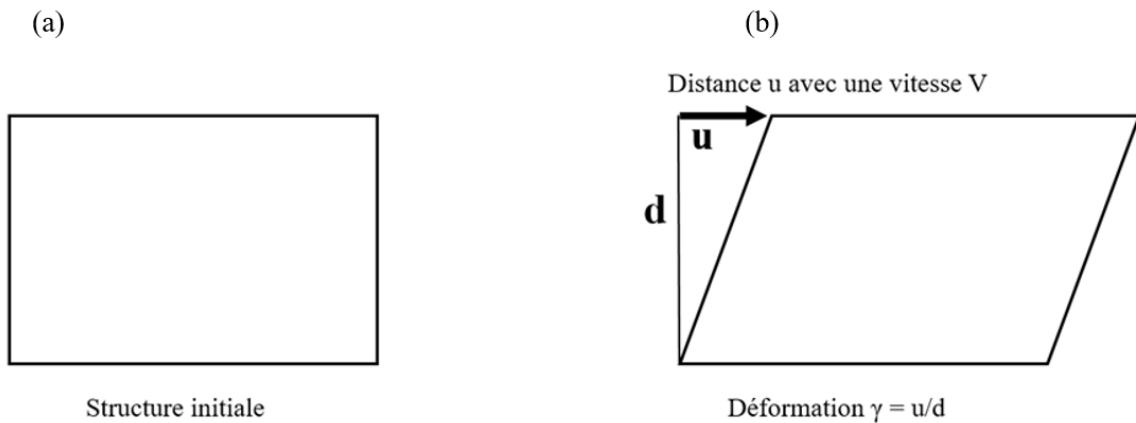


Figure II-15 : Représentation de la déformation d'un fluide.

La déformation est un paramètre sans dimensions parce qu'il représente le rapport de deux distances.

$$\gamma = \frac{u}{d} \quad \text{Equation II-11}$$

Elle s'exprime en %. En faisant l'analogie avec le taux de cisaillement (appelé aussi vitesse de déformation), la déformation peut avoir comme expression le produit entre le taux de cisaillement et le temps. Donc le taux de cisaillement aura pour expression l'équation II-12:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad \text{Equation II-12}$$

- **Viscoélasticité**

Un fluide viscoélastique est un fluide dont la résistance à la déformation (contrainte) est à la fois proportionnelle à la déformation (propriété élastique) et à la vitesse de déformation (viscosité). Ce qui s'exprime par l'équation II-13 :

$$\sigma = E\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad \text{Equation II-13}$$

E étant le module de Young

D'autre part, il faut noter que l'élasticité correspond à un phénomène réversible contrairement à la viscosité.

La viscoélasticité d'un fluide peut être mise en évidence par l'étude de l'évolution temporelle d'un fluide lorsqu'il est soumis à une sollicitation. A titre d'exemple, on peut citer les expériences de fluage pour lesquelles une déformation irréversible est observée au cours du temps sous l'action d'une contrainte constante. Il est possible d'obtenir le même type d'information par des expériences de relaxation de contrainte au cours desquelles une déformation constante est appliquée et l'évolution de la contrainte au cours du temps est observée (voir **Figure II-16**).

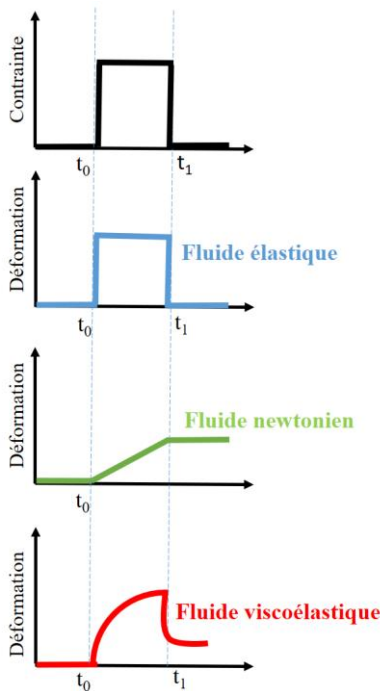


Figure II-16 : Mise en évidence du comportement viscoélastique d'un fluide, application d'une contrainte suivie d'une relaxation.

Un autre mode de sollicitation intéressant est l'application d'une contrainte périodique de faible amplitude. En appliquant une faible déformation sinusoïdale à un fluide viscoélastique linéaire, la contrainte qui en résulte aussi est sinusoïdale avec un déphasage δ comme exprimée par l'équation II-14 [11].

$$\begin{cases} \gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \\ \tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \end{cases} \quad \text{Equation II-14}$$

γ_0 amplitude maximale de la déformation, τ_0 amplitude maximale de la contrainte, ω vitesse angulaire (rad/s).

Le module de cisaillement complexe G^* est définie comme rapport entre la contrainte et la déformation.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad \text{Equation II-15}$$

Le module de cisaillement complexe peut être décomposé en deux parties : une partie réelle (G') appelée module de conservation qui correspond à la propriété élastique du matériaux et une partie imaginaire (G'') appelée module de perte qui correspond à la propriété visqueuse. Ainsi, on a :

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{avec} \quad G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta \quad \text{Équation II-16}$$

Le rapport entre le module de perte et le module de conservation est appelé facteur de perte :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Equation II-17}$$

Références :

- [1] Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y. and Simon, P.: Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (2008), no. 9, pp. 2730–2731.
- [2] Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P. and Taberna, P.L.: Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science*, **313** (2006), no. 5794, pp. 1760–1763.
- [3] Amatore, C.; Szunerits, S.; Thouin, L. and Warkocz, J.-S.: The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500** (2001), no. 1, pp. 62–70.
- [4] Amatore, C.; Pebay, C.; Thouin, L. and Wang, A.: Cyclic voltammetry at microelectrodes. Influence of natural convection on diffusion layers as characterized by in situ mapping of concentration profiles, *Electrochemistry Communications*, **11** (2009), no. 6, pp. 1269–1272.
- [5] Bard, A.J. and Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed ed., Wiley, New York, 2001.
- [6] Taberna, P.L.; Simon, P. and Fauvarque, J.F.: Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (2003), no. 3, p. A292.
- [7] Itagaki, M.; Suzuki, S.; Shitanda, I. and Watanabe, K.: Electrochemical Impedance and Complex Capacitance to Interpret Electrochemical Capacitor, *Electrochemistry*, **75** (2007), no. 8, pp. 649–655.
- [8] de Levie, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions—IV, *Electrochimica Acta*, **9** (1964), no. 9, pp. 1231–1245.

[9] Vasu, K.S.; Krishnaswamy, R.; Sampath, S. and Sood, A.K.: Yield stress, thixotropy and shear banding in a dilute aqueous suspension of few layer graphene oxide platelets, *Soft Matter*, **9** (2013), no. 25, p. 5874.

[10] Barnes, H.A.: Thixotropy—a review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **70** (1997), nos. 1–2, pp. 1–33.

[11] DUPUIS, D.: Mesure de la viscosité - Principes généraux, Ref: TIP672WEB - ‘Mesures physiques’, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42402210-metrologie-relative-aux-fluides-vitesses-et-debits/download/r2350/mesure-de-la-viscosite.html>, accessed 27 August 2019.

Chapitre III : Effet de la concentration de l'électrolyte et de la structure du carbone sur la désalinisation

I. Introduction

La désalinisation capacitive nécessite une bonne connaissance des différents composants de la cellule électrochimique, des interactions solvant / soluté jusqu'à la structure des carbones utilisés comme matériaux d'électrode. Ces études se feront en utilisant un montage classique de supercondensateur, c'est-à-dire une cellule dans laquelle les deux électrodes de carbone poreux (anode et cathode) sont mises en œuvre sous forme de film. Les électrodes de carbone sont donc fixes – sur le collecteur de courant – la matière active sera donc statique et non en circulation sous forme de suspension dans l'électrolyte.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord étudier l'influence de la concentration de l'électrolyte sur l'efficacité de la désalinisation de la cellule. Dans un deuxième temps, nous statuerons sur l'impact de la structure des carbones microporeux sur la capacité de désalination en utilisant différents carbones comme matériaux d'électrodes.

Des simulations par dynamique moléculaire viendront compléter les résultats expérimentaux pour nous permettre d'accéder à certaines informations difficiles à obtenir expérimentalement comme le degré de confinement des ions dans l'électrode ou leur degré de solvatation.

II. Expérience

La cellule expérimentale est de type Swagelok à trois électrodes. Ce montage permet à la différence du montage à deux électrodes de mesurer le potentiel d'une électrode. L'électrode de référence (Ref) utilisée est en fil d'argent, elle sert de référence de potentiel - une électrode se comportant comme une quasi référence. La cellule est symétrique : l'électrode de travail (WE) et la contre électrode (CE) sont toutes deux composées du même film de carbone, ayant la même masse. Le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les films de carbone activé sont réalisés à partir d'une poudre de carbone activé d'abord séchée à l'étuve sous vide à 120 °C pendant 12 heures. Cette poudre est mélangée avec du polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans les proportions : 95 % de matière active et 5 % de PTFE. Ceci permettant d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, de diminuer la résistance et de garder la porosité du carbone[1]. Ce mélange est mis en suspension dans de l'éthanol, puis chauffé à 60 °C sous agitation jusqu'à l'évaporation partielle

de l'éthanol et la formation d'une pâte. Pour avoir un film homogène et une bonne tenue mécanique la pâte est ensuite pétrie et étalée et enfin mise à sécher à l'étuve sous vide à 120 °C pendant 12 h.

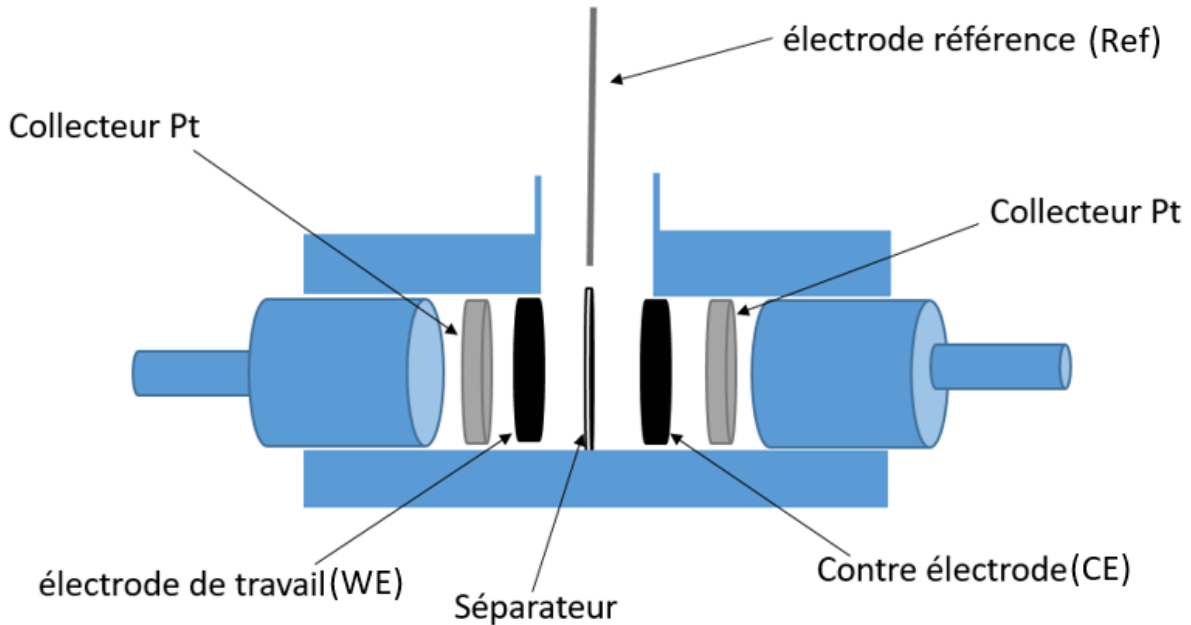


Figure III-1 : Assemblage d'une cellule Swagelok à 3 électrodes.

L'étude de l'influence de la concentration sur la capacité de désalinisation a été faite avec le carbone CDC-800. Par la suite, d'autres carbones comme le YP50-F et le CDC-1100 ont été utilisés pour voir l'influence de la structure du carbone poreux sur la désalinisation. Ce sont des microporeux, déjà utilisés comme matériaux d'électrode pour la désalinisation [2–4]. Le **Tableau III-1** donne les caractéristiques de ces différents carbones. On remarque que le CDC-800 contient plus de micropores que les deux autres carbones.

	Taille moyenne des pores (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume total de pore (cm ³ /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)
CDC-800	0,78	1665	0,875	0,818	0,057
CDC-1100	0,90	1526	0,837	0,638	0,199
YP50-F	0,80	1732	0,787	0,714	0,073

Tableau III-1 : Caractéristiques des différents carbones utilisés obtenus par adsorption gazeuse (sous Argon), surface spécifique calculée en utilisant l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET), la distribution de la taille des pores (PSD) est calculée en utilisant la DFT (*Density Functional Theory*). La machine utilisée est ASAP 2020 chez Micrometrics.

Les concentrations de l'électrolyte en NaCl choisies sont comprises entre 0,05 M et 1 M. Les CVs sont réalisées avec une vitesse de balayage de 1 mV/s entre les potentiels 0 et 0,6 V. La cellulose a été utilisée comme séparateur.

III. Résultats et discussions

III.1- Influence de la concentration sur la performance de désalinisation

III.1-a Résultats expérimentaux

Nous avons testé le carbone CDC-800 avec différentes concentrations de NaCl : 0,05 M, 0,1 M, 0,5 M et 1 M. La **Figure III-2** compare les voltammétries cycliques (CV) obtenues avec ces différentes concentrations de sel entre 0 et 0,6 V pour une cellule électrochimique avec un montage à deux électrodes. La signature électrochimique est capacitive comme le montre les CVs de forme rectangulaire. On observe aussi que le courant augmente avec la concentration de l'électrolyte. La capacité est calculée à partir de l'intégrale du courant pendant la décharge de la cellule et les valeurs sont reportées dans le **Tableau III-2**. La capacité augmente avec la concentration de NaCl. Elle passe de 80 F/g pour l'électrolyte le moins concentré (0,05 M) à 121 F/g pour l'électrolyte le plus concentré (1M) et on a une capacité de 96 F/g pour 0,1 M et 113 F/g pour 0,5M. Ceci

s'explique par le fait que la conductivité de la solution augmente avec la concentration de l'électrolyte, diminuant ainsi la chute ohmique et favorisant l'adsorption ionique [5]. Néanmoins, à cette vitesse de balayage, nous avons un signal électrochimique correct à des faibles concentrations de sel, ce qui est intéressant puisque le CDC-800 peut être utilisé pour dessaler des eaux saumâtres de faible concentration (3 g/L soit environ 0,05 M) mais aussi pour l'eau de mer (35 g/L soit environ 0,6 M) [6].

Concentration en sel (M)	Capacité (F/g)
0,05	80
0,1	96
0,5	113
1	121

Tableau III-2 : Capacités du carbone CDC-800 pour différentes concentrations.

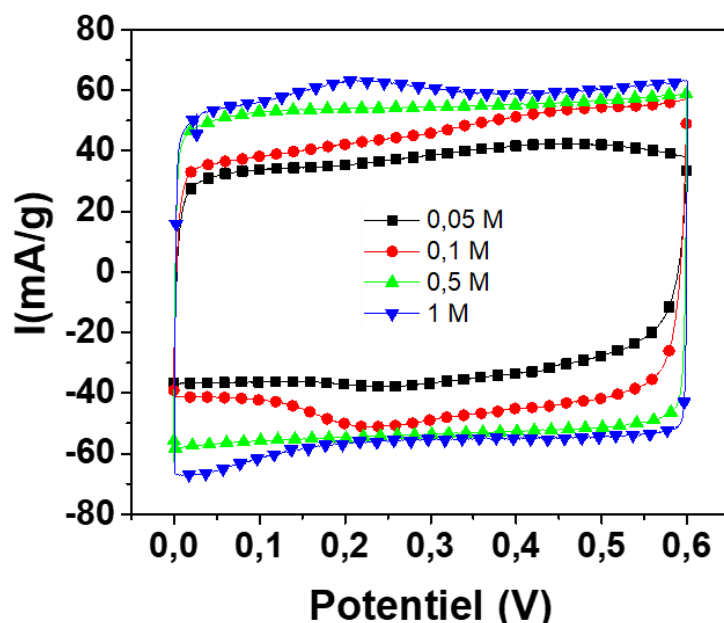


Figure III-2 : Voltammétries cycliques d'une cellule électrochimique à deux électrodes en CDC-800 et avec comme électrolyte du NaCl de concentration variant entre 0,05 M à 1 M. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

Nous avons refait les expériences avec une cellule à 3 électrodes pour pouvoir déterminer la capacité pour chaque électrode (électrode positive et électrode négative). La fenêtre de potentiel de la cellule est contrôlée entre 0 et 0,6 V avec une vitesse de balayage de 1 mV/s, et le potentiel de chacune des électrodes est enregistré par rapport à l'électrode de référence. La **Figure III-3** présente les voltammétries cycliques de la cellule (V) et chaque électrode (V/Ref) dans un électrolyte de concentration NaCl = 1 M. Le signal électrochimique obtenu est typiquement capacitif, comme reporté précédemment. Le **Tableau III-3** liste les capacités obtenues pour la cellule et pour chacune des électrodes, pour les différentes concentrations en sel. Nous remarquons évidemment que comme pour les expériences faites avec un montage à deux électrodes la capacité augmente avec la concentration. Mais l'information complémentaire dans ce cas est que la capacité de l'électrode négative est toujours supérieure à celle de l'électrode positive, sauf pour la plus faible concentration (0,05 M).

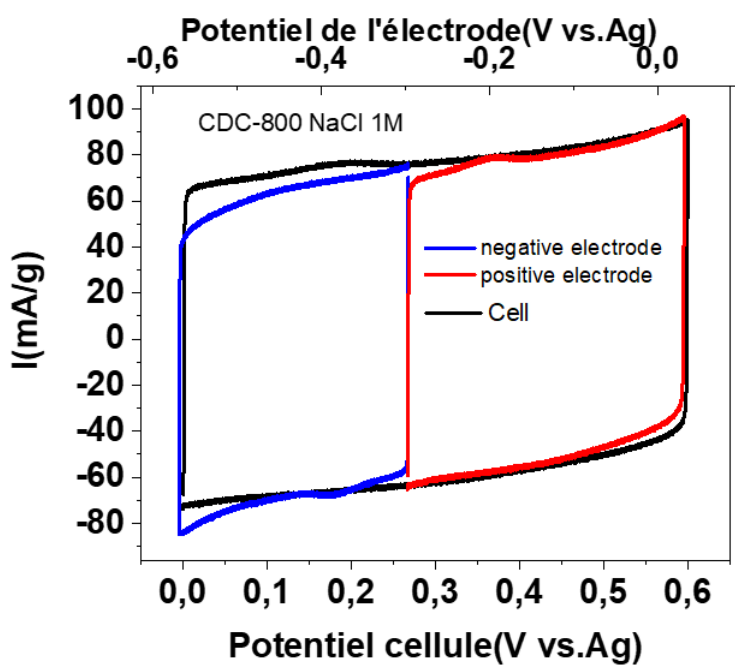


Figure III-3 : Voltammétries cycliques d'une cellule électrochimique à 3 électrodes en CDC-800 pour un électrolyte à base de NaCl de concentration 1 M. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

Concentration (M)	Capacité Cellule (F/g)	Capacité électrode positive (F/g)	Capacité électrode négative (F/g)
0,05	79	81	71
0,1	89	69	108
0,5	113	103	124
1	123	115	132

Tableau III-3 : Capacités du carbone CDC-800 pour différentes concentrations pour la cellule et pour chaque électrode.

La différence de capacité entre l'électrode positive et négative peut-être expliquée par la différence de tailles entre anions et cations nus ainsi que par leur nombre de solvation, mais aussi par le degré de confinement. Le degré de solvation correspond au nombre de molécule de solvant (dans notre cas la molécule d'eau) entourant l'ion. Chmiola et *al.* ont montré que la désolvation (la perte du cortège de molécules de solvant entourant l'ion) permettrait d'augmenter la capacité de stockage des charges dans les électrodes de carbones poreux dans les supercondensateurs [7]. Le degré de confinement des ions dans les pores de carbone (qui est le nombre d'atome de carbone autour de l'ion compris dans une sphère de rayon correspondant au premier minimum de la fonction de distribution radiale, voir plus loin) est aussi un paramètre important pour expliquer la différence de capacité entre les deux électrodes. Merlet et *al.* ont montré qu'il existait 4 sites d'adsorption différents répartis en fonction de leur degré de confinement. Ainsi ils ont remarqué comme le montre la **Figure III-4** que les sites qui fournissaient une meilleure capacité de stockage étaient les sites présentant un meilleur degré de confinement [8].

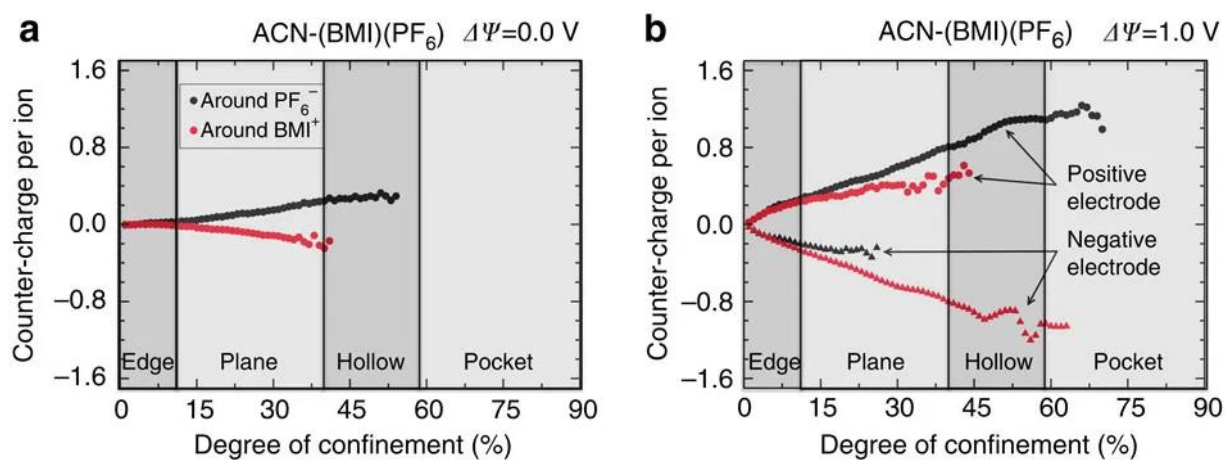


Figure III-4 : Charge locale en fonction du degré de confinement pour le système ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200, résultat d'une simulation à 0 V et 1 V.

En effet l'efficacité de la charge des supercondensateurs est plus importante lorsque le confinement des ions est élevé [8, 9]. En d'autres termes, plus l'ion est confiné dans des petits pores (plus le

degré de confinement est élevé), plus la capacité de double couche augmente du fait de la diminution de la distance d'approche de l'ion à la surface du carbone. De la même manière on a l'absence de « *overscreening effect* » qui est défini comme le fait, pour les électrodes planes, que la charge de la première couche adsorbée est supérieure à la charge de l'électrode elle-même ; alors que dans le cas des électrodes poreuses, lorsque le degré de confinement augmente la charge de la première couche est en équilibre avec celle de l'électrode et les ions s'approchent plus près de la surface : la densité de charge à l'électrode est augmentée [10].

Etant difficile d'accéder à ces informations expérimentalement, des modélisations par dynamique moléculaire ont été réalisées pour compléter ces résultats expérimentaux en collaboration avec une équipe de l'Université Paris Sorbonne, laboratoire Phénix (B. Rotenberg et M. Salanne).

III.1-b Résultats simulation

La première étape de la simulation est d'établir un modèle qui est en accord avec les expériences. La validation de ce modèle se fait en calculant les capacités pour voir si elles sont cohérentes avec celles obtenues expérimentalement.

Dans le **Tableau III-4** nous avons consigné les capacités pour les différentes concentrations de sel trouvées par simulations et expérimentalement. Les simulations ne pouvant pas être effectuées pour des concentrations en sel faibles, les capacités pour des concentrations de 0,05 M et 0,1 M ne sont donc pas fournies par la dynamique moléculaire. Mais néanmoins, pour les deux autres concentrations (0,5 M et 1 M) nous avons un très bon accord entre les capacités expérimentales et les capacités calculées par simulation. En effet la dynamique moléculaire donne des capacités de 108 F/g et 117 F/g, respectivement pour des concentrations de 0,5 M et 1 M, alors que nous avons trouvé expérimentalement des capacités de 113 F/g et 121 F/g pour ces mêmes concentrations.

Concentration en sel (M)	Capacité (F/g)	
	Simulation	Expériences
0,05	-	80
0,1	-	96
0,5	108	113
1	117	121

Tableau III-4 : Capacités du carbone CDC-800 trouvées par simulation et expérimentalement pour différentes concentrations.

Une information importante fournie aussi par la dynamique moléculaire est l'état de confinement du liquide dans les pores de carbone. Cet état de confinement est mis en évidence par le profil de la densité des éléments (en atomes de C, O et H par \AA^3) le long de l'axe z perpendiculaire aux électrodes (voir **Figure III-5**). Comme attendu, la densité des ions Na^+ est plus importante dans l'électrode négative que dans l'électrode positive et inversement pour les ions Cl^- , en accord avec la présence de charges opposées dans les électrodes de carbone. Le profil de la densité de l'eau dans le volume de l'électrolyte *bulk* (désignant l'électrolyte présente dans l'espace entre les électrodes, à la différence de l'électrolyte confiné dans les électrodes poreuses de carbone) est constante, dû à la présence de la matrice de carbone. Dans le **Tableau III-5** sont les concentrations en ions Na^+ et Cl^- ainsi que la masse volumique de l'eau dans chaque électrode et celles dans le *bulk* de l'électrolyte. D'après ces valeurs, il est possible de constater que dans tous les cas les concentrations en ions et la masse volumique de l'eau sont toujours supérieures à celles du *bulk*. Ceci peut être expliqué par plusieurs facteurs : le confinement, qui peut perturber la structure du fluide ; ou l'électrostriction, c'est-à-dire la modification de la forme du fluide sous l'effet du champ électrique[11]. Nous pouvons aussi remarquer à partir des données du **Tableau III-5** une densité d'eau plus élevée et une concentration ionique plus faible dans l'électrode positive que dans l'électrode négative (la concentration ionique est plus importante dans l'électrode négative où les cations sont supérieurs en concentration aux anions). Cette observation va dans le sens de nos résultats expérimentaux où nous avons une capacité plus importante (plus d'ions adsorbés) avec

l'électrode négative. Comme on l'avait évoqué précédemment, ceci peut être dû à différents paramètres comme la taille des ions ou le nombre de solvatation.

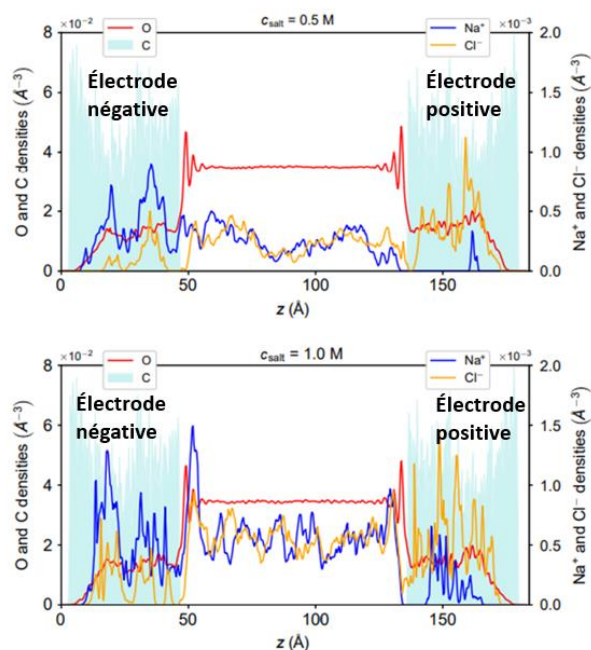


Figure III-5 : Profil de la densité de l'eau et des ions dans la cellule le long de l'axe z perpendiculaire aux électrodes sous un potentiel de 1 V par simulation pour des concentrations d'électrolyte de 0,5 M et 1M.

Concentration	Espèce	Electrode négative	<i>Bulk</i>	Electrode Positive
0,5 M	Na ⁺ (mol/L)	2,3	0,4	0,1
	Cl ⁻ (mol/L)	0,5	0,4	2
	Eau (g/cm ³)	1,25	1,04	1,47
1 M	Na ⁺ (mol/L)	2,9	0,9	0,7
	Cl ⁻ (mol/L)	1	0,9	3
	Eau (g/cm ³)	1,32	1,02	1,41

Tableau III-5 : Concentration des cations et des anions et la densité de l'eau dans les électrodes et le *bulk* sous un potentiel de 1 V.

Ainsi, la solvation et le confinement des ions dans les électrodes jouent un rôle majeur dans les performances d'adsorption des ions dans les électrodes poreuses. L'intérêt de la dynamique moléculaire est qu'il est possible d'accéder à ces données, ce qui est plus difficile expérimentalement. La **Figure III-6** donne la distribution du nombre de solvation de chaque type d'ions dans l'électrolyte *bulk*, l'électrode négative et l'électrode positive pour une concentration d'électrolyte de 1 M (les mêmes résultats ont été obtenus avec une concentration de 0,5 M). Les ions de Na^+ et Cl^- solvatés ont un rayon de respectivement 3,3 et 3,9 Å. Pour rappel, le nombre de solvation est défini comme étant le nombre de molécule d'eau qui entoure l'ion, définissant sa sphère de solvation. Pour l'ion Na^+ on remarque que le nombre de solvation dans l'électrolyte *bulk* est environ égal à 6 ; ce nombre diminue à 5,4 et 5,7 pour l'électrolyte confiné dans les électrodes positive et négative, respectivement. Le même comportement peut être aussi observé pour l'ion Cl^- avec un nombre de solvation qui passe de 7,4 dans l'électrolyte *bulk* à 7 dans les deux électrodes.

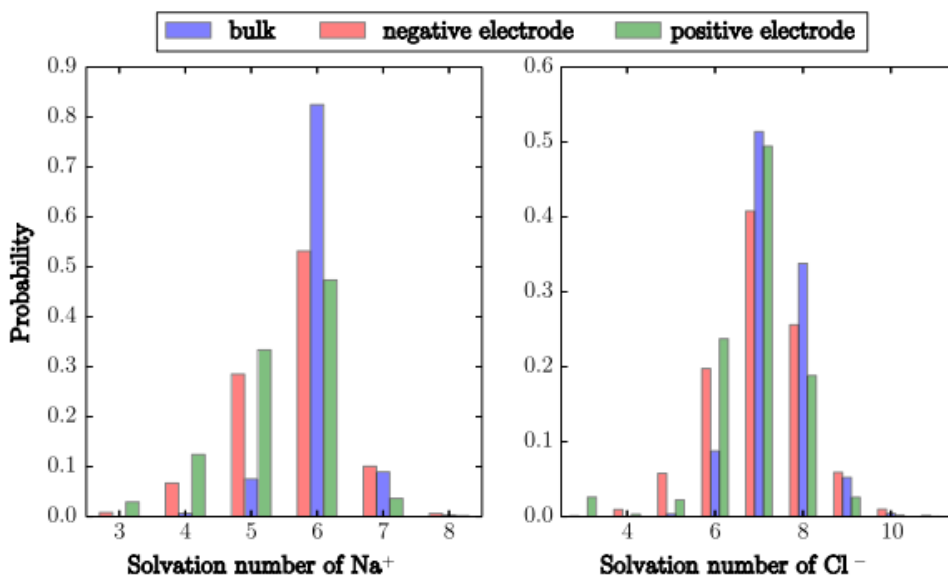


Figure III-6 : Distribution du nombre de solvation des ions Na^+ et Cl^- dans l'électrolyte *bulk*, et confiné dans chaque électrode, pour une concentration de NaCl de 1 M.

En résumé, ces résultats montrent que le nombre de solvation dans le *bulk* des cations Na^+ est plus faible par rapport à celui des anions Cl^- , ce qui doit en théorie, faciliter leur adsorption. Mais on considère habituellement que la sphère de solvation de l'ion Na^+ est plus difficile à déstabiliser que celle de l'ion Cl^- [12]. En effet l'énergie de solvation pour l'ion de Na^+ est de 365 kJ/mol, alors que celle de l'ion Cl^- est de 340 kJ/mol [13]. C'est pourquoi, il est intéressant de s'intéresser plus précisément au degré de confinement de chaque type d'ions dans les différentes électrodes. La **Figure III-7** donne la distribution du degré de confinement (D.O.C : *degree of confinement*) et le nombre de solvation des ions dans chaque électrode pour une concentration de NaCl de 1 M. A partir de la **Figure III-7-a** on peut observer que 91% des ions Na^+ ont un D.O.C inférieurs à 2% dans l'électrode négative alors que dans d'électrode positive ce chiffre est de 96%. Le cation Na^+ n'a pas de D.O.C supérieur à 8% dans les deux électrodes. Ce qui fait qu'on a un D.O.C moyen pour le Na^+ de 0,4% dans l'électrode négative et 0,2% dans l'électrode positive. Malgré la réduction du nombre de solvation moyenne, la plupart des ions Na^+ ne vont pas dans les pores les plus confinés des électrodes, si on se base sur le degré de confinement. 92% des ions Cl^- ont un D.O.C plus petit que 10% à l'électrode négative et 20% ont un D.O.C supérieur à 10% à l'électrode positive correspondant à une diminution importante du nombre de solvation (6,5 ou moins) (voir **Figure III-7-b**). Un degré de confinement élevé a été aussi observé pour les anions Cl^- dans l'électrode positive (3%) pour des D.O.C supérieur à 30% et des nombres de solvation de plus que 3. En somme le D.O.C moyen des ions Cl^- est 3% dans l'électrode négative et 7% dans l'électrode positive. Ce qui montre la grande capacité de désolvation des ions Cl^- par rapport aux ions Na^+ .

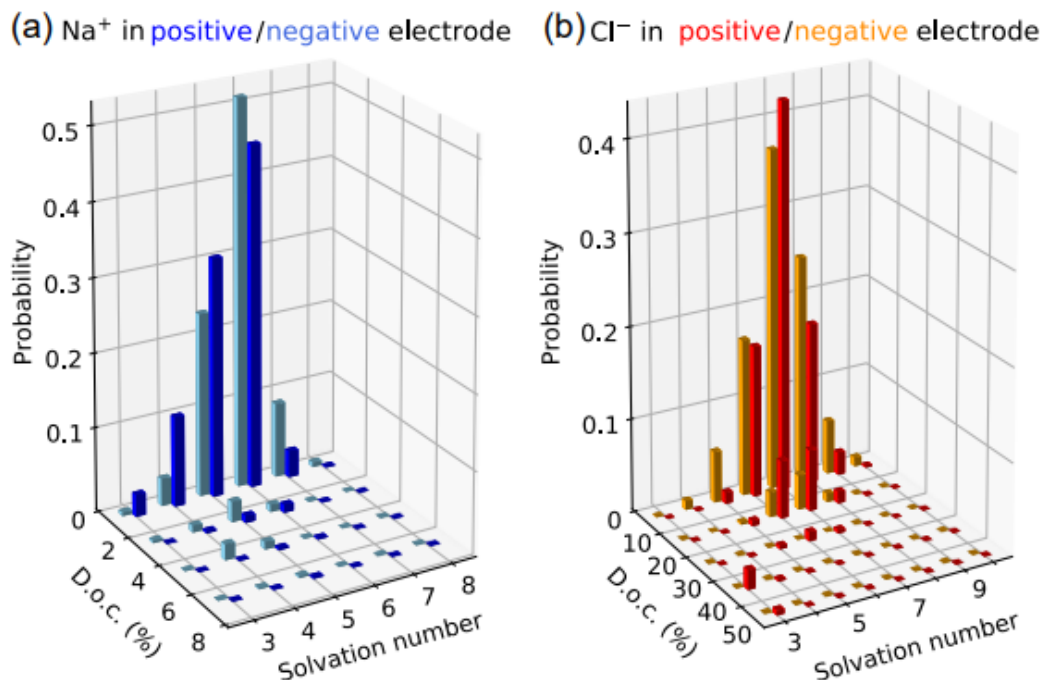


Figure III-7 : Histogramme représentant la distribution du degré de confinement et du nombre de solvation des ions Na⁺(a) et des ions Cl⁻(b) dans chaque électrode.

Ces résultats montrent que le stockage des ions sodium et chlorure dans les pores de carbone ne dépend pas seulement de la concentration, mais aussi des interactions au niveau moléculaire entre les différents ions et le solvant. En effet on a montré expérimentalement dans un premier temps que l'augmentation de la concentration en NaCl entraîne une augmentation de la capacité massique, ce qui a été d'abord interprété par une augmentation simultanée de la conductivité. En se focalisant sur chaque électrode, on a pu voir qu'en général la capacité obtenue à l'électrode négative était supérieure à celle de l'électrode positive. Ceci peut s'expliquer par la différence de taille des ions, mais aussi par une désolvation partielle et ainsi que par une augmentation du degré de confinement de chaque ion dans les électrodes. Etant difficile d'accéder à ces paramètres expérimentalement, la dynamique moléculaire nous a permis de voir que bien que le nombre de solvation des cations Na⁺ est inférieur à celui des anions Cl⁻, ces derniers ont une énergie de désolvation inférieure et une plus grande affinité avec le carbone : le degré de confinement est donc plus important. Ce qui peut expliquer le fait que la capacité de l'électrode négative soit

supérieure. En somme plusieurs paramètres jouent un rôle clé dans l'adsorption des ions dans un carbone poreux, passant par la concentration des ions dans l'électrolyte, à la solvation et au degré de confinement. La dynamique moléculaire combinée aux expériences est un excellent moyen de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

III.2 Effet de la structure du carbone microporeux sur la capacité

III.1-a Résultats expérimentaux

Dans cette partie nous avons étudié les performances de 3 carbones avec des caractéristiques différentes (taille moyenne des pores, surface spécifique, volume microporeux, volume mésoporeux) que nous avons consignées dans le **Tableau III-I**. En plus du CDC-800 utilisé dans les expériences précédentes, nous avons étudié le CDC-1100 et le YP-50F. Presque 100 % du volume CDC-800 est microporeux (plus précisément 94 % du volume), alors que pour les deux autres carbones, ce pourcentage est plus faible. En effet le CDC-1100 présente un pourcentage de volume microporeux de 76 % alors que pour le YP-50F les micropores représentent 90 % du volume. Par contre le YP-50F a une surface spécifique de 1732 m², supérieure à celles des deux autres carbones (1665 m²/g pour le CDC-800 et 1526 m²/g pour le CDC-1100).

Ces carbones sont testés par voltammétrie cyclique avec une concentration en NaCl 1 M (voir **Figure III-8**). La **Figure III-8-a** compare les CVs obtenues pour les 3 types de carbones. La forme rectangulaire de la signature électrochimique est caractéristique d'un mécanisme capacitif, avec adsorption des ions dans la double couche. Les capacités calculées expérimentalement montrent une plus grande capacité pour le CDC-800 comparé aux autres carbones (voir **Tableau III-6**). Ce résultat n'est pas surprenant parce qu'il a été montré que les matériaux avec des tailles de pores plus petites ont une plus grande capacité de stockage dans des applications supercondensateurs [5, 7, 14, 15]. Han et *al.* ont aussi montré pour la désalinisation que la quantité d'ions adsorbée dans les micropores joue un rôle majeur sur les performances de stockage du carbone [16]. Les capacités d'électrodes (voir **Figure III-8-b, c et d, Tableau III-6**) mesurées vont dans le sens des résultats obtenus dans la première partie (voir **section III-1**) de cette étude, avec une capacité de l'électrode négative supérieure à celle de la positive pour les 3 matériaux carbonés.

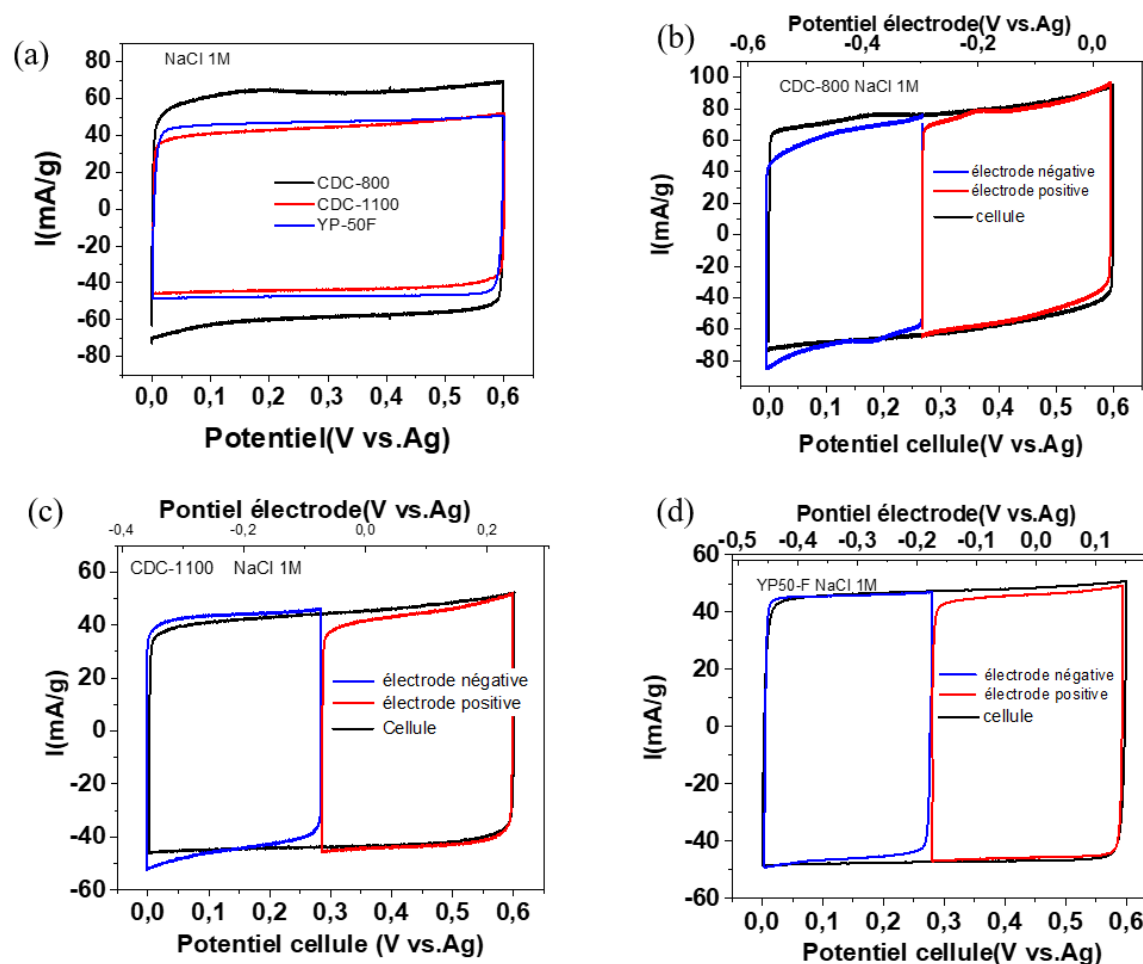


Figure III-8 : Caractérisations de cellules électrochimiques assemblées avec différents carbones comme matériaux d'électrodes (CDC-800, CDC-1100, YP-50F) pour une concentration de sel de 1 M. (a) comparaison des CVs obtenues avec les différents carbones, voltammogramme de la cellule, de l'électrode positive et négative pour le (b) CDC-800, le (c) CDC-1100, le (d) YP-50F. La vitesse de balayage en potentiel est de 1 mV/s.

Carbone	Capacité (F/g)	Capacité électrode négative (F/g)	Capacité électrode positive (F/g)
CDC-800	123	132	115
CDC-1100	87	94	84
YP-50F	93	95	65

Tableau III-6 : Capacités obtenues avec les différents matériaux d'électrode.

Il a été montré aussi dans la **section III-1** avec le carbone CDC-800 que la concentration avait un effet sur la capacité mais tel n'est pas le cas avec le CDC-1100. En effet nous remarquons comme le montre la **Figure III-9**, l'amplitude du courant est presque la même pour les deux concentrations. Les capacités calculées aussi sont presque les mêmes (85 F/g et 87 F/g respectivement pour les concentrations de 0,5 M et 1 M).

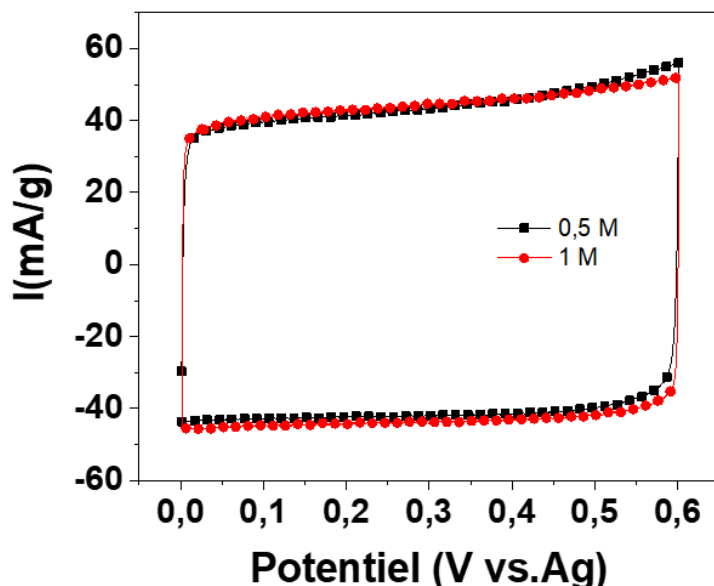


Figure III-9 : Comparaison des signaux électrochimiques pour des concentrations de 0,5 M et 1 M avec du CDC-1100 comme matériel d'électrode.

La différence de capacité entre les deux CDC (800 et 1000°C) peut s'expliquer par le degré de graphitisation, qui est plus important dans le CDC-1100, entraînant des interactions différentes entre les ions et la surface du carbone. Concernant le YP-50F nous pouvons supposer que cette différence de capacité avec le CDC-800 se fait en plus sur la différence du volume microporeux. Par conséquent, nous pouvons dire que la structure du carbone microporeux, comme la taille des pores, joue aussi un rôle sur la performance de stockage des carbones.

III.1-b Résultats simulation

Pour mieux comprendre l'impact de cette structure sur la capacité des carbones, une simulation par dynamique moléculaire a été effectuée pour mieux comprendre les résultats expérimentaux.

L'étude de l'effet de la structure du carbone microporeux est faite en utilisant deux carbone (CDC-1 et CDC-2) avec des structures différentes comme le montre la **Figure III-10-a**. La distribution de la taille de pores donnée par modélisation pour ces matériaux est montrée en **Figure III-10-b**. La taille des pores pour le CDC-1 est comprise entre 3 et 14 Å, alors que pour le CDC-2, elle est de 3-17 Å. L'analyse géométrique de la structure donne pour le CDC-1 une porosité de 23,3 % en volume alors qu'elle est de 35 % pour le CDC-2. La surface spécifique du CDC-1 est égale à $1934 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$, supérieure à celle du CDC-2 qui est de $1857 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Les densités des deux carbones sont $0,939 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour le CDC-1 et $0,872 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour le CDC-2. L'analyse de la distribution de la taille des pores montre que la structure du CDC-1 se rapproche du CDC-800, alors que celui du CDC-2 est proche du CDC-1200 (synthétisé à 1200°) mais il contient moins de graphite que le CDC-1100 et le CDC-1200 [17]. Il a été montré aussi par la technique diffraction des rayons X que la structure du CDC-2 était semblable au CDC synthétisé à partir du carbure de silicium (SiC) au lieu du carbure de titane (TiC) utilisé pour la synthèse du CDC-800 et CDC-1100[18]. Ainsi les deux carbones CDC-1 et CDC-2 ont été utilisés pour modéliser le carbone expérimental CDC-800 contenant moins de graphite ; pour le CDC-1100 et le YP-50F qui contiennent plus de graphite localement, la modélisation sera faite sur la base d'une électrode plane de graphite.

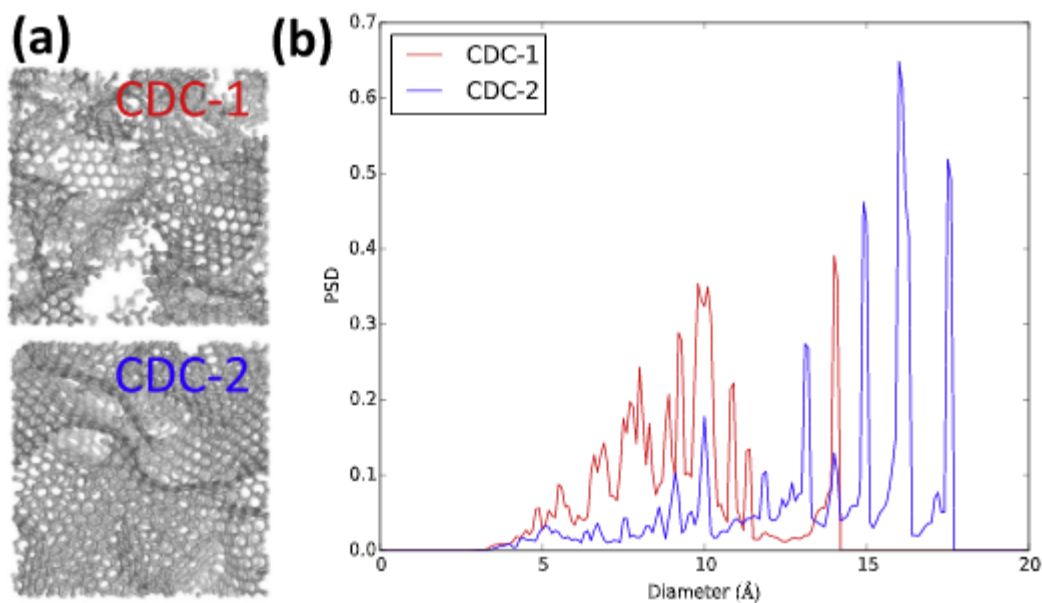


Figure III-10 : (a) Représentation de la structure des carbone CDC-1 et CDC-2 obtenue par simulation, (b) et distribution de leurs tailles de pore obtenu aussi par simulation.

Les capacités trouvées par simulation pour les deux matériaux d'électrode sont données dans le **Tableau III-7**. L'électrolyte utilisé est du NaCl avec des concentrations de 0,5 M et 1 M. Les résultats de la modélisation sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec le carbone CDC-800 ; on note cependant une légère différence de 10% par rapport aux expériences (avec une sous-estimation de la capacité pour le CDC-1 et une surestimation pour CDC-2. L'effet de la concentration sur la capacité a été aussi mis en évidence par les résultats obtenus par dynamique moléculaire. Partant de l'analyse de la distribution de la taille des pores, le CDC-1 ayant des tailles de pores inférieures donne ici une capacité inférieure par rapport au CDC-2, ce qui est étonnant. Mais cela prouve que même si des petites tailles de pore fournissent un meilleur confinement des ions, c'est insuffisant pour prédire la capacité donc il faudra regarder de plus près la structure des carbones. En effet le CDC-2 présentant une densité moins importante donc un volume de pore plus important, stocke plus d'ions par unité de masse de carbone ; il y a également moins de pores inaccessibles à l'électrolyte.

Concentration	Capacité	
	CDC-1	CDC-2
0,5 M	103 ± 2	124 ± 3
1 M	107 ± 3	135 ± 3

Tableau III-7 : Capacités trouvées par simulation des matériaux d'électrode CDC-1 et CDC-2.

La composition du liquide dans l'électrode est donnée par le profil de densité représenté dans la **Figure III-11**. Le profil de densité montre le mécanisme d'échange d'ion dans les électrodes : les anions sont remplacés dans l'électrode négative par les cations et inversement pour l'électrode positive. Il nous renseigne aussi sur la capacité de chaque matériau d'électrode et on peut remarquer sur les profils de densité qu'il y a plus d'ions qui sont stockés dans le CDC-2 que dans le CDC-1. Cette tendance est aussi montrée par le calcul par simulation du nombre d'ions confinés dans chaque électrode pour chaque carbone pour une concentration de sel de 1 M (voir **Tableau III-8**). Nous pouvons remarquer de la même manière que la quantité d'ions dans les pores du CDC-2 est plus importante que celle dans le CDC-1. D'autre part, le déséquilibre de charge est plus prononcé avec le CDC-2. Néanmoins, seule la différence de densité des deux carbones ne suffit pas à expliquer cette différence de capacité. Pour avoir une idée plus précise de l'origine de cette différence, on peut remarquer, en considérant la surface par unité de volume du matériau, soit la surface spécifique divisée par la densité, que celle-ci est plus importante pour le CDC-2 que pour le CDC-1. Cela met en évidence l'importance de l'interface entre carbone et électrolyte[10, 11].

Système	Electrode négative		<i>Bulk</i>		Electrode positive	
	N ₊	N ₋	N ₊	N ₋	N ₊	N ₋
CDC-1	27 ± 2	6 ± 1	108 ± 2	110 ± 2	4 ± 0,7	22 ± 1
CDC-2	35 ± 1	7 ± 1	119 ± 2	120 ± 2	7 ± 1	33 ± 2

Tableau III-8 : Quantité de cation (N₊) et d'anion (N₋) dans chaque électrode et le *bulk* pour les deux matériaux d'électrode pour une concentration de sel de 1 M sous un potentiel de 1 V.

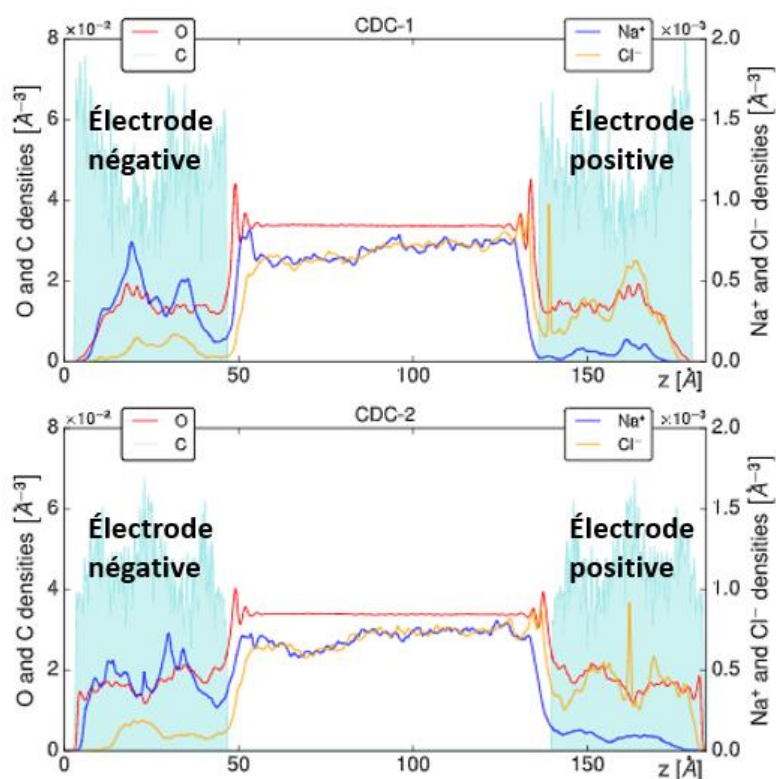


Figure III-11 : Profil de densité le long de l'axe z perpendiculaire à l'électrode pour le CDC1 et le CDC-2, avec la même concentration de sel de 1 M sous un potentiel de 1 V.

Le CDC-1 et CDC-2 constituent un excellent modèle pour comprendre les résultats expérimentaux obtenus avec le CDC-800 ; les carbones CDC-1100 et YP-50F ayant un taux de graphitisation plus important, la simulation par dynamique moléculaire a été effectuée en utilisant une électrode plane de graphite comme modèle. Pour ces électrodes, la capacité est calculée par unité de surface, car la masse dépend du nombre de feuille de graphite alors que les ions sont adsorbés dans la première couche en contact avec l'électrolyte. Par soucis de comparaison, il sera nécessaire d'utiliser la capacité spécifique en supposant que toute la charge est située à l'interface graphite/électrolyte. Les capacités par unité de surface obtenues par dynamique moléculaire pour différentes concentrations sont identiques. Comme il a été montré dans nos expériences pour le CDC-1100,

la capacité est indépendante de l'augmentation de la concentration. En convertissant cette capacité surfacique trouvée par simulation en capacité massique (en divisant la capacité par la masse de l'électrode), sa valeur sera de l'ordre de 90 F/g, proche des capacités trouvées par expérimentation pour le CDC-1100 et le YP-50F (voir **Tableau III-6**). Ceci confirme l'importance du degré de graphitisation même si l'interface de ces matériaux n'est pas totalement graphitique et que tous les atomes de carbone ne sont pas en contact avec l'électrolyte.

La simulation permet d'accéder à des informations comme la solvation des ions dans les électrodes, plus difficile à obtenir expérimentalement. La dynamique moléculaire a été utilisée pour voir comment l'adsorption des ions à l'intérieur des pores de la structure du CDC-1 et CDC-2 et à l'intérieur de la première couche de graphite peuvent modifier leur sphère de solvation et par extension, comprendre le mécanisme d'adsorption des ions dans les trois carbones.

Les **Figure III-12 a et c** montrent la différence de distribution du nombre de solvation des ions entre l'électrolyte *bulk* et ceux confinés dans l'électrode – il a été considéré que les cations sont à l'électrode négative, les anions à l'électrode positive. Nous pouvons remarquer à la **Figure III-12-a** que pour l'ion Na^+ , la désolvation n'est pas importante puisque le nombre de solvation dans l'électrolyte *bulk* est similaire à celui dans l'électrode négative. Toutefois une fraction de ces ions (environ 10%) perd une molécule d'eau pour rentrer dans les micropores du CDC-1 et CDC-2, alors qu'il n'y a pas d'effet dans le cas du graphite. Le profil de densité obtenue avec l'électrode graphitique (**Figure III-12-b**) montre que les ions sodium adsorbés à la surface de l'électrode se situent entre deux couches de molécule d'eau de sorte à garder leur sphère de solvation intacte. La **Figure III-12-c** montre que la désolvation de l'anion Cl^- est plus prononcée à l'électrode positive, avec une perte de 1 à 2 molécules d'eau voire plus dans le cas des CDCs. Le profil de densité dans le cas du graphite montre que la couche de l'ion Cl^- à la surface de l'électrode coïncide avec une couche de molécule d'eau ; alors pour être en contact avec l'électrode de graphite l'anion doit être désolvaté partiellement.

En somme, nous pouvons conclure que la diminution du nombre de solvation dans ces systèmes n'a pas une réelle influence sur la capacité.

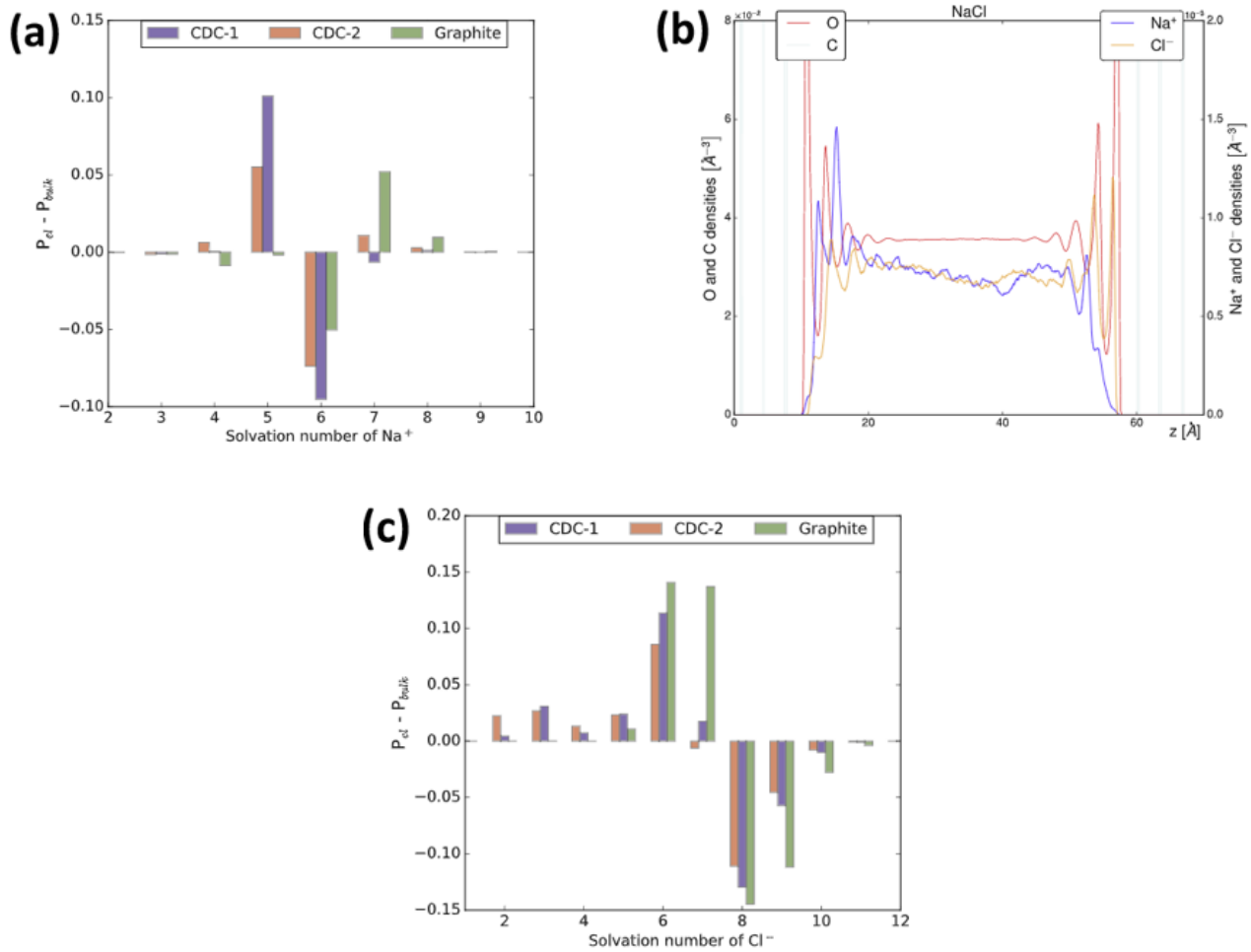


Figure III-12 : (a) et (c) différence de probabilité de la distribution du nombre de solvation de l'ion entre l'électrolyte *bulk* et confiné dans l'électrode (on considère l'électrode négative pour le cation Na^+ et l'électrode positive pour l'anion Cl^-). (b) profil de densité des différents composants pour le système fonctionnant avec le graphite comme électrode.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la désalinisation en utilisant un montage classique de type supercondensateur, c'est-à-dire en utilisant des électrodes de carbone sous forme de film (et non en suspension dans l'électrolyte). Nous avons regardé en premier lieu l'effet de la concentration sur la capacité de stockage des électrodes de carbone en CDC-800. Nos résultats expérimentaux ont montré que la capacité augmentait avec la concentration en NaCl pour ce matériau. Il a été possible d'avoir une bonne réponse électrochimique avec des faibles concentrations en sel, ce qui peut être une bonne chose pour la désalinisation des eaux saumâtres (1 à 10 g/L en sel). En étudiant spécifiquement chaque électrode, nous avons remarqué que la capacité de l'électrode négative était en général supérieure à celle de la positive. Pour mieux comprendre ces résultats expérimentaux nous avons eu recours à la simulation par dynamique moléculaire grâce à une collaboration avec le laboratoire PHENIX de l'Université Paris Sorbonne (M. Salanne, B. Rotenberg) pour avoir des informations sur la désolvatation des ions et leurs degrés de confinement dans les électrodes de carbone de CDC-800. Les capacités trouvées par modélisation sont en accord avec celles des expériences. Il a été remarqué que le nombre de solvation moyen des cations Na^+ était inférieur à ceux des anions Cl^- , ce qui pouvait donc entraîner une meilleure adsorption des ions Na^+ par rapport aux Cl^- et expliquer une capacité plus importante avec l'électrode négative. En se focalisant sur le degré de confinement, on remarque cependant qu'il est beaucoup plus important pour les anions Cl^- comparé aux ions Na^+ , montrant donc la grande capacité de désolvatation des ions Cl^- . Ces résultats montrent que l'efficacité de la désalinisation ne dépend pas simplement de la concentration de l'électrolyte mais aussi des caractéristiques moléculaires des ions et de leurs interactions avec l'électrode.

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur l'étude de l'influence de la structure des carbones sur la capacité de désalinisation. En plus du CDC-800, deux autres carbone microporeux ont été étudiés, en l'occurrence le CDC-1100 et le YP-50F présentant un taux de graphite local élevé par rapport au CDC-800. Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité était plus importante avec le CDC-800 ; cependant, l'influence de la concentration sur la capacité de stockage des charges n'est pas perceptible avec le CDC-1100. Des simulations par dynamique moléculaire ont été faites en utilisant 2 modèles de carbone : des carbones non graphitiques avec des structures différentes (CDC-1 et CDC-2), et un carbone graphitique. Ainsi nous avons montré que si le fait

d'avoir des petites tailles de pores de carbone augmentait la capacité, ce n'était pas un critère suffisant. En effet, la structure des carbones utilisés est aussi importante : le modèle de l'électrode plane de graphite montre que les carbones ayant des structures localement plus graphitiques étaient moins performant (une désolvation moins importante et un confinement plus faible). Ceci explique les différences de capacité entre le CDC-800 et les deux autres carbones (CDC-1100 et YP-50F).

Pour des raisons évidentes de rendement de désalination, l'utilisation d'une matériau d'électrode en suspension s'avère intéressant et certains groupes de recherche ont commencé à s'y intéresser. [19–21]. Dans un premier temps, l'étude sera poursuivie en mettant en circulation l'électrolyte ; les électrodes seront statiques/fixes. Cette étude fera l'objet du prochain chapitre.

Les résultats de ces travaux évoqués dans ce chapitre ont été publié dans *PHYSICAL REVIEW* et *Energy Storage Materials* (voir référence[22, 23]).

Référence :

- [1] Bonnefoi, L.; Simon, P.; Fauvarque, J.F.; Sarrazin, C. and Dugast, A.: Electrode optimisation for carbon power supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **79** (1999), no. 1, pp. 37–42.
- [2] Rezma, S.; Assaker, I.B.; litaiem, Y.; Chtourou, R.; Hafiane, A. and Deleuze, H.: Microporous activated carbon electrode derived from date stone without use of binder for capacitive deionization application, *Materials Research Bulletin*, **111** (2019), pp. 222–229.
- [3] Porada, S.; Weinstein, L.; Dash, R.; van der Wal, A.; Bryjak, M.; Gogotsi, Y. and Biesheuvel, P.M.: Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4** (2012), no. 3, pp. 1194–1199.
- [4] Porada, S.; Borchardt, L.; Oschatz, M.; Bryjak, M.; Atchison, J.S.; Keesman, K.J.; Kaskel, S.; Biesheuvel, P.M. and Presser, V.: Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization, *Energy & Environmental Science*, **6** (2013), no. 12, pp. 3700–3712.
- [5] Kim, T. and Yoon, J.: Relationship between capacitance of activated carbon composite electrodes measured at a low electrolyte concentration and their desalination performance in capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **704** (2013), pp. 169–174.
- [6] Chehayeb, K.M.; Farhat, D.M.; Nayar, K.G. and Lienhard, J.H.: Optimal design and operation of electro dialysis for brackish-water desalination and for high-salinity brine concentration, *Desalination*, **420** (2017), pp. 167–182.
- [7] Chmiola, J.; Largeot, C.; Taberna, P.-L.; Simon, P. and Gogotsi, Y.: Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory, *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (2008), no. 18, pp. 3392–3395.
- [8] Merlet, C.; Péan, C.; Rotenberg, B.; Madden, P.A.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Simon, P. and Salanne, M.: Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors, *Nature Communications*, **4** (2013), no. 1, p. 2701.
- [9] Prehal, C.; Koczwar, C.; Jäckel, N.; Schreiber, A.; Burian, M.; Amenitsch, H.; Hartmann, M.A.; Presser, V. and Paris, O.: Quantification of ion confinement and desolvation in nanoporous carbon supercapacitors with modelling and in situ X-ray scattering, *Nature Energy*, **2** (2017), no. 3, pp. 1–8.
- [10] Merlet, C.; Rotenberg, B.; Madden, P.A.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. and Salanne, M.: On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nature Materials*, **11** (2012), no. 4, pp. 306–310.
- [11] Vanzo, D.; Bratko, D. and Luzar, A.: Nanoconfined water under electric field at constant chemical potential undergoes electrostriction, *The Journal of Chemical Physics*, **140** (2014), no. 7, p. 074710.

- [12] Sayer, T.; Zhang, C. and Sprik, M.: Charge compensation at the interface between the polar NaCl(111) surface and a NaCl aqueous solution, *The Journal of Chemical Physics*, **147** (2017), no. 10, p. 104702.
- [13] Marcus, Y.: Thermodynamics of Solvation of Ions, *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.*, **87** (1991), p. 5.
- [14] Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P. and Taberna, P.L.: Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science*, **313** (2006), no. 5794, pp. 1760–1763.
- [15] Simon, P. and Burke, A.: Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More, *The Electrochemical Society Interface*, (2008), p. 6.
- [16] Han, L.; Karthikeyan, K.G.; Anderson, M.A. and Gregory, K.B.: Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization, *Journal of Colloid and Interface Science*, **430** (2014), pp. 93–99.
- [17] Palmer, J.C.; Llobet, A.; Yeon, S.-H.; Fischer, J.E.; Shi, Y.; Gogotsi, Y. and Gubbins, K.E.: Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics, *Carbon*, **48** (2010), no. 4, pp. 1116–1123.
- [18] Thompson, M.W.; Dyatkin, B.; Wang, H.-W.; Turner, C.H.; Sang, X.; Unocic, R.R.; Iacovella, C.R.; Gogotsi, Y.; Van Duin, A.C.T. and Cummings, P.T.: An Atomistic Carbide-Derived Carbon Model Generated Using ReaxFF-Based Quenched Molecular Dynamics, *C — Journal of Carbon Research*, **3** (2017), no. 4, p. 32.
- [19] Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F.: Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **157** (2006), no. 1, pp. 11–27.
- [20] Suss, M.E.; Porada, S.; Sun, X.; Biesheuvel, P.M.; Yoon, J. and Presser, V.: Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?, *Energy & Environmental Science*, **8** (2015), no. 8, pp. 2296–2319.
- [21] Hatzell, K.B.; Iwama, E.; Ferris, A.; Daffos, B.; Urita, K.; Tzedakis, T.; Chauvet, F.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y. and Simon, P.: Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes, *Electrochemistry Communications*, **43** (2014), pp. 18–21.
- [22] Simoncelli, M.; Ganfoud, N.; Sene, A.; Haefele, M.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Salanne, M.; Simon, P. and Rotenberg, B.: Blue Energy and Desalination with Nanoporous Carbon Electrodes: Capacitance from Molecular Simulations to Continuous Models, *Physical Review X*, **8** (2018), no. 2, p. 021024.

[23] Ganfoud, N.; Sene, A.; Haefele, M.; Marin-Laflèche, A.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Salanne, M.; Simon, P. and Rotenberg, B.: Effect of the carbon microporous structure on the capacitance of aqueous supercapacitors, *Energy Storage Materials*, **21** (2019), pp. 190–195.

Chapitre IV : Caractérisation d'une cellule de désalinisation

I. Introduction

Dans ce chapitre nous effectuons la caractérisation de la cellule de désalinisation afin de délimiter sa zone de fonctionnement optimum. Pour réaliser cette étude nous nous sommes focalisés sur deux paramètres qui régissent le fonctionnement : la vitesse de balayage en potentiel et le débit d'écoulement de l'électrolyte dans la cellule. Les expériences sont réalisées avec une molécule redox sonde bien connue : le ferricyanure $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, connu pour sa réversibilité électrochimique[1].

II. Théorie

La réduction du ferricyanure en ferrocyanure se traduit par l'équation électrochimique suivante :



En appliquant un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre à l'électrode, il y aura une réduction du ferricyanure en ferrocyanure. Pour que la réaction électrochimique se poursuive, il faut impérativement un approvisionnement du ferricyanure à la surface de l'électrode ; le transport de matière se fait par diffusion, convection et migration. La diffusion est un déplacement d'espèces sous l'action d'un gradient de potentiel chimique dû, dans notre cas, essentiellement à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la partie homogène du fluide. La convection est le mouvement d'ensemble du fluide constitué par l'électrolyte qui peut être naturelle du fait de l'existence de gradients de densité, ou forcée par mouvement induit sous forme d'agitation mécanique, par rotation d'électrode ou par écoulement d'électrolyte. L'équation générale du transport de matière est donnée par Nernst-Planck [2, 3]

$$J = -\sum_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \left(\frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \sum_k z_k D_k C_k + v_f \sum_k C_k \quad \text{Equation IV.2}$$

- J est le flux de matière (mol/m².s),

- D le coefficient de diffusion (m^2/s),
- ϕ correspond au potentiel en un point (V),
- C_k est la concentration de l'espèce k en un point (mol.m^{-3}),
- v_f vitesse d'ensemble du fluide (m.s^{-1}),
- z_k la charge.

En présence d'électrolyte support, à des concentrations plus importante que celles des espèces rédox, le transport par migration sera principalement assuré par l'électrolyte support. Dans notre cas, nous utilisons le K_2SO_4 100 fois plus concentré que le ferricyanure. Ainsi, le flux de migration du ferricyanure peut être négligé. En négligeant toutes réactions chimiques l'équation de conservation de la matière peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J \quad \text{Equation IV.3}$$

Ce qui donne finalement :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equation IV.4}$$

Ainsi donc le transport de matière se fait par diffusion (premier terme de l'équation) et par convection (deuxième terme de l'équation).

L'écoulement de l'électrolyte dans la cellule et la consommation de l'espèce active à la surface de l'électrode font apparaître deux couches limites : la couche limite hydrodynamique et la couche limite de diffusion. La couche limite hydrodynamique est due à la présence des forces visqueuses à la surface de l'électrode perturbant l'écoulement et faisant apparaître un gradient de vitesse[4–6]

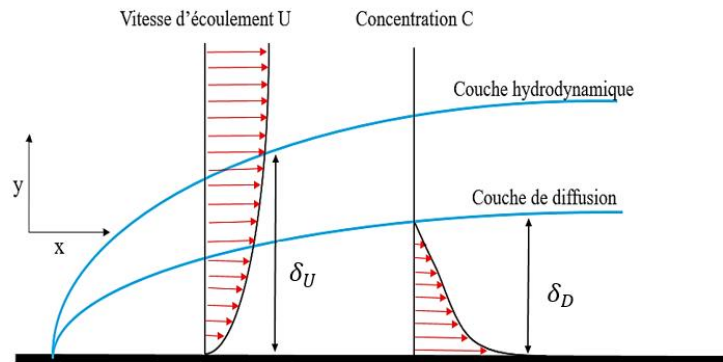


Figure IV-1 : Représentation de la couche limite hydrodynamique et de la couche limite de diffusion

Le nombre de Péclet est un paramètre important qui peut nous renseigner sur la nature du transport de matière[5, 7, 8]. Il est défini comme étant le rapport des temps caractéristiques de transport de matière par convection sur le temps caractéristique de la diffusion.

$$Pe = \frac{J_{conv}}{J_{diff}} = \frac{UL}{D} \quad \text{Equation IV.5}$$

- U vitesse d'écoulement, (cm/s)
- L longueur caractéristique des variations de C, (cm) (dans notre cas c'est le diamètre hydraulique de la cellule)
- D coefficient de diffusion (cm²/s)

Avec le nombre de Péclet on peut évaluer l'épaisseur de la couche hydrodynamique par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion. Si le nombre de Péclet est supérieur à 1, on est en régime convectif ; en régime diffusionnel lorsque ce nombre est inférieur à 1. Dans nos expériences, considérant le plus petit débit fourni de notre pompe qui est de 0.14 mL/s correspondant à une vitesse d'écoulement de 1.51 cm/s, nous pouvons calculer le nombre de Péclet minimum que nous

aurons. On considère que le coefficient de diffusion du ferricyanure est égal à $6.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [9], alors le nombre de Péclet minimum est de $4.5 \cdot 10^4$, soit $Pe \gg \gg 1$.

III. Expériences

Dans chaque compartiment, nous faisons circuler une solution composée de 2 mM ferricyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) et 200 mM de sulfate de potassium (K_2SO_4) comme électrolyte support. Cette solution est envoyée dans la cellule par une pompe péristaltique avec une vitesse d'écoulement moyen U (voir représentation de la cellule Figure II.4)

Dans ce qui suit, nous allons faire varier les deux paramètres principaux à savoir le débit d'écoulement et la vitesse de balayage du potentiel pour étudier le comportement du système. Ainsi, les différentes expériences seront faites en gardant l'un des deux paramètres, constant. Les expériences se sont faites avec une électrode plane de platine, une électrode composée de noir de carbone (*carbon black*) et une électrode poreuse de carbone activé YP-50F.

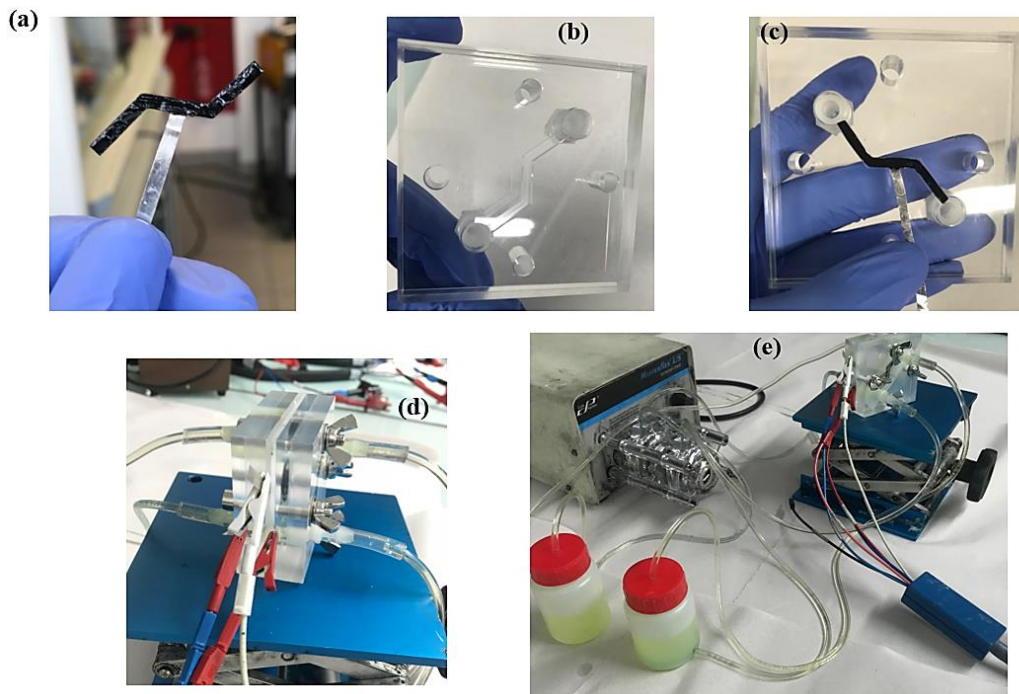


Figure IV-2 : (a) YP-50F déposé sur du platine, (b) compartiment en plexiglass, (c) électrode encastree dans le plexiglass, (d) Cellule montée au complet, (e) Connexion de la cellule par le tuyau d'alimentation à la pompe péristaltique reliée au réservoir d'alimentation.

IV. Résultats et discussions

IV.1 Mesure avec l'électrode de platine (Pt)

Dans un premier temps nous avons effectué une série mesure pour étudier l'influence de la variation de la vitesse balayage du potentiel sur le signal électrochimique. Ces tests ont été faits avec du platine comme électrode de travail et comme contre électrode et en gardant un débit constant d'électrolyte dans la cellule. La réponse du système est représentée par la **figure IV-3**. Les voltammétries montrent qu'il n'y a pas de courant anodique du fait de la composition de l'électrolyte contenant initialement que le Fe(+III) sous forme $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ comme espèce électroactive ; le renouvellement en continu de l'électrolyte dans la cellule permet l'évacuation du Fe(+II) qui se forme. Avec un débit constant, l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel engendre une augmentation de l'hystérésis des CVs, une augmentation du courant avec la vitesse de balayage de potentiel et enfin conduit à l'apparition des pics de courant de réduction comme d'oxydation. Les pics de courant ont été observés à partir des valeurs de vitesse balayage supérieures ou égales à 10 mV/s pour un débit constant de $0.23 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ (**Figure IV-3-a**). Quand le débit augmente et passe à 0.63 mL/s (**Figure IV-3-b**), les pics de courant apparaissent à partir de valeurs de vitesses de balayage supérieures ou égales à 50 mV/s. Ces résultats sont en accord avec des études qui ont montré que la variation de la vitesse de balayage du potentiel et du débit d'écoulement, change les conditions de transport de matière à la surface de l'électrode[10, 11]. La présence du pic de courant témoigne que le courant est contrôlé par la diffusion et non par le débit. D'autre part, la vitesse de balayage est suffisamment rapide pour permettre d'observer la réoxydation du $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ produit proche de la surface lors du balayage cathodique ; la signature électrochimique se rapproche d'une voltammétrie classique d'un système réversible. Tant que le débit d'écoulement est faible comparé à la vitesse de balayage du potentiel, l'approvisionnement en espèces électroactives par convection et par diffusion n'est pas stationnaire : **régime non permanent**. Dans ces conditions, le courant dépend de la vitesse de balayage en potentiel, la couche de diffusion est inférieure à la couche hydrodynamique ; le courant est limité par la diffusion et conduit à des faibles échanges de charges.

Un second régime peut être défini lorsque l'hystérésis des courbes diminue et le courant de pic disparaît. C'est le cas par exemple pour une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (**Figure IV-3-a**) avec un débit de $0,24 \text{ mL/s}$ et des vitesses de balayage inférieures ou égales à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un débit $0,63 \text{ mL/s}$ (**Figure IV-3-b**). Dans ces conditions, le débit d'électrolyte est assez important par rapport à la vitesse de balayage en potentiel pour assurer une alimentation en continu en espèces électroactives à la surface de l'électrode et l'élimination du produit de la réaction. La diffusion qui se produit à l'intérieur de la couche hydrodynamique est maintenant contrôlée par le débit : il s'établit un état stationnaire entre l'alimentation en espèces électroactives par diffusion-convection et la réaction électrochimique à la surface de l'électrode conduisant ainsi à un **régime permanent**. C'est mode de fonctionnement qui est préférable puisque le rendement de conversion est piloté par le débit ce qui devrait permettre une meilleure désalinisation.

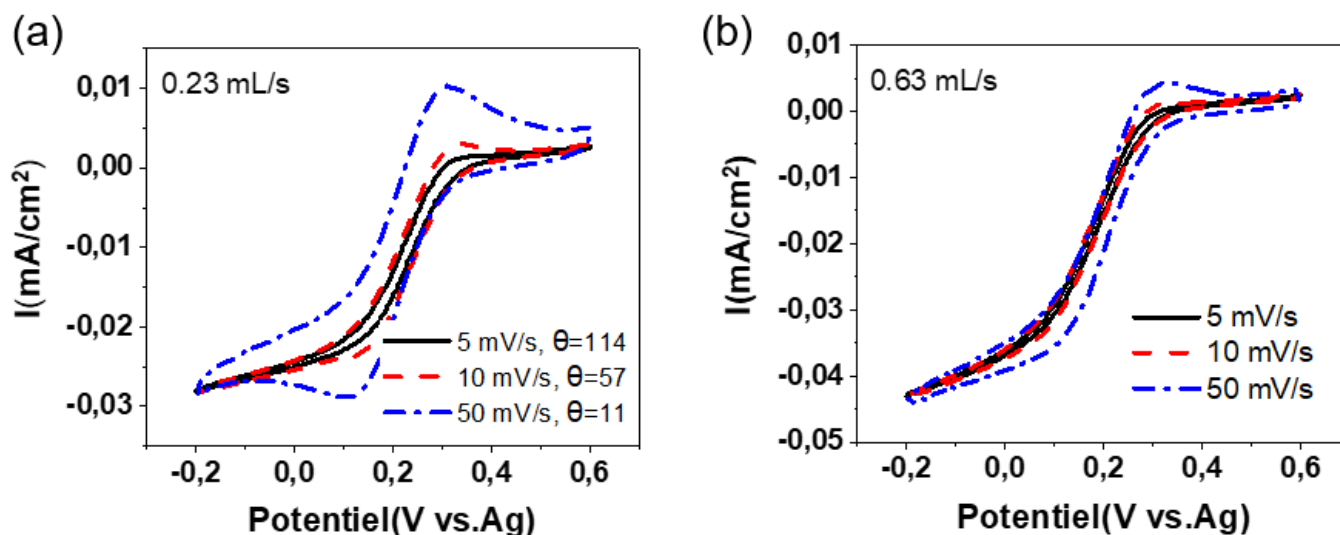


Figure IV-3 : Effet de la variation de la vitesse de balayage en potentiel sur la réponse électrochimique avec l'utilisation de Pt comme électrode de travail ; débits d'écoulement différents de (a) $0,23 \text{ mL/s}$ et (b) $0,63 \text{ mL/s}$

En résumé, nous pouvons définir un **régime non-permanent** lorsque la réaction est contrôlée par diffusion non stationnaire, ce qui se traduit par l'apparition du pic de courant et l'augmentation de l'hystérésis de la courbe ; le **régime permanent** représente lui un état de diffusion stationnaire

contrôlé par les conditions hydrodynamiques, soit par le débit de la solution. Dans le dernier cas, le transport de matière est donc suffisamment rapide pour un approvisionnement en continu en espèce électroactive à la surface de l'électrode.

Pour un bon fonctionnement de notre dispositif, il serait intéressant de pouvoir définir la frontière entre ces deux domaines. Ainsi donc nous avons défini un nombre adimensionnel, appelé « θ », pour caractériser la géométrie de la cellule et prédire quel sera le régime où on aura la meilleure conversion de charge et de la même manière une meilleure désalinisation. Le nombre adimensionnel « θ » est défini comme étant le rapport entre le temps de balayage du potentiel et le temps de passage de l'électrolyte dans la cellule (Equation IV.6).

$$\theta = \frac{\text{temps de balayage du potentiel}}{\text{temps de passage de l'électrolyte dans la cellule}} \quad \text{Equation IV.6}$$

Considérant que le canal est rectiligne, la schématisation d'un compartiment est représentée donc à la **Figure IV-4**.

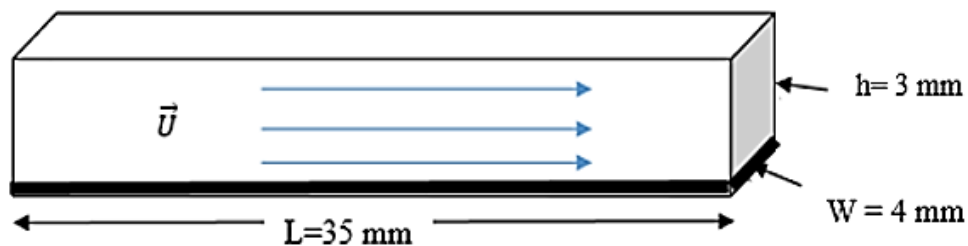


Figure IV-4 : Schéma d'un compartiment de la cellule considérant le canal rectiligne

Le temps de balayage du potentiel est donné par l'Équation IV.7, qui est rapport entre la différence de potentiel ΔE (V) et la vitesse de balayage sr (V/s).

$$\text{temps de balayage du potentiel} = \frac{\Delta E}{sr} \quad \text{Equation IV.7}$$

Nous définissons le temps de passage comme étant égal au temps que met l'électrolyte pour traverser la cellule. Ce temps est donné par l'Equation V.8.

$$\text{temps de passage} = \frac{L}{U} \quad \text{Équation IV.8}$$

- L longueur du canal en m
- U vitesse moyenne d'écoulement en m/s

En utilisant le diamètre hydraulique d_h qui est un diamètre équivalent à une conduite circulaire, la vitesse d'écoulement peut être calculée comme dans le cas d'une conduite circulaire qui donne la vitesse en fonction de la section S (m^2) et du débit d'écoulement Q (m^3/s).

$$U = \frac{Q}{S} \quad \text{Equation IV.9}$$

$$S = \frac{\pi d_h^2}{4} \quad \text{Equation IV.10}$$

En combinant les Équation IV.9 et IV.10, l'expression de la vitesse devient :

$$U = \frac{4}{\pi d_h^2} \times Q \quad \text{Equation IV.11}$$

d_h (m) le diamètre hydraulique a pour expression

$$d_h = \frac{4 \times \text{section de passage}}{\text{périmètre mouillé}} = \frac{2 \times (h \times w)}{(h+w)} \quad \text{Equation IV.12}$$

Équation IV.6, IV.7, IV.8 et IV.11 permettent donner l'expression finale de θ qui est :

$$\theta = \frac{4\Delta E}{L\pi d_h^2} \times \frac{Q}{sr} \quad \text{Equation IV.13}$$

Le nombre adimensionnel θ est proportionnel au débit Q et inversement proportionnel à la vitesse de balayage du potentiel sr . Ce nombre adimensionnel va nous servir de curseur pour caractériser le fonctionnement de la cellule.

Nous pouvons utiliser donc ce nombre adimensionnel θ pour définir les régimes de fonctionnement de notre cellule de désalinisation. Les frontières entre le domaine permanent et non-permanent peuvent donc être définies en se basant sur la valeur de θ . Par conséquent, en reprenant l'analyse des courbes de la **Figure IV-3**, on peut définir un régime non-permanent pour des valeurs de $\theta < 60$. En effet, les CVs montrent des pics de courant pour des valeurs de $\theta = 57$ et $\theta = 11$, correspondant respectivement à des vitesses de balayage 10 mV/s et 50 mV/s pour un débit 0,23 mL/s (**Figure IV-3-a**) ; pour un débit de 0,63 mL/s (**Figure IV-3-b**) le pic de courant est obtenu à 50 mV/s correspondant à $\theta = 31$. Comme mentionné avant, cette zone correspondant au domaine non-permanent.

Le domaine permanent se retrouve pour des valeurs de $\theta > 60$: $\theta = 114$ (5 mV/s) pour un débit 0,23 mL/s (**Figure IV-3-a**) et pour 0,63 mL/s (**Figure IV-3-b**) $\theta = 313$ (5 mV/s), $\theta = 156$ (10 mV/s).

En résumé, nous pouvons définir la transition entre le domaine permanent et non permanent pour un débit constant lorsque $\theta = 60$. Au-delà de cette valeur, le courant est proportionnel au débit et il n'y a plus d'hystérésis. Pour confirmer ce premier résultat nous allons procéder à de nouvelles expériences en gardant cette fois-ci la vitesse de balayage en potentiel constante et en faisant varier le débit, comme présenté à la figure **la Figure IV-5**.

Sur la **Figure IV-5** nous observons que l'augmentation du débit d'écoulement (une augmentation de θ selon l'Équation IV.15), pour une vitesse de balayage constante, conduit à la diminution de l'hystérésis des CVs et la disparition du pic de courant ; un plateau en courant est obtenu augmentant avec le débit. Si nous considérons une vitesse de balayage constante de 10 mV/s (**Figure IV-5-a**), le pic de courant apparaît pour des débits de 0,14 mL/s ($\theta = 34$), mais disparaît pour des débits plus importants (0,31 mL/s et 0,81 mL/s correspondant respectivement à $\theta = 76$ et $\theta = 200$). Si nous augmentons la vitesse de balayage à 20 mV/s (**Figure IV-5-b**), le pic de courant est observé à partir d'un débit de 0,31 mL/s ($\theta = 38$). Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus avec un débit constant, comme condition expérimentale. En effet, nous observons ici encore que pour $\theta < 60$, l'existence du régime non-permanent est responsable de l'apparition du pic de courant, ce qui veut dire que la diffusion est de nouveau non stationnaire. Lorsque $\theta > 60$, le pic de courant disparaît ce qui traduit l'établissement d'un régime de diffusion stationnaire ; le courant dépend du débit d'écoulement.

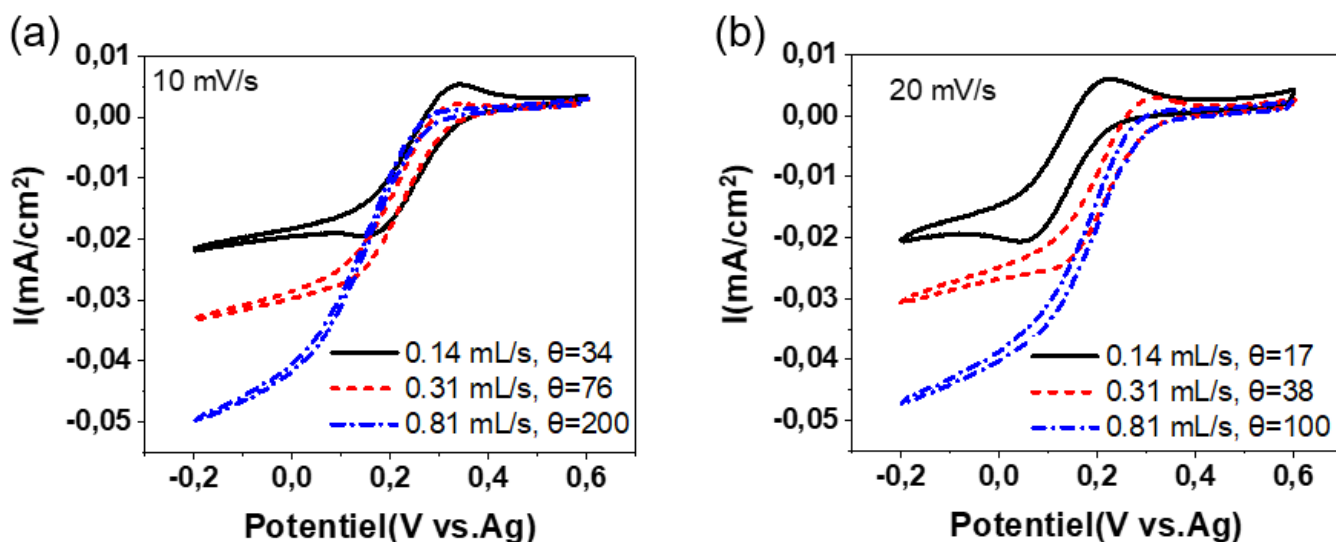


Figure IV-5 : Effet de la variation du débit d'écoulement sur le signal électrochimique avec l'utilisation de Pt comme électrode de travail à des vitesses de balayages de (a) 10 mV/s et (b) 20 mV/s.

Pour résumer, les expériences effectuées avec l'électrode de platine comme électrode de travail ont montré l'existence de deux domaines fonctionnement de notre cellule. La frontière de ces domaines est définie par un nombre adimensionnel θ (Équation IV.13), qui dépend de la géométrie de la cellule. Cependant, la désalinisation capacitive est faite en utilisant des électrodes poreuses de carbone qui ont une très grande surface spécifique, plus importante que la surface de l'électrode de platine. De ce fait, nous avons étudiés le comportement électrochimique de la cellule de désalinisation avec du noir de carbone (*Acetylene Black*, AB) dont la surface spécifique est de 64 m²/g et du YP50F ayant une surface spécifique de 1732 m²/g. Le nombre adimensionnel θ est utilisé pour caractériser le régime de fonctionnement avec ces nouvelles électrodes. Pour réaliser ces expériences, nous avons recouvert l'électrode platine utilisée au départ par un film de carbone (soit du AB soit du YP50F voir **Chapitre II section I.2**)

IV.2 : Électrode de *Acetylene Black* (AB)

En premier lieu, nous avons comparé le signal électrochimique obtenu entre l'électrode de platine et l'électrode de AB en mode statique comme le montre la **Figure IV-6**. Les formes des CVs sont les mêmes pour ces deux électrodes, mais le courant est plus important avec l'électrode de AB. Ceci est en accord avec la plus grande surface développée par l'électrode de *acetylene black* comparée à l'électrode de platine. Le pic de courant observé avec l'électrode de AB (0,26 mA/cm²) est beaucoup plus important que celui observé avec l'électrode de platine (0,03 mA/cm²).

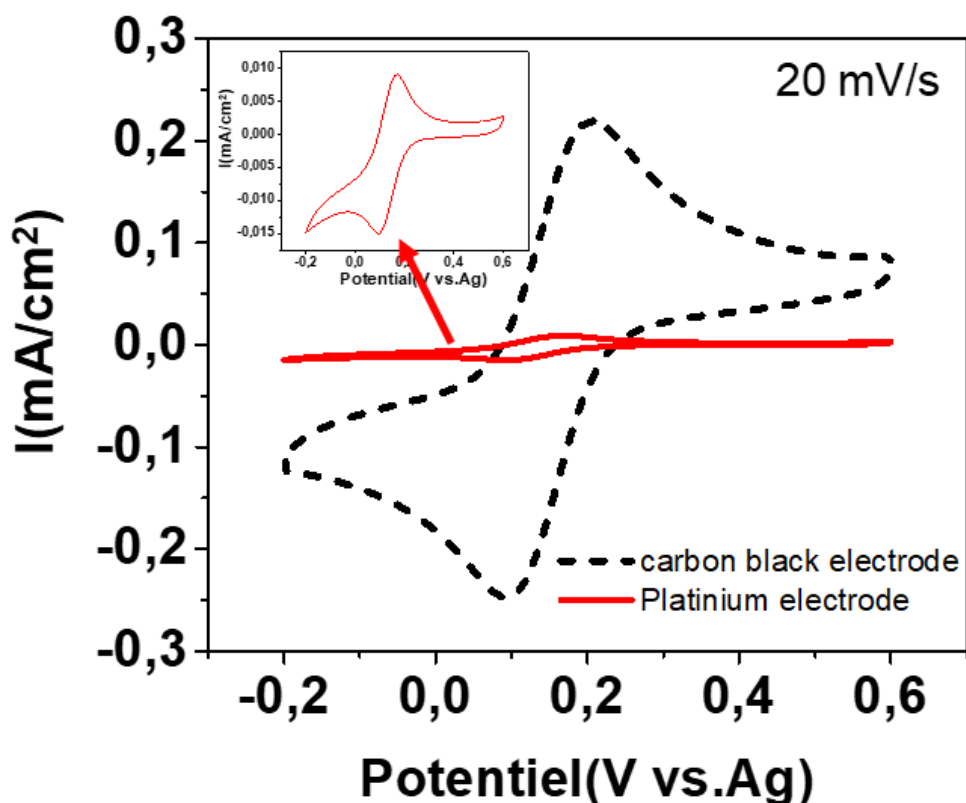


Figure IV-6 : Comparaison des voltammétries obtenues avec l'électrode de platine et l'électrode de *acetylene black*.

En se focalisant par la suite que sur l'électrode AB, nous avons réalisé une série d'expériences en mode écoulement et utilisé le nombre adimensionnel θ pour identifier le régime de transport de matière dans la cellule (voir **Figure IV-7**). Les **Figure IV-7-a** et **Figure IV-7-b** montrent l'effet de la vitesse de balayage en potentiel sur le signal électrochimique à des débits constants de 0,45 mL/s (**Figure IV-7-a**) et 0,81 mL/s (**Figure IV-7-b**). Pour un débit de 0,45 mL/s, le pic de courant apparaît pour des vitesses de balayage de supérieures à 20 mV/s correspondant à des valeurs de $\theta < 56$. De la même manière, pour un débit de 0,81 mL/s, le pic de courant est observé à des valeurs de $\theta \leq 40$. Ces résultats confirment les résultats obtenus avec l'électrode de platine pour des débits constants : le nombre adimensionnel θ délimite les deux régimes de fonctionnement ; un régime non permanent $\theta < 60$ et le régime permanent $\theta > 60$ sont obtenus.

La **Figure IV-7-c** et la **Figure IV-7-d** montrent l'effet de la variation du débit d'écoulement sur la réponse électrochimique pour des vitesses de balayage constantes respectivement de 10 mV/s et 20 mV/s. Pour une vitesse de balayage de 10 mV/s, le pic de courant est observé $\theta = 34$, correspondant à un débit de 0,14 mL/s. Quand la vitesse de balayage passe à 20 mV/s, le pic de courant est observé pour des débit de 0,14 mL/s et 0,31 mL/s correspondant respectivement à $\theta = 17$ et $\theta = 38$. Et comme dans les expériences effectuées avec l'électrode de platine pour des vitesses de balayages constantes, nous observons deux domaines de fonctionnement en fonction de θ et le changement de régime est observé aux environs de $\theta = 60$.

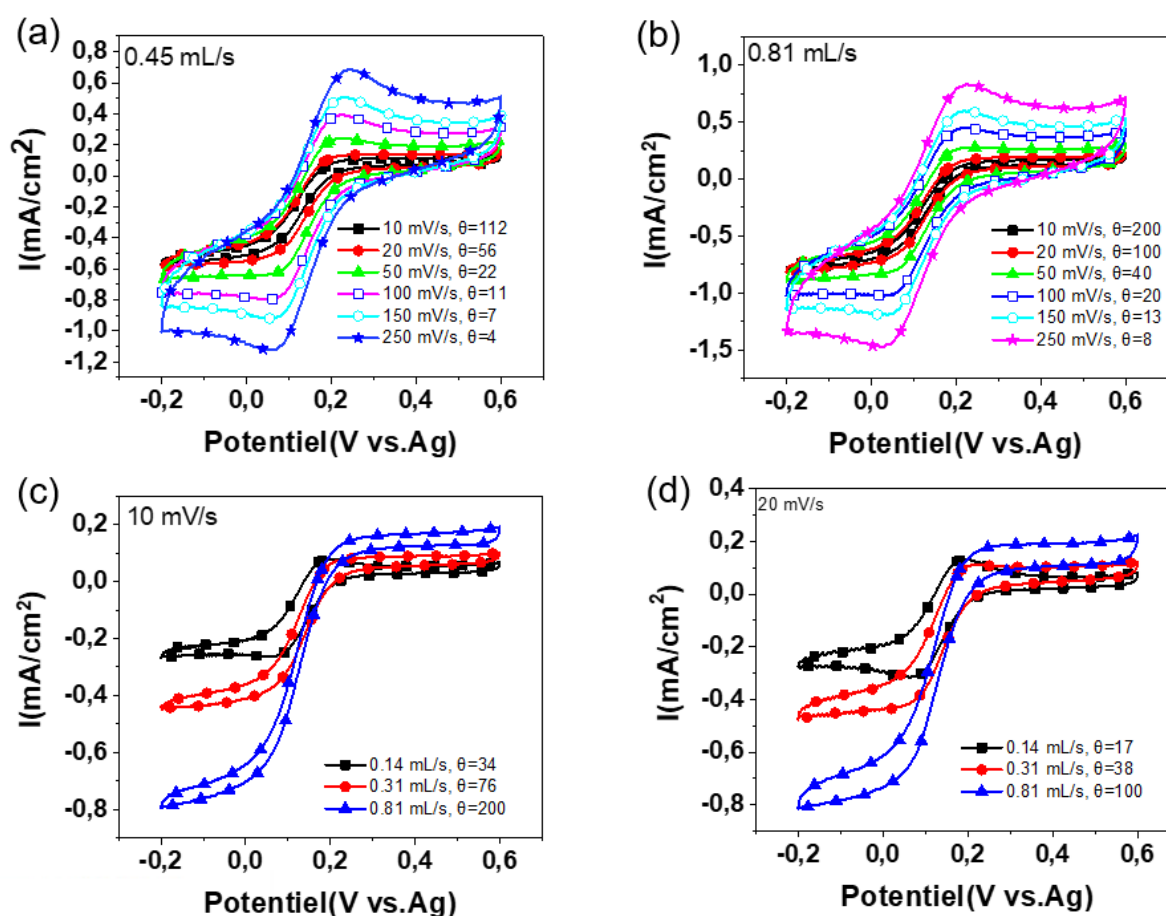


Figure IV-7 : Voltammétries cycliques obtenues avec l'électrode de AB. Effet de la vitesse de balayage du potentiel pour des débits constants de 0,45 mL/s (a) et 0,81 mL/s. Influence du débit pour des vitesses de balayage du potentiel constantes et égales à 10 mV/s (c) et 20 mV/s (d).

IV.3 : Électrode de YP-50F

Dans la dernière série d'expériences, nous avons utilisé du YP-50F comme matériau d'électrode déposé sous forme de film sur du platine, qui joue le rôle de collecteur de courant. Les voltammétries cycliques obtenues sont représentées en **Figure IV-8**. Comme observé auparavant, le pic de courant apparaît pour des valeurs de $\theta < 60$, c'est dire pour des débits faibles (**Figure IV-8-a**). Mais dans ce cas précis, le courant capacitif a tendance à prendre le dessus sur le courant faradique se traduisant par le développement de l'enveloppe des CVs. Ceci est bien entendu lié à la très grande surface spécifique du carbone YP-50F. L'apparition du courant faradique en plus du courant capacitif est mise en évidence dans la **Figure IV-8-b** où on peut observer que l'ajout du ferricyanure dans l'électrolyte fait apparaître un pic de courant. On peut remarquer sur la **Figure IV-8-a** que le courant de réduction se trouve entre 0,2 V et -0,2 V, ce qui correspond à la réduction du ferricyanure comme indiqué précédemment. Le courant capacitif se situant entre les potentiels de 0,2 V et 0,6 V n'est pas influencé par la variation du débit, ce qui est cohérent puisqu'il est régi par la formation de la double couche électrochimique. Comme il a été montré avant, le pic de courant apparaît pour un débit 0,14 mL/s correspondant à une valeur de $\theta = 34$. En augmentant θ , le pic de courant disparaît.

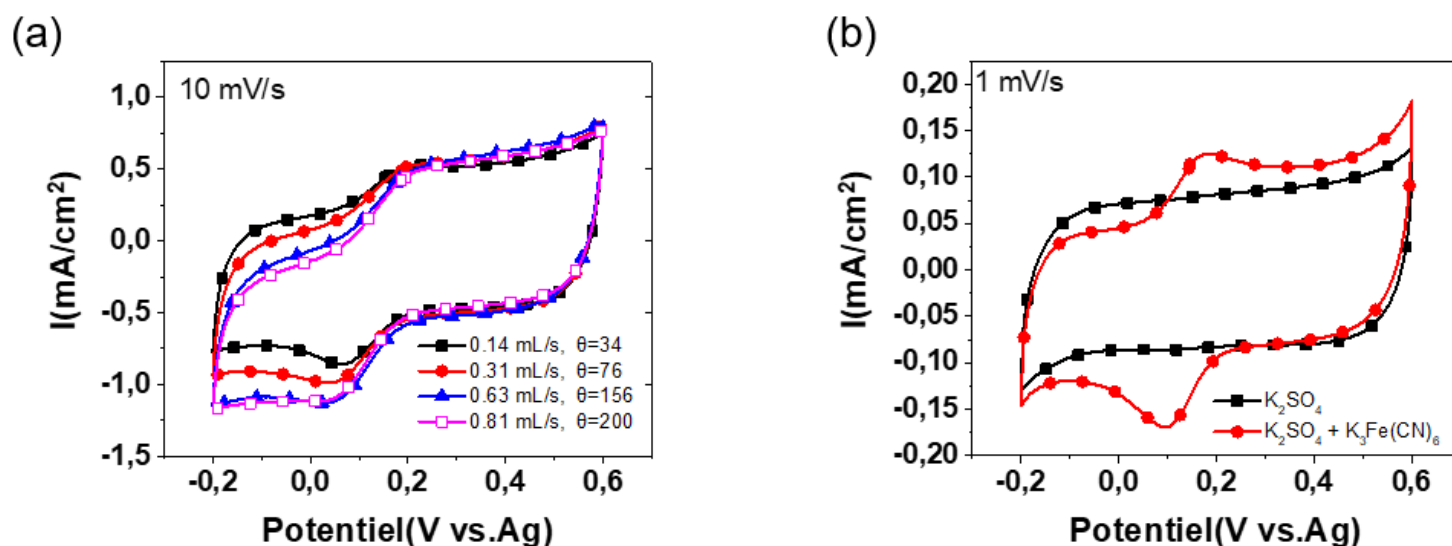


Figure IV-8 : Voltammétries cycliques obtenues avec l'électrode de YP-50F. (a) Influence du débit d'écoulement sur le signal électrochimique pour une vitesse balayage constante de 10 mV/s, (b) comparaison des CVs obtenues avec ou sans ferricyanure dans la composition de l'électrolyte à 1 mV/s en mode statique.

IV.4 : Investigation de l'évolution de la quantité de charge par rapport au nombre adimensionnel θ

L'efficacité de la désalinisation dépend de la quantité de charge servant à charger la double couche électrochimique. Par conséquent il serait donc intéressant de voir comment évolue la quantité de charge en fonction du nombre adimensionnel θ . La **Figure IV-9** présente l'évolution de la quantité de charge en fonction du potentiel, pour une électrode de platine sous débit constant (**Figure IV-9-a**) et vitesse de balayage constante (**Figure IV-9-b**). La quantité de charge évolue linéairement entre -0,2V et 0,2 V, soit dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction du ferricyanure ; elle est maximale à -0,2 V. Que ce soit pour une vitesse de balayage constante ou un débit constant, la quantité de charge transférée augmente avec θ . Ceci tend à montrer que pour

avoir une meilleure désalinisation, il faut se placer dans des conditions expérimentales permettant d'avoir des valeurs de θ élevées.

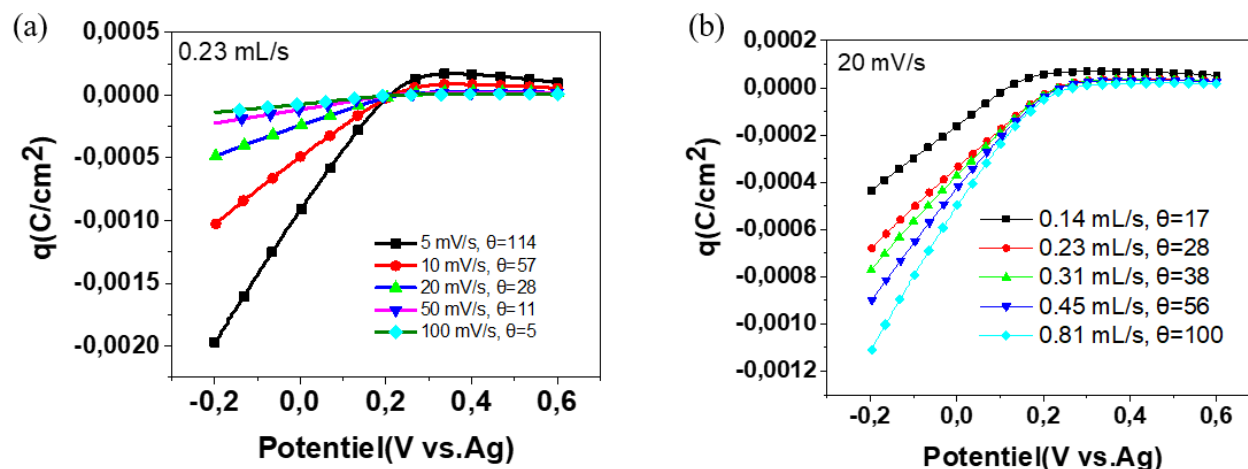


Figure IV-9 : Évolution de la quantité de charge en fonction potentiel, influence de l'évolution de θ sur la quantité de charge à débit constant (a) et à vitesse de balayage constante (b).

Pour confirmer si ces résultats sont extrapolables aux autres électrodes, nous avons tracé la conversion charge maximale atteinte en fonction de θ pour les 3 types d'électrode utilisés lors de cette étude : Pt nu et Pt recouvert d'un film de AB ou de carbone poreux YP-50F. La **Figure IV-10** montre l'évolution logarithmique de quantité de charge transférée en fonction de θ pour les différentes électrodes : électrode platine nu (Pt), de platine recouvert d'un film de noir de carbone et d'un film de carbone poreux YP-50F. On observe en premier lieu que la quantité de charge évolue en fonction de θ , où la valeur de $\theta = 45 \pm 15$ marque la transition entre deux régimes. Au-delà de $\theta = 45 \pm 15$, l'évolution est moins rapide et commence à être constante correspondant au domaine permanent. Cette valeur de θ confirme les valeurs précédemment trouvées. La **Figure IV-10** montre clairement que la meilleure zone pour l'adsorption de NaCl dans l'eau est le domaine permanent, correspondant à la plus grande quantité de charge transférée. Et, comme attendu, une surface spécifique élevée d'électrode permet d'augmenter la quantité de charge par unité de surface géométrique comme le montrent les valeurs obtenues avec le carbone poreux YP-50F. Néanmoins, le YP-50F montre une dépendance plus faible par rapport à θ , comparé au platine ou à l'électrode de AB. Ces résultats concordent avec le fait que dans tels matériaux et dans la gamme de vitesse

de balayage considérée, les courants faradiques et capacitifs ont une valeur proche du fait de la grande surface développée.

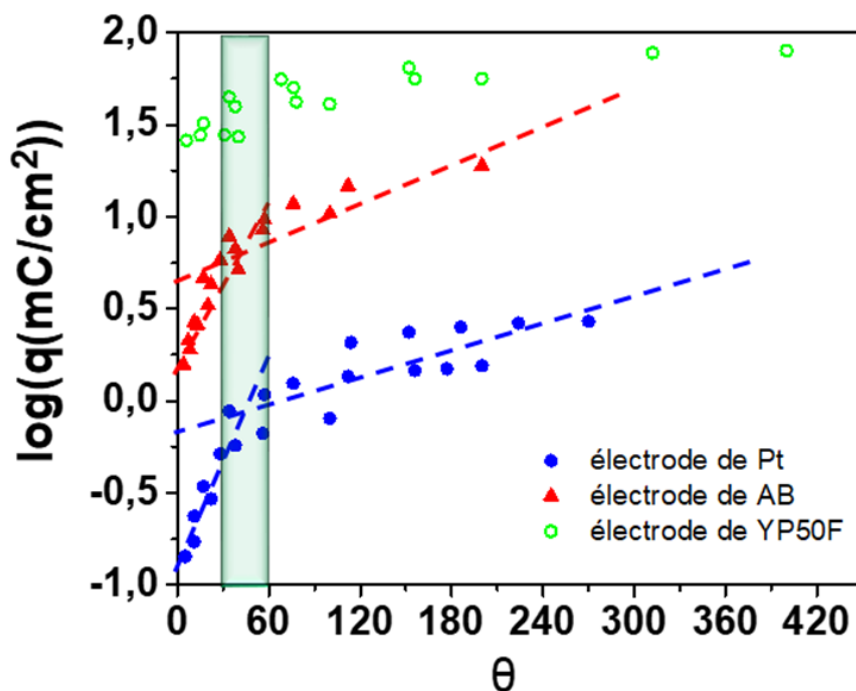


Figure IV-10 : Représentation de l'évolution logarithmique de la quantité de charge en fonction de θ

IV.5 : Vérification de la validité du nombre adimensionnel θ aux temps longs

La concentration ionique de l'électrolyte devrait diminuer avec le temps si nous le faisons circuler en continu dans la cellule. Dans ce cas, la diminution de la concentration entraînerait une modification de la conductivité de la solution. De ce fait, il semble pertinent de se demander si cela peut affecter la valeur de θ définissant la transition entre les deux régimes. Pour ce faire, une chronopotentiométrie a été effectuée. Pour les expériences, nous effectuons d'abord une CV à $t = 0$ et à t final. Nous gardons des conditions de débit identiques, ce qui nous permet d'avoir la même valeur de θ pour une expérience donnée. L'intérêt de la chronopotentiométrie réside dans le fait qu'en imposant un courant suffisamment important durant un temps donné, il est possible de réduire tout le ferricyanure présent en solution. La signature électrochimique (voltammétrie

cyclique) est ensuite évaluée pour différentes valeurs de θ déterminées. Nous avons mesuré le changement de concentration en mesurant le potentiel de la solution avant et après l'expérience ; ces valeurs sont ensuite comparées au potentiel d'une solution ne contenant que du ferricyanure ou du ferrocyanure (produit de la réaction électrochimique) comme espèce électroactive.

La loi de Nernst permet d'écrire :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]^{el}}{[R]^{el}} \quad \text{Equation IV-14}$$

- E le potentiel en V
- E° le potentiel standard pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ $E^{\circ} = 0,36 \text{ V}$
- R constante des gaz parfaits $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- F : la constante de Faraday = $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nous avons mesuré les potentiels pour ces deux solutions et nous avons : potentiel ferricyanure 0,1 mV et potentiel solution de ferrocyanure 0,3 mV.

Nous pouvons également utiliser un autre indicateur en plus de la mesure du potentiel pour nous renseigner sur le changement de concentration de la solution, cet indicateur est le changement de couleur de la solution. En effet comme représenté à la **Figure IV-11**, le ferricyanure a une couleur jaune alors que le ferrocyanure se caractérise par sa couleur presque transparente.

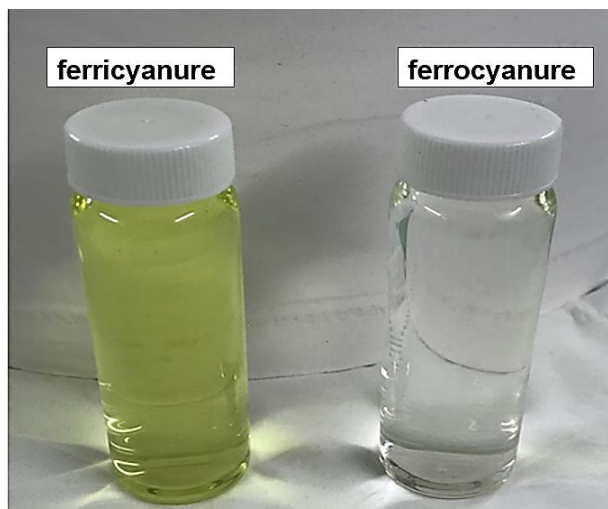


Figure IV-11 : Mise en évidence de la couleur des solutions de ferricyanure et de ferrocyanure, utilisée comme indicateur du changement de concentration dans la solution.

Ces expériences de chronopotentiométrie ont été réalisées en imposant un courant de $-0,5$ mA pendant 8 heures. La solution a été analysée en faisant des voltammétries cycliques à différentes conditions de θ , nous permettant d'avoir le domaine permanent ($\theta = 78$ **Figure IV-12-a** et **Figure IV-12-b**) et le domaine non permanent ($\theta = 7$ **Figure IV-12-c** et **Figure IV-12-d**). Ici aussi, le changement de concentration dans la solution d'électrolyte ne change pas la validité du nombre adimensionnel θ . En effet pour le domaine permanent comme pour le domaine non permanent, nous observons toujours les comportements électrochimiques caractéristiques de ces 2 domaines. De plus, après la chronopotentiométrie, tout le ferricyanure a été réduit en ferrocyanure comme le montre i) la couleur de la solution qui passe du jaune au transparent et ii) le potentiel de la solution qui varie de $0,109$ mV à $0,308$ pour le domaine permanent et à $0,305$ mV pour le domaine non permanent.

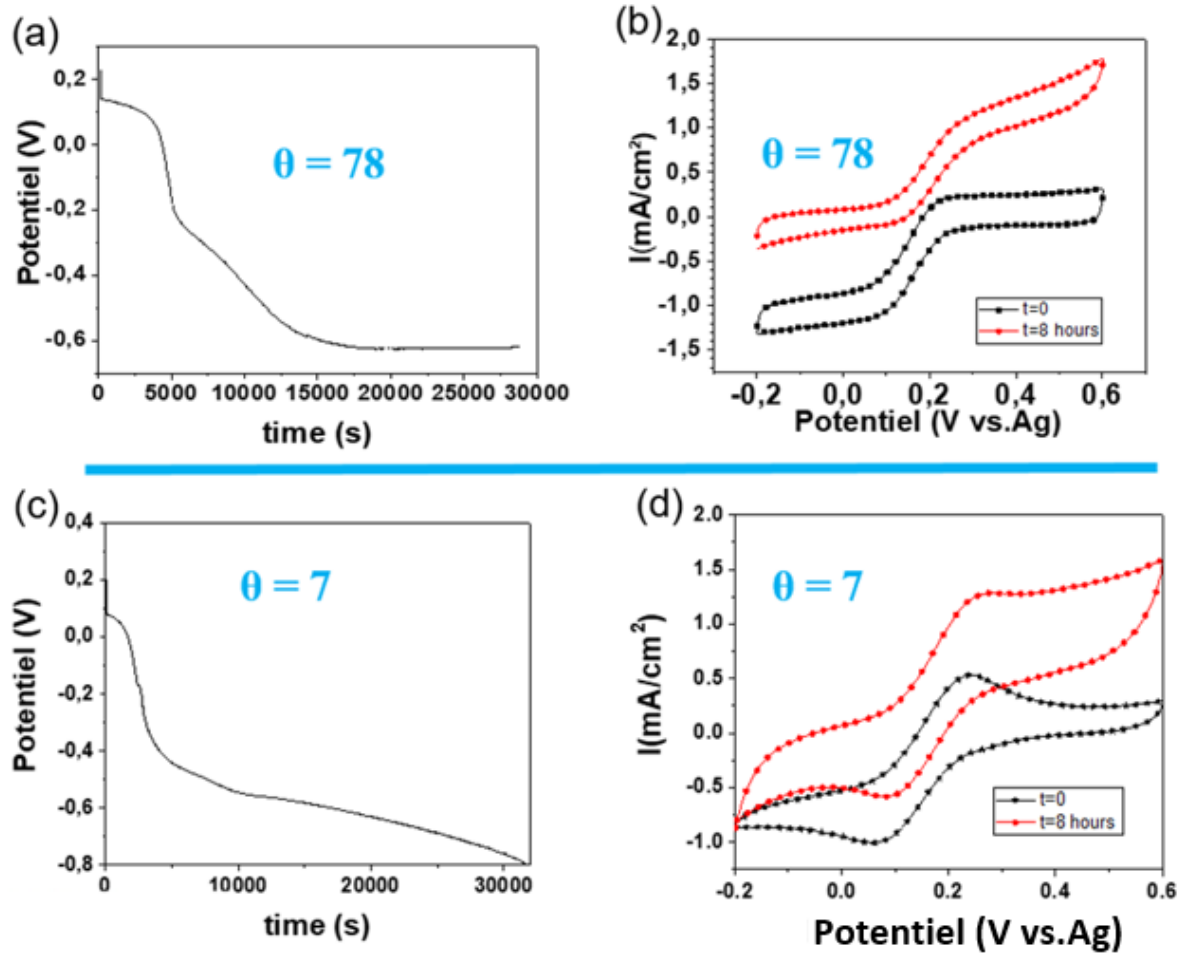


Figure IV-12 : Vérification de la validité de θ lorsque la concentration de la solution change en cours d'expérience. Chronopotentiométrie effectuée pour le domaine permanent (a) et le domaine non permanent (c). Voltammétries à $t = 0$ et à $t = 8$ h pour le domaine permanent (b) et le domaine non permanent (d).

V. Conclusions

Cette étude avait pour but de caractériser une cellule de désalinisation avec différents types d'électrodes. Deux domaines de fonctionnement ont été mis en évidence, dépendant de la vitesse de balayage en potentiel et du débit d'écoulement de l'électrolyte dans la cellule. Ainsi un régime permanent a été identifié pour lequel le courant dépend du débit (diffusion à l'état stationnaire) et régime non permanent (diffusion à l'état non stationnaire) pour lequel le courant est uniquement

contrôlé par la vitesse de balayage. Le régime permanent est atteint lorsque le débit d'écoulement est assez rapide par rapport à la vitesse de balayage du potentiel, ce qui permet d'assurer une alimentation en continu en espèce électroactives à la surface de l'électrode. Dans cette étude, un nombre adimensionnel θ a été défini pour délimiter la frontière entre ces deux domaines. Il s'exprime en fonction du débit et de la vitesse de balayage du potentiel et il est indépendant des dimensions de la cellule. Il a été montré que le régime permanent est observé pour des valeurs de $\theta > 45 \pm 15$ et le régime non permanent correspond à $\theta < 45 \pm 15$. Ces mêmes comportements ont été observés en remplaçant l'électrode de platine par une l'électrode recouverte d'un film d'*acetylene black* pour en augmenter la surface et donc le courant par unité de surface géométrique. Le carbone activé YP50F, fait apparaître un courant capacitif important en plus du courant faradique. L'utilisation du nombre adimensionnel θ se révèle particulièrement utile pour comprendre les conditions de transport de matière qu'il convient d'établir dans la cellule pour atteindre une meilleure efficacité de désalinisation, en utilisant notre cellule avec une circulation de carbone en suspension.

Le résultat de ces travaux a été publié dans le journal of Electroanalytical Chemistry, voir ref[12].

Références:

- [1] Kolthoff, I.M. and Tomsicek, W.J.: The Oxidation Potential of the System Potassium Ferrocyanide–Potassium Ferricyanide at Various Ionic Strengths, *The Journal of Physical Chemistry*, **39** (1935), no. 7, pp. 945–954.
- [2] Bard, A.J. and Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed ed., Wiley, New York, 2001.
- [3] Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P. and Méallet-Renault, R.: *Électrochimie - 2e éd.: Des concepts aux applications*, Dunod, 2011.
- [4] Newman, J. and Thomas-Alyea, K.E.: *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, 2012.
- [5] Petit, L.; Hulin, J.-P. and Guyon, É.: *Hydrodynamique physique 3e édition* (2012), EDP Sciences, 2012.
- [6] Amatore, C.; Szunerits, S.; Thouin, L. and Warkocz, J.-S.: The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500** (2001), no. 1, pp. 62–70.
- [7] Barak-Shinar, D.; Rosenfeld, M. and Abboud, S.: Numerical Simulations of Mass-Transfer Processes in 3D Model of Electrochemical Sensor, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (2004), no. 12, pp. H261–H266.
- [8] Zhang, W.; Stone, H.A. and Sherwood, J.D.: Mass Transfer at a Microelectrode in Channel Flow, *The Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996), no. 22, pp. 9462–9464.
- [9] Konopka, S.J. and McDuffie, Bruce.: Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry, *Analytical Chemistry*, **42** (1970), no. 14, pp. 1741–1746.
- [10] Adesokan, B.J.; Quan, X.; Evgrafov, A.; Heiskanen, A.; Boisen, A. and Sørensen, M.P.: Experimentation and numerical modeling of cyclic voltammetry for electrochemical micro-sized

sensors under the influence of electrolyte flow, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **763** (2016), pp. 141–148.

[11] Amatore, C.; Pebay, C.; Thouin, L. and Wang, A.: Cyclic voltammetry at microelectrodes. Influence of natural convection on diffusion layers as characterized by in situ mapping of concentration profiles, *Electrochemistry Communications*, **11** (2009), no. 6, pp. 1269–1272.

[12] Sene, A.; Daffos, B.; Taberna, P.-L. and Simon, P.: Characterization of the mass transfer fluxes in a capacitive desalination cell by using $\text{FeIII}(\text{CN})_6^{3-}/\text{FeII}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple as an electrochemical probe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **842** (2019), pp. 127–132.

**Chapitre V : Désalinisation
avec des électrodes de carbone
en suspension dans
l'électrolyte**

I. Introduction

L'utilisation d'électrodes de carbone en suspension dans l'eau salée permet de réaliser la désalinisation de l'eau en continu, dans un procédé où la capacité d'adsorption du sel n'est pas limitée par la quantité de carbone fixée aux électrodes comme dans le cas du procédé classique. La multitude des paramètres à prendre en compte dans cette configuration de cellule (rhéologie, écoulement, composition de la suspension, vitesse de balayage etc.) rend l'étude complexe.

Les chapitres précédents nous ont permis de faire le point sur l'importance du type de carbone utilisé, de l'écoulement, de la vitesse de balayage en potentiel, sur l'efficacité de l'adsorption du NaCl. Le but de cette partie est de maintenant réaliser la formulation des suspensions des électrodes de carbone. Ce chapitre commencera par l'étude de la rhéologie de ces suspensions et leurs comportements électrochimiques en fonction de leurs compositions. Le défi majeur de la désalinisation capacitive à base d'électrodes en suspension est de trouver à la fois une formulation de suspension permettant d'avoir une viscosité suffisamment importante, pour avoir une bonne percolation électronique au sein de l'électrolyte, et en même temps assez fluide pour faciliter l'écoulement dans la cellule.

Nous allons dans un premier temps étudier la formulation des suspensions en utilisant des cellules Swagelok en mode batch (cellule fermée sans renouvellement), pour étudier la composition des mélanges carbone électroactif/additif carbone et la teneur de ces mélanges dans la suspension. Ensuite, sur la base de ces résultats, nous allons formuler plusieurs suspensions avec des carbones électroactifs et différents additifs de carbone, et par la suite étudier leur comportement rhéologique. Enfin cette étude rhéologique sera complétée par des tests électrochimiques avec la cellule de désalinisation en mode statique puis en mode *flow* pour trouver la formulation qui a le meilleur compromis entre la viscosité et l'écoulement.

II. Expériences

II.1- Caractéristiques des différents carbones utilisés

Nous avons utilisé plusieurs types de carbone avec des propriétés différentes (granulométrie, porosité) pour réaliser différentes formulations de suspensions de carbone. Les carbones utilisés

pour cette étude sont le YP-50F et le MAST. Le noir de carbone (AB) et le graphite sont utilisés comme des additifs conducteurs carbonés ; ils permettent *a priori* d'augmenter la conductivité électronique de la suspension. L'objectif d'utiliser des carbones avec des tailles de particules différentes est de pouvoir modifier la viscosité des suspensions : en augmentant la granulométrie des carbones, on diminue de la même manière la viscosité de la suspension [1–3]. Dans la **Figure V-1**, est comparée la granulométrie des carbones poreux qui seront utilisés pour réaliser l'adsorption des ions, à savoir le YP-50F et le MAST. Nous remarquons avec la microscopie électronique à balayage (MEB), que le YP-50F a une granulométrie plus faible, puisqu'il possède une valeur de taille des grains entre 4 et 8 μm alors que le MAST, présente une valeur comprise entre 125-250 μm .

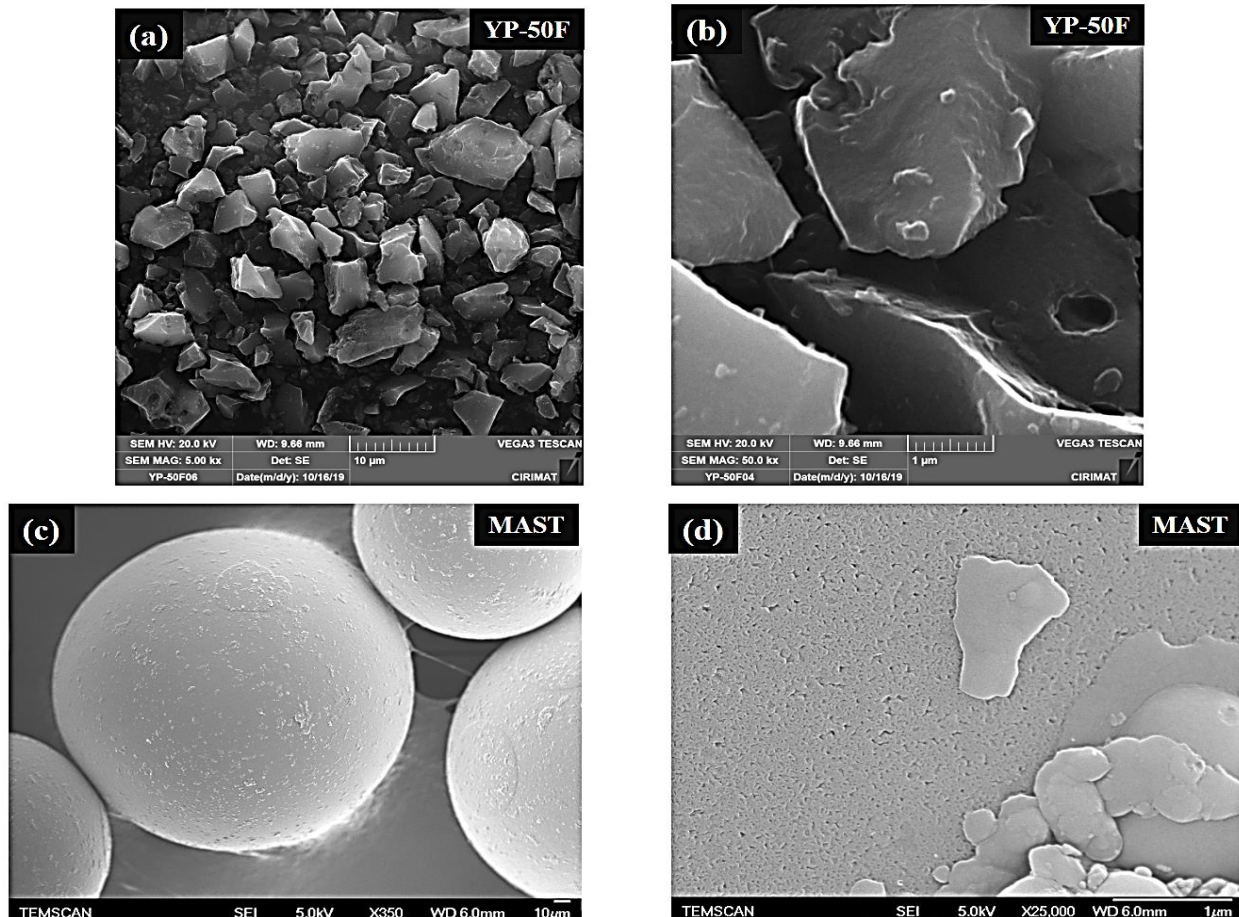


Figure V-1 : Images MEB des différents carbones utilisés pour l'adsorption des ions, avec (a), (b) le YP-50F et (c), (d) le MAST.

Nous avons aussi observé la granulométrie des carbones utilisés comme additifs conducteurs, à savoir le AB et le graphite KS44, Les images obtenues en microscopie électronique à balayage sont présentées sur la **Figure V-2**.

Comme il est possible de le voir, il n'y a pas de différence majeure en terme de granulométrie entre le AB et le graphite, qui présentent chacun une taille de grains inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ environ. De ce fait, pour modifier la granulométrie (et par conséquent la viscosité) des suspensions de carbone, il serait préférable de plus se focaliser sur les carbones électroactifs (YP-50F et MAST) qui présentent une différence de granulométrie plus importante.

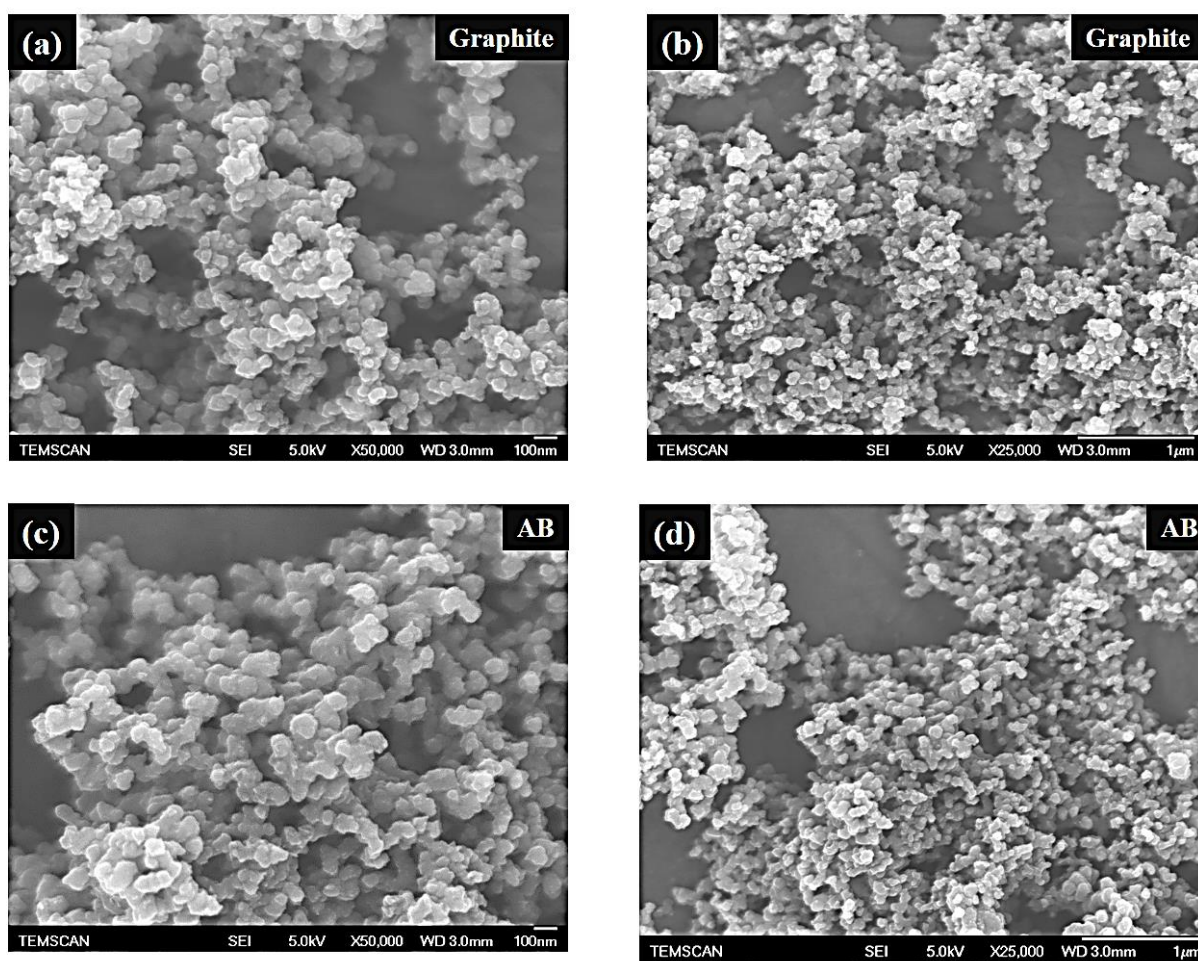


Figure V-2 : Images MEB des carbones utilisés comme additifs conducteurs, avec (a), (b) le graphite KS44 et (c), (d) le AB.

Le **Tableau V-1** récapitule les principales caractéristiques texturales des carbones utilisés à savoir la surface spécifique, la taille des pores et la taille des grains. En résumé, les carbones actifs choisis présentent une surface spécifique élevée (supérieure à 1000 m²/g) ; leur différence se situe essentiellement en terme de granulométrie. La granulométrie des additifs conducteurs est faible, de même que leur surface spécifique, comme attendu.

Carbone	Surface spécifique (m²/g)	Taille des pores (nm)	Taille des grains (µm)
YP-50F	1730	0,9	4-8
MAST	1400	0,8	125-250
AB	64	6	0,07
Graphite	73	7	0,04

Tableau V-1 : Caractéristiques des différents carbones utilisés.

II.2- Préparation des suspensions de carbone

Les suspensions de carbone sont formulées sur la base de pourcentages massiques. Le mélange de poudres de carbone (carbone poreux + additif conducteur) est mis en suspension dans une solution d'électrolyte de K₂SO₄ à 0,2 M. Le choix de l'électrolyte K₂SO₄ a été fait dans un souci de continuité par rapport à l'étude qui a été faite au chapitre IV. Il permet également de s'affranchir, dans un premier temps, des réactions parasites de corrosion pouvant intervenir en présence de NaCl. Le carbone mélangé avec l'électrolyte est agité pendant 30 min puis placé dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes pour bien homogénéiser la suspension. Celle-ci est laissée au repos au moins une demi-journée avant d'être testée. Avec ce mode opératoire, nous allons réaliser plusieurs mélanges de carbone avec des compositions différentes.

II.3- Montage de cellule

- **Mode statique (batch), cellule fermée en Swagelok**

Cette cellule est utilisée pour la formulation de la suspension de carbone. Elle est utilisée pour étudier l'influence de la composition de la suspension (carbone électro-actif, électrolyte et additif conducteur) sur les propriétés rhéologiques et l'électrochimique.

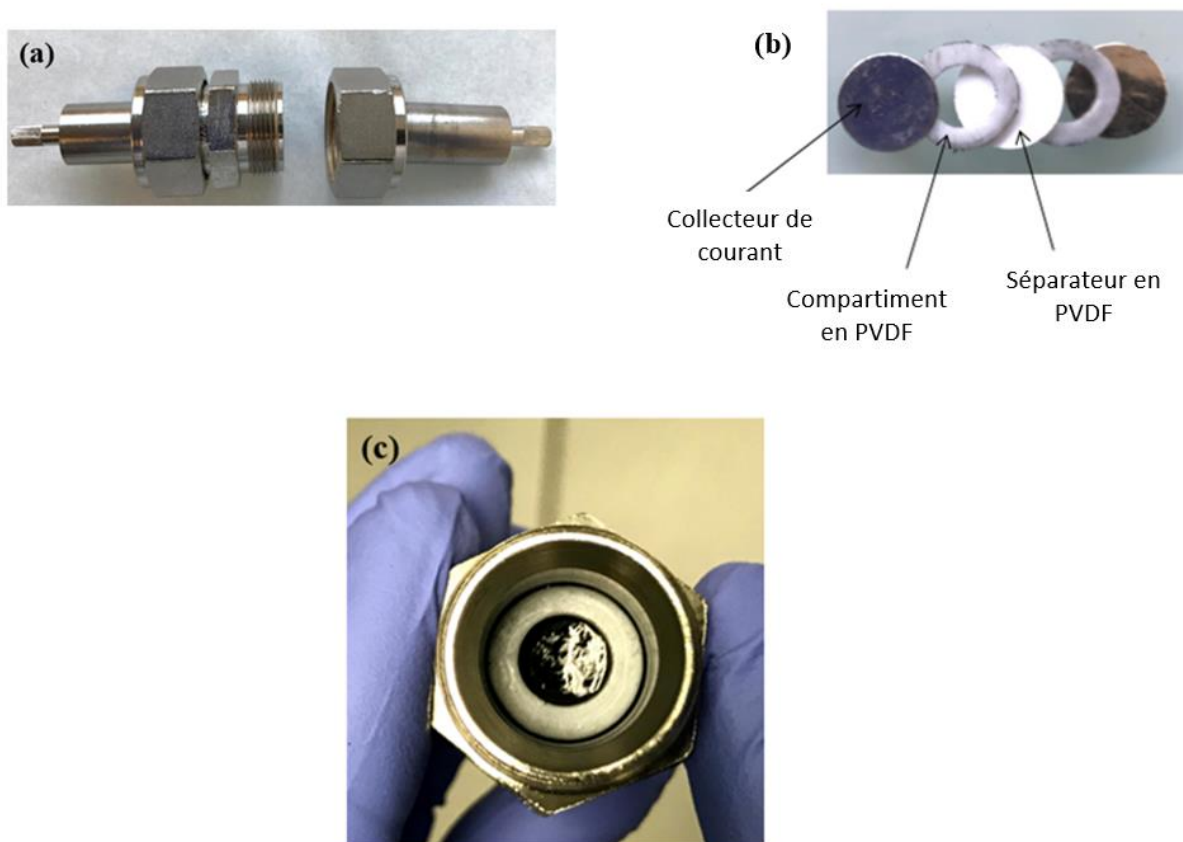


Figure V-3 : Montage cellule Swagelok avec une suspension de carbone. (a) Cellule Swagelok à deux électrodes. (b) Différents composants de la cellule. (c) Compartiment rempli avec une suspension de carbone.

- **Mode flow**

La taille de la cellule utilisée est plus importante comparée à celle utilisée dans l'étude faite au chapitre IV, du fait de l'utilisation de suspensions de carbone plus visqueuses ; afin de limiter la perte de charge, le volume de chaque compartiment est augmenté à 2 mL. Pour la même raison, le diamètre des tuyaux de la pompe a été augmenté de 2 à 8 mm. Nous avons utilisé comme séparateur du papier filtre Whatman (GE Healthcare UK Limited) . Les collecteurs de courant sont en platine

et un fil d'argent jouant le rôle d'une pseudo-électrode de référence est intercalé entre 2 couches de séparateurs. La **Figure V-4** montre les différentes parties de la cellule de désalinisation et son assemblage au complet.

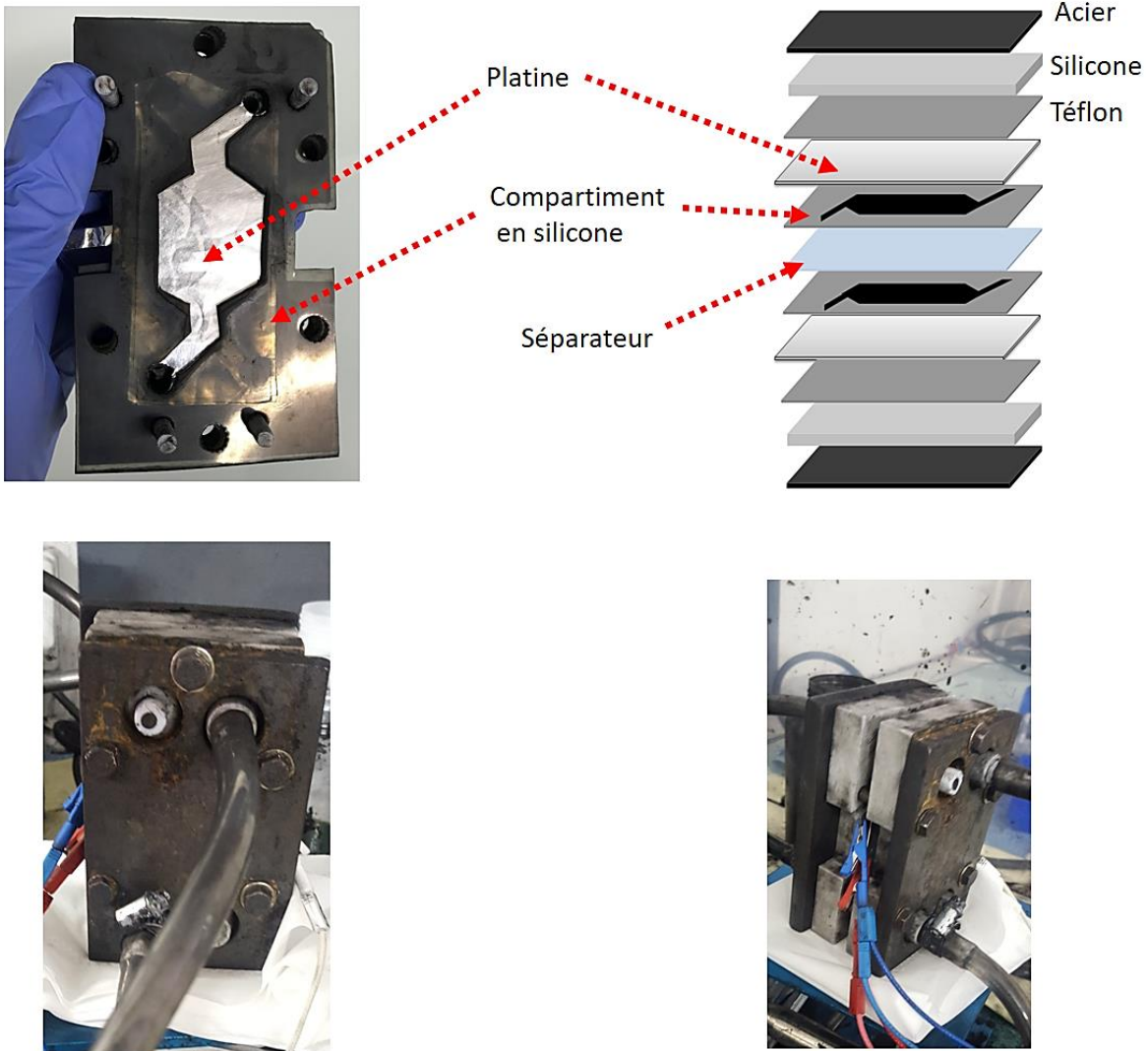


Figure V-4 : Cellule de désalinisation utilisée pour le flow électrode.

III. Résultats et discussions

III.1- Étude de la suspension de carbone YP-50F : AB en mode statique

Un mélange de carbone est mis en suspension dans une solution à 0,2 M de K_2SO_4 pour effectuer la désalinisation. Le mélange de carbone se compose d'un carbone poreux qui servira à faire l'adsorption des ions durant la polarisation des électrodes (le carbone YP-50F ou le MAST), et un carbone utilisé comme additif conducteur (AB ou graphite) pour augmenter la conductivité électronique de la suspension.

Nous avons effectué des tests électrochimiques sur des mélanges de carbone YP-50F :AB pour différentes teneurs en carbones pour tenter de déterminer une composition optimale. La teneur de carbone total (carbone électroactif +additif) dans la suspension est fixée dans un premier temps à 13% et la composition du mélange varie en jouant sur les pourcentages de YP-50F et de AB. Ces tests sont faits en mode batch avec une cellule Swagelok fermée à deux électrodes (voir **Figure V-3**). Des mesures d'impédance et de voltammétrie ont également été effectuées sur ses suspensions (**Figure V-5**). Les parties réelle et imaginaire du diagramme de Nyquist ont été normalisées en Ohm.cm (résistivité). Les résultats de la **Figure V-5-a** montrent que l'augmentation du pourcentage de AB dans le mélange de carbone s'accompagne d'une diminution de la résistivité des suspensions, mesurée à haute fréquence (à partie imaginaire nulle, correspondant à la boucle). En effet, nous remarquons qu'en passant de 20% à 60% de AB dans le mélange de carbone, il y a une réduction drastique de la résistivité (voir **Tableau V-2**). Cependant, si nous faisons le parallèle avec les mesures de voltammétrie (**Figure V-5-b**), nous pouvons voir que si le pourcentage du carbone additif (AB) est supérieur à celui du carbone électroactif (YP-50F), la capacité totale baisse du fait de la plus faible quantité de carbone poreux présente en suspension. Nous avons donc un meilleur comportement capacitif avec la composition de mélange de carbone de 60% YP-50F :40%AB. Nous allons donc retenir cette composition pour la suite de notre étude, c'est dire un mélange de carbone de 60 % en carbone électroactif et 40% en additif de carbone.

Le calcul des capacités obtenues pour les différentes compositions confirme cela : la capacité maximale est obtenue avec la composition 60% YP-50F-40% AB (voir **Tableau V-2**).

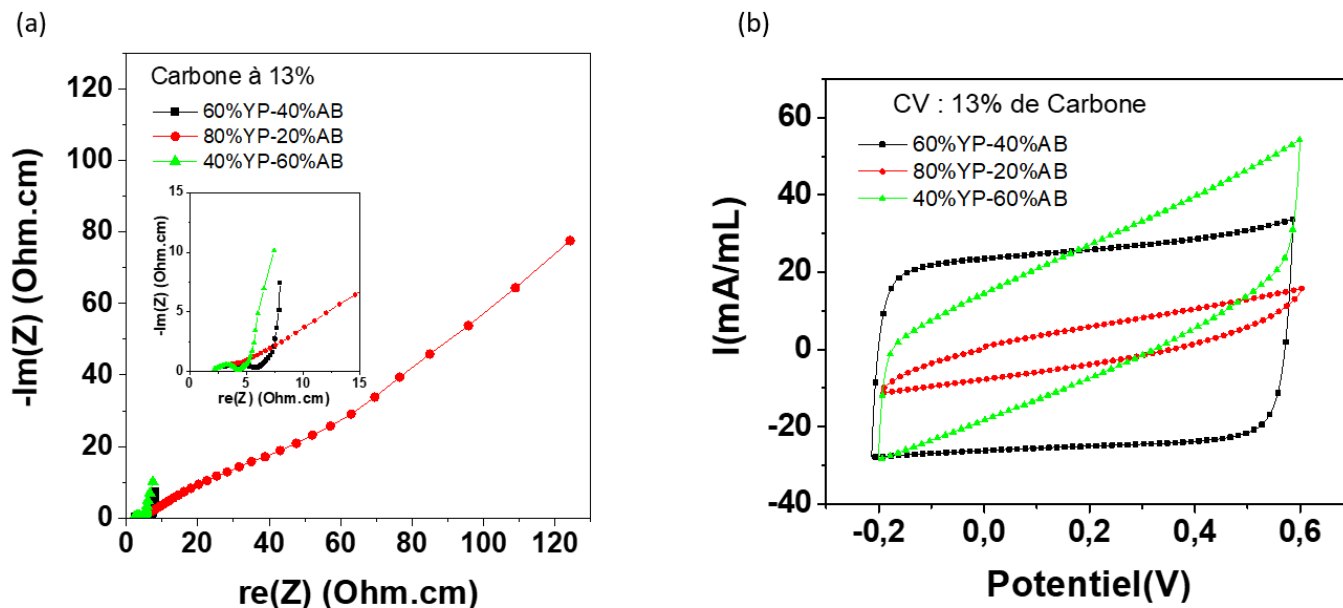


Figure V-5 : Influence de la composition du mélange de carbone sur la réponse électrochimique : (a) Diagramme d'impédance obtenu avec les différentes compositions de 200 kHz à 10 mHz, (b) Voltammétries obtenues avec les différentes suspensions à la vitesse de balayage de 1 mV/s.

Pourcentage YP-50F (%)	40	60	80
Pourcentage AB (%)	60	40	20
Résistivité (Ohm.cm)	2	4	124
Capacité (F/mL)	14	35	8

Tableau V-2 : Influence de la composition du mélange sur les valeurs de la résistivité et de la capacité du système.

III.2- Influence de la teneur de carbone dans la suspension

La teneur de carbone dans la suspension est le pourcentage total en masse du mélange de carbone dans la suspension. Après avoir retenu comme composition optimale 60% YP-50F :40% AB, nous allons étudier l'effet de la variation du pourcentage du carbone total (carbone électroactif et carbone conducteur) en suspension sur la réponse électrochimique. Les mesures d'impédance ont montré que la résistivité diminue avec l'augmentation du pourcentage de carbone en suspension jusqu'à 13%, mais redevient plus importante lorsque la teneur atteint les 14% (Voir **Figure V-6-a** et **Tableau V-3**). Nous observons aussi que l'augmentation de la teneur s'accompagne d'une augmentation de la capacité, mais les valeurs de capacités obtenues à 14% sont moins importantes (Voir **Figure V-6-b** et **Tableau V-3**). Nous pouvons expliquer ces résultats par le fait que l'augmentation de la teneur en carbone dans la suspension permet d'avoir une meilleure percolation électrique, donc une diminution de la résistivité du système à haute fréquence (correspondant à la boucle), ce qui conduit à obtenir une meilleure capacité de stockage des ions. Ceci est vérifié jusqu'à une teneur en carbone de 13%. Nous supposons qu'au-delà de cette valeur, il n'y a pas assez d'électrolytes dans la suspension donc la capacité diminue, ou alors que le volume total actif de l'électrode est trop important, ce qui conduit à une distribution de potentiel très importante dans le volume de l'électrode.

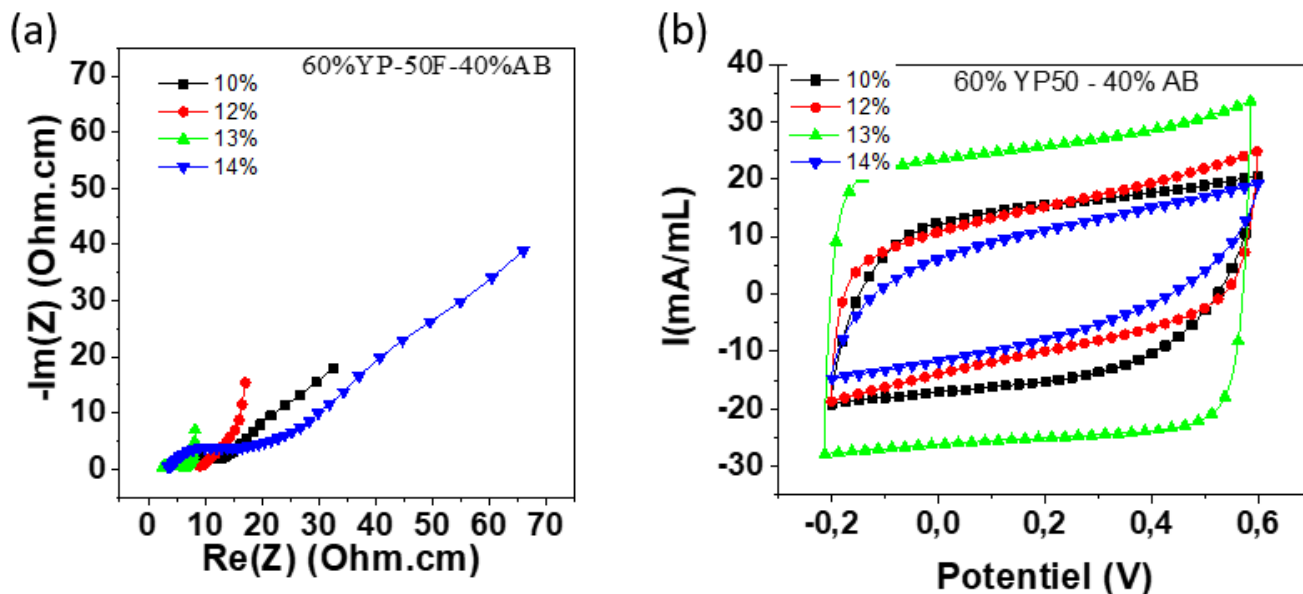


Figure V-6 : Influence de la teneur en carbone de la suspension sur la réponse électrochimique : (a) Diagramme d'impédances obtenues avec les différentes compositions de 200 kHz à 10 mHz, (b) Voltammétries obtenues avec les différentes suspensions à la vitesse de balayage de 1 mV/s.

Pourcentage Carbone (%)	10	12	13	14
Résistivité (Ohm.cm)	15	10	7	20
Capacité (F/mL)	20	21	35	17

Tableau V-3 : Influence de la teneur en carbone de la suspension sur les valeurs de la résistivité et de la capacité du système.

Nous pouvons donc considérer qu'une teneur de 13% de carbone dans la suspension est un bon compromis entre faible résistance et forte capacité.

III.3- La rhéologie des suspensions

Nous avons préparé plusieurs suspensions avec des compositions différentes (voir **Tableau V-4**) en type de carbone et pourcentage de carbone total. Les pourcentages sont exprimés en masse.

Mélange carbone	YP-50F(6)-(4)AB	YP-50F(6)-(4)AB	YP-50F(6)-(4)AB	MAST(6)-(4)AB	YP-50F(6)-(4)graphite	YP-50F(6)-(4)graphite
Teneur %	10	12	13	13	13	26

Tableau V-4 : Caractéristiques des différentes suspensions utilisées

III.3.1- Influence de la granulométrie sur la viscosité

Nous avons mesuré d'abord la viscosité des suspensions des mélanges de type YP-50F:AB et MAST:AB, avec des teneurs de carbone variant de 10 à 13 % massique dans la suspension, pour avoir une première idée sur leur comportement en fonction du pourcentage de carbone et en fonction du type de carbone. La **Figure V-7** donne l'évolution de la viscosité de ces suspensions en fonction du gradient de vitesse. Elle met en évidence le comportement rhéofluidifiant des suspensions, plus précisément que, la viscosité diminue avec le gradient de vitesse ; comportement généralement observé pour les dispersions et les suspensions puisque le cisaillement entraîne la « fracture » des agrégats. En d'autres termes, dans le cadre de notre application, la viscosité des suspensions dans la cellule de désalinisation devrait diminuer, en augmentant la vitesse d'écoulement. Nous observons aussi que l'augmentation du pourcentage de carbone, s'accompagne d'une augmentation de la viscosité des suspensions. Mais au même pourcentage massique (13% de carbone), le mélange MAST-AB a une viscosité inférieure à celui du mélange YP-50F-AB. La différence de comportement entre le MAST-AB et le YP-50F-AB peut s'expliquer par la différence de granulométrie entre le MAST et le YP-50F. En effet, le MAST ayant une taille de grains plus importante que le YP-50F, la viscosité de la suspension à base de carbone MAST est inférieure à celle à base de carbone YP-50F pour le même taux de carbone en solution. La taille

des grains de carbone et la teneur en carbone sont donc des paramètres clés pour réguler la viscosité de nos suspensions et ainsi faciliter leur circulation dans la cellule de désalinisation.

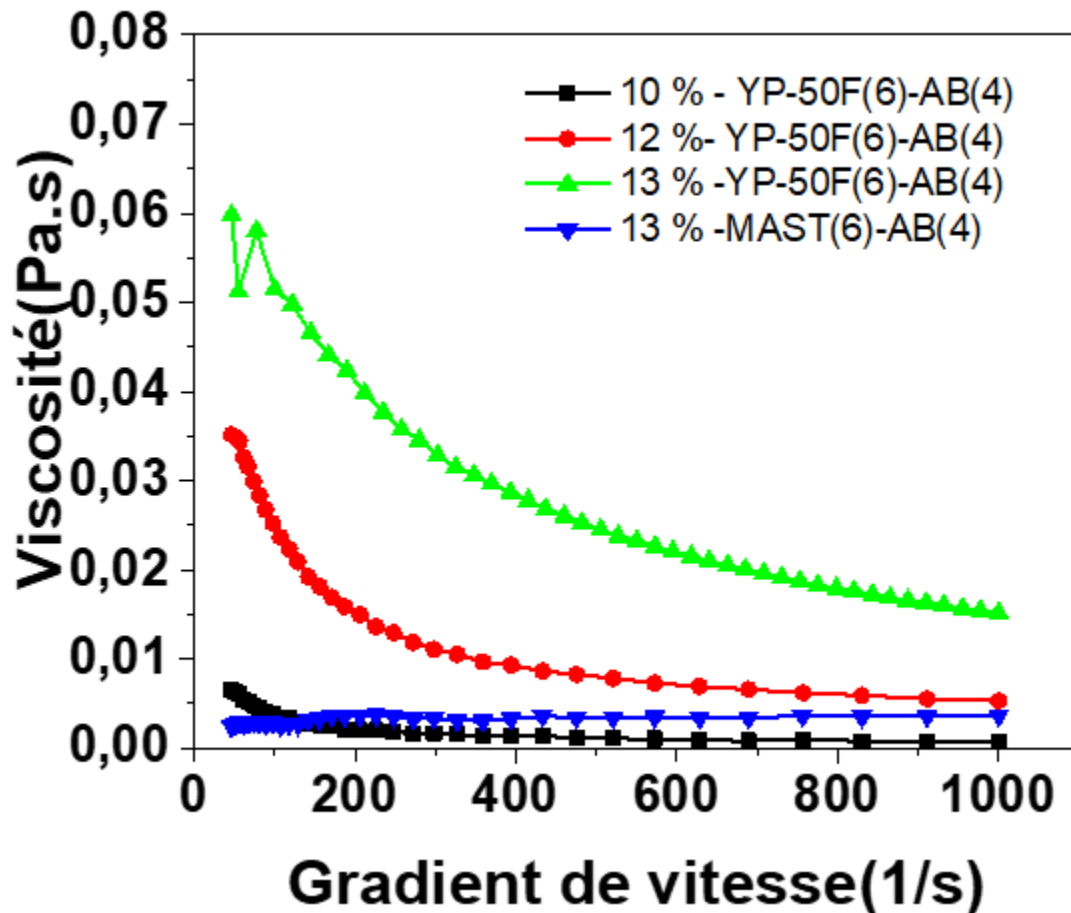


Figure V-7 : Evolution de viscosité en fonction du gradient de plusieurs suspensions de carbone avec des compositions différentes en type carbone et en pourcentage de carbone.

La courbe donnant la contrainte en fonction du gradient de vitesse est aussi un élément révélateur sur le type de fluide que nous avons en fonction des différentes compositions des suspensions (voir **Figure V-8**). Les suspensions de carbone **10 % en masse de YP-50F(6)-AB(4)** et **13 % en masse de MAST(6)-AB(4)** se comportent comme des fluides Newtoniens, caractérisé par un comportement linéaire : la viscosité est alors indépendante du gradient de vitesse, et elle est donnée

par la pente de cette droite. Les valeurs de viscosité de ces suspensions sont consignées dans le **Tableau V-5**.

Les suspensions 12% et 13 % en masse de **YP-50F(6)-AB(4)** se comportent comme des fluides pseudo-plastiques. Il existe un seuil de contrainte à partir duquel on a un comportement newtonien. Nous remarquons sur la **Figure V-8** que l'augmentation de la teneur en carbone des suspensions s'accompagne d'une augmentation de la valeur du seuil de contrainte. En prenant exemple sur l'étude de la rhéologie des boues, de nombreux auteurs se sont accordés à dire que le seuil d'écoulement augmentait avec la teneur de matière solide en suspension comme une fonction exponentielle [4–9]. La viscosité de ces suspensions peut-être donc définie par la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la contrainte en fonction du gradient de vitesse (à partir de 100 s^{-1} pour 12% YP-50F(6)-AB et 320 s^{-1} pour 13% YP-50F(6)-AB) (voir **Tableau V-5**). Nous pouvons observer aussi que pour des gradients de vitesse élevés, les contraintes de cisaillement pour les suspensions à 12% en masse de YP-50F(6) -AB(4) et 13 % en masse de MAST(6)-AB(4) sont très proches. Ceci est confirmé par le calcul des viscosités. Comme précédemment nous pouvons dire que la granulométrie joue un rôle important sur la viscosité des suspensions de carbone. Mais cet effet peut être atténué en augmentant les gradients de vitesses.

Si l'on rapporte ces résultats à notre cellule de désalinisation, nous pouvons dire que si la désalinisation devait se faire à des débits d'écoulement faibles, il serait donc beaucoup plus intéressant d'utiliser des carbones avec des tailles de grains élevées, permettant d'avoir des viscosités assez faibles. Nous pourrions envisager des carbones avec une granulométrie faible, si nous procédions avec des débits d'écoulement élevés.

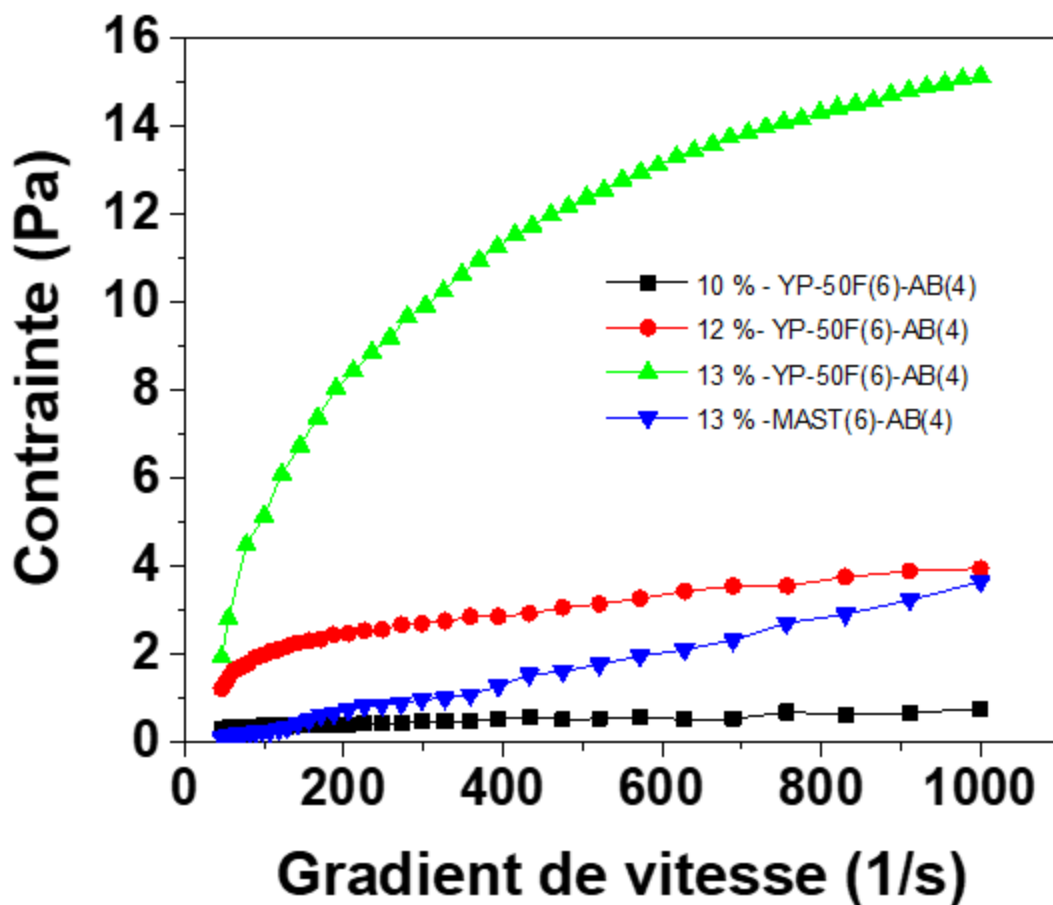


Figure V-8 : Evolution de la contrainte en fonction du gradient pour plusieurs suspensions de carbone avec des compositions différentes en type de carbone et en pourcentage de carbone.

	10% YP-50F(6)- (4)AB	12% YP-50F(6)- (4)AB	13% YP-50F(6)- (4)AB	13% MAST(6)- (4)AB
Viscosité (Pa.s)	0,0004	0,0034	0,008	0,0035
Contrainte seuil (Pa)	Pas de seuil de contrainte : fluide newtonien	1,73	7,85	Pas de seuil de contrainte : fluide newtonien

Tableau V-5 : Récapitulatif des valeurs de viscosité et de contrainte seuil pour les différentes suspensions de carbone.

III.3.2- Influence de la nature de l'additif conducteur carboné

L'étude de la nature du carbone utilisé comme additif conducteur sur la rhéologie des suspensions a été faite en utilisant du YP-50F comme carbone poreux de référence. Deux additifs ont été testés : le noir d'acétylène (AB) et le graphite KS44. L'étude de la granulométrie par imagerie MEB avait montré que la différence de taille de grain entre ces deux carbones était faible, de l'ordre de 0,05 μm . La **Figure V-9** donne la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les suspensions 13% en masse de YP-50F(6)-AB(4), 13% en masse de YP-50F(6)-graphite(4) et 26% en masse de YP-50F(6) -graphite(4).

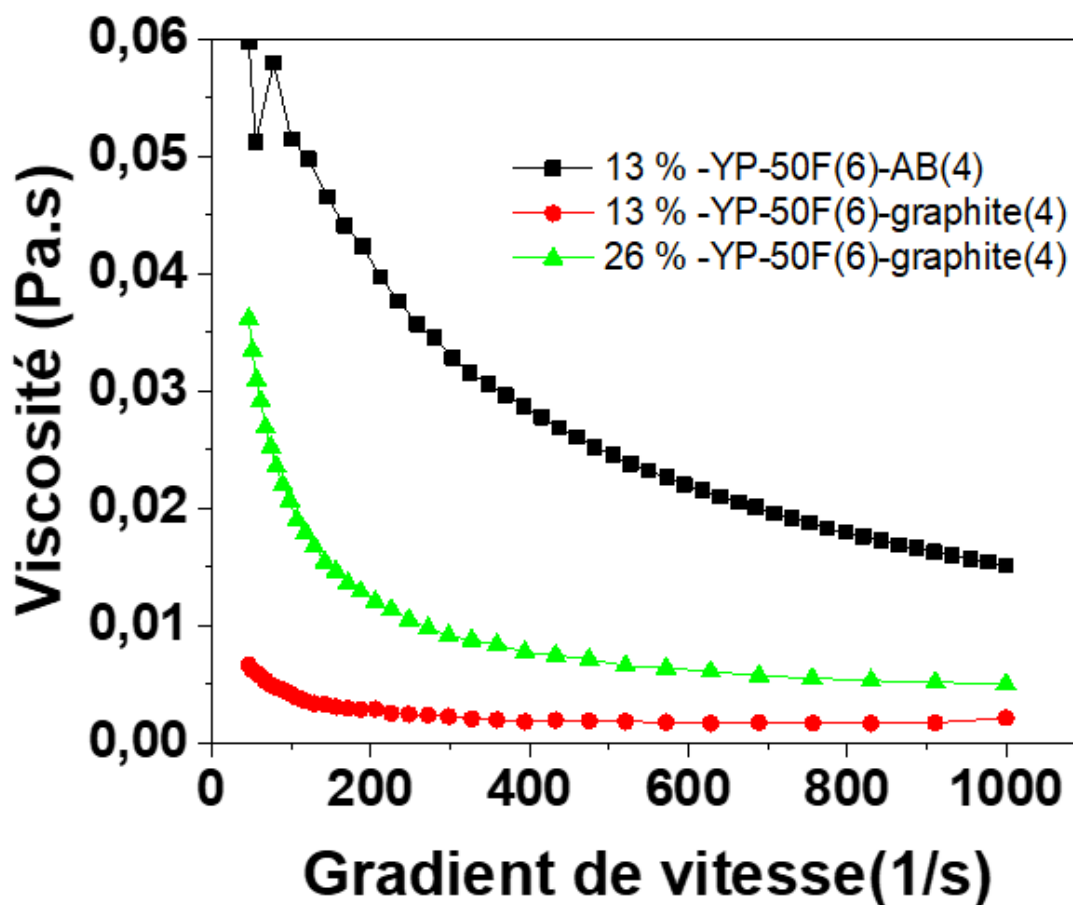


Figure V-9 : Evolution de viscosité en fonction du gradient pour différentes suspensions de carbone 13% en masse de YP-50F(60):AB(40), 13% en masse de YP-50F(60):graphite(40) et 26% en masse de YP-50F(60):graphite(40).

Nous remarquons que pour un même pourcentage de carbone, la suspension utilisant le graphite a une viscosité beaucoup plus faible. Même en doublant la teneur en carbone de la suspension YP-50F(6)-graphite(4), la viscosité obtenue n'atteint pas celle mesurée pour la suspension 13% en masse de YP-50F(60)-AB(40). Ceci peut être expliqué par le fait que, le graphite occupe moins de volume que l'AB. En effet si nous raisonnons en terme de pourcentage volumique, le ratio 6/4 en masse du mélange carbone principal/additif devient pour le mélange YP-50F-AB 4/6 en volume et YP-50F-graphite 7/3 en volume (voir **Tableau V-6 et 7**). On se rend compte en termes de volume, que le pourcentage de AB est même supérieur à celui du carbone activé YP-50F pour les masses considérées. L'utilisation du graphite, en terme de viscosité, est plus avantageuse car permettant d'utiliser plus de carbone activé pour faire les suspensions.

Carbone	YP-50F	AB	Graphite
Masse volumique (g/L)	255	135	313

Tableau V-6 : Masses volumiques des carbones utilisés, trouvées en faisant le rapport masse/volume. Masse mesurée à la balance pour un volume déterminé de carbone.

Mélange Carbone activé-additif	Ratio massique			Ratio volumique		
	YP-50F	AB	graphite	YP-50F	AB	graphite
YP-AB	6	4	-	4	6	-
YP-graphite	6	-	4	7	-	3

Tableau V-7 : Correspondance rapport massique et rapport volumique pour les mélanges de carbone. Les volumes de carbone correspondant aux masses prélevées sont calculés à partir de la masse volumique pour ainsi calculer par la suite le rapport volumique.

La **Figure V-10** qui donne l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse met en évidence la nature rhéologique des fluides. Ainsi, nous observons que les suspensions à 13% en masse de YP-50F(6) -graphite(4) et 26% en masse de YP-50F(6) -graphite(4) se comportent comme des fluides newtoniens, caractérisé par une variation linéaire. Nous pouvons donc calculer leur viscosité à partir de la pente des droites. La valeur des viscosités est reportée dans le **Tableau V-8**. La suspension 13% en masse de YP-50F(6)A:B(4), dont la viscosité a été calculée précédemment (comportement pseudo-plastique), a une viscosité supérieure à celles des deux autres suspensions de YP-50F-graphite. Comme nous l'avions expliqué, le fait que AB occupe plus de volume que le graphite, augmente la viscosité des suspensions avec ce dernier comme additif. Nous pouvons donc dire, du point de vue rhéologique, qu'il serait préférable d'utiliser le graphite comme additif pour pouvoir utiliser plus de quantité de carbone sans pour autant avoir des problèmes d'écoulement liés à la viscosité des suspensions mais du point de vue percolation électronique ceci peut être un inconvénient, car en diminuant la viscosité on diminue de la même manière la percolation. Nous allons voir par la suite en faisant les mesures électrochimiques comment l'utilisation du graphite à la place du AB peut influencer les résultats.

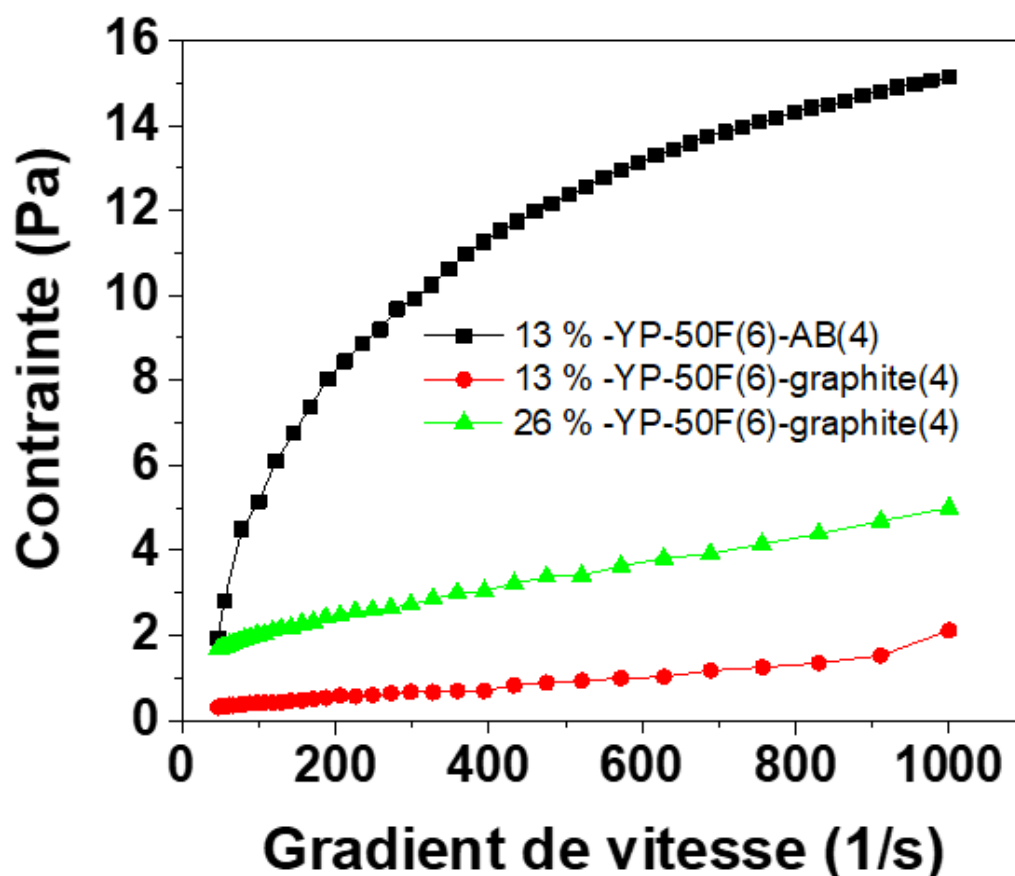


Figure V-10 : Evolution de la contrainte en fonction du gradient pour les suspensions de carbone de composition 13% en masse de YP-50F(6) -AB(4), 13% en masse de YP-50F(6) -graphite(4) et 26% en masse de YP-50F(6) -graphite(4).

	13% YP-50F(6)- (4)AB	13% YP-50F(6)- (4)graphite	13% YP-50F(6)- (4)graphite
Viscosité (Pa.s)	0,008	0,0015	0,0034

Tableau V-8 : Récapitulatif des valeurs de viscosité pour les suspensions de carbone du type : 13% en masse de YP-50F(6) -AB(4), 13% en masse de YP-50F(6) -graphite(4) et 26% en masse de YP-50F(6) -graphite(4).

III.3.3- Etude de la thixotropie des suspensions

Le caractère thixotrope des suspensions a été étudié en mesurant la variation de la contrainte en augmentant progressivement le gradient de vitesse puis en le diminuant. On obtient la plupart du temps alors une hystérésis entre l'aller et le retour. On parle de thixotropie pour un fluide lorsque sa viscosité apparente diminue en fonction du temps sous contrainte de cisaillement constante. Après interruption de la contrainte de cisaillement, la viscosité apparente du fluide retrouve sa valeur initiale après un certain temps de relaxation [10–13].

La **Figure V-11** met en évidence le caractère thixotrope de la suspension 13% en masse de YP-50F(6) -AB(4). Il y a une hystérésis entre la phase aller (gradient de vitesse croissant) et la phase retour (gradient de vitesse décroissant). La phase retour est supérieure à l'aller, ce qui veut dire que cette suspension est rhéopectique (dilatante) [14].

La suspension à 13% en masse de MAST(6) -AB(4) a aussi un caractère thixotrope, car le fluide se restructure au repos (voir **Figure V-12**). Mais on observe ici des valeurs de contrainte à la phase aller supérieure à celles de la phase retour. L'hystérésis est plus marquée.

Les tests qui sont faits avec le graphite ne montrent pas de caractère thixotrope. On n'a pas d'hystérésis entre les phases aller et retour de l'évolution du gradient de vitesse que ce soit avec un pourcentage de 13% (voir **Figure V-13**) ou 26% (voir **Figure V-14**). Mais nous remarquons néanmoins un retour à la viscosité initiale après interruption de la contrainte de cisaillement.

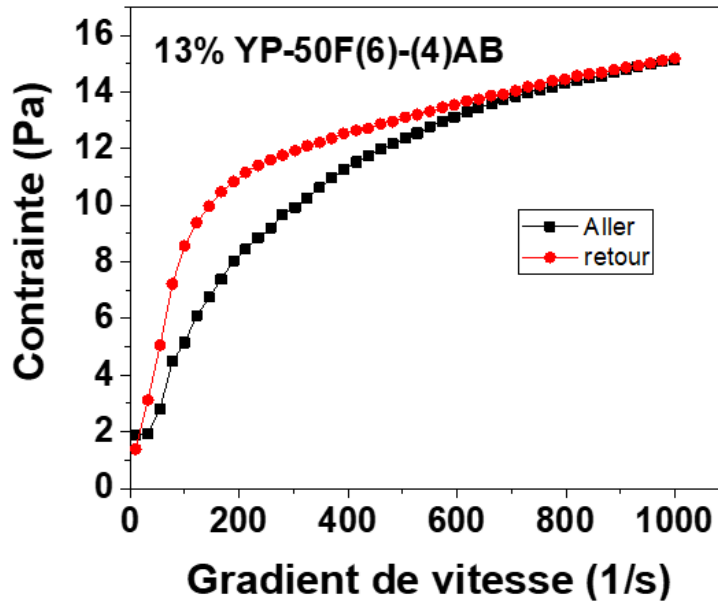


Figure V-11 : Diagramme contrainte-gradient pour la suspension 13% en masse de YP-50F(60):AB(40), durant une phase de charge (gradient de vitesse croissant) suivie d'une décharge (gradient décroissant).

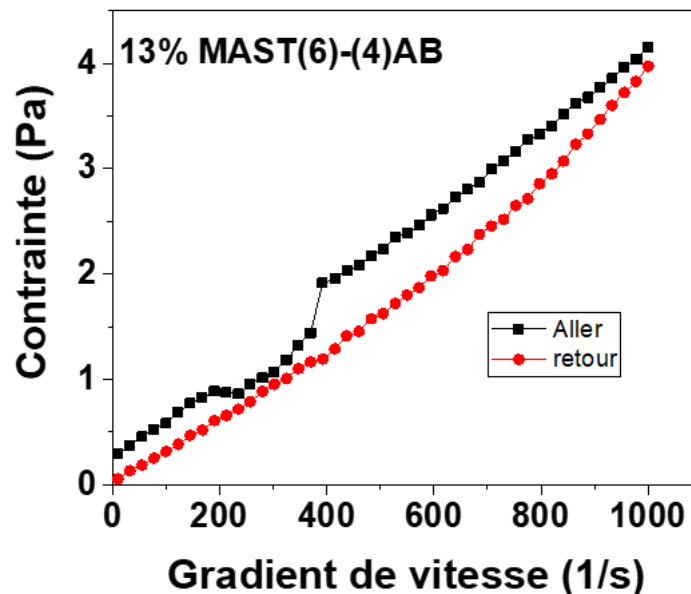


Figure V-12: Diagramme contrainte-gradient pour la suspension 13% en masse de MAST(60):AB(40), durant une phase de charge (gradient croissant) suivie d'une décharge (gradient de vitesse décroissant) appliquées à.

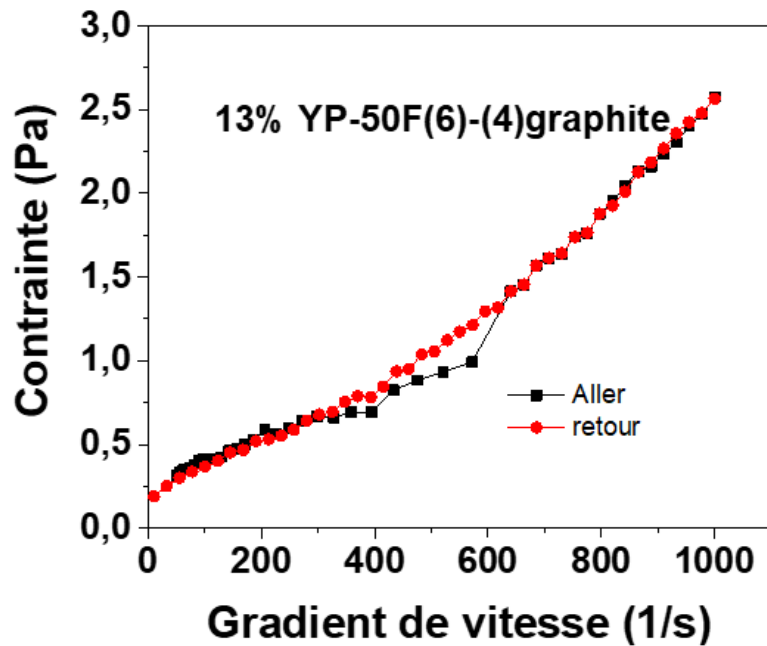


Figure V-13 : Diagramme contrainte-gradient de la suspension 13% en masse de YP-50F(60) - graphite(40), durant une phase de charge (gradient croissant) suivie d'une décharge (gradient décroissant).

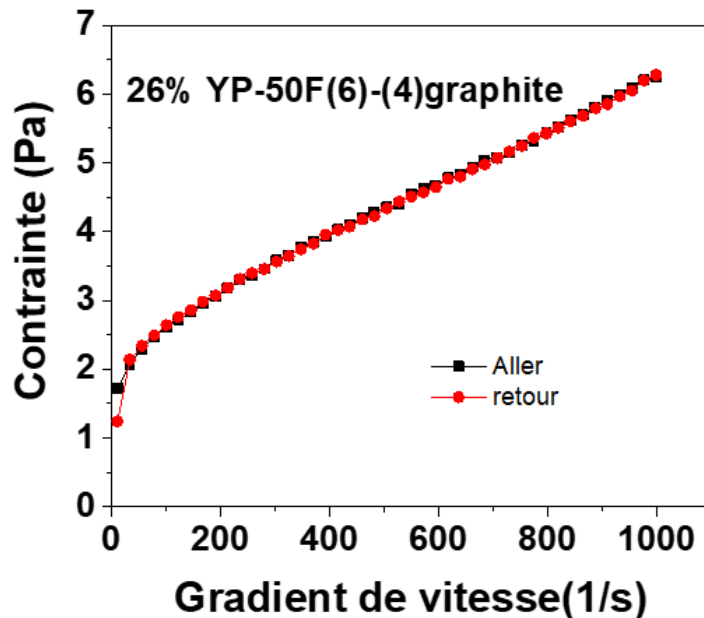


Figure V-14 : Diagramme contrainte-gradient pour la suspension 26% en masse de YP-50F(60):graphite(40), durant une phase de charge (gradient croissant) suivie d'une décharge (gradient décroissant).

En somme, nous pouvons dire que les différentes suspensions étudiées présentent toutes un caractère thixotrope sauf pour celles contenant du graphite : au repos après suspension de la contrainte, nous avons une restructuration des matériaux, retrouvant ainsi leurs viscosités initiales.

III.1.4- Etude de la viscoélasticité

Cette étude a été réalisée par une expérience de fluage : suivi de la déformation lors de l'application d'une contrainte constante pendant un temps donné, suivie d'une étape d'une relaxation (annulation de la contrainte). La **Figure V-15** donne la déformation des suspensions en fonction du temps pour ces deux étapes. Nous remarquons donc ainsi qu'aucune de ces suspensions n'est viscoélastique, car ne retrouvant pas leur forme initiale après interruption de la contrainte.

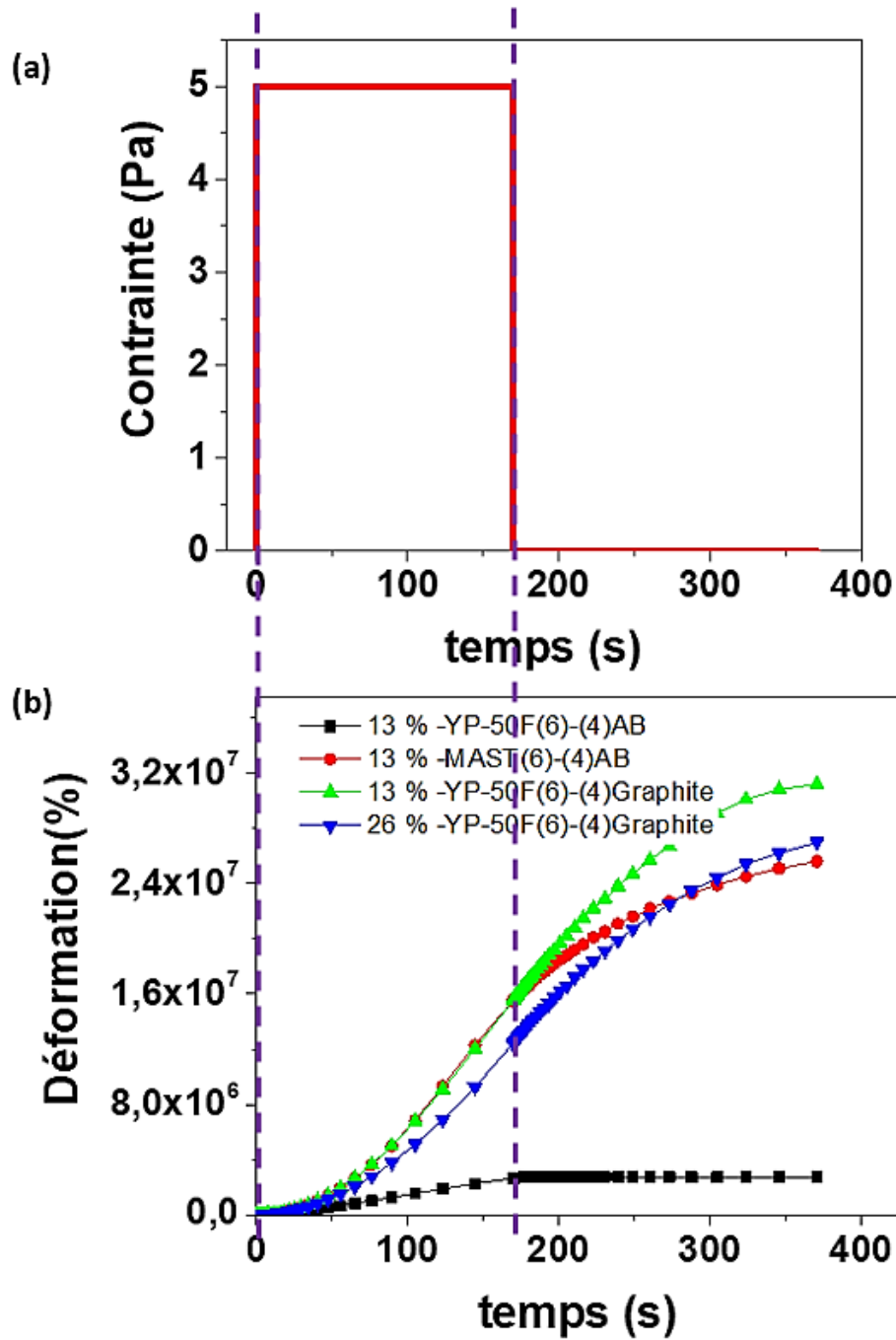


Figure V-15 : (a) Contrainte au cours du temps (contrainte = 5 Pa à t=0, contrainte = 0 à t=160 s).
 (b) Déformation des suspensions sous contrainte, se faisant en deux étapes : contrainte =5 Pa durant l'étape de fluage suivie d'une étape de relaxation (contrainte = 0).

La suspension 13% en masse de YP-50F(6) -AB(4) est la plus difficile à déformer car présentant une viscosité plus importante et de la même manière il est plus facile de déformer la suspension 13% en masse de YP-50F(6) -graphite(4) (viscosité plus faible).

En résumé, nous avons étudié dans cette partie la rhéologie des différentes suspensions utilisées. La première étape porte sur l'influence de la granulométrie des carbones sur la viscosité. Nous avons mis en évidence le fait que les suspensions ayant des tailles de grains plus élevées présentaient une viscosité plus faible, soit les suspensions à base de carbone MAST.

L'étude des carbones utilisés comme additifs conducteurs dans les suspensions a montré que la viscosité des suspensions contenant du graphite est inférieure à celle contenant du AB, car ce dernier occupe moins de volume que le AB. Ainsi donc le graphite nous permettrait d'augmenter le taux de carbone dans la suspension et potentiellement augmenter le rendement de la désalinisation.

L'étude de la thixotropie des suspensions montre qu'elles sont toutes thixotropes, sauf pour le graphite dont les courbes ne présentent pas d'hystérésis. En d'autres termes, il faudra la même énergie pour refaire circuler les suspensions, même après une première circulation. La suspension 13% YP-50F(60):AB(40) est rhéopectique (dilatante), c'est-à-dire nous avons une augmentation de la viscosité lors de la phase retour avant de retrouver sa viscosité initiale.

Enfin, l'étude de la déformation met en évidence le fait qu'aucune des suspensions étudiées ne présente de comportement viscoélastique, même si entre les suspensions nous remarquons certaines plus déformables que d'autres car ayant une viscosité moins importante. La conclusion de cette étude est que toutes ces suspensions ont un comportement visqueux.

Le principal enseignement que l'on peut tirer de cette étude rhéologique est que pour réduire la viscosité de nos suspensions, nous pouvons agir soit sur la granulométrie des carbones qui les composent, soit sur la nature de l'additif carboné utilisé. Dans cette étude, les suspensions qui présentent un meilleur comportement rhéologique sont celles composées de carbone MAST comme carbone poreux et utilisant du graphite comme additif de carbone. Mais cette étude doit être complétée par les mesures électrochimiques pour voir si ces suspensions restent performantes de ce point de vue.

III.4- Mesures électrochimiques

Cette partie va porter sur les tests électrochimiques réalisés sur les suspensions de carbone. Ainsi donc, nous allons tester la résistance électrique des fluides, mais aussi étudier les voltammétries cycliques qualitativement pour essayer d'obtenir le meilleur comportement capacitif.

III.4.1- Mesures de la résistance des suspensions

Les tests ont été réalisés sur l'ensemble des 4 suspensions étudiées précédemment, à savoir les formulations à 13% en masse de YP-50F(60):AB(40), 13% en masse de MAST(60):B(40), 13% en masse de YP-50F(60):graphite(40) et 26% en masse de YP-50F(60):graphite(40). Ils ont été faits en utilisant la cellule de désalinisation avec un seul compartiment et sans séparateur. Les suspensions circulent (à l'aide de pompes) à l'intérieur de la cellule entre deux plaques de platine (voir **Figure V-16**). Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées en appliquant un courant sinusoïdal et en mesurant la variation de tension associée ; la mesure a été faite entre 1MHz à 100 mHz.

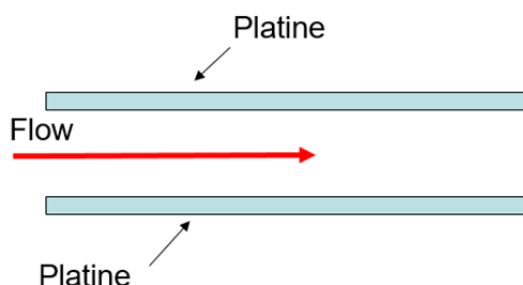


Figure V-16 : Montage pour les mesures de résistance des différentes suspensions.

III.2.1- Influence du taux de carbone sur la résistance : suspensions YP-50F(6)-AB(4)

Au début de cette étude, nous avons suggéré que le taux de carbone dans la suspension pouvait influencer fortement les performances de désalinisation. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré l'évolution de la résistance de la suspension YP-50F(60):AB(40) pour différentes

teneurs en carbone. La **Figure V-17-a** représente le diagramme d'impédance obtenu pour ces suspensions en mode *flow*. Nous remarquons l'existence de deux boucles dans le diagramme de Nyquist. La première boucle à haute fréquence a été identifiée comme étant liée à l'impédance de contact du collecteur de courant avec la suspension ; la seconde boucle est supposée être liée à l'existence d'un contact électronique entre les deux électrodes de Pt (pas de séparateur dans la cellule, nous supposons alors un contact électrique entre les deux plaques de platine). Ces deux boucles sont observées pour les différents teneurs de carbone. L'augmentation du taux de carbone en suspension s'accompagne d'une diminution de la résistance globale : l'augmentation du taux de carbone de 10% à 13% entraîne une diminution drastique de la résistance. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation de la teneur en carbone améliore la percolation dans la cellule et donc de la même manière entraîne une diminution de la résistance du système. Ceci est conforme avec les résultats trouvés avec la cellule Swagelok.

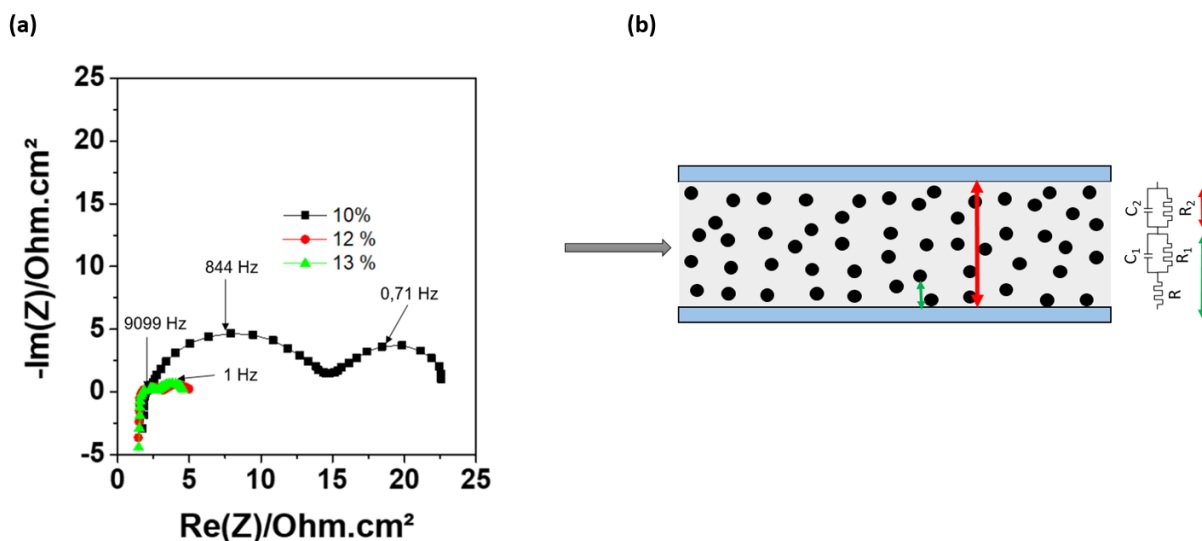


Figure V-17 : (a) Diagramme de Nyquist mettant en évidence l'influence du taux de carbone sur la résistance : cas de la suspension YP-50F(6)-AB(4) pour des teneurs de carbone de 10, 12 et 13%, en mode *flow*. (b) Schéma de la cellule horizontale avec une représentation des différentes impédances : première boucle haute fréquence due à l'impédance de contact entre le collecteur de courant et la suspension (\leftrightarrow), deuxième boucle basse fréquence due au contact électronique entre les deux collecteurs de platine (\leftrightarrow).

III.4.2- Influence de l'écoulement sur la résistance : suspensions 12%-YP-50F(60):AB(40)

Nous avons étudié l'impact que pourrait avoir l'écoulement sur l'impédance. Nous avons choisi la suspension à 12% de YP-50F(60):AB(40), car comme nous l'avons vu précédemment i) sa résistance avoisine celle de la suspension à 13% de YP-50F(60):AB(40), mais aussi ii) elle est plus facile à faire circuler que cette dernière du fait de sa plus faible viscosité. Le diagramme d'impédance (**Figure V-18-a**) montre l'effet de l'écoulement sur la résistance. Que ce soit en mode statique ou en *flow*, on retrouve la présence des deux boucles. La résistance totale du système en mode « *flow* » (écoulement) est inférieure à celle du système en mode statique. La boucle haute fréquence est la même dans les deux cas, ce qui semble indiquer qu'il existe un film de suspension statique au contact de l'électrode de platine inférieure (voir **Figure V-18-b**) En revanche, la boucle basse fréquence correspondant à l'impédance de percolation (c'est-à-dire l'impédance entre l'électrode de platine inférieure et l'électrode de platine supérieure), diminue lorsque la suspension est sous flux (l'impédance de percolation est égale à 5,1 Ohm.cm² en *flow* alors qu'en mode statique, cette dernière passe à 8,5 Ohm.cm²). Ainsi, le flux augmente le contact entre les électrodes ce qui engendre la diminution de l'impédance de « percolation », qui pourrait également être nommé impédance de court-circuit.

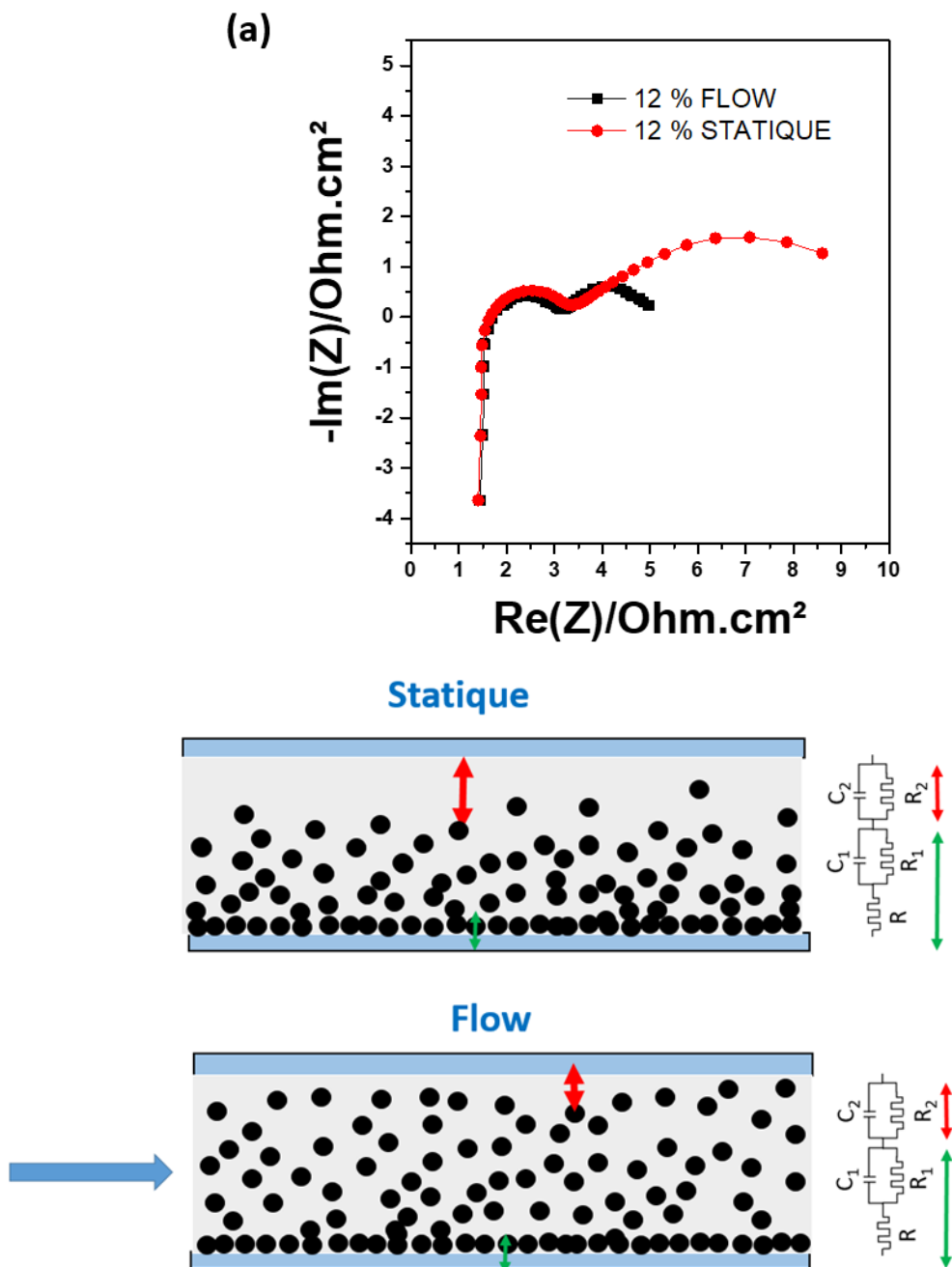


Figure V-18 : (a) Comparaison entre le mode *flow* et le mode statique : cas de la suspension 12%-YP-50F(6)-AB(4). (b) Schématisation de l'agitation favorisant l'homogénéisation dans le canal pendant l'écoulement, augmentant ainsi le contact entre les deux platines et de la même façon, la diminution de l'impédance de percolation ou dite de de « court-circuit ».

III.4.3- Comparaison de la résistance des différentes suspensions

Le diagramme de Nyquist des différentes suspensions de carbone est présenté en **Figure V-19**. Parmi les 4 suspensions étudiées en mode statique, la suspension 13%-YP-50F(6)-(4)AB présente un réel avantage du point de vue de la résistance (20 Ohm.cm^2), car ayant celle qui est la plus faible. Le remplacement du AB par le graphite dans la suspension ne donne pas de meilleur résultat (300 Ohm.cm^2 pour la suspension 13%-YP-50F(6)-(4)Graphite), une augmentation du taux de carbone est nécessaire pour pouvoir diminuer la résistance (150 Ohm.cm^2 pour la suspension 26%-YP-50F(6)-(4)Graphite). De la même façon, la résistance de la suspension utilisant le MAST comme carbone activé est élevée (450 Ohm.cm^2 pour 13%-MAST(6)-(4)AB).

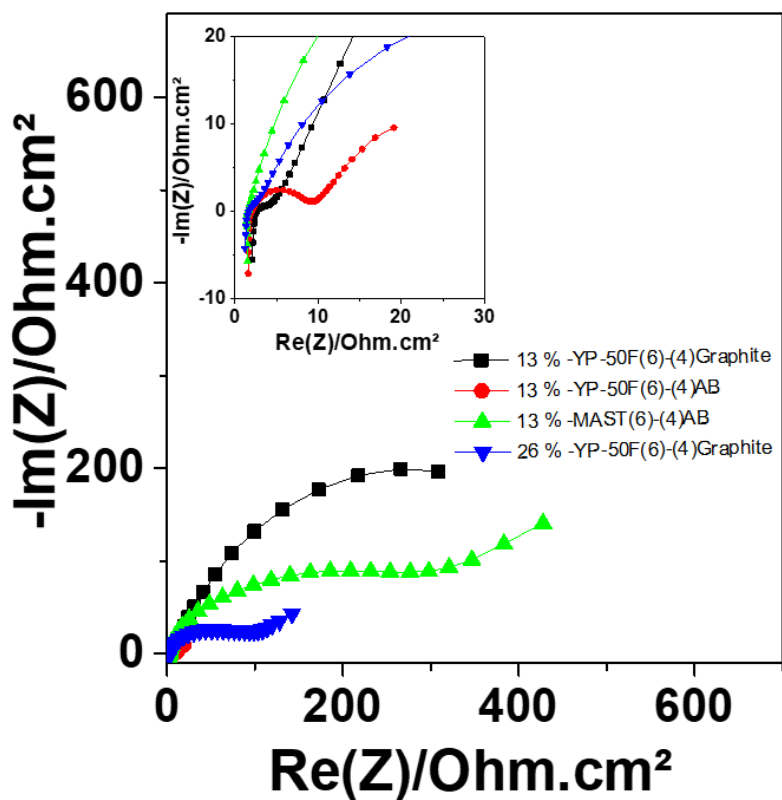


Figure V-19 : Diagramme d'impédance des différentes suspensions, comparaison des résistances.

L'utilisation du MAST ne fait pas apparaître la deuxième boucle à basse fréquence sur le diagramme de Nyquist, comme d'observé avec le YP-50F. De même, si on remplace l'AB par le graphite, il y a disparition de cette deuxième boucle. Donc dans ces deux cas, il n'y pas de contact électrique entre les deux plaques de platines et nous observons alors dans le cas à basse fréquence, une droite type Warburg, due au fait que les suspensions sont moins stables. Les mesures de la résistance ont montré que la suspension avec le mélange de carbone YP-50F-AB présentait les meilleures propriétés, même si, du point de vue rhéologique, elle est beaucoup plus visqueuse et plus difficile à faire circuler. Mais, comme nous l'avons évoqué, la diminution de résistance est certainement liée à un meilleur contact des grains de carbone, soit lorsque la suspension est plus visqueuse (comme vu précédemment la viscosité est clairement fonction du taux de carbone). L'optimisation consisterait donc à trouver une suspension suffisamment visqueuse pour avoir une bonne percolation et en même temps qu'on pourra faire circuler dans la cellule. Pour parfaire la formulation des suspensions, il serait donc intéressant de regarder les voltammétries du système avec les différentes suspensions.

III.4.4- Etude du comportement capacitif des suspensions

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement capacitif des 4 suspensions, ainsi donc introduire un troisième critère de sélection après la rhéologie et la résistance. L'étude se fera cette fois ci, avec deux compartiments, en utilisant 6 couches de séparateur en papier filtre Whatman pour éviter au maximum les court-circuits. L'électrode de référence est un fil d'argent, enrobé de cellulose avant d'être trempée dans l'électrolyte, pour être ensuite intercalée entre les séparateurs pour éviter tout contact avec le carbone. La représentation du montage est illustrée en **Figure V-20**.

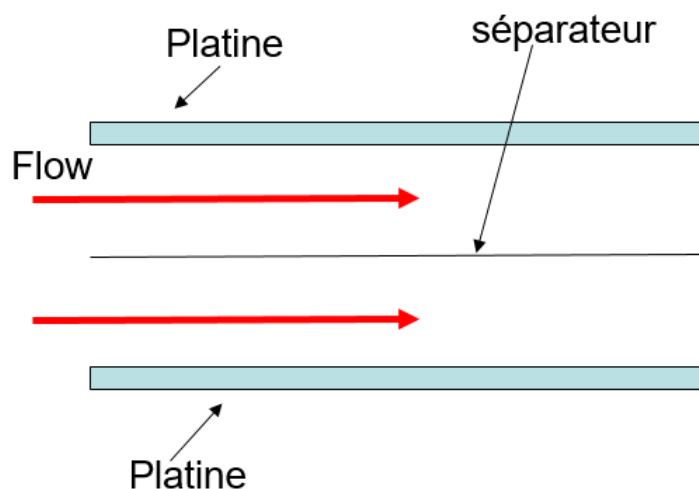


Figure V-20 : Montage de cellule pour la mesure des CV, vitesse de balayage 1 mV/s.

- **Mode statique**

La **Figure V-21** compare les CVs obtenues avec les différentes suspensions de carbone en statique. Les suspensions de carbone 13% YP-50F(6)-(4)AB, 13%-MAST(6)-(4)AB présentent un comportement capacitif. Le mélange de carbone YP-50F-graphite présente un courant assez faible comparé aux autres, même avec un pourcentage de carbone double. Nous obtenons un signal capacitif assez net avec la suspension 13%-YP-50F(6) -AB(4).

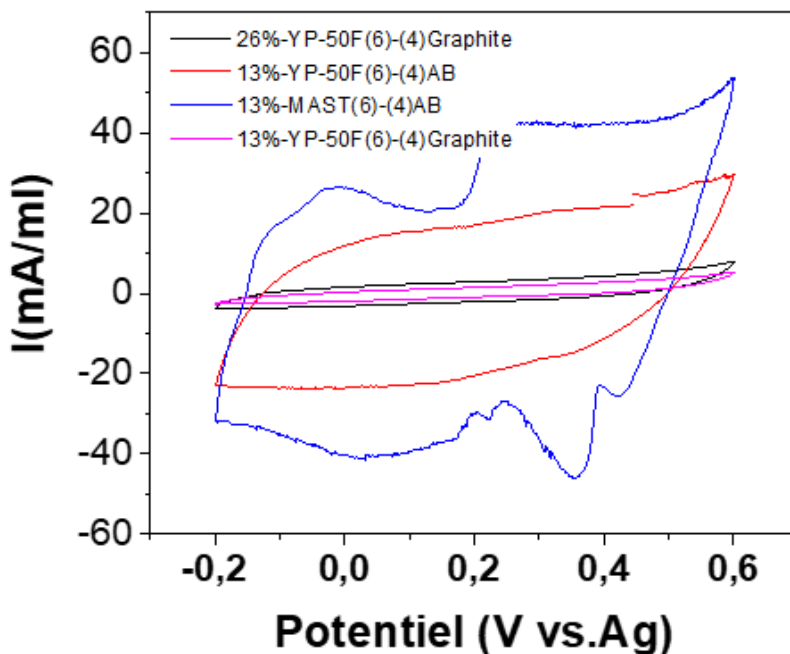


Figure V-21 : Voltammétries cycliques faites avec la cellule de désalinisation en mode statique. Comparaison du signal électrochimique obtenu avec les différentes suspensions. Vitesse de balayage : 1 mV/S.

Avec ces résultats nous pouvons dire que qualitativement, au niveau du signal capacitif, les suspensions à 13% de MAST(6):AB(4) et à 13% de YP-50F(6):AB(4) sont plus avantageuses du fait de courants plus importants. Nous avons également une meilleure percolation électronique avec ces deux suspensions, du fait de leur viscosité plus élevée. En mode statique, la viscosité n'est pas un réel inconvénient, mais il faudra vérifier le comportement de ces suspensions en mode *flow*. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment pour les impédances où nous avons trouvés des résistances plus faibles avec les suspensions à 13% de MAST(6):AB(4) et à 13% de YP-50F(6):AB(4).

- **Mode flow**

La **Figure V-22** montre les voltammétries cycliques en mode flow pour les différentes suspensions de carbone étudiés. Ainsi, nous pouvons remarquer que les suspensions de carbones à 13% de

MAST(60):AB(40) et à 13% de YP-50F(60):graphite(40) sont très résistives, alors que le signal électrochimique obtenu avec la suspension à 13% de YP-50F(60):AB(40) montre un comportement capacitif. Ceci est dû au fait qu'on obtient une meilleure percolation avec cette suspension, car la viscosité est beaucoup plus importante.

En mode *flow*, le mélange de carbone YP-50F-AB présente donc des meilleures propriétés. En effet la suspension à 13% YP-50F(60):AB(40) est suffisamment visqueuse pour avoir une bonne percolation et est en même temps, assez fluide pour pouvoir circuler dans la cellule. Le comportement capacitif est observable. La faible viscosité des deux autres suspensions limite la percolation électrique, ce qui se traduit par un signal électrique assez résistif.

Nous pouvons donc dire que dans le cas du mode *flow*, il serait préférable de choisir la suspension à 13% de YP-50F(60):AB(40) du fait d'une faible résistance.

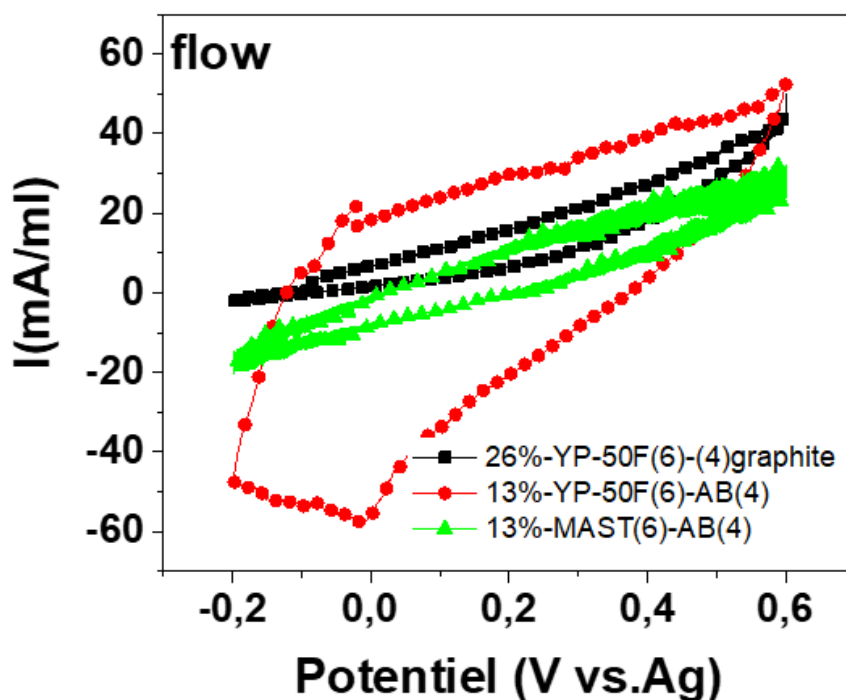


Figure V-22 : Voltammétries cycliques faites avec la cellule de désalinisation en mode *flow*. Comparaison du signal électrochimique obtenu avec les différentes suspensions. Vitesse de balayage : 1 mV/S.

IV. Conclusion

Les premiers tests réalisés avec les cellules Swagelok nous ont permis de déterminer une composition d'un mélange carbone électroactif/additif conducteur. Nous avons vu que l'augmentation d'additif conducteur diminue la résistivité des suspensions, mais il faut en limiter la teneur par rapport au carbone poreux électroactif pour maintenir une capacité de désalination élevée. Nous avons retenu à l'issue de cette étude la composition 60% de carbone électroactif et 40% additif carboné conducteur. L'étude de la concentration de ce mélange dans la suspension nous a conduit à choisir un pourcentage de 13%, qui présente les meilleures propriétés électrochimiques en mode statique (batch).

L'étude rhéologique a montré que l'utilisation du graphite comme additif conducteur entraînait la diminution de la viscosité des suspensions, ce qui permettait donc d'augmenter la teneur en carbone dans la suspension. De la même manière, le fait d'utiliser des carbones poreux électroactifs présentant une granulométrie plus importante faisait diminuer aussi la viscosité, ce qui est le cas du MAST. Les viscosités les plus importantes ont été mesurées avec le mélange de carbone YP-50F-AB. Donc du point de vue de la rhéologie, les mélanges de carbone YP-50F-graphite et MAST-AB étaient plus avantageux. Mais les tests électrochimiques ont révélé que le YP-50F-AB présentait un meilleur comportement électrochimique en propriétés. En effet, la suspensions à 13% de YP-50F(60):AB(40) a une résistance plus faible et la voltammétrie cyclique montre un meilleur comportement capacitif comparé aux autres suspensions. Nous pouvons donc obtenir avec ce mélange de carbone des suspensions suffisamment visqueuses pour avoir une bonne percolation électrique et en même temps une viscosité suffisamment faible pour pouvoir la faire circuler dans la cellule de désalinisation. Le caractère rhéofluidifiant de la suspension YP-50F(60):AB(40) a un avantage majeur pour l'écoulement dans la cellule : sa viscosité diminue avec la vitesse d'écoulement.

Références

- [1] Pevere, A.; Guibaud, G.; van Hullebusch, E.; Lens, P. and Baudu, M.: Effect of inoculum and sludge concentration on viscosity evolution of anaerobic granular sludges, *Water Science and Technology*, **52** (2005), nos. 1–2, pp. 509–514.
- [2] Pevere, A.; Guibaud, G.; van Hullebusch, E.; Lens, P. and Baudu, M.: Viscosity evolution of anaerobic granular sludge, *Biochemical Engineering Journal*, **27** (2006), no. 3, pp. 315–322.
- [3] Pevere, A.; Guibaud, G.; Goin, E.; van Hullebusch, E. and Lens, P.: Effects of physico-chemical factors on the viscosity evolution of anaerobic granular sludge, *Biochemical Engineering Journal*, **43** (2009), no. 3, pp. 231–238.
- [4] Bhattacharya, S.N.: Flow characteristics of primary and digested sewage sludge, *Rheologica Acta*, **20** (1981), no. 3, pp. 288–298.
- [5] M. M. Sozanski, E. S. Kempa, K. Grocholski, and J. Bien,: The rheological experiment in sludge properties research, *Water Science and Technology*, **36** (1997), no. 11.
- [6] Forster, C.F.: The rheological and physico-chemical characteristics of sewage sludges, *Enzyme and Microbial Technology*, **30** (2002), no. 3, pp. 340–345.
- [7] Spinosa, L. and Lotito, V.: A simple method for evaluating sludge yield stress, *Advances in Environmental Research*, **7** (2003), no. 3, pp. 655–659.
- [8] Spinosa, L. and Wichmann, K.: Sludge characterization: the rôle of physical consistency, *Water Science and Technology*, **49** (2004), no. 10, pp. 59–65.
- [9] Mori, M.; Seyssiecq, I. and Roche, N.: Rheological measurements of sewage sludge for various solids concentrations and geometry, *Process Biochemistry*, **41** (2006), no. 7, pp. 1656–1662.
- [10] Mewis, J.: Thixotropy - a general review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6** (1979), no. 1, pp. 1–20.

- [11] Guo, L.; Wang, Y.; Shi, S.; Yu, X. and Chen, X.: Study on Thixotropic Properties of Waxy Crude Oil Based on Hysteresis Loop Area, *Engineering*, **07** (2015), no. 07, pp. 469–476.
- [12] Mewis, J. and Wagner, N.J.: Thixotropy, *Advances in Colloid and Interface Science*, **147–148** (2009), pp. 214–227.
- [13] Coussot, P.; Nguyen, Q.D.; Huynh, H.T. and Bonn, D.: Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids, *Journal of Rheology*, **46** (2002), no. 3, pp. 573–589.
- [14] More Solutions 2017 | Rheology | Shear Stress, Scribd, <https://www.scribd.com/document/365030598/More-Solutions-2017>, accessed 2 December 2019.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de cette thèse était l'étude de la désalinisation de l'eau de mer par des méthodes capacitatives en utilisant une cellule de désalinisation fonctionnant sous flux avec des électrodes de carbone en suspension dans l'électrolyte.

L'étude bibliographique nous a permis de faire le point sur la problématique de l'accès à l'eau potable et de sa production, ainsi que de lister les différentes techniques de désalinisation existantes (osmose inverse, distillation, électrodialyse) et de souligner leur principal inconvénient : leur forte consommation en énergie. Dans ce contexte, la désalinisation capacitive apparaît comme une solution intéressante pour produire de l'eau potable, car l'énergie utilisée pendant la désalinisation peut être récupérée puisque le principe de fonctionnement est similaire à celui d'un supercondensateur. Nous avons listé les différents matériaux d'électrode les plus utilisés pour ces systèmes, comme le carbone activé, les aérogels de carbone, les carbones dérivés de carbure (CDC), les nanotubes carbonés et le graphène. Les travaux dans le domaine de la désalinisation capacitive sont orientés principalement vers l'augmentation de la capacité, qui est aujourd'hui limitée par la quantité de carbone présente aux électrodes. C'est en ce sens que le concept de « *Electrochemical Flow capacitor* » a été développé ; concept qui consiste à mettre en suspensions les électrodes de carbone dans l'électrolyte pour les faire circuler dans la cellule ; et de réaliser la désalinisation en continu. C'est sur ce système qu'ont porté nos travaux.

Dans le chapitre III, nous nous sommes focalisés sur la compréhension des mécanismes électrochimiques se déroulant aux interfaces électrodes carbonées / électrolyte. Pour ce faire, nous avons utilisé, dans une première étape, une cellule dans une configuration de type supercondensateur classique, c'est-à-dire une cellule dans laquelle les deux électrodes de carbone poreux (anode et cathode) sont mise en œuvre sous forme de film déposé sur un collecteur de courant. Les électrodes de carbone sont donc stationnaires – immobilisée sur le collecteur de courant – et non en circulation sous forme de suspension dans l'électrolyte. Nous avons mis en évidence l'effet de la distribution en taille de pore des carbones microporeux utilisés comme matériaux d'électrode sur la capacité de désalinisation en utilisant différents types de carbone. Des simulations moléculaires ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire PHENIX de l'Université Paris Sorbonne (M. Salanne, B. Rotenberg) pour compléter les résultats

expérimentaux, nous permettant ainsi d'accéder à des informations comme le degré de confinement des ions dans l'électrode ou leur degré de solvation.

L'étude de l'effet de la concentration sur la capacité de stockage des électrodes de carbone en CDC-800, présentant une taille de pore moyenne de 0,78 nm, a tout d'abord montré que la capacité augmente avec la concentration de NaCl pour ce matériau. Il a été possible d'avoir une bonne réponse électrochimique avec des faibles concentrations en sel, ce qui peut être une bonne chose pour la désalinisation des eaux saumâtres (1 à 10 g/L en sel). Nous avons remarqué aussi, en étudiant chaque électrode séparément, que la capacité de l'électrode négative est généralement supérieure à celle de la positive. Les simulations par dynamique moléculaire ont permis d'expliquer ce phénomène en accédant à l'information sur la désolvation des ions et leurs degrés de confinement. Les capacités trouvées par la modélisation sont en accord avec les expériences. Il apparaît que les cations Na^+ ayant un nombre de solvation inférieur (3,3 Å) à celui des anions Cl^- (3,9 Å), une plus grande quantité adsorbée d'ions Na^+ par rapport aux Cl^- ce qui peut expliquer la capacité plus importante de l'électrode négative. Cependant, la situation est assez complexe puisque l'étude du degré de confinement des ions dans les pores des électrodes de carbone montre que ce dernier est beaucoup plus important pour les anions Cl^- comparé aux ions Na^+ : les anions sont plus fortement désolvatés en accédant à la porosité. Ces résultats montrent que l'efficacité de la désalinisation ne dépend pas simplement de la concentration de l'électrolyte mais aussi des caractéristiques moléculaires des ions et de leurs interactions avec l'électrode.

Dans une deuxième partie de cette étude en mode statique, nous avons étudié l'influence de la distribution en taille de pore des carbones sur la capacité de stockage. En plus du CDC-800, nous avons utilisé deux autres types de carbone à savoir le CDC-1100 (taille de pore moyenne de 0,9 nm) et du carbone activé YP-50F présentant une porosité également entièrement microporeuse, mais avec une distribution de taille de pores plus étendue (taille de pore moyenne de 0,8 nm). Ces deux derniers carbones présentent également une plus large proportion de domaines graphitiques en comparaison du CDC-800. Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité était plus importante avec le CDC-800 ; cependant, l'influence de la concentration sur la capacité de stockage des charges n'est pas perceptible avec le CDC-1100. Des simulations par dynamique moléculaire ont été faites en utilisant 2 modèles de carbone : des carbones non graphitiques avec des structures différentes (CDC-1 et CDC-2), et un carbone graphitique. Ainsi nous avons pu voir que si le fait d'avoir des petites tailles de pores de carbone donne lieu à l'obtention de plus fortes

capacités, cela ne s'avère pas un critère suffisant. En effet, la structure locale des carbones utilisés joue aussi un rôle important : le modèle de l'électrode plane de graphite montre que les carbones ayant des structures localement plus graphitiques sont moins performant (une désolvation moins importante et un confinement plus faible). Ceci explique les différences de capacité entre le CDC-800 et les deux autres carbones (CDC-1100 et YP-50F).

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre les différents mécanismes se déroulant aux électrodes lors la désalinisation capacitive avec une étude de l'effet de la concentration de l'électrolyte et de la structure des carbones microporeux sur la capacité de stockage des ions. Mais néanmoins, le modèle de cellule utilisé ne permet pas d'avoir les meilleurs rendements possibles du fait de la quantité limitée de carbone présente aux électrodes. Pour remédier à ce problème, nous avons ensuite centré nos travaux sur l'utilisation d'électrodes en suspensions dans l'électrolyte sous flux.

Dans le chapitre IV, nous avons choisi de mettre l'accent sur l'étude de l'influence de la vitesse de balayage en potentiel et du débit d'écoulement de l'électrolyte sur la désalinisation, en mettant en circulation un électrolyte entre deux électrodes fixes. L'objectif étant de trouver une zone de fonctionnement optimale de la cellule de désalinisation en fonction de la vitesse de balayage en potentiel et du débit d'écoulement de l'électrolyte. En utilisant le couple Ferri/Ferrocyanure comme sonde électrochimique, nous avons montré qu'il existe deux domaines de fonctionnement dépendant d'une part de la vitesse de balayage en potentiel et d'autre part du débit d'écoulement de l'électrolyte dans la cellule. Nous avons identifié un régime dit permanent pour lequel le courant dépend uniquement du débit (diffusion à l'état stationnaire) et un régime non permanent (diffusion à l'état non stationnaire) pour lequel le courant est uniquement contrôlé par la vitesse de balayage. Le régime permanent est atteint lorsque le débit d'écoulement est assez rapide par rapport à la vitesse de balayage du potentiel, ce qui permet d'assurer une alimentation et un renouvellement continu en espèce électroactive à la surface de l'électrode. Pour délimiter la frontière entre ces deux domaines, nous avons défini un nombre adimensionnel θ qui s'exprime en fonction du débit et de la vitesse de balayage en potentiel ; il est indépendant des dimensions de la cellule. Ainsi nous avons montré que le régime permanent est observé pour des valeurs de $\theta > 45 \pm 15$; le régime non permanent correspond à $\theta < 45 \pm 15$. Ces mêmes comportements ont été observés en remplaçant l'électrode de platine par une électrode recouverte d'un film de noir d'acétylène pour en augmenter sa surface (et donc la densité de courant par unité de surface géométrique). Dans le

cas du carbone activé YP-50F, le courant capacitif est prépondérant. Une plus grande quantité d'électricité est échangée, soit potentiellement un meilleur rendement de désalinisation, lorsque la cellule électrochimique fonctionne en régime permanent ($\theta > 45 \pm 15$) et ce quels que soient les carbones étudiés dans ce chapitre. Le nombre adimensionnel θ se révèle être un indicateur particulièrement bien adapté pour définir les conditions de transport de matière qu'il convient d'établir dans la cellule pour atteindre une meilleure efficacité de désalinisation, en utilisant notre cellule avec une circulation de carbone en suspension.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a porté sur l'étude de la désalinisation capacitive avec des électrodes de carbone en suspension dans l'électrolyte pour s'affranchir des limitations inhérentes à l'utilisation d'électrodes stationnaires. Après avoir souligné dans les chapitres précédents l'importance du type de carbone utilisé, de la concentration de l'électrolyte, de l'écoulement et de la vitesse de balayage en potentiel, il a s'agit ici d'étudier la formulation des suspensions de carbone en étudiant la rhéologie puis leur comportement électrochimique. Avant de passer à la cellule de désalinisation en mode circulation, nous avons réalisé les premiers tests avec des cellules Swageloks, tests qui nous ont permis de déterminer une composition d'un mélange carbone électroactif/additif conducteur. Nous avons vu que même si la présence d'un additif conducteur diminue la résistivité des suspensions, il faut en limiter la teneur par rapport au carbone poreux électroactif, pour maintenir une capacité de désalination raisonnablement élevée. A l'issue de ces expériences réalisées en mode statique (batch), nous avons retenu comme composition une suspension à 13 % massique de carbone total dont 60% de carbone électroactif et 40% d'additif carboné conducteur. L'étude rhéologique de ces suspensions nous a permis de comparer dans un premier temps deux additifs carbonés utilisés pour la désalinisation à savoir le noir d'acétylène (AB) et le graphite KS44. Nous avons montré que l'utilisation du graphite comme additif conducteur entraîne la diminution de la viscosité des suspensions, ce qui permettait donc d'augmenter la teneur en carbone dans la suspension. Toujours dans l'optique de diminuer la viscosité, nous avons formulé des suspensions composées de carbones électroactifs avec des granulométries différentes. Ainsi nous avons comparé le carbone YP-50F (taille de grain de 4-8 μm) et le MAST (taille de grain de 125-250 μm). Nous avons montré que le fait d'utiliser des carbones poreux électroactifs présentant une granulométrie plus importante faisait diminuer aussi la viscosité, ce qui est le cas du MAST, tandis que la formulation à base de carbone YP-50F-AB présentait les viscosités les plus importantes mesurées. Les suspensions YP-50F(60):AB(40) et

YP-50F(60):Graphite(40) présentent un caractère rhéofluidifiant ce qui peut être un avantage pour l'écoulement dans la cellule, car cela veut dire que la viscosité diminue avec la vitesse d'écoulement. Enfin, l'étude de la déformation met évidence le fait qu'aucune des suspensions étudiées ne présente de comportement viscoélastique. En résumé, du point de vue de la rhéologie, les mélanges de carbone YP-50F-graphite et MAST-AB sont les plus avantageux sur le seul critère de viscosité, mais comme nous l'avons évoqué dans le chapitre V, l'enjeu de la désalinisation en flow est de trouver des suspensions qui ont une bonne percolation électrique (qui va de pair avec la viscosité), et une viscosité pas trop importante pour un meilleur écoulement. Ainsi donc pour compléter les mesures rhéologiques, des tests électrochimiques ont été effectués sur ces suspensions. Ils ont révélé que le YP-50F-AB présente un meilleur comportement électrochimique. En effet, la suspension à 13% de YP-50F(60):AB(40) a une résistance plus faible et la voltammétrie cyclique montre un meilleur comportement capacitif comparé aux autres suspensions (résistance de 20 Ohm.cm² pour le 13% de YP-50F(60):AB(40), alors qu'elle est de 300 Ohm.cm² pour le 13%-YP-50F(6)-(4)Graphite, 150 Ohm.cm² pour le 26%-YP-50F(6)-(4)Graphite et 450 Ohm.cm² pour 13%-MAST(6)-(4)AB). Nous pouvons donc obtenir avec ce mélange de carbone des suspensions suffisamment visqueuses pour avoir une bonne percolation électrique et en même temps une viscosité suffisamment faible pour pouvoir la faire circuler dans la cellule de désalinisation. Le caractère rhéofluidifiant de la suspension YP-50F(60): AB(40) est également un avantage majeur pour l'écoulement dans la cellule, sa viscosité diminuant avec la vitesse d'écoulement.

Notre défi pendant de cette thèse a été d'arriver à faire fonctionner une cellule de désalinisation en mode flow avec des électrodes de carbone en suspension dans l'électrolyte. La tâche étant difficile dès le départ, nous l'avons rendu moins complexe en progressant par étapes, comme décrit dans les paragraphes précédents. Les premières mesures électrochimiques effectuées en mode flow, ont montré de bonnes tendances s'agissant du comportement capacitif de la suspension YP-50F(60):AB(40) tout en présentant un comportement rhéofluidifiant à un meilleur écoulement dans la cellule. Ces résultats préliminaires sont encourageants mais nécessitent encore un travail de développement important ; et constituent une perspective importante de ces travaux. En particulier, l'utilisation d'autres types de carbone pour améliorer le signal électrochimique. Le CDC utilisé en mode batch et qui présente des résultats assez intéressants pourrait être utilisé en mode flow en ce sens. La désalinisation capacitive étant un quelque sorte « un produit dérivé » des

supercondensateurs, le développement dans ce domaine de matériaux 2D, comme les MXènes, pourrait nous pousser aussi à envisager son utilisation dans ce domaine. Actuellement il n'y a pas beaucoup d'études qui ont été effectuées concernant les MXènes comme matériau pour désalinisation capacitive, ce qui ouvre un champ de possibilités tant en mode batch qu'en mode flow.

Les études faites dans ces travaux ont été beaucoup plus axées sur les matériaux d'électrode et la concentration de l'électrolyte. La géométrie des cellules utilisées dans ces travaux n'a pas permis de faire circuler des suspensions fortement visqueuses – propriété nécessaire à l'obtention d'une plus faible résistance électrique. Peut-être serait-il donc intéressant d'étudier différents types de géométrie de cellule, comme par exemple l'utilisation de plus grandes sections efficaces. Il pourrait également être intéressant d'étudier dans quelle mesure les séparateurs pourraient avoir une influence sur le rendement de désalinisation (épaisseur, porosité, tortuosité, taille de pore...).

Résumé

Dernièrement une technique de désalinisation à base de carbone poreux, qui constitue une avancée importante parmi les nombreuses technologies de désalinisation de l'eau, a été rapportée. Le principe repose sur le fait que les ions Na^+ et Cl^- sont adsorbés dans les pores des carbones sous l'effet d'une polarisation externe : les ions sodium sont adsorbés à l'électrode négative et les chlorures à la positive. Notre travail porte sur le développement des matériaux et sur le design des cellules optimisées, l'objectif étant d'améliorer le rendement énergétique du procédé de désalinisation. Dans ce contexte nous étudions aussi le concept de EFC (Electrochemical Flow Capacitor) qui consiste à faire circuler une suspension de carbone dans l'eau salée à l'intérieur d'une cellule électrochimique. Nous avons étudié dans un premier temps les différents composants de la cellule électrochimique, des interactions solvant / soluté jusqu'à la structure des carbones utilisés comme matériaux d'électrode. Ces études se sont faites en utilisant un montage classique de supercondensateur, c'est-à-dire une cellule dans laquelle les deux électrodes de carbone poreux (anode et cathode) sont mise en œuvre sous forme de film qui recouvre un collecteur de courant. Nous avons caractérisé une cellule de désalinisation en utilisant différents types d'électrodes et le couple redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ comme sonde électrochimique. Notre approche a permis de définir un nombre sans dimension θ , qui est proportionnel au débit et inversement proportionnel à la vitesse de balayage du potentiel, donnant une ligne directrice pour définir les différents régimes de fonctionnement pour la cellule en mode *flow*. Deux régimes de fonctionnement ont été mis en évidence : un régime permanent pour $\theta > 45$, permettant une adsorption de charge plus élevée et efficace, et un domaine non permanent pour $\theta < 45$. Enfin nous avons procédé à la formulation des suspensions de carbone. Nous avons étudié dans ce sens la rhéologie et les propriétés électrochimiques des suspensions en fonction de la composition, pour afin déterminer la meilleure composition de suspension à utiliser pour notre cellule fonctionnant en mode EFC.

Abstract

Recently, a desalination technique based on porous carbon has been reported, merging together desalination process with electrochemical energy storage. Thanks to this new strategy, an important step forward, respect to other water desalination technologies, has been achieved. The principle is based on the capacitive adsorption of Na^+ and Cl^- ions in the pores of a porous activated carbon, constituting the active material of an electrochemical double layer capacitor electrode. Differently from conventional EDLC, the active material is made in the present case as slurries flowed through an electrochemical cell to achieve a continuous desalination of sea water; such system has been named Electrochemical Flow Capacitor (ELC). We first studied the different components of the electrochemical cell, from solvent / solute interactions to the structure of the carbons used as electrode materials. These studies were done using a conventional supercapacitor assembly, i.e. a cell in which the two porous carbon electrodes (anode and cathode) are implemented as a film. We characterized a desalination cell using different type of electrodes using the $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple as an electrochemical probe. Our approach allowed to define a dimensionless number θ , which is proportional to the flow rate and inversely proportional to the potential scan rate, giving a guideline to sort out different operating regimes in the flow cell. Two operating regimes have been evidenced: a permanent regime for $\theta > 45$, allowing for higher and efficient charge adsorption, and a non-permanent domain for $\theta < 45$. Finally, we proceeded to the formulation of carbon suspensions. We studied the rheology and the electrochemical properties of the suspensions according to the composition in order to determine the best suspension composition to use for our cell operating in EFC mode.