HAL
open science

Développement et optimisation d'un système de stockage d'énergie et de production d'hydrogène basé sur l'électrochimie et la chimie du zinc

François Guillet

▶ **To cite this version:**

François Guillet. Développement et optimisation d'un système de stockage d'énergie et de production d'hydrogène basé sur l'électrochimie et la chimie du zinc. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI029 . tel-04114491

HAL Id: tel-04114491

https://theses.hal.science/tel-04114491v1

Submitted on 2 Jun 2023

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

François GUILLET

Thèse dirigée par **Jonathan DESEURE, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes**, et
codirigée par **Florence Druart, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes** et **Elisa Grindler, Ingénieure Recherche, Ergosup**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)** et de la **Société Ergosup**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Développement et optimisation d'un système de stockage d'énergie et de production d'hydrogène basé sur l'électrochimie et la chimie du zinc

Thèse soutenue le **6 mai 2019**,
devant le jury composé de :

M. Philippe MANDIN
Professeur à l'Université Bretagne Sud, Rapporteur
Mme. Fabienne ESPITALIER
Professeur à IMT Mines Albi, Rapportrice
M. Marc AUROUSSEAU
Professeur à Grenoble INP, Président du jury
Mme. Marie-Pierre GIGANDET
Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté
M. Jonathan DESEURE
Maître de conférences à l'Université Grenoble Alpes
Mme. Florence DRUART
Maître de conférences à Grenoble INP
Mme. Elisa Grindler
Ingénieure de Recherche Ergosup

L'Amour triomphe de tout

Virgile

Remerciements

C'est avec plaisir que je couche sur le papier ces derniers mots puisque d'une part c'est la dernière pierre apportée à ce modeste édifice mais également parce que je suis heureux de pouvoir exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont aidé dans cette thèse.

Je tiens tout d'abord à spécialement remercier mes trois encadrants : Jonathan, Florence et Elisa. Merci pour leur soutien et pour tout ce que j'ai appris d'eux sur les plans scientifiques, professionnel et humain. J'ai eu la chance de bénéficier d'une superbe équipe d'encadrement. Merci beaucoup à vous trois !

Côté Ergosup, je remercie en premier lieu Patrick, président de l'entreprise, pour m'avoir accepté et également Marie, Benjamin, Vincent, qui a le mérite d'être passé de spécialiste en physique fondamentale à spécialiste en génie électrochimique, et tout le reste de l'équipe. Je leur souhaite une bonne continuation pour la suite et de voir fleurir dans les années qui viennent des centaines de stations hydrogènes Ergosup.

Côté Lepmi, je remercie le directeur Jean-Claude de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans ce laboratoire mais aussi pour l'aide scientifique qu'il m'a apporté, notamment pour son polymère magique et ses conseils en préparation de liqueur. Bien sûr qu'aurait été cette thèse sans la présence un peu folle de tous mes collègues du rez-de-chaussée. Ceux qui m'ont précédé, Jonathan, Maud et l'équipe d'Enerstone. Merci à Jonathan, grand danseur, pour ses conseils et sa compagnie, son style explosif qui amène de la fraicheur au Lepmi. Merci à Maud, musicienne accomplie, pour toutes les blagues et tous les objets qu'elle m'a jeté à la figure. Et les actuels, Maha et Killian. Choukrane Maha, fière saharienne, désolé tu ne seras pas dans tous les paragraphes mais tu comptes quand même beaucoup, merci d'avoir été là pour moi. Trugarez Killian, breton gauchiste, pour tes opinons politiques, spirituels et tes jeux de mot aussi élevés que les miens. Merci à tous pour vos discussions sérieuses puis complètement tarées qu'on a pu avoir les midis. Une pensée particulière à Alessia, qui fut la meilleure stagiaire qu'on puisse avoir. Merci également à Marine pour son aide bibliographique, la préparation de la soutenance et pour les discussions littéraires. Je remercie aussi chaleureusement tous les supers non permanents que j'ai croisé au Lepmi dont la liste serait si longue que, par soucis écologique, je me refuse à l'écrire en entier sur du papier.

Bonne chance à tous ceux qui soutiendront en 2019, spécialement Marion, Fabien et Clémence.

Également merci à mon occasionnelle collègue de bureau Christine pour avoir profité de son expertise en électrochimie, Nicolas et Richard pour m'avoir aidé sur les analyses chimiques et Rachel pour le MEB. Merci à Lenka, ma presque voisine, pour son soutien et merci à Isabelle pour les nombreuses tablettes de chocolat dont elle m'a fait grâce. Merci à Olivier, dont personne n'a encore compris ce qu'il faisait au Lepmi tous ces midis, d'avoir contribuer à animer les débats. Je remercie également tous ceux qui ont pris le temps de répondre à mes questions, scientifiques ou personnelles.

Je remercie les personnels administratifs, de l'école doctoral et du Lepmi, leurs réactivités et pour leurs aides discrètes mais essentielles.

Merci également aux rapporteurs qui ont lu et et corrigé cette thèse.

Enfin merci à tous mes amis sur Grenoble, Poupi et Poupi notamment, et ailleurs. Merci aux Gen et la communauté de Grenoble. Merci à toute ma (nombreuse) famille pour leur affection et spécialement mes neveux et nièces, Eline, Léo, Juliette, Noemi, Maximilien, Evelyne et ceux qui arrivent, ils ont toujours été pour moi une source d'espoir et de réconfort dans les moments difficiles. Je vous aime tous énormément.

Table et annexes

TABLE ET ANNEXES **7**

TABLES DES FIGURES **11**

INTRODUCTION **15**

NOTIONS D'ELECTROCHIMIE **17**

1. OXYDANT / REDUCTEUR 17
2. POTENTIEL ET TENSION 18
   - *2.1. Potentiel d'équilibre* *18*
   - *2.2. Surtension* *18*
   - *2.3. Chute Ohmique* *19*
   - *2.4. Rendement en tension* *19*
3. COURANT 19
   - *3.1. Loi de Faraday* *19*
   - *3.2. Rendement faradique* *20*
4. RENDEMENT GLOBAL DU SYSTEME 20
5. EXPERIENCES ELECTROCHIMIQUES 21

CHAPITRE I **23**

1. HYDROGENE 23
   - *1.1. Histoire et présentation de l'hydrogène* *23*
   - *1.2. Hydrogène comme source d'énergie (secondaire)* *24*
   - *1.3. Utilisation actuelle de l'hydrogène* *26*
2. HYDROGENE COMME VECTEUR ENERGETIQUE 27
   - *2.1. Pourquoi l'hydrogène* *28*
   - *2.2. Qualité de l'hydrogène* *29*
3. PRODUCTION D'HYDROGENE 30
4. ELECTROLYSE DE L'EAU 31
5. STOCKAGE D'HYDROGENE 34
   - *5.1. Montée en pression des électrolyseurs* *36*
   - *5.2. Compression mécanique* *36*

5.2.1. Compresseur linéaire 37
5.2.2. Compresseur avec liquide ionique 37
5.3. Compression électrochimique 37
5.4. Electrolyse découplée 38
6. PROCEDE ZHYNCELEC 41
6.1. Electrolyse industrielle du zinc 42
6.2. Additifs et impuretés 44
6.2.1. Impuretés 44
6.2.2. Additifs 45
6.3. Adaptation du procédé en deux étapes 45
6.4. Piles et autres 47
7. BILAN DU PREMIER CHAPITRE 49
CHAPITRE II 51
1. AVANT-PROPOS 51
1.1. Dénomination des différentes électrodes 52
1.2. Durabilité des électrodes 52
1.3. Protocole 53
2. ELECTRODE A ZINC 55
2.1. Conditions opératoires optimales 56
2.2. L'électrode historique 56
2.3. Candidats testés pendant la thèse 57
2.4. Bilan 58
3. ELECTRODE A OXYGENE 59
3.1. L'électrode historique 59
3.2. Choix des autres matériaux 59
3.3. Méthode 60
3.4. Présentation des résultats 61
4. ELECTRODE A HYDROGENE 65
4.1. Comparaison Platine-DSA 65
4.1.1. Limites DSA 67
4.2. Nouveaux Candidats 69
4.2.1. Nanoparticule de métaux nobles 70
4.2.2. Cas du matériau H 71
4.2.3. Matériau B 72

4.3. Comparaison matériau F et matériau E *73*

4.3.1. Hypothèse du dépôt de plomb 74

4.3.2. Expérience par chronopotentiométrie 75

4.3.3. Conclusion sur le matériau E 78

4.4. Bilan électrode hydrogène *79*

5. CONCLUSION 80

CHAPITRE III 83

1. INTRODUCTION 83

2. PREMIERES OBSERVATIONS DE L'ENDOLYSE 85

2.1. Reconnaître l'endolyse *86*

2.2. Cas de l'électrode de matériau G *91*

2.3. Cas de l'électrode en matériau A *92*

2.4. Premier bilan de l'endolyse *92*

3. RETARDER OU EMPECHER L'ENDOLYSE 94

3.1. Hydrodynamique et tensio-actif *94*

3.2. Additif B 95

3.3. Electrode de matériau G *95*

3.4. Electrode de matériau A *96*

3.5. Couplage des paramètres inhibiteurs *96*

4. NOUVELLE APPROCHE DE L'ENDOLYSE 101

4.1. Agent dépolarisant dans le zinc et en solution *101*

4.2. Utilisation du MEB *101*

4.3. Rajout d'agent dépolarisant en cours de dépôt *104*

5. CONCLUSION 106

5.1. Rôle de l'agent dépolarisant *106*

CHAPITRE IV 109

1. TRANSPORT DE MATIERE 109

1.1. Courant limite *109*

1.2. Mesure du coefficient de diffusion du zinc. *111*

1.2.1. Réduction du zinc et réduction de l'hydrogène 112

1.3. Courant limite dans le cas du zinc *116*

2. FORME DU DEPOT SOUS DIFFERENTES DENSITES DE COURANT 118

3. MODELISATION 124

4. INTERACTIONS PLOMB-ZINC 131
5. NOUVELLES ELECTROLYSES DECOUPLEES 135

CONCLUSION GENERALE 139

BIBLIOGRAPHIE 141

ANNEXE A : COMPLEMENTS D'ELECTROCHIMIE 147

1. SURFACE GEOMETRIQUE, SURFACE REELLE ET SURFACE ELECTROCHIMIQUE 147
2. ELECTRODE DE REFERENCE 147
3. MONTAGE A 3 ELECTRODES 148

ANNEXE B : METHODES D'ANALYSE 151

1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE 151
2. SPECTROMETRIE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF 151
3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 151

ANNEXE C : *LOW VOLTAGE WATER ELECTROLYSIS: DECOUPLING HYDROGEN PRODUCTION USING BIOELECTROCHEMICAL SYSTEM* 153

Tables des figures

FIGURE 1.1 : Schéma théorique d'une pile à combustible (PaC) comme générateur électrochimique 25

FIGURE 1.2 : Schéma de fonctionnement d'une PEMFC 26

FIGURE 1.3 : Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène en 2016 27

FIGURE 1.4 : Répartition mondial de la production d'hydrogène en 2013 30

FIGURE 1.5 : Schéma théorique d'un électrolyseur 32

FIGURE 1.6 : Courbes théoriques Intensité Potentiel Hydrogène et Oxygène 33

FIGURE 1.7 : Densité d'énergie volumique de l'hydrogène en fonction de la pression selon la loi d'Abel-Noble soulignant les valeurs de la densité d'énergie volumique pour 100, 350 et 700 bar. 35

FIGURE 1.8 : Principe d'une électrolyse découplée 38

FIGURE 1.9 : Schéma des courbes intensité-potentiel théoriques de l'électrolyse découplée.... 40

FIGURE 1.10 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH à 25°C du système zinc-eau, issu des techniques de l'ingénieur "Métallurgie du zinc" [47]. Le potentiel est donné par rapport à l'ENH (électrode normale à hydrogène). 41

FIGURE 1.11 : Courbes théoriques intensité potentiel de l'électrolyse du zinc 43

FIGURE 1.12 : Schéma de fonctionnement du procédé ZHYNCLEC. 46

FIGURE 1.13 : Courbes théoriques IE du système Zinc-hydrogène en pile ou électrolyseur pour la deuxième étape du procédé ZHYNCELEC 49

FIGURE 2.1 : Différence de rendement faradique entre l'aluminium, le matériau A et le matériau B, avec les plus faibles et les plus fortes valeurs de rendement faradique 58

FIGURE 2.2 : Comparaison des surtensions pour la formation d'oxygène pour la DSA, le platine et l'alliage plomb-argent à 20°C et 50 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique 62

FIGURE 2.3 : Evolution du potentiel de la DSA suivant la température et l'acidité pour une densité de courant de 200 $A.m^{-2}$ 63

FIGURE 2.4 : Comparaison des potentiels pour l'électrode de platine et la DSA pour 50 g.L^{-1} à 20°C 66

FIGURE 2.5 : comparaison d'une grille DSA avant et après passage d'un courant pour la formation d'hydrogène. 67

FIGURE 2.6 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA avant et après son exposition à un courant prolongé de 2 A pendant trois jours. 68

FIGURE 2.7 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA, platine, matériau E, matériau D, matériau F et matériau G à 50 g.L^{-1} à 20°C 69

FIGURE 2.8 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA, platine, Matériau F, Matériau G et NP à 50 g.L^{-1} à 20°C 71

FIGURE 2.9 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA, platine, matériau D, matériau F, matériau G, matériau H, à 50 g.L^{-1} à 20°C 72

FIGURE 2.10 : Voltampérogrammes réalisés sur du platine, matériau D, matériau E et matériau B à 100 g.L^{-1} à 20°C 73

FIGURE 2.11 : Voltampérogrammes réalisés sur le matériau F avant contact avec les boues de plomb (ancien matériau F), le matériau F après contact avec les boues de plomb (nouveau matériau F) et le matériau E et à 100 g.L^{-1} à 20°C 75

FIGURE 2.12 : Chronopotentiométries réalisées sur du matériau E et sur le matériau F à 1000 A.m^{-2} à 20°C et 100 g.L^{-1} d'acide sulfurique 76

FIGURE 2.13 : photomicrographie réalisée sur le plot activé, agrandissement 5000 fois 77

FIGURE 2.14 : photomicrographie réalisée sur le plot neuf, agrandissement 5000 fois..... 77

FIGURE 3.1 : Photos représentant deux dépôts de zinc ayant subi l'endolyse 87

FIGURE 3.2 : Courbes de chronopotentiométrie pour une réaction d'endolyse particulièrement violente (1) et sans endolyse (2) sur électrode de matériau G..... 89

FIGURE 3.3 : courbe de chronopotentiométrie pour une endolyse sur électrode de matériau G90

FIGURE 3.4 : Micro-piles galvaniques nickel-zinc formées à la base des bulles d'hydrogène [82] 94

FIGURE 3.5 : Photo de dépôt de zinc en présence de 10 u.a. d'additif B et de de 1,25 u.a. d'agent dépolarisant (cf tableau 4.4) 98

FIGURE 3.6 : Photos de dépôt de zinc sur le matériau A en présence d'additif A et de 1,25 u.a. d'agent dépolarisant (cf tableau 4.4) 98

FIGURE 3.7 : Analyse élémentaire sur une extrémité de l'électrode de zinc 102

FIGURE 3.8 : Analyse sur le centre de l'électrode de zinc 102

FIGURE 3.9 : Photomicrographies pour la comparaison d'un dépôt avec agent dépolarisant (à gauche) et sans agent dépolarisant (à droite) en solution 103

FIGURE 4.1 : Courbe intensité potentiel pour le zinc et l'hydrogène à pH 0 et pH 7 113

FIGURE 4.2 : Forme théorique du courant limite du zinc en corrigeant la contribution de l'hydrogène 114

FIGURE 4.3 : Voltampérogrammes sur la formation d'hydrogène (courbe 1) et sur la réaction de dépôt de zinc avec hydrogène (courbe 2) sur électrode tournante. La courbe (3) est calculée par la méthode expliquée dans ce paragraphe 115

FIGURE 4.4 : Schéma théorique d'une croissance de dépôt de zinc totalement compact 119

FIGURE 4.5 : photomicrographies de dépôt de zinc pour une densité de courant de 5000 A/m² (1, 2), 1000 A/m² (3, 4) et 500 A/m² (5, 6). Agrandissement 500 fois (1, 3, 5) et 2000 fois (2, 4, 6) 121

FIGURE 4.6 : photomicrographies de dépôt de zinc pour une densité de courant de 1000 A/m² (1, 3) et 500 A/m² (2, 4). Agrandissement 100 fois (1, 2) et 500 fois (3, 4) 122

FIGURE 4.7 : Schéma simplifié de notre modèle (les proportions ne sont pas respectées) 124

FIGURE 4.8 : Densité de courant anodique (à gauche) et cathodique (à droite) suivant la hauteur de réacteur. 127

FIGURE 4.9 : répartition du potentiel des électrodes (à gauche) et du potentiel de l'électrolyte (à droite) à mi-hauteur du réacteur. La valeur du potentiel est donnée par le code couleur à droite des images 128

FIGURE 4.10 : valeur de potentiels des interfaces électrodes/électrolytes pour l'anode et la cathode. Les courbes en bleus représentent le potentiel de l'électrolyte et les courbes en rouges celles des électrodes. Dans l'ordre du plus haut au plus bas potentiel les courbes sont celles de l'interface anode/électrolyte puis celle de l'interface électrolyte/cathode. 129

FIGURE 4.11 : Potentiel des électrodes et de l'électrolyte suivant le rayon à mi-hauteur du réacteur 129

FIGURE 4.12 : analyse élémentaire sur trois zones d'une électrode de zinc après dépôt de plomb 133

FIGURE 4.13 : schéma représentant le système MES-DES composé d'une pile microbienne (MES) et de l'électrolyseur (DES) 137

FIGURE 4.14 : Schéma théorique d'un montage à trois électrodes avec un potentiostat 149

Introduction

L'hydrogène en tant que vecteur énergétique connait ces dernières années un nouvel essor, spécialement pour la mobilité, poussé par nos problèmes liés à l'environnement. Il existe plusieurs procédés pour le produire : vaporeformage, gazéification de la biomasse, voies microbiennes, etc… Celui qui nous intéresse dans cette étude est la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Cette technologie possède des avantages certains. Son impact environnemental est moins élevé que le vaporeformage, il y a peu d'infrastructures à mettre en place et son utilisation ne nécessite que deux ressources : de l'eau et de l'électricité. Cependant ce procédé a également des défauts. Le rendement de ce procédé pour les technologies basses températures est de l'ordre de 50 % et nécessite généralement des matériaux nobles.

Le sujet de cette thèse est le développement du procédé ZHYNCELEC, une électrolyse de l'eau en deux étapes passant par le dépôt et la corrosion du zinc. Cette méthode de production d'hydrogène offre une plus grande sécurité et une montée en pression plus simple mais cumule des problématiques de l'électrolyse de l'eau en milieu acide, notamment le choix des matériaux d'électrodes, avec celle de l'électrolyse du zinc. Ce procédé peut se décliner en plusieurs configurations suivant l'application recherchée : une haute pression, un débit important, un système de stockage. Les problématiques changeront suivant ces différents objectifs. C'est pour cela qu'il n'y a pas d'optimisation absolue de ce procédé. Cependant, dans cette thèse, l'application sur les débits d'hydrogène élevés est privilégiée. Ce procédé est avant tout chimique et électrochimique, c'est le cœur du problème. Pourtant il existe d'autres problèmes liés à l'hydrodynamique, l'effet de la pression d'hydrogène sur le procédé. La collaboration entre le LEPMI et Ergosup vise principalement l'étude des problématiques liées à la chimie et l'électrochimie. Dans toute cette étude le procédé se fera à pression atmosphérique même si des points concernant la montée en pression peuvent être pris en compte.

Trois grands axes de développement peuvent se dégager : celui concernant les matériaux des différentes électrodes, celui sur la composition de l'électrolyte et celui sur l'aspect procédé, c'est-à-dire des paramètres comme la température et la densité de courant ainsi que le modèle et la conception du réacteur. Ces trois aspects sont liés et doivent être considérés dans leur ensemble pour la meilleure optimisation du procédé. Des compromis doivent être pris suivant l'objectif recherché. Le fil conducteur de ce manuscrit est de présenter les différentes possibilités en tenant compte des différentes interactions entre les paramètres.

Cette étude est séparée en quatre chapitres. Le premier chapitre traite de l'hydrogène comme vecteur énergétique et présente le raisonnement qui nous conduit de la production de ce gaz à l'électrolyse du zinc. L'étude des matériaux pour les différentes électrodes suivant leur durabilité et leur performance électrochimique se poursuit dans un second chapitre. Le troisième chapitre concerne l'interaction entre le zinc et un agent dépolarisant pour le dépôt et la dissolution et en quoi l'ajout de cet élément peut être un atout pour le procédé. Le quatrième et dernier chapitre présente différents points étudiés tels que le transfert de matière, l'impact de la densité de courant et la modélisation du procédé.

Notions d'électrochimie

1. OXYDANT / REDUCTEUR

L'électrochimie est une discipline à la croisée entre l'électricité et la chimie : une véritable science de l'interface.

Rappelons qu'une espèce qui capte des électrons s'appelle un oxydant et qu'une espèce qui en donne s'appelle un réducteur. L'oxydation est une perte d'électron et la réduction un gain d'électron. La cathode est alors le nom de l'électrode où se déroule la réduction. A l'inverse, l'électrode où a lieu l'oxydation est ainsi l'anode. Prenons l'exemple d'un couple oxydant/réducteur, ou Ox est l'oxydant et Red le réducteur, x et y sont leurs coefficients stœchiométriques respectifs et n est le nombre d'électrons échangés entre ces deux espèces. Les demi-réactions rédox sont les suivantes :

$$y\ Red \rightarrow x\ Ox + n\ e^- \quad \text{Oxydation}$$

$$x\ Ox + n\ e^- \rightarrow y\ Red \quad \text{Réduction}$$

Une réaction électrochimique est une réaction hétérogène entre un oxydant et un réducteur. Cette réaction est la résultante des deux demi-réactions (oxydation et la réduction) qui se déroulent aux électrodes (respectivement l'anode et la cathode). Quand la réaction est spontanée et génère un courant, elle porte le nom de générateur ou pile. A l'inverse quand il est nécessaire d'appliquer un courant, elle est qualifiée d'électrolyse ou récepteur. Un système électrochimique peut être assimilé à un système électrique, c'est-à-dire qu'il répondra à une relation liant les deux grandeurs électriques : la tension et le courant. Chacune de ces grandeurs est liée à un aspect électrochimique. Rappelons qu'en convention européenne, convention utilisée pour toute cette étude, le courant d'oxydation est positif et le courant de réduction est négatif.

2. POTENTIEL ET TENSION

2.1. Potentiel d'équilibre

A chaque couple oxydant/réducteur (ou couple rédox) est associé un potentiel standard E^0. La tension d'équilibre entre le potentiel de l'électrode E et son potentiel standard est donnée par la loi de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{\upsilon_e F} \ln\left(\prod_i a_i^{\upsilon_i}\right)$$

R la constante des gaz parfait soit à 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

T la température en Kelvin

F la constante de Faraday, égale à 96 485 $C.mol^{-1}$

υ_e le nombre stoechiométrique algébrique de l'électron

a_i l'activité de l'espèce i

υ_i le nombre stoechiométrique algébrique de l'espèce i

A l'équilibre la tension entre les deux électrodes est la différence des potentiels de Nerst donnés par la loi précédente de l'oxydant et du réducteur. Cette tension ΔE_{eq} est également appelée la f.e.m ou force électromotrice. Elle correspond à la tension maximale que l'on peut obtenir d'une pile et la tension minimale qui doit être appliquée pour une électrolyse.

2.2. Surtension

Lorsque le système n'est plus à l'équilibre et qu'un courant est appliqué, le potentiel de l'électrode E (cathode ou anode) diffère de celui de son potentiel d'équilibre E(I=0). Cette tension supplémentaire E-E(I=0) est appelée polarisation ou surtension. Ces dernières peuvent être de trois natures :

- Surtension d'activation qui est liée à la cinétique de transfert de charge
- Surtension de concentration qui est liée à la cinétique du transport de matière à l'électrode
- Surtension métallique, dans le cas des électrodépôts, liée à la formation et la croissance de phase nouvelle.

La surtension résultante est une contribution de ces différentes surtensions. Elle augmente lorsque le courant augmente. La surtension de l'anode est toujours positive et la surtension de la cathode est toujours négative.

2.3. Chute Ohmique

L'électrolyte, le milieu de transport ionique entre les deux électrodes, n'est pas un conducteur parfait. De ce fait comme tout milieu conducteur il possède une résistance ohmique notée R et induit, lorsqu'il est traversé par un courant I, une chute de tension U=RI.

2.4. Rendement en tension

La tension aux bornes d'un dispositif électrochimique est la somme des différentes tensions décrites précédemment, c'est-à-dire la tension d'équilibre, les surtensions cathodique et anodique et la chute ohmique. Cette tension est notée U_{total}. Le rendement en tension sert à quantifier l'écart à l'équilibre.

Dans le cas d'une pile, ce rendemen[t r_U est :

$$r_U = \frac{U_{tot}}{\Delta E_{eq}}$$

Il correspond à la part d'énergie récupérée du système électrochimique par rapport à la tension d'équilibre.

Dans le cas d'un électrolyseur, ce rendement r_U est :

$$r_U = \frac{\Delta E_{eq}}{U_{tot}}$$

Il correspond au coût supplémentaire d'énergie dépensé pour que la réaction ait lieu par rapport à la tension d'équilibre.

3. COURANT

3.1. Loi de Faraday

Le courant est considéré dans toute cette étude comme entièrement faradique c'est-à-dire qu'il est lié aux phénomènes réactifs avec des espèces consommées et produites aux électrodes. La relation qui relie la charge à la quantité de mole est la loi de Faraday.

$$\Delta n_i = \frac{v_i}{v_e F} Q$$

Δn_i la variation algébrique de la quantité de matière

υ_e le nombre stoechiométrique algébrique de l'électron

υ_i le nombre stoechiométrique algébrique de l'espèce i

F la constante de Faraday, égale à 96 485 $C.mol^{-1}$

Q la quantité de charge impliquée dans la réaction, défini par l'équation suivante

$$Q = \int_{t}^{t+\Delta t} I(\tau)d\tau$$

Ou dans le cas d'un courant constant

$$Q = I\Delta t$$

I le courant faradique algébrique traversant l'interface

Δt l'intervalle de temps pendant lequel le courant passe

3.2. Rendement faradique

Si plusieurs demi-réactions rédox se produisent simultanément et de manière concurrente à une interface électrochimique, le courant faradique global est la somme des courants faradiques de chaque demi-réaction rédox. Le rendement faradique sert à quantifier la compétition entre ces différentes réactions par rapport à un produit particulier. Il correspond au rapport entre la quantité de matière réellement obtenue et la quantité de matière qu'il y aurait dû avoir en suivant la loi de Faraday si la totalité du courant servait pour la demi-réaction du produit concerné.

$$r_{far} = \frac{\Delta n^{effectif}}{\Delta n^{theorique}}$$

Il représente de la même façon la partie du courant utilisée pour la demi-réaction considérée. Il est de 100 % lorsqu'il n'y a qu'une seul demi-réaction et inférieur à 100 % lorsqu'il y a compétition entre différentes demi-réactions.

4. RENDEMENT GLOBAL DU SYSTEME

Ce rendement r_{glob} sert à quantifier l'efficacité d'un système électrochimique, générateur ou électrolyseur. Il correspond au produit du rendement en tension et du rendement faradique.

$$r_{glob} = r_U \times r_{farad}$$

5. EXPERIENCES ELECTROCHIMIQUES

Trois grandeurs sont présentes en électrochimies : le courant, la tension et le temps. Les trois expériences électrochimiques les plus basiques sont :

- La chronoampérométrie qui consiste à fixer une tension et de mesurer l'évolution du courant au cours du temps
- La chronopotentiométrie qui consiste à fixer un courant et de mesurer l'évolution de la tension au cours du temps
- La voltampérométrie qui est la mesure de la réponse au courant résultant d'une variation continue de la tension

Ce rapide résumé sur les notions d'électrochimie tire ses éléments du très bon livre *Electrochimie – Concepts fondamentaux illustrés* écrit par Christine Lefrou, Pierre Fabry et Jean-Claude Poignet [1].

Chapitre I

De l'Hydrogène au Zinc

Ce premier chapitre présente l'hydrogène, sa production, sa consommation et son utilisation, encore très marginale, comme vecteur énergétique. Nous insisterons plus particulièrement sur l'aspect mobilité pour l'hydrogène, qui était à la base la première application visée par Ergosup. En partant de la situation actuelle de l'hydrogène nous verrons la réflexion qui a conduit au procédé ZHYNCELEC.

1. HYDROGENE

1.1. Histoire et présentation de l'hydrogène

L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique des éléments de Mendeleïev, dont le noyau n'est composé que d'un seul proton. C'est l'élément le plus présent dans l'univers. Ce qui est appelé communément hydrogène, notamment par les médias, est en réalité le gaz dihydrogène (H_2). Cette appellation simplifiée sera également utilisée pour l'ensemble de ce manuscrit. C'est Paracelse (1493-1541) le premier à décrire la production d'hydrogène en versant du vitriol sur de la poudre de fer. Cavendish (1731-1810) poursuit les expériences de Paracelse et découvre que ce gaz est inflammable et que la combustion de ce dernier avec de l'air forme de l'eau. Le nom hydrogène, dont la signification littérale est « qui génère de l'eau », sera cependant donné par Lavoisier (1743-1794).

L'hydrogène (H_2) est peu disponible à l'état naturel (c.-à-d. dans les zones habituelles d'exploitation humaine hydrosphère proche atmosphère et lithosphère) contrairement aux ressources fossiles tel que le gaz naturel [2]. L'hydrogène, qui est produit à partir d'autres sources, ne peut être entendu comme une source d'énergie primaire comme le pétrole ou le gaz naturel. Il est, au même titre que l'électricité, un vecteur énergétique. Il est nécessaire de le produire, le stocker et le convoyer afin de le consommer.

Ce gaz est souvent associé pour la majorité des personnes à un gaz explosif et dangereux. Le tableau suivant (tableau 1.1) donne les principales caractéristiques de l'hydrogène relatives à sa combustion ou son explosion [3]. L'hydrogène est à la fois énergétique, diffuse rapidement dans l'air (en comparaison, le coefficient de diffusion du méthane est de 0,21 $cm^2.s^{-1}$ [4]) et possède une large gamme d'explosivité dans l'air, de 4 à 75 %. Les conditions standards correspondent à une température de 25°C et à la pression atmosphérique. Rajoutons à cela que l'hydrogène est le gaz le plus petit qui existe et qu'il peut diffuser à travers tout type de matériaux.

TABLEAU 1.1 : Caractéristiques de l'hydrogène

Densité en condition standard ($kg.m^{-3}$)	0,084
Energie de vaporisation ($J.g^{-1}$)	445,6
Pouvoir calorifique inférieur ($kJ.g^{-1}$)	119,9
Pouvoir calorifique supérieur ($kJ.g^{-1}$)	141,8
Coefficient de diffusion dans l'air en condition standard ($cm^2.s^{-1}$)	0,61
Limite d'explosivité dans l'air (% volume)	4-75
Température d'auto-inflammation (K)	858
Température de flamme dans l'air (K)	2318
Energie d'explosion en équivalent TNT (g)	24

Il ne faut cependant pas craindre ce gaz tant que les conditions de sécurités sont suffisantes. D'autres gaz explosifs sont manipulés également tous les jours. Au-delà de son potentiel danger, ce gaz a de très nombreuses applications et semble particulièrement prometteur en tant que vecteur énergétique [5].

1.2. Hydrogène comme source d'énergie (secondaire)

On peut envisager d'utiliser l'hydrogène directement par combustion ou par voie électrochimique grâce à une pile à combustible (PaC). Dans les deux cas cette réaction produit de l'eau. La combustion directe produira de la chaleur, qui peut éventuellement donner suite à un travail mécanique par des cycles de Carnot, et la PaC permet de convertir cette énergie chimique en travail électrique (cf. figure 1.1). Si l'application est de fournir de la chaleur, la combustion directe pourra être préférée. Si l'on cherche à stocker de l'énergie pour une production électrique alors la PaC semble être à privilégier. Une application où le choix entre la combustion et la PaC est moins évident est celle des véhicules fonctionnant à l'hydrogène. En effet, il peut exister des véhicules moteur thermique dans lequel est brulé l'hydrogène ou un moteur électrique alimenté par une PaC. L'un des premiers arguments des détracteurs de l'hydrogène est, comme nous l'avons écrit, que ce gaz est dangereux car il diffuse à travers n'importe quel matériau et que ses limites d'explosivité dans l'air sont pour la LIE (Limite

Inférieure d'Explosivité) de 4% et LES (Limite Supérieure d'Explosivité) de 75%. Peut-être n'est-il pas judicieux de leur donner raison en proposant un moteur à hydrogène à explosion. Rappelons toutefois que le lanceur spatial Ariane le plus sûr des lanceurs commerciaux fonctionne à l'hydrogène. Le système PaC est privilégié principalement pour sa sécurité mais également parce que son rendement est bien plus élevé [6]. Un dernier point pour pencher en faveur de la PaC est l'absence de NOx (oxyde d'azote) formé par la combustion dans les moteurs à explosion.

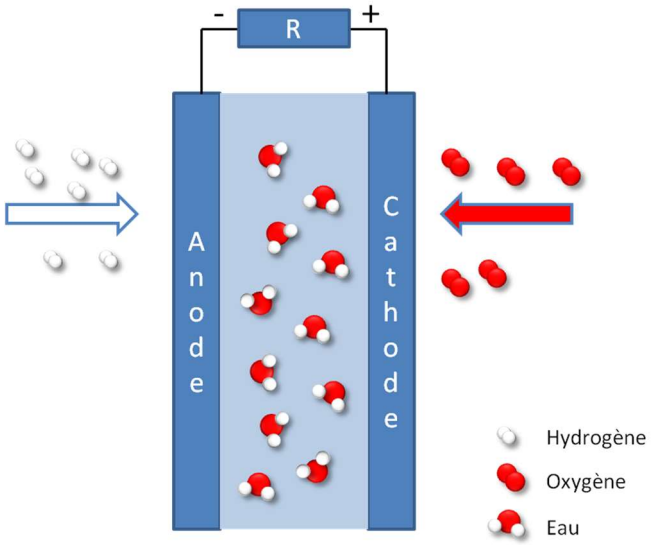

FIGURE 1.1 : Schéma théorique d'une pile à combustible (PaC) comme générateur électrochimique

Il existe deux principales familles pour les PaC. Les piles à combustible basses températures qui sont les Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), c'est-à-dire les piles à combustible à membrane échangeuse de proton, et les piles à combustible hautes températures, les Solid Oxid Fuel Cell (SOFC), les piles à combustible à oxyde solide. Les SOFCs présentent de meilleurs rendements que les PEMFCs mais fonctionnent à des températures supérieures à 700°C. Leur principale problématique est la dégradation importante des matériaux de la SOFC à cette température. Cette technologie peut servir le stockage stationnaire mais n'est pas adaptée pour la mobilité. L'autre famille, les PEMFC sont les plus courantes et celles utilisées pour les véhicules à hydrogène [7]. Cette technologie est basée sur une cellule composée d'une anode et une cathode séparées par une membrane Nafion qui fait office d'électrolyte et qui ne laisse passer que les ions H^+ (cf. schéma 1.2). Actuellement les matériaux actifs des électrodes, ceux qui permettent la réaction électrochimique, sont

nécessairement du platine et/ou du palladium. Nous allons laisser de côté les SOFC et de ne considérer que les PEMFC quand nous parlerons des PaC.

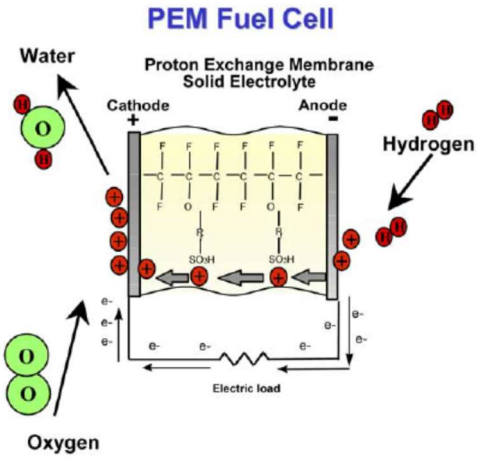

FIGURE 1.2 : Schéma de fonctionnement d'une PEMFC

1.3. Utilisation actuelle de l'hydrogène

La figure 1.3 présente les secteurs majoritaires dans lesquels l'hydrogène est utilisé[8]. La grande majorité de l'hydrogène produit aujourd'hui (54 %) est destinée à la synthèse de l'ammoniac (NH_3) par le procédé Haber-Bosch. La deuxième part (34% environ) est consommée pour le raffinage des hydrocarbures. En 2011, la consommation d'hydrogène de ce secteur est d'environ 40 Mt. L'hydrogène comme vecteur énergétique (en utilisation PaC) est encore très peu développé, il ne représente que 4 % du marché.

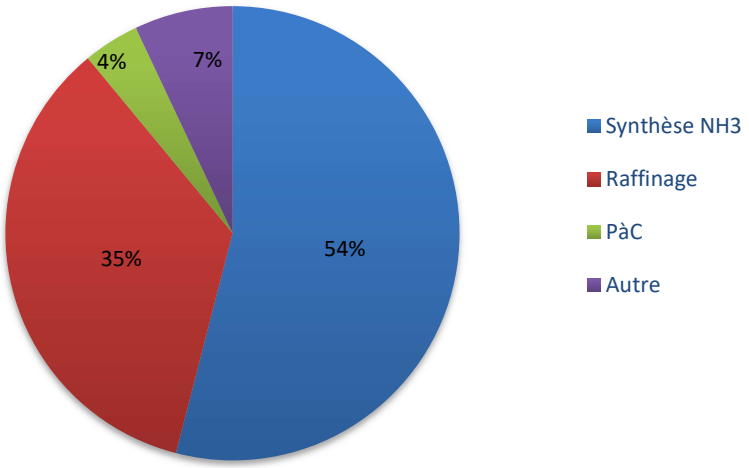

FIGURE 1.3 : Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène en 2016

2. HYDROGENE COMME VECTEUR ENERGETIQUE

Le développement de la filière hydrogène est en grande majorité dû à la prise de conscience que les émissions de gaz à effet de serre sont devenues un problème majeur pour nos sociétés, et non parce que l'efficacité de technologie de la filière hydrogène soit supérieure à nos technologies actuelles. En effet, les réserves de pétrole conventionnelles ne sont pas éternelles mais les réserves océaniques ainsi que les différentes sources de divers hydrocarbures demeurent encore prometteuses. Certes les pays d'Europe occidentale possèdent peu de ressources et ont de ce fait une dépendance forte vis-à-vis des pays producteurs ; les chocs pétroliers vécus et ceux à vivre sont là pour nous le rappeler. Un véhicule électrique est alors aussi un moyen de retrouver une indépendance énergétique. Cependant il existe également des procédés, à l'instar du Fischer-Tropsch, permettant de produire des hydrocarbures. C'est bien le problème de plus en plus urgent du changement climatique qui pousse nos économies à « décarboner » nos énergies primaires et nos moyens de transport. Et l'urgence est réelle [9]. Les quatre dernières années ont été les quatre années les plus chaudes enregistrées depuis 1900, et 2018 s'est finalement révélée l'année la plus chaude en France [10]. L'essence, le diesel, le GNL et autres hydrocarbures ne nous étant plus permis, il nous est nécessaire de trouver un nouveau carburant.

2.1. Pourquoi l'hydrogène

Aujourd'hui deux technologies électrochimiques sont présentées comme moyens de décarboner nos modes de vie. Il s'agit des batteries et de l'hydrogène. Pourquoi l'hydrogène serait-il privilégié par rapport aux batteries ?

Concernant le stockage stationnaire, le rendement d'un cycle charge/décharge des batteries ou redoxflow est plus élevé que celui des électrolyseurs/PEMFC [11]. Pour augmenter la capacité d'une batterie (sa quantité de charge), il faut augmenter la quantité de matière active. Pour augmenter la capacité d'une batterie lithium-ion, il faut plus de lithium, une matière première complexe à se procurer (la géopolitique est complexe) et qui n'est que partiellement recyclable [12] [13] [14]. La pile à combustible nécessite également des matériaux rares et chers, dans ce cas-ci le platine et le palladium. Le platine joue seulement le rôle de catalyseur dans une pile à combustible. Si l'on souhaite multiplier par deux la capacité d'une batterie lithium-ion, il faut deux fois plus de lithium. Pour une pile à combustible, la quantité de platine restera la même, seule la quantité d'hydrogène stocké est doublée. Dans notre cas, il est produit par électrolyse de l'eau qui une matière première incommensurablement disponible (car elle n'a pas à être potable dans ce procédé). De plus le platine d'une pile à combustible est aujourd'hui recyclable à 98 % [15] et peut être même recyclé jusqu'à 76 % sous forme de sel propice à la synthèse de nouvelle PaC [16]. La grande disponibilité de l'hydrogène est donc un avantage particulier dans le stockage d'énergie stationnaire[17].

Le raisonnement est le même pour la mobilité. La production des voitures électriques est dépendante de la production de lithium et commence à approcher de ses limites technologiques [18]. L'hydrogène possède également un avantage pour ce secteur en particulier. Comme rappelé précédemment, ce gaz est le plus léger qui existe. Il possède dans le domaine du stockage électrochimique la plus haute densité massique d'énergie. L'autonomie des véhicules à PaC surpasse celle des véhicules à batteries. De plus la recharge du réservoir des véhicules à hydrogène se fait aussi rapidement qu'un plein d'essence alors que la recharge des batteries est, comparativement, lente [6] [19]. Le corolaire est que les batteries des voitures peuvent être rechargées sur n'importe quelle prise alors qu'il faut une station hydrogène, que l'on trouve encore très peu en France, pour recharger une voiture à PaC. Il y a actuellement en 2019, selon l'Afhypac, 11 stations hydrogène publiques [20].

Les batteries et les PaC ont leurs défauts et leurs avantages. Ces deux technologies opèrent sur des marchés différents et sont aussi bien plus complémentaires que concurrentes [6].

2.2. Qualité de l'hydrogène

Les PEMFC sont des systèmes très sensibles aux polluants et l'hydrogène suit une réglementation très stricte pour les PEMFC alimentant les voitures à hydrogène (cf. tableau 1.2) [21]. Toutes les espèces n'ont pas le même effet sur la dégradation de la PEMFC. Le monoxyde de carbone l'empoisonne de façon réversible car, bien que l'affinité entre cette molécule et les métaux nobles est forte, il s'agit d'une adsoption et non d'une réaction chimique. Le monoxyde recouvre alors une partie de la surface active de la PEMFC, ce qui la rend moins performante électrochimiquement. La molécule de monoxyde de carbone peut être désadsorbée, il n'y a pas de réaction chimique avec les catalyseurs [22]. A l'inverse les espèces sulfurées dégradent de manière irréversible le platine ou palladium des électrodes. C'est pour cela que les concentrations de ces espèces sont les plus restreintes. L'ammonium n'agit pas sur les catalyseurs mais sur le Nafion® ce qui a pour effet la dégradation de la conductivité de la membrane [23].

TABLEAU 1.2 : Limites acceptées des différentes espèces pouvant être contenues dans l'hydrogène [21] [23].

Espèces	Quantités limites
Hélium	300 µmol/mol
Azote et Argon	100 µmol/mol
Eau	5 µmol/mol
Dioxyde de carbone	2 µmol/mol
Oxygène	5 µmol/mol
Monoxyde de carbone	0,2 µmol/mol
Espèces Sulfurées	0,0004 µmol/mol
Espèces Hydrocarbonés	2 µmol/mol
Ammonium	0,1 µmol/mol
Espèces Halogénées	0,05 µmol/mol
Formaldéhyde	0,01 µmol/mol
Acide Formique	5 µmol/mol

La réglementation pour le stockage et l'utilisation en PaC est exigeante. Si la technologie de production d'hydrogène ne peut suivre ces normes, il est nécessaire de purifier ce gaz, ce qui entraine des coûts supplémentaires.

3. PRODUCTION D'HYDROGENE

Le graphique (figure 1.4) suivant présente la part de production d'hydrogène par les différents procédés [8].

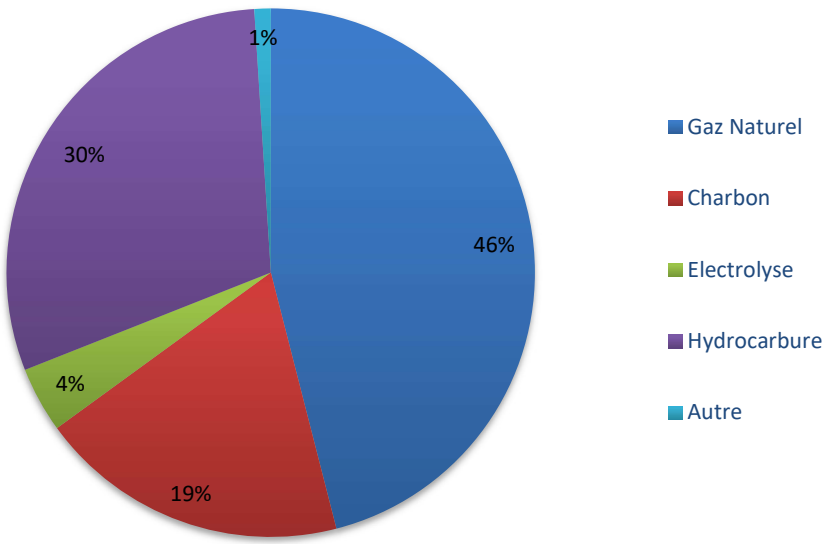

FIGURE 1.4 : Répartition mondial de la production d'hydrogène en 2013

La plus grande partie de production d'hydrogène (46 %) se fait par vapocraquage ou vaporeformage du gaz naturel, c'est-à-dire la transformation du méthane en hydrogène. La réaction globale est la suivante :

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,H_2 \tag{1.1}$$

Pour 4 moles d'hydrogène produit, une mole de dioxyde de carbone est libérée dans l'atmosphère. C'est-à-dire 5,5 kilogrammes de CO_2 sont au minimum produit lors de la formation d'un kilogramme d'hydrogène. De plus, ce procédé est endothermique, le gaz naturel est chauffé entre 800 et 900°C par combustion du gaz naturel. Dans les faits 10 kilogrammes de CO_2 sont émis pour un kilogramme d'hydrogène généré.

Comme je l'ai précisé, la filière hydrogène ne se développe que parce les émissions de gaz à effet de serre nous poussent à décarboner nos énergies. Faire rouler des voitures à hydrogène issus massivement du vaporeformage du gaz naturel possède au moins l'avantage

de dépolluer nos villes mais ne réduit pas ou peu l'émission de dioxyde de carbone. La production d'hydrogène doit également être décarbonée.

Il existe de nombreuse pistes pour produire de l'hydrogène dont l'impact carbone est faible et le procédé peu couteux mais la plupart sont encore loin d'être industrialisées [24] [3]. La phytolyse, production d'hydrogène par la lumière du soleil, en est un très bon exemple. Elle présente la plus basse empreinte carbone [25]. Les trois technologies les plus matures sont présentés dans le tableau suivant (1.3) avec les ressources nécessaires et leur rendement.

TABLEAU 1.3 : Les trois principales technologies de production d'hydrogène [3]

Technologie	Ressource	Rendement
Vaporeformage	Hydrocarbure	70-80 %
Gazéification de la biomasse	Biomasse	30-35 %
Electrolyse	eau + électricité	50-70 %

De ces trois technologies, l'électrolyse de l'eau présente le meilleur rapport entre rendement, prix de l'hydrogène et impact environnemental [25] [24].

4. ELECTROLYSE DE L'EAU

Le mot électrolyse vient du grec et signifie littéralement « dissolution/destruction par l'électricité ». Il s'agit en effet de séparer la molécule d'eau grâce à l'application d'un courant électrique. La première observation d'une électrolyse de l'eau daterait de 1775 [26]. En théorie rien ne diffère une pile à combustible d'un électrolyseur, si ce n'est que les réactions sont inversées. En pratique les problématiques ne sont plus les mêmes.

Il existe trois types de technologie d'électrolyseur. Les électrolyseurs PEM, les électrolyseurs alcalins et les électrolyseurs haute température SOE (Solid Oxyde Electrolyser). De même que les piles à combustible haute température n'ont que très peu été évoquées, les SOE dont les problématiques sont identiques au SOFC ne seront pas présentés ici. Quel que soit la technologie, la réaction globale de l'électrolyseur est la transformation de l'eau en oxygène et hydrogène :

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (1.2)$$

L'hydrogène se forme toujours à la cathode et l'oxygène à l'anode (cf. schémas 1.5 et 1.6). Il y a cependant une différence dans les demi-réactions suivant si le milieu est acide (avec une prédominance d'ions H^+) ou si le milieu est basique (avec une prédominance d'ions OH^-). Les électrolyseurs PEM sont considérés comme un milieu acide et les électrolyseurs alcalins un milieu basique [7] .

En milieu acide, comme dans les électrolyseurs PEM, les demi-réactions sont :

A la cathode $2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$

A l'anode $H_2O \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- + \frac{1}{2}O_2$

En milieu basique, comme dans les électrolyseurs alcalins, les demi-réactions sont :

A la cathode $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$

A l'anode $2\,OH^- \rightarrow H_2O + 2\,e^- + \frac{1}{2}O_2$

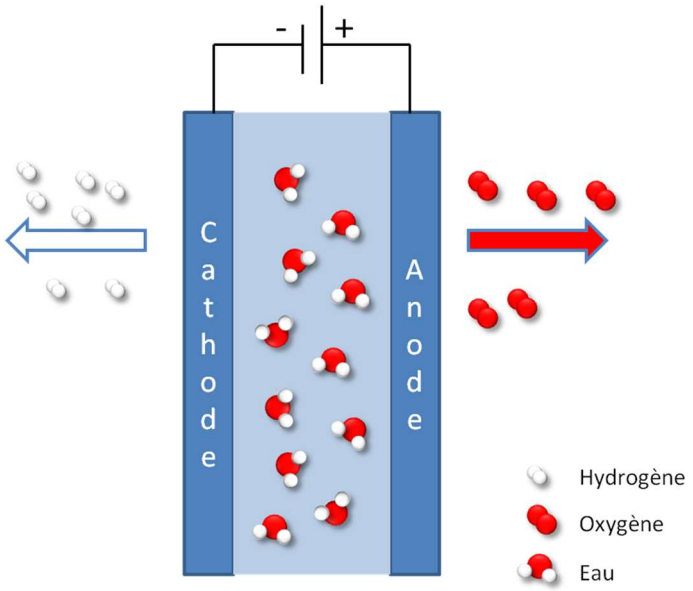

FIGURE 1.5 : Schéma théorique d'un électrolyseur

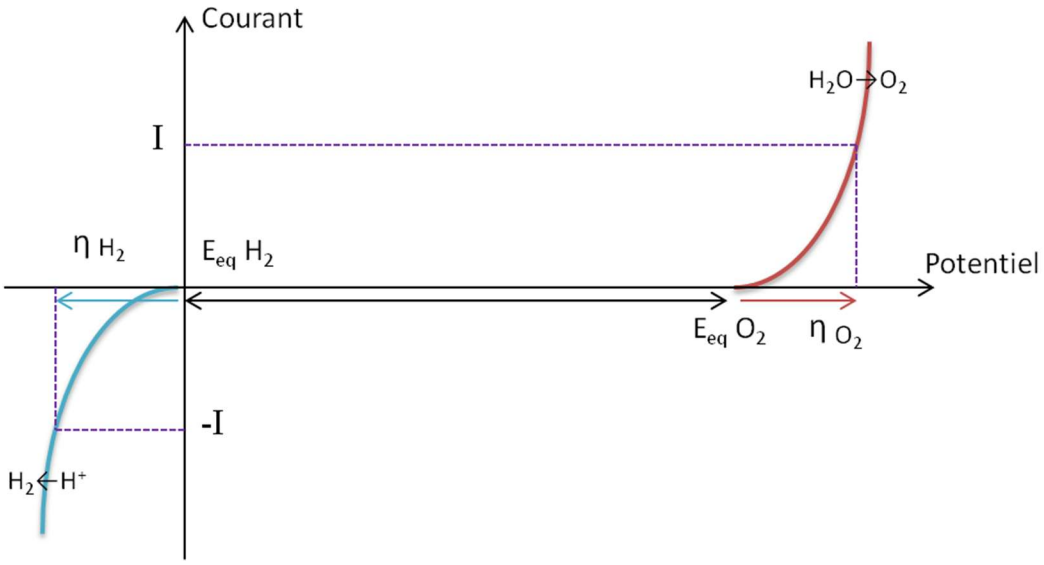

FIGURE 1.6 : Courbes théoriques Intensité Potentiel Hydrogène et Oxygène

Les surtensions pour la formation d'oxygène et pour l'hydrogène (figure 1.6, η_{O2} et η_{H2}) dépendent de la nature des matériaux mais également du milieu (acide ou basique). Comme souvent en électrochimie, les matériaux nobles de types platinoïdes présentent les surtensions les plus faibles pour l'hydrogène comme pour l'oxygène. La différence notable entre les deux technologies d'électrolyseurs est qu'il est possible d'obtenir un rendement acceptable avec un électrolyseur alcalin avec des métaux non nobles [27]. A l'inverse, les électrolyseurs PEM nécessitent des métaux nobles du fait de l'instabilité des matériaux d'électrodes non nobles à haut potentiel en milieu acide. Le tableau ci-dessous donne les spécificités des différentes technologies d'électrolyseurs [24].

TABLEAU 1.4 : Comparaison des technologies PEM et Alcalin.

Spécification	Alcalin	PEM
Température (°C)	60-80	50-80
Pression (bar)	< 30	< 30
Densité de courant ($A.m^{-2}$)	2000-4000	6000-20 000
Tension de cellule (V)	1,8-2,4	1,8-2,2
Rendement en tension (%)	62-82	67-82
Débit de production ($Nm^3.h^{-1}$)	< 760	< 30
Durée de vie du stack (heure)	< 90 000	< 20 000
Pureté de l'hydrogène (%)	99,8	99,999

On peut retenir de cette comparaison que la technologie PEM est plus performante au niveau énergétique qu'au niveau de la pureté de l'hydrogène que la technologie alcaline. Elle est également plus chère car elle nécessite des métaux nobles.

5. STOCKAGE D'HYDROGENE

L'hydrogène est le gaz le plus léger qui existe, sa densité d'énergie massique est la meilleure (cf. tableau 1.5). A l'inverse, dans des conditions standards (à 25°C et 1 atm), l'hydrogène est un gaz et sa densité d'énergie volumique est faible comparée aux autres moyens de stockage d'énergie.

TABLEAU 1.5 : Comparaison de la densité d'énergie massique de l'hydrogène avec d'autres combustibles par PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) et PCI (pouvoir calorifique inférieur)

Combustible	PCS ($kJ.g^{-1}$)	PCI ($kJ.g^{-1}$)
Hydrogène	141,9	119,9
Méthane	55,5	50
Gazoline	47,5	44,5
Diesel	44,8	42,5
Méthanol	20	18,1

Il existe principalement deux solutions pour augmenter cette densité d'énergie volumique. La première est la liquéfaction de l'hydrogène. Cette liquéfaction à pression atmosphérique se produit à la température de 20,28 K à pression atmosphérique. Il faut maintenir l'hydrogène liquide à cette température. Cette solution s'envisage plutôt pour du stockage stationnaire, qui peut bénéficier d'équipements importants. Pour la mobilité, cette solution n'est pour l'instant pas retenue.

La deuxième solution est la compression de l'hydrogène. A haute pression la densité volumique de l'hydrogène commence à être intéressante. Dans le cas de l'hydrogène, la loi d'Abel-Noble est plus adaptée que celle des gaz parfaits pour relier le volume et la pression, notamment pour les hautes pressions [28]. Cette loi est :

$$P(V - nb) = nRT \tag{1.3}$$

P la pression en Pa

V le volume m^3

n le nombre de mol

R la constante des gaz parfait, égale à 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

T la température en Kelvin

b une constante égale à $1,5.10^{-5}$ $m^3.mol^{-1}$

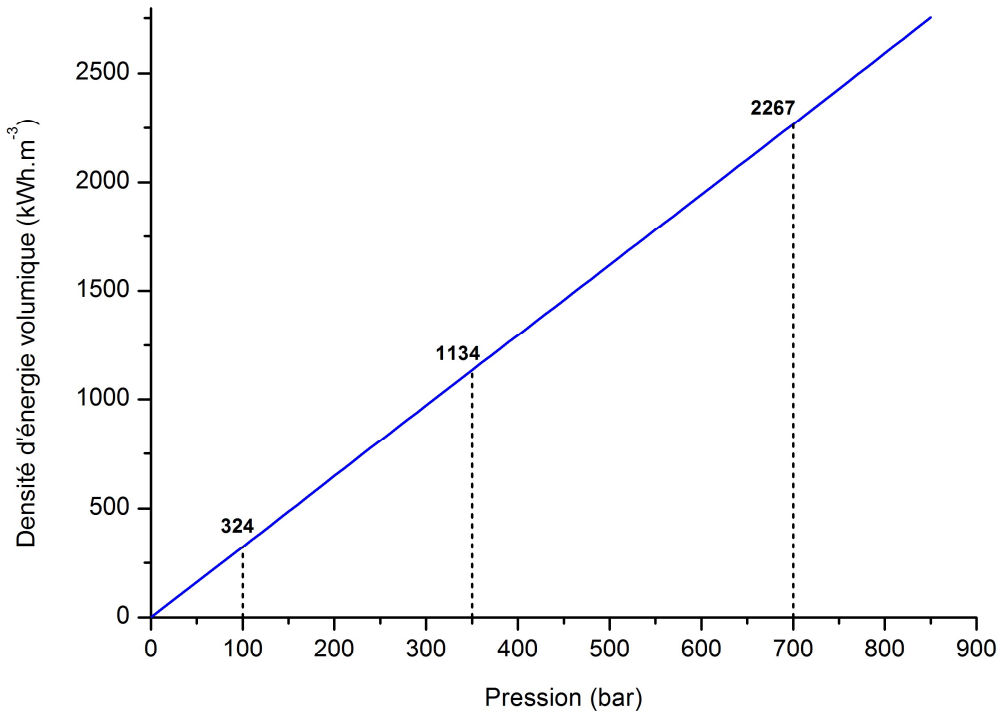

FIGURE 1.7 : Densité d'énergie volumique de l'hydrogène en fonction de la pression selon la loi d'Abel-Noble soulignant les valeurs de la densité d'énergie volumique pour 100, 350 et 700 bar.

Les valeurs de 100, 350 et 700 bar correspondent à des valeurs standards pour les réservoirs d'hydrogène haute-pression, sachant que plus la pression est élevée, plus les contraintes physiques et technologiques sur le réservoir sont fortes. Les réservoirs des voitures testées par

Air Liquide à Sassenage (38), un des spécialistes dans le domaine de la compression, ont une pression maximale de 700 bar. La densité volumique de l'hydrogène, son point faible, est multipliée par plus de 2000 fois à cette pression. Rappelons toutefois que seule la densité volumique du gaz est prise en compte, et non celle en tenant compte du poids du réservoir. Il faudrait prendre en compte cette dernière pour comparer les différentes technologies de transport.

Une autre solution de stockage d'hydrogène est le stockage par formation d'hydrures, qui possèdent la plus haute densité volumique d'énergie. Le rendement est cependant faible entre les étapes de formation d'hydrure et de récupération de l'hydrogène.

5.1. Montée en pression des électrolyseurs

L'objectif est d'obtenir la plus haute pression en sortie de l'électrolyseur. La première idée serait de fermer les électrolyseurs et de laisser le gaz monter en pression. L'énergie nécessaire à la compression est simplement le travail isotherme lié aux tensions de cellule (différence de potentiel de Nernst). Toutefois l'objectif est de récupérer l'hydrogène le plus pur possible, sans traces d'oxygène. C'est pour cette raison qu'une membrane sépare l'anode et la cathode dans les électrolyseurs. Cette membrane est imperméable aux gaz et permet de produire séparément l'oxygène et l'hydrogène. Cependant, les membranes utilisées ne supportent pas une différence de pression trop importante. Un crossover d'oxygène dans l'hydrogène et vis-et versa commence alors et le danger est d'entrer dans la limite d'explosivité de l'hydrogène. Pour cette raison, les électrolyseurs PEM ne produisent pas d'hydrogène au-dessus de 30 bars [29].

5.2. Compression mécanique

Les compresseurs mécaniques sont considérés comme les plus utilisés dans l'industrie. Pour des compresseurs à étages le passage de la pression atmosphérique à 200 bar (20 MPa) nécessite à peu près 8 % du pouvoir calorifique supérieur (PCS) du gaz transporté, ceci sans tenir compte des pertes mécaniques et électriques du compresseur. En comptabilisant ces dernières la compression peut atteindre 20 % du PCS du gaz [30]. Sdanghi [31] a recensé dans une publication les différents types de compresseurs mécaniques. Les technologies les plus innovantes et intéressantes qui existent actuellement, même si elles n'ont pas encore de grandes applications industrielles, sont les compresseurs linéaires et les compresseurs à liquide ionique.

5.2.1. Compresseur linéaire

La particularité de ces compresseurs est que le piston est connecté par un moteur électrique linéaire couplé avec des ressorts. Le système mécanique est plus simple que les autres compresseurs car il y a moins de composants rotatifs, ce qui se traduit également par un coût plus faible [32]. Ce sont des compresseurs souvent utilisés pour des refroidissements à usage domestique [33], [34]. Un nouveau système proposé par The Southwest Research Institute (Texas) [31] avec des compresseurs à plus grande échelle permettrait d'obtenir une pression de 87.5 MPa en 3 étages avec un rendement de 73 %.

5.2.2. Compresseur avec liquide ionique

Les liquides ioniques sont des sels fondus combinant un mélange d'avantages pour les compresseurs : une faible pression de vapeur saturante, une bonne lubrification, une stabilité à haute température et une faible solubilité pour les gaz [35]. Ainsi les compresseurs avec liquide ionique sont tout adaptés pour la compression de l'hydrogène avec un bon rendement [36]. Ces systèmes garantissent une faible consommation d'énergie, peu d'émissions sonores et une grande durabilité. Cependant cette technologie présente aussi des défauts, spécialement le risque élevé de corrosion des pièces métalliques par le liquide ionique, ce qui fragilise le matériel et induit un risque de contamination de l'hydrogène comprimé et un coût de maintenance plus élevé. Des traces de liquide ionique ont également été retrouvées dans l'hydrogène [37]. Linde a développé un prototype à 5 étages capable de monter jusqu'à 90 MPa mais dont le rendement est inconnu [38].

5.3. **Compression électrochimique**

Ce système purement électrochimique est la combinaison d'une moitié de PEMFC et d'une moitié d'un électrolyseur [39] et présente l'avantage de purifier et comprimer l'hydrogène. Il s'agit d'oxyder à l'anode l'hydrogène sous forme de proton qui diffuse à travers une membrane en Nafion® (comme dans une PEMFC) pour être réduit sous forme d'hydrogène à la cathode (comme pour un électrolyseur PEM). L'hydrogène peut être ainsi comprimé dans le nouveau compartiment par la force électromotrice (f.e.m). Les impuretés contenues dans l'hydrogène d'origine ne diffusant pas à travers le Nafion®, l'hydrogène est alors purifié. Les rendements sont de l'ordre de 79 % avec de l'hydrogène pur et de 70 % avec impuretés [40]. L'avantage par rapport aux compresseurs mécaniques est d'obtenir un hydrogène plus pur, un système silencieux et moins de maintenance [41]. Le principal désavantage est que ces systèmes

ne peuvent pas monter à trop haute pression (pas plus de 100 bar) à cause de la fragilité de la membrane. Ce problème est le même que pour la montée en pression des électrolyseurs PEM.

5.4. Electrolyse découplée

Une autre solution est l'électrolyse découplée. Cette méthode a l'avantage de produire l'oxygène et l'hydrogène séparément. Pour la mettre en place, on utilise un intermédiaire redox. Il s'agit d'un couple réducteur/oxydant qui permet de produire l'oxygène et l'hydrogène séparément.

Le principe est le suivant. On utilise un couple dont le réducteur est Re et l'oxydant Ox. L'espèce Ox est présente en solution. Une première électrolyse permet de réduire Ox en Re et d'oxyder l'eau en oxygène. Une deuxième électrolyse oxyde ensuite Re en Ox et réduit l'eau en hydrogène (cf figure 1.8). Des exemples de ce type de procédé sont donnés dans cette partie.

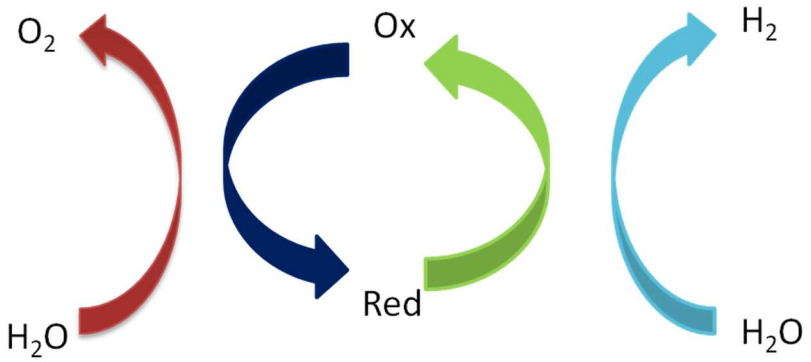

FIGURE 1.8 : Principe d'une électrolyse découplée

De cette façon, la production d'hydrogène est séparée de la production d'oxygène. Le réacteur peut alors être fermé et laisser l'hydrogène monter en pression. Le procédé est plus sûr car le risque d'explosion est diminué. De plus l'hydrogène en sortie de réacteur ne contient pas ou très peu d'oxygène (un des principaux polluants). Un dernier avantage est, dans le cas où le médiateur rédox est stable dans l'électrolyte, une fonction de stockage de l'hydrogène puisque rien n'oblige les deux étapes de production d'hydrogène et celle de production d'oxygène à être enchaînées sans interruption. Cette fonction de stockage longue durée est particulièrement adaptée quand l'hydrogène sert de combustible sur un site isolé. Enfin il est beaucoup plus simple de stocker de l'électrolyte à pression atmosphérique que de l'hydrogène sous pression.

Malgré le bilan énergétique moins bon que l'électrolyse classique, cela est donc compensé par un investissement en capacité de stockage bien plus faible [42].

Cependant, le principal désavantage est un coût énergétique plus important pour la production de l'hydrogène. Dans l'étape de production d'oxygène la tension U_{O2} à fournir est :

$$U_{O2} = E_{eq\ O2} - E_{eq\frac{Ox}{Red}} \tag{1.4}$$

Dans l'étape de production d'hydrogène la tension U_{H2} à fournir est

$$U_{H2} = E_{eq\frac{Ox}{Red}} - E_{eq\ H2} \tag{1.5}$$

La tension totale théorique U_{tot} des deux opérations est alors

$$U_{tot} = U_{O2} + U_{H2}$$

$$U_{tot} = E_{eq\ O2} - E_{eq\frac{Ox}{Red}} + E_{eq\frac{Ox}{Red}} - E_{eq\ H2}$$

$$U_{tot} = E_{eq\ O2} - E_{eq\ H2}$$

$$U_{tot} = 1{,}23\ V \tag{1.6}$$

Cependant, à cette tension théorique doit s'ajouter comme pour l'électrolyse de l'eau les surtensions de l'hydrogène et de l'oxygène mais également celle de l'oxydation de Red et la réduction d'Ox (voir schéma 1.9). Cette énergie supplémentaire peut être en partie compensée par l'absence de compresseur et qu'il n'est pas nécessaire de purifier l'hydrogène vis-à-vis de l'oxygène.

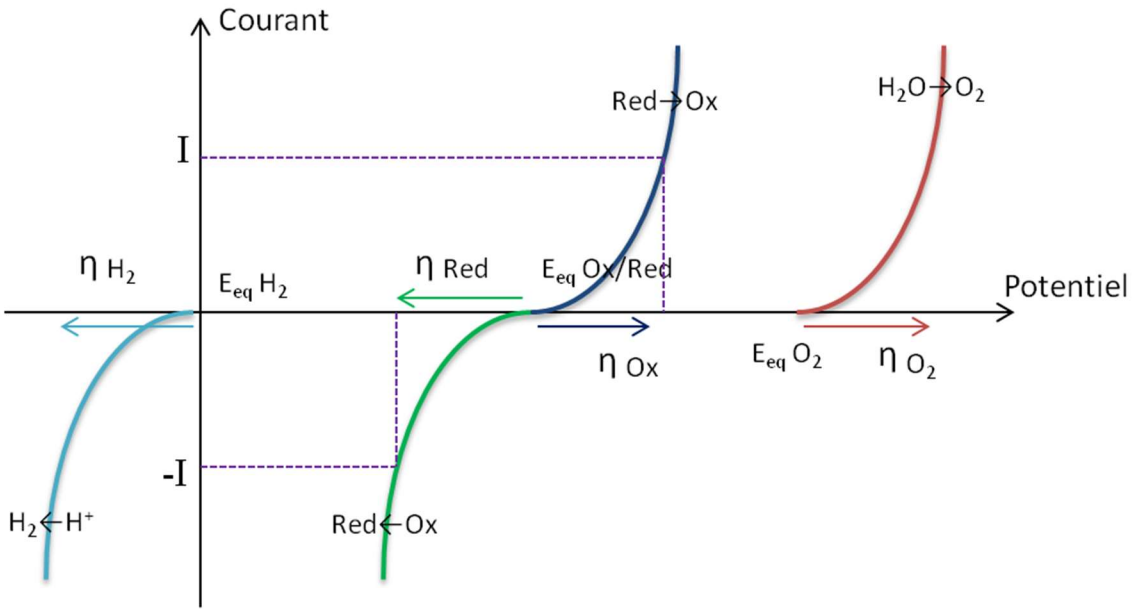

FIGURE 1.9 : Schéma des courbes intensité-potentiel théoriques de l'électrolyse découplée

Tous les couples oxydant/réducteur dans la fenêtre électrochimique de l'eau sont des candidats potentiels pour cette double électrolyse. Une littérature récente fait la part belle à l'électrolyse découplée. Symes et Cronin [43] en 2013 ont publié sur une électrolyse découplée avec le polyoxometalate (H3PMo12O40) comme intermédiaire rédox. En 2014 ils ont renouvelé le concept [44] en utilisant cette fois-ci l'acide silicotungstique (H4[W12SiO40]). Enfin en 2016 Chen [45] a présenté un modèle d'électrolyse découplée en milieu alcalin avec l'hydroxyde de nickel en tant qu'intermédiaire rédox.

Dans le cas d'Ergosup l'intermédiaire rédox est le zinc, plus précisément le couple Zn/Zn^{2+} en milieu acide. Il s'agit du procédé ZHYNCELEC.

6. PROCEDE ZHYNCELEC

Ce procédé de production d'hydrogène en deux étapes utilise l'électrochimie et la chimie du zinc. La première étape est inspirée de l'électrolyse industrielle du zinc présentée ci-après. Cette réaction se produit en milieu acide. Ce n'est pas une électrolyse découplée telle qu'elle a été présentée précédemment. Si la première étape est une électrolyse, la deuxième étape, la dissolution du zinc, est une réaction spontanée car le zinc n'est pas stable en milieu aqueux [46].

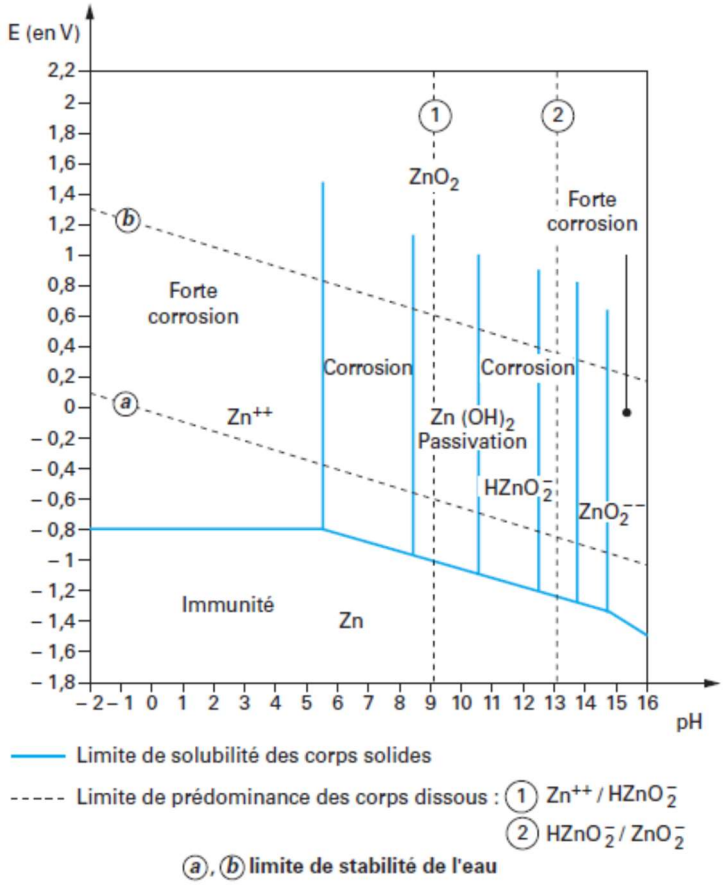

FIGURE 1.10 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH à 25°C du système zinc-eau, issu des techniques de l'ingénieur "Métallurgie du zinc" [47]. Le potentiel est donné par rapport à l'ENH (électrode normale à hydrogène).

6.1. Electrolyse industrielle du zinc

De par sa disponibilité et son faible potentiel standard, -0,76 V/ENH pour le couple Zn/Zn^{2+} en milieu acide, le zinc est un candidat idéal pour les anodes sacrificielles des bateaux [47] et les électrodes négatives d'un grand nombre de types de piles et batteries : zinc-nickel, zinc-cuivre, zinc-chrome et plus récemment zinc-air. La première pile électrique de l'histoire, la pile Volta, présentée en 1800 est justement une pile constituée de disques de zinc et de disques de cuivre ou argent séparés par des torchons humides.

L'électrodéposition du zinc a été présentée la première fois par un français, M. Letrange, en 1881 [48]. Il existe une multitude de moyens de traiter le zinc en minerai ou le retraiter pour obtenir de l'oxyde de zinc mais quel que soit le traitement l'électrolyse en acide sulfurique est actuellement une étape nécessaire pour obtenir du zinc métallique en quantité industrielle[47].

L'opération électrochimique en milieu aqueux qui réduit l'ion zinc, l'électrodéposition, et qui oxyde l'eau s'appelle l'électrolyse du zinc. Dans ce manuscrit, les deux termes « électrolyse du zinc » et « électrodéposition du zinc » seront équivalents et désignent la même opération. Le dépôt de zinc métallique sur l'électrode est aussi appelé électrodépôt.

Le dépôt de zinc en milieu aqueux est thermodynamiquement impossible, le potentiel du zinc est au-dessous de celui de formation de l'hydrogène (cf figure 1.11). Celui-ci n'est possible que parce que les surtensions de formation de l'hydrogène sur le zinc sont importantes. Cependant, il n'est pas possible en milieu acide de ne pas avoir une coréduction des protons et donc formation d'hydrogène. Le rendement faradique est un paramètre important pour quantifier la réussite de cette électrolyse. Il correspond dans ce cas au rapport entre la quantité de charges qui a servi pour la réduction du zinc et la quantité de charges totale. C'est la part du courant utilisé pour le dépôt du zinc. Plus ce rendement est élevé, moins il y a de formation d'hydrogène. Le rendement faradique maximal en électrolyse du zinc est estimé à 97% [49]. Plus l'électrolyte est acide ou plus la densité de courant est élevée, plus ce rendement faradique sera bas. En électrolyse industrielle, le rendement est de 90% (cf tableau 1.6). Sur le schéma 1.11, les surtensions d'hydrogène sont présentées sur du zinc ou sur du platine. Il s'agit seulement d'un exemple, le constat est le même pour tous les matériaux dont la surtension d'hydrogène est de manière significative plus faible que sur le zinc (cf Chapitre 2, électrode à hydrogène). Cependant, il est possible de déposer du zinc sur du platine en y appliquant une densité de courant suffisamment forte, quand le potentiel de cette électrode devient plus faible que celui d'équilibre du zinc.

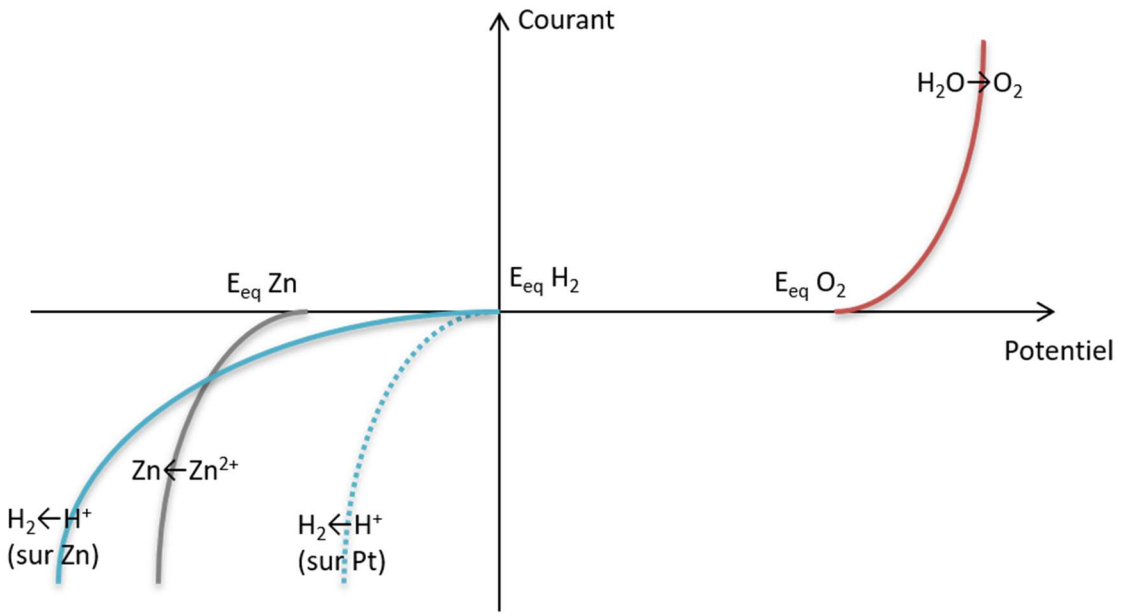

FIGURE 1.11 : Courbes théoriques intensité potentiel de l'électrolyse du zinc

Les deux seules réactions présentées précédemment à la cathode sont la réduction du zinc, la réaction principale, et la réduction des protons, la réaction parasite. Plus exactement, il existe une deuxième réaction parasite qui est la réduction du dioxygène présent en solution. Ce gaz est peu dissous en solution, le courant pour cette réaction est vite limité par le transfert de matière à l'électrode. Cette part du courant est donc négligée.

La cathode, l'électrode où se dépose le zinc, est en aluminium. Le principal intérêt, en dehors de son coût peu élevé et de sa grande disponibilité, est que le zinc est peu adhérent sur l'aluminium. Un choc mécanique suffit à décoller le dépôt de zinc de l'électrode en fin d'électrolyse. La densité de courant du zinc pour que le dépôt s'effectue doit être supérieure à 350 $A.m^{-2}$ [48].

L'anode quant à elle est un alliage d'oxyde de plomb. Le plus fréquent est un alliage oxyde de plomb-argent à 1% ou plomb-argent-calcium. L'argent et le calcium servent à stabiliser cette anode fragile en milieu acide qui se détériore à des densités de courant supérieures à 700 A/m^2. Se forment alors des « boues » de plomb qui coulent au fond de la cellule. Ces boues sont constituées d'oxyde de plomb et sulfate de plomb, ce dernier étant très peu soluble dans l'acide sulfurique, à hauteur de 8 $mg.L^{-1}$. [50].

Le tableau suivant donne les conditions opératoires de l'électrolyse du zinc. Le bain est en circulation continue pour permettre aux électrodes de rester à niveau mais surtout pour que l'acidité soit stable, la réaction anodique fait baisser le pH, et évacuer les boues de plomb.

TABLEAU 1.6 : Conditions opératoires de l'électrolyse industrielle du zinc.

Electrolyte	
Température	30 à 40°C
Concentration en H_2SO_4	150 à 190 $g.L^{-1}$
Concentration en zinc	50 à 70 $g.L^{-1}$
Condition de marche	
Tension	3,2 à 3,7 V
Densité de courant	400 à 700 $A.m^{-2}$
Rendement courant	88 à 92 %

6.2. Additifs et impuretés

De nombreuses espèces, même en faibles quantités, peuvent avoir un effet positif ou négatif sur l'électrolyse. On parle évidement d'additifs lorsque ces espèces sont rajoutées intentionnellement et d'impuretés les espèces qu'on cherche à éviter. Il me semblait intéressant de mettre ces deux catégories en parallèle. Commençons par les espèces qui empoisonnent le dépôt pour présenter celles qui permettent de s'en prémunir.

6.2.1. Impuretés

Les impuretés sont des métaux présents en solution sous forme d'ion ou de sel. Ces métaux se codéposent sur le zinc, le potentiel de la cathode étant plus bas que chacun de leurs potentiels standards. Il existe deux types de problèmes.

Chaque élément métallique déposé nécessite du courant et pourrait-on penser, le rendement faradique du zinc va alors chuter. En réalité, les solutions électrolytiques sont relativement pures, les autres ions métalliques en solution n'excèdent pas les 1%, la part du courant consacrée à leur dépôt est donc très faible. Le véritable problème est que la plupart de ces éléments sont, sous forme métallique, plus favorable à la formation d'hydrogène que le zinc [49]. La surtension pour la formation d'hydrogène est alors moins forte sur ce dépôt, la part du courant pour la formation d'hydrogène est plus forte, le rendement faradique est alors plus faible.

Le deuxième problème vient des éléments qui changent la forme même du dépôt, le rendant plus friable ou poreux [51], [52]. Le risque est qu'une partie du dépôt se détache et se dissolve dans l'électrolyte. Si cela arrive dans la deuxième étape, le problème serait que ce

morceau ne soit pas encore dissout quand le reste de l'électrode l'est complétement. La cinétique est seulement retardée. Le plus problématique reste si ce détachement a lieu dans la première étape, ce qui baisse d'autant le rendement faradique.

6.2.2. Additifs

Les additifs utilisés ont principalement pour but d'améliorer le rendement faradique du dépôt. Une partie des additifs sont des tensioactifs qui rendent le dépôt plus lisse malgré les impuretés [53]. On peut citer comme produit l'acide malonique ou le benzyltriethylammonium chloride [54], Acide hexafluoroglutarique [55] et la gomme arabique [56]. Cette dernière est de loin l'additif le plus « naturel ». Cette gomme est en effet issue de l'Acacia et utilisée dans l'agroalimentaire.

Une dernière classe d'additifs qui mérite d'être mentionnée car particulière sont les sels de sulfate de sodium et sulfate de potassium [57]. Ils ont pour effet d'augmenter légèrement le rendement faradique et de rendre le dépôt plus rugueux.

6.3. **Adaptation du procédé en deux étapes**

Rappelons le principe du procédé ZHYNCELEC qui est un procédé d'électrolyse de l'eau en deux étapes (schéma 1.12). La première étape consiste à électrodéposer le zinc, ce qui acidifie la solution et produit de l'oxygène. La deuxième étape est la réaction entre le dépôt métallique précédemment formé et l'électrolyte, ce qui conduit à la formation d'hydrogène et la transformation du zinc solide en ion zinc.

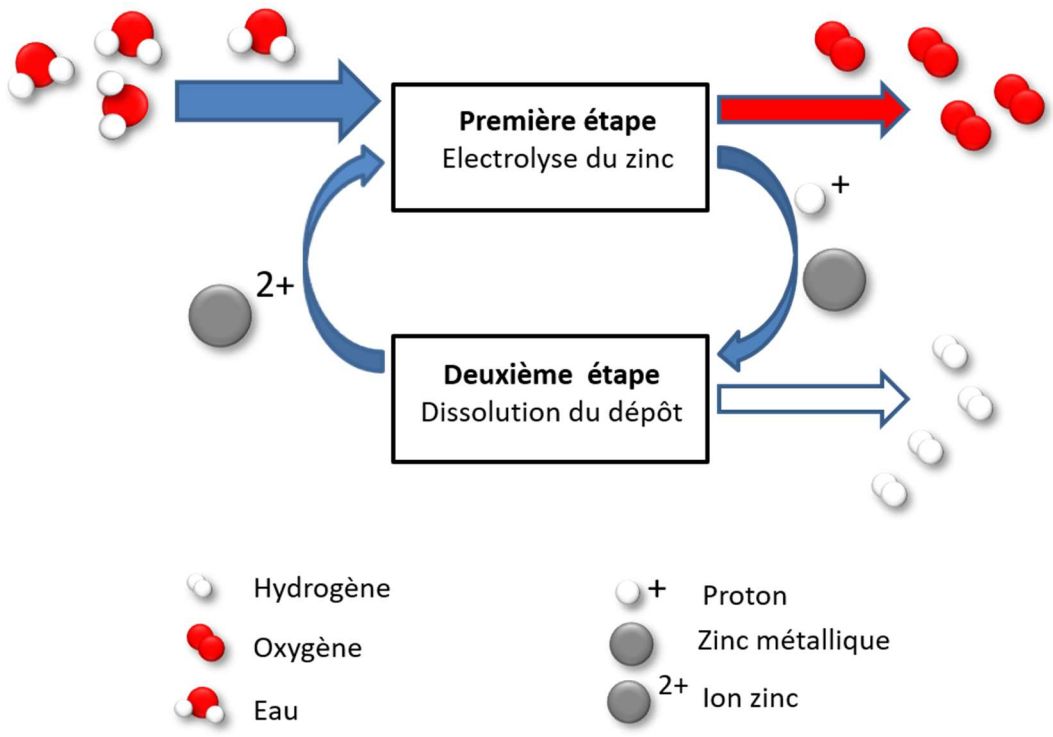

FIGURE 1.12 : Schéma de fonctionnement du procédé ZHYNCLEC.

L'objectif de l'électrolyse industrielle est de récupérer le zinc avec le meilleur rendement possible. Le procédé ZHYNCELEC est conçu pour que le zinc soit attaquable facilement et donc non stable. C'est tout le paradoxe de cette étude pour la première étape. Ce procédé s'inspire de l'électrolyse du zinc pour obtenir un bon rendement mais jusqu'à un certain point puisqu'il est important de fournir le flux maximal d'hydrogène.

Le procédé ZHYNCELEC est cyclique. Si l'objectif est toujours d'avoir une étape rapide, la vitesse de la première étape dépend de l'utilisation ciblée. Dans l'idée d'une station hydrogène pour véhicule, le débit d'hydrogène produit par jour doit être important. Un objectif à court terme est de créer une station produisant 1 kilogramme d'hydrogène par jour. Pour cela il existe deux solutions. Soit l'installation peut délivrer en un cycle une telle quantité d'hydrogène et il faut pour cela une installation volumineuse qui contient au minimum 33 kg de zinc dissous. Soit l'installation est de taille plus modeste et remplit à chaque cycle une partie de cette quantité d'hydrogène sous pression. Il faut alors faire plusieurs cycles dans la journée. Le prix à payer en électricité est le même dans les deux cas mais plus l'installation sera petite, moins elle sera coûteuse. C'est pour cette raison que la deuxième solution est choisie par l'entreprise Ergosup. Et pour se faire il est nécessaire que l'étape de dépôt du zinc soit la plus rapide possible.

La densité de courant dans l'électrolyse industrielle du zinc est au maximum 700 $A.m^{-2}$ pour ne pas détériorer l'anode en plomb et obtenir le meilleur rendement faradique. Dans le cas d'Ergosup, la densité de courant cherchée (qui varie bien sûr suivant les utilisations) sera entre 500 et 1000 $A.m^{-2}$. Dans notre étude, sauf indication contraire, la densité de courant pour les différentes réactions sera de 1000 $A.m^{-2}$.

Les concentrations en zinc et en acide sulfurique, ainsi que la température du procédé d'électrolyse industrielle du zinc sont conservées dans le procédé ZHYNCELEC dans un premier temps. La tentation est grande d'augmenter l'acidité pour permettre une attaque plus rapide. Cependant c'est cette même acidité qui est le paramètre principal responsable d'un rendement faradique bas [20]. Une partie de l'étude sera justement de trouver un optimum sur ces paramètres pour obtenir en même temps une vitesse d'attaque élevée mais un rendement faradique correct, toujours suivant l'application. Ce procédé consomme par nature plus d'énergie en tension que les autres électrolyseurs pour la production d'hydrogène, il n'est pas nécessaire d'accroitre encore cette différence de coût à cause d'un faible rendement faradique.

Ce qu'il faut retenir est qu'il n'est pas possible de considérer l'électrodépôt et l'attaque du zinc comme deux opérations séparées. L'optimisation du procédé se fait par des compromis entre ces deux réactions et suivant l'application cherchée. Ce vaste sujet peut être découpé en trois axes de travail : les matériaux d'électrodes, la composition de l'électrolyte et les conditions opératoires (température et densité de courant).

6.4. Piles et autres

Il existe deux possibilités pour réaliser cette seconde étape : chimiquement et électrochimiquement.

La solution chimique est lente donc peu compatible avec une production rapide d'hydrogène ou une montée en pression importante, du moins pour une température et une acidité acceptable pour le procédé et pour un rendement faradique correct.

La solution électrochimique est plus rapide et on peut contrôler le courant donc le flux de production. Un autre avantage serait de pouvoir récupérer de l'énergie électrique par une pile zinc-hydrogène. Une partie du prototype original était présentée ainsi : produire de l'hydrogène électrochimiquement et récupérer de l'énergie, ce qui baisse la consommation électrique totale du procédé (bilan sur les deux étapes) puisque cette énergie est réinjectée lors de la première étape.

Cette opération pose quelques problèmes. Le premier est de devoir s'équiper d'une batterie et d'un système qui stockent l'énergie pour une petite tension. En effet, la différence de potentiel standard entre zinc et hydrogène est de 0,76 V. C'est la tension maximale que l'on peut obtenir cette pile. Plus on cherche à récupérer de tension, c'est-à-dire la différence de potentiel (ddp) entre l'anode et la cathode sera grand, plus le potentiel de chaque électrode sera proche de celui de son potentiel qu'équilibre et plus le courant de la pile sera faible (cf figure 1.13), ce qui veut dire que le flux de production d'hydrogène sera faible aussi. Ce que l'on gagne en tension est perdu en cinétique. Plus on désire récupérer de l'énergie, plus la tension entre les deux électrodes sera faible et il sera compliqué de trouver un système stockant facilement cette énergie car il est nécessaire d'avoir une tension minimale pour charger une batterie. Sans compter que le rendement global de cette batterie baisse encore cette quantité d'énergie. Le choix fait est de ne pas récupérer d'énergie sur la deuxième étape pour privilégier un courant, et donc un flux d'hydrogène, plus grand.

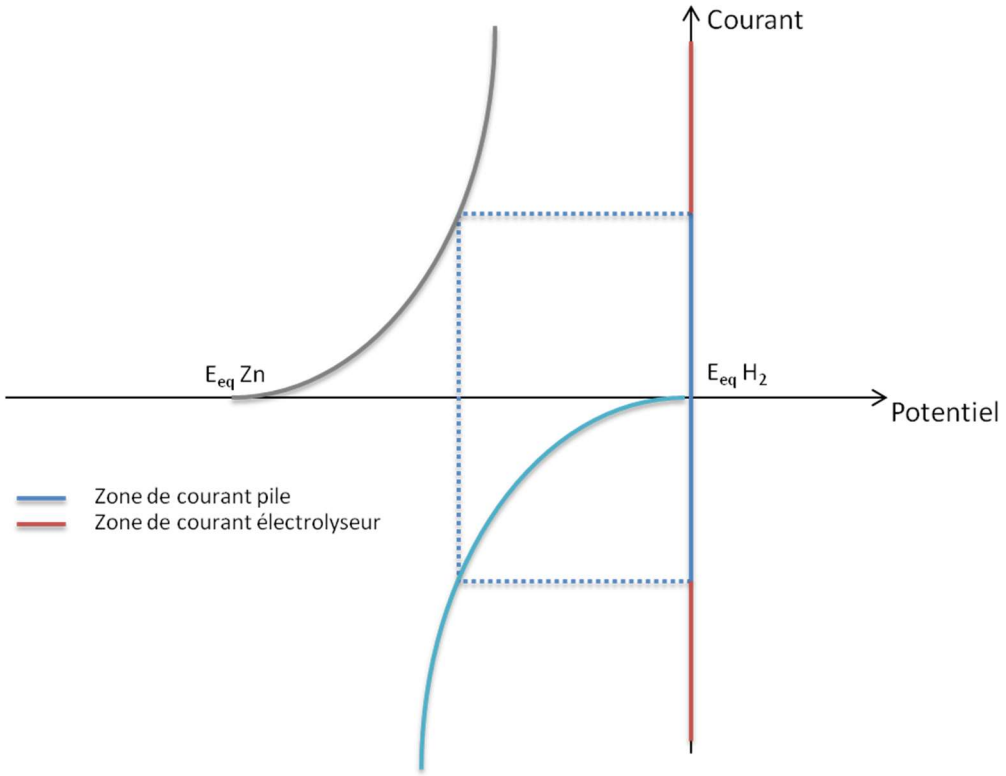

FIGURE 1.13 : Courbes théoriques IE du système Zinc-hydrogène en pile ou électrolyseur pour la deuxième étape du procédé ZHYNCELEC

7. BILAN DU PREMIER CHAPITRE

Dans ce premier chapitre nous avons souligné l'utilité du vecteur hydrogène. Si cet hydrogène veut être produit de manière écologique et en grande production, il faut le produire par électrolyse. Dans le même temps pour que l'hydrogène soit concurrentiel avec d'autres vecteurs énergétiques, notamment pour la mobilité, il est nécessaire de le comprimer à haute pression. Les électrolyseurs classiques ne pouvant monter au-dessus de 30 bar, un compresseur doit être ajouté ou, si l'on désire se passer de ces dispositifs, utiliser une électrolyse découplée. Le procédé ZHYNCELEC est une de ces technologies qui utilise le zinc comme intermédiaire rédox, s'inspire de l'électrolyse industrielle du zinc mais a ses problématiques propres.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude des différents matériaux d'électrodes du procédé.

Chapitre II

Matériaux d'électrodes

Ce chapitre est consacré à l'étude du choix des matériaux des électrodes utilisées dans le procédé ZHYNCELEC. Le choix pour Ergosup se porte sur des critères d'efficacité du matériau mais également sur leurs durabilités et, critère non négligeable, sur leurs coûts. Toutefois, ce sont principalement l'efficacité électrochimique des matériaux et leur durabilité qui seront mis en avant dans ce chapitre. Pour la réaction de dépôt de zinc, cette efficacité électrochimique se traduit par le rendement faradique de la réduction. Pour les réactions de production d'hydrogène et oxygène, ce sont les valeurs des surtensions qui importent. Nous allons en premier lieu nous intéresser à la réaction de dépôt du zinc. Nous verrons ensuite la réaction de formation d'oxygène puis celle d'hydrogène tout en cherchant à savoir si un matériau convient à ces deux réactions.

1. AVANT-PROPOS

Avant de présenter les différentes études, nous allons reprendre des notions et définir des dénominations qui seront utiles tout au long du chapitre. Une partie de ces notions se trouvent dans le pré chapitre « Notions d'électrochimie » qui précède le premier chapitre. Nous présentons également dans cette section le matériel ainsi que les techniques électrochimiques. Cependant, une partie, comme l'électrode de référence et le montage à trois électrodes, est détaillé en annexe.

Rappelons que le procédé ZHYNCELEC se déroule en deux étapes : le dépôt du zinc et sa dissolution qui produit l'hydrogène. Si la première étape est nécessairement électrochimique, la deuxième peut être chimique (dissolution du dépôt dans l'acide) ou également électrochimique (utilisation d'une électrode permettant la réduction du proton). Toutefois, la dissolution chimique, dans des conditions standards (température proche de 25°C et aucun additif) est plus lente, de plus de 100 fois, que la dissolution électrochimique. De plus, par l'électrochimie, il est plus facile de contrôler la vitesse d'attaque du zinc. Le Chapitre 4 traite

de la structure du dépôt, et notamment de la première couche du dépôt de zinc, moins poreuse et plus difficilement attaquable et souligne l'aspect particulièrement lent de la corrosion chimique du zinc.

1.1. Dénomination des différentes électrodes

Nous prenons comme hypothèse, pour ce chapitre, que le procédé ZHYNCELEC sera électrochimique pour ses deux étapes. Il y a trois réactions électrochimique donc potentiellement trois électrodes possible ; Dans ce cas, les termes « anode » et « cathode », ou « électrode positive » et « électrode négative », désignent les électrodes seulement suivant l'étape en cours. Par exemple, l'électrode sur laquelle se déposera le zinc et où ce dernier sera dissous sera la cathode de la première étape et l'anode de la deuxième étape. Pour plus de simplicité, ces électrodes vont être dénommées de la façon suivante. L'électrode qui sert au dépôt de zinc dans la première étape sera appelée « **électrode à zinc** ». L'électrode où a lieu le dégagement d'oxygène sera tout simplement appelée « **électrode à oxygène** » tandis que celle où se dégage l'hydrogène sera dénommée **« électrode à hydrogène** ».

Il est plus simple du point de vue procédé de n'avoir que deux électrodes et non trois. C'est-à-dire que le même matériau serve en même temps d'électrode à oxygène et d'électrode à hydrogène. Cela dépend de la capacité du matériau à être performant et résistant dans la réaction de formation d'oxygène et celle d'hydrogène.

1.2. Durabilité des électrodes

Outre la performance des électrodes au point de vue électrochimique, la tenue des électrodes à long terme est aussi un critère important. Dans le procédé ZHYNCELEC, il existe trois sources principales de dégradations des matériaux d'électrode mais aussi les matériaux composant l'enceinte du réacteur.

- L'acidité du milieu
- La montée en pression de l'hydrogène mais également la dépression : le prototype actuel peut atteindre 200 bar mais idéalement, le procédé devrait pouvoir monter entre 350 et 700 bar. Cette montée en pression peut fragiliser l'électrode par la formation d'hydrures (cf. partie électrode à hydrogène).
- La réaction électrochimique qui a lieu sur cette électrode.

Dans notre étude, toutes les réactions ont lieu à pression atmosphérique. Nous ne nous pouvons observer en laboratoire l'effet de cette pression et dépression. La tenue de l'électrode à court terme dans le procédé, notamment vis-à-vis de l'acide et de la réaction électrochimique, est évidemment le critère principal. Une électrode performante électrochimiquement qui ne peut dépasser une dizaine de cycles est inutile.

1.3. Protocole

Pour ce chapitre, seul l'acide sulfurique (de marque Fischer, pur à 98 %) est utilisé pour atteindre un pH faible. Au début de cette étude, nous utilisions du sulfate de zinc heptahydrique ($ZnSO_4$, 7 H_2O), pur à 97,5 %, que nous dissolvions dans notre solution. Cependant, ce sulfate, n'était pas considéré comme suffisamment pur. Nous avons alors opté pour de l'oxyde de zinc (ZnO), d'une plus grande pureté (99,9 %), qui est maintenant utilisé pour préparer les électrolytes. L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau, il doit être attaqué par l'acide sulfurique suivant la réaction suivante :

$$ZnO + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O \qquad (2.1)$$

Ainsi une partie de l'acide sulfurique ajoutée est utilisée pour dissoudre l'oxyde de zinc. Pour autant, les concentrations sont définies de la façon suivante : la concentration en $g.L^{-1}$ du zinc correspond à la quantité d'ion Zn^{2+} présente en solution mais la concentration d'acide sulfurique, toujours en $g.L^{-1}$, correspond à la quantité d'acide ajoutée dans la solution avant réaction avec l'oxyde de zinc. Pour les conversions en concentration molaire, rappelons que la masse molaire du zinc est 65,4 $g.mol^{-1}$ et celle de l'acide sulfurique est de 98 $g.mol^{-1}$.

Toutes les expériences se font dans une cellule à double enveloppe de volume 15mL. Cette cellule peut être chauffée par un thermostat Bioblock scientific 86613. Le potentiostat utilisé pour l'ensemble des expériences un PGSTAT 302 de la marque AUTOLAB.

L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux de la marque Radiometer analytical (REF 621). Nous utilisons cette électrode et non une électrode au calomel saturé(e) pour ne pas polluer notre bain en ion chlorure. Cependant, tous les potentiels ont été rapportés par rapport à l'ENH (électrode normale à hydrogène). Cette électrode de référence est un outil indispensable pour la mesure des surtensions.

Pour toutes les voltampérométries présentées dans cette partie, nous cherchons à se rapprocher le plus possible d'un état stationnaire. C'est pourquoi, sauf précisions inverses, nous prenons une vitesse de balayage peu élevée de 10 $mV.s^{-1}$. De plus, dans toutes les voltampérométries présentées, la chute ohmique entre l'électrode de travail et la contre électrode a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique et corrigée.

2. ELECTRODE A ZINC

Cette section concerne le choix de l'électrode servant au dépôt dans la première étape du procédé ZHYNCELEC.

Le rendement faradique est un des critères déterminants pour sélectionner le matériau le plus adapté. Nous rappelons que ce dernier est le rapport entre la quantité de charge utilisée pour le dépôt de zinc et la quantité de charge totale de l'électrolyse. C'est-à-dire la part utile du courant. Il faut néanmoins préciser que les valeurs de rendements faradiques obtenus dans nos expériences peuvent, et sont souvent, plus faibles que celles obtenues par Ergosup dans les mêmes conditions. La plupart de nos expériences se déroulent dans une petite cellule électrochimique de 15 mL dans laquelle l'agitation est assurée par un barreau aimanté. Beaucoup d'expériences d'Ergosup se déroulent dans des réacteurs électrochimiques avec des conditions de circulation du fluide bien meilleures que celles des expériences en laboratoire. Il ne s'agit pas d'obtenir les mêmes valeurs de rendement faradique, nous cherchons à établir les mêmes tendances.

Nous considérons que plus un matériau est propice au dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire une surtension faible pour la réduction des protons, plus le rendement faradique du zinc sera bas. En effet, une fois que l'électrode est recouverte de zinc, quelle que soit l'électrode support, la surtension est celle d'un électrodépôt de zinc sur du zinc. Sur ce matériau les surtensions pour le dégagement d'hydrogène sont très fortes (0,8 V à 1000 $A.m^{-2}$), le courant pour cette réaction devient plus faible. Cependant, lorsque la surface de l'électrode n'est pas recouverte de zinc, suivant la nature du matériau, la surtension pour l'hydrogène peut être plus faible, et ainsi la réaction principale n'est pas le dépôt de zinc mais la production d'hydrogène. Jusqu'à ce que l'électrode soit totalement recouverte de zinc, la part du courant utilisée pour la réduction de l'eau sera plus forte. Ce qui implique que sur l'ensemble du dépôt, le rendement faradique sera plus faible en utilisant une électrode propice à la réduction des protons. Bien entendu, plus le dépôt est long, plus la différence de rendement faradique entre une bonne et une mauvaise électrode à hydrogène s'amoindrit.

2.1. Conditions opératoires optimales

Les concentrations opératoires de l'électrolyse du zinc ont été rappelées dans le chapitre d'introduction. Ces conditions ont été étudiées pour obtenir le meilleur rendement faradique [49]. Guillaume a publié une étude [58] soulignant que le meilleur ratio de concentration H^+/Zn^{2+} se situait autour de 3 pour les gammes de densités de courant de l'électrolyse industrielle. Ce ratio de concentration peut être amené à changer suivant les besoins du procédé mais globalement il est maintenu pour les études sur le procédé ZHYNCELEC. Le rendement faradique baisse également quand la densité de courant est augmentée [59]. Comme précisé dans le chapitre 1, nous augmentons la densité de courant pour répondre à des contraintes de production suffisante d'hydrogène. La densité de courant dans nos expériences, sauf précisions contraires, est de 1000 $A.m^{-2}$.

2.2. L'électrode historique

Comme précisé au premier chapitre, le matériau d'électrode utilisé pour l'électrodépôt du zinc en milieu industriel est l'aluminium. Les raisons sont le faible coût et la très bonne conductivité de ce métal mais le point principal est le peu d'adhérence du zinc sur l'aluminium. Cela permet de détacher très facilement, d'une simple action mécanique, les feuilles de zinc lorsque le dépôt est terminé.

Ce qui était un avantage dans la production du zinc ne l'est pas dans le cas du procédé ZHYNCELEC. En effet, le manque d'adhérence du zinc sur l'aluminium peut conduire à un détachement du métal déposé, comme cela a pu être observé dans le réacteur d'Ergosup ou dans des expériences en laboratoires. Ce manque d'adhérence se traduit également par des trous observés dans le dépôt, des parties de l'électrode qui n'ont pas été recouvertes de zinc.

De plus, l'aluminium métallique a un potentiel standard (-1,66 V/ENH) [60] plus faible que celui du zinc (-0,76 V/ENH). Nous suspectons un probable couplage galvanique entre l'aluminium et le zinc à la fin de l'étape d'attaque, c'est-à-dire une réaction entre les ions Zn^{2+} et l'aluminium métallique. En effet, jusqu'à 835$mg.L^{-1}$ d'ions Al^{3+} a été retrouvé en solution à la fin de cycle alors que l'aluminium est relativement stable dans l'acide. L'hypothèse est que l'électrode d'aluminium est peu à peu attaquée électrochimiquement par le zinc. Le problème n'est pas le risque d'obtenir un co-dépôt zinc-aluminium, la réduction de ce dernier en milieu aqueux est extrêmement difficile. C'est principalement la corrosion de l'électrode d'aluminium

et l'altération de son état de surface qui sont redoutées, ce qui entraine un dépôt partiel de zinc sur l'électrode et donc un rendement faradique de plus en plus bas à chaque nouveau cycle.

Malgré tout, l'aluminium reste un matériau convenable pour le dépôt de zinc. Il existe plusieurs types d'aluminium et dans les concentrations similaires à celle de l'électrolyse industrielle du zinc (cf premier chapitre) à une densité de 1000 $A.m^{-2}$ les rendements faradiques de l'ordre de 87-94 %. Bien qu'un nouveau matériau pour l'électrode de zinc fasse l'objet d'une recherche, l'aluminium n'est pas définitivement écarté des possibilités.

2.3. Candidats testés pendant la thèse

Matériau A Un des autres candidats possibles est un matériau A. En effet, ce matériau à l'avantage d'être un conducteur électrique correct (sa conductivité électrique est de 100 $S.cm^{-1}$) et d'être parfaitement stable en acide sulfurique. De plus, toute la surface de matériau A est recouverte d'un dépôt uniforme de zinc. Enfin, la surtension de réduction du proton est très forte (plus de 3 V). Ce qui contribue à un bon rendement faradique, qui est de l'ordre de 90 % à 95 %. Bien que relativement adhérent, le dépôt peut être arraché mécaniquement de l'électrode mais jamais de dépôt de zinc ne s'est détaché du matériau A pendant une expérience.

Le défaut de ce matériau est d'être plus cassant qu'une électrode mécanique. Le matériau A fut cassé en plusieurs morceaux lors d'une expérience de montée en pression (200 bar) effectuée à Ergosup. Cela laisse à penser que si cette électrode n'est pas renforcée, elle ne pourra peut-être pas subir les cycles de compression et dépression.

Matériau B Après tests au laboratoire, il est très résistant à l'acide sulfurique.

Ce matériau a donc été testé comme électrode à zinc dans les conditions suivantes : 100$g.L^{-1}$ d'acide sulfurique et 50$g.L^{-1}$ de zinc. Le rendement est de 94 %, ce qui constitue l'un des meilleurs matériaux testés jusqu'à présent. De plus, ce matériau est plus résistant à la pression que le matériau A et meilleur conducteur électrique.

Il est toutefois à noter que le matériau B, comme le matériau A n'a pas encore été testé par Ergosup dans un réacteur et n'a pas subi différents cycles. C'est un matériau prometteur mais dont nous ignorions le comportement au cours des différents cycles.

Matériau C Le matériau C a également été testé comme électrode à zinc. Les premiers rendements faradiques sont bons, du fait des fortes surtensions pour la formation d'hydrogène à la surface. Cependant, cette électrode est loin d'être stable en milieu acide, particulièrement en présence d'oxygène, très présent lors de la première phase. On se retrouve alors avec en même temps des ions composants du matériau C en solution. On assiste à des dépôts de zinc très friables et une chute rapide des rendements faradiques. Cet élément est donc à éviter en tant qu'électrode à zinc.

2.4. Bilan

Dans le cas du remplacement de l'aluminium, trois matériaux peuvent être intéressants : l'aluminium, le matériau A ainsi que le matériau B. Le tableau suivant donne les rendements des différentes expériences au LEPMI pour ces différents matériaux.

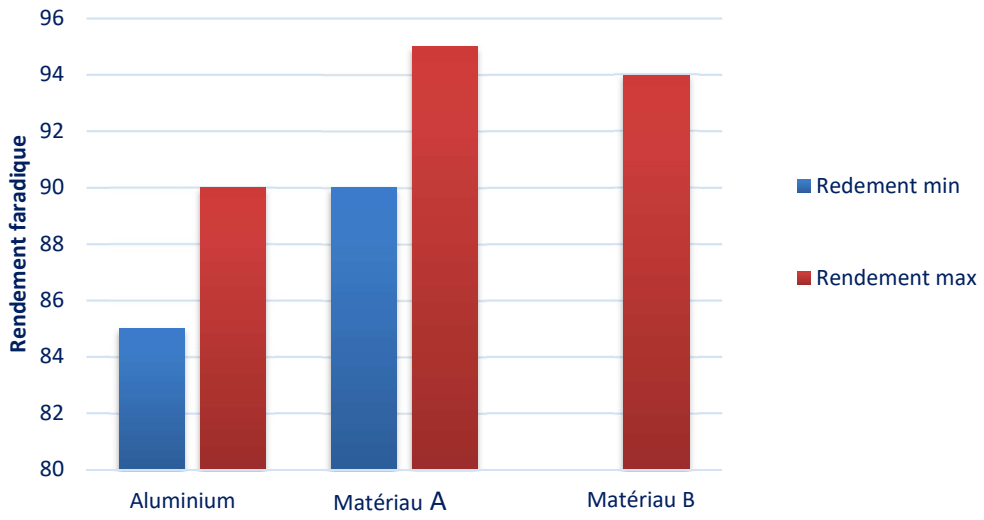

FIGURE 2.1 : Différence de rendement faradique entre l'aluminium, le matériau A et le matériau B, avec les plus faibles et les plus fortes valeurs de rendement faradique

3. ELECTRODE A OXYGENE

Cette section concerne les choix de matériau pour l'électrode qui permet la formation d'oxygène, c'est-à-dire l'anode dans la première étape. Le raisonnement est le même que pour l'électrode à zinc. Nous allons d'abord nous intéresser à l'électrode historique, celle qui est utilisée dans l'électrolyse industrielle du zinc puis nous allons la comparer avec de nouveau matériaux.

3.1. L'électrode historique

Comme l'aluminium pour le zinc, le plomb a été historiquement utilisé comme anode dans l'électrolyse industrielle. Plus exactement, ce sont des alliages de plomb et d'autres éléments qui sont utilisés pour plus de performance mais principalement plus de stabilité. En effet, si le premier atout du plomb est d'être peu cher, son principal défaut est de ne pas pouvoir supporter des densités de courant très élevées. Nous utilisons un alliage de plomb-argent fourni par la société Goslar, dont la teneur en argent est de 0,5 % en masse. Ce métal est ajouté pour augmenter la stabilité de l'électrode. Selon les données constructeur, ce type d'alliage peut résister à des densités maximales de 750 A/m² sans subir de dégradation. Au-dessus de cette valeur, l'électrode se détériore et commence à former des « boues de plomb » qui polluent le bain. Ces boues contiennent du sulfate de plomb ($PbSO_4$) qui peut se redéposer sous forme de plomb métallique à la cathode (cf chapitre 4). Le plomb est très peu soluble dans l'acide sulfurique (8 $mg.L^{-1}$) [50]. Cette faible solubilité est responsable de la formation de boues. Cette électrode est également peu conductrice, au regard d'autres métaux tel que l'aluminium, et donc peut présenter une distribution de courant inégale (cf chapitre 4). Cependant, on peut pallier ce problème en associant une « âme » d'un métal plus conducteur comme le cuivre ou l'aluminium.

3.2. Choix des autres matériaux

En milieu acide, les éléments présentant les surtensions les plus faibles pour le dégagement d'oxygène sont les métaux nobles [62], ce qui est peu surprenant puisque ces métaux sont utilisés dans les électrolyseur PEM les plus performants. L'utilisation d'électrodes massives de tels matériaux est difficilement concevable du fait de leurs prix élevés (le cours du

platine au 06/09/2018 est de 21 800 € le kilogramme). Pour cela, on recourt aux électrodes comportant une faible couche de tels éléments avec des anodes de type DSA (Dimensionnally Stable Anodes) [63]. Ces anodes sont composées d'une base de titane recouverte d'une couche d'oxyde de tantale pour empêcher la corrosion de la base [64] et de métaux nobles ou d'oxyde de métaux nobles, comme l'oxyde d'iridium ou de ruthénium. Ces électrodes sont théoriquement capables de supporter des densités de courant allant jusqu'à 5000 $A.m^{-2}$.

3.3. Méthode

Nous désirons comprendre quels seront les matériaux les plus performants électrochimiquement, c'est-à-dire présentant les surtensions les plus faibles, suivant les paramètres de températures et d'acidités de l'électrolyte. Les électrodes sont testées pour des solutions de 50, 100 et 200 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique pour des températures de 20, 40, 60, 80°C. Il n'y a pas de zinc en solution afin d'éviter un dépôt sur la contre électrode.

Nous rappelons que la chute ohmique est corrigée et que les tensions sont exprimées par rapport à l'ENH. Le balayage en potentiel commence à -0,03 V /OCP, c'est-à-dire 0,03 V avant la valeur de l'OCP (Open Circuit Voltage). L'OCP est le potentiel que prend l'électrode en solution en absence de courant. Cette valeur est mesurée par le potentiostat avant l'application d'un courant. L'avantage de déterminer l'OCP, et non d'imposer un potentiel de départ, et de voir si d'autres réactions électrochimiques ont lieu sur l'électrode avant le dégagement d'oxygène, donc de pouvoir juger de la stabilité en potentiel de cette électrode.

Nous prenons comme hypothèse que, lorsque la réaction de dégagement d'oxygène a démarré, si un matériau présente une surtension plus faible qu'un autre à une certaine densité de courant, la surtension sera plus faible également pour une densité de courant plus élevée. Cette hypothèse se base sur le fait que l'évolution des surtensions pour l'oxygène sont de types exponentielle (loi de Tafel) tant qu'il n'y a pas limitation par le transfert de matière. C'est pour cela que les valeurs de densité de courant présentées dans les différentes expériences sont plus faibles que celles utilisées dans le procédé réel, c'est-à-dire 1000 $A.m^{-2}$. Nous cherchons simplement à trouver le meilleur matériau parmi ceux que nous testons.

Nous avons sélectionné trois matériaux. Le platine qui est un matériau de référence pour l'électrolyse de l'eau, présent dans les électrolyseurs PEM. Nous utilisons alors une électrode

de platine massive de la marque Radiometer. La DSA est également étudié. Le plomb-argent qui représentait déjà un alliage connu dans l'électrolyse du zinc est également étudiée.

La comparaison se fait par les valeurs des potentiels d'électrode suivant les densités de courant. Il nous faut donc, après l'obtention des courbes du courant en fonction du potentiel, diviser ce courant par la surface de l'électrode. La surface considérée de l'électrode est sa surface géométrique et non sa surface active (voir annexe) qui n'est pas toujours possible de mesurer. Pour tous les matériaux présentés, il s'agit d'établir un ordre de performance basé sur la valeur de la surtension.

3.4. Présentation des résultats

Il n'est pas utile de montrer les résultats pour les 12 expériences (3 concentrations et 4 températures à chaque fois) puisqu'à chaque fois l'ordre de performance des matériaux est le même.

Les courbes de la figure 2.2 donnent des résultats suivant pour $50 g.L^{-1}$ d'acide sulfurique à 20°C.

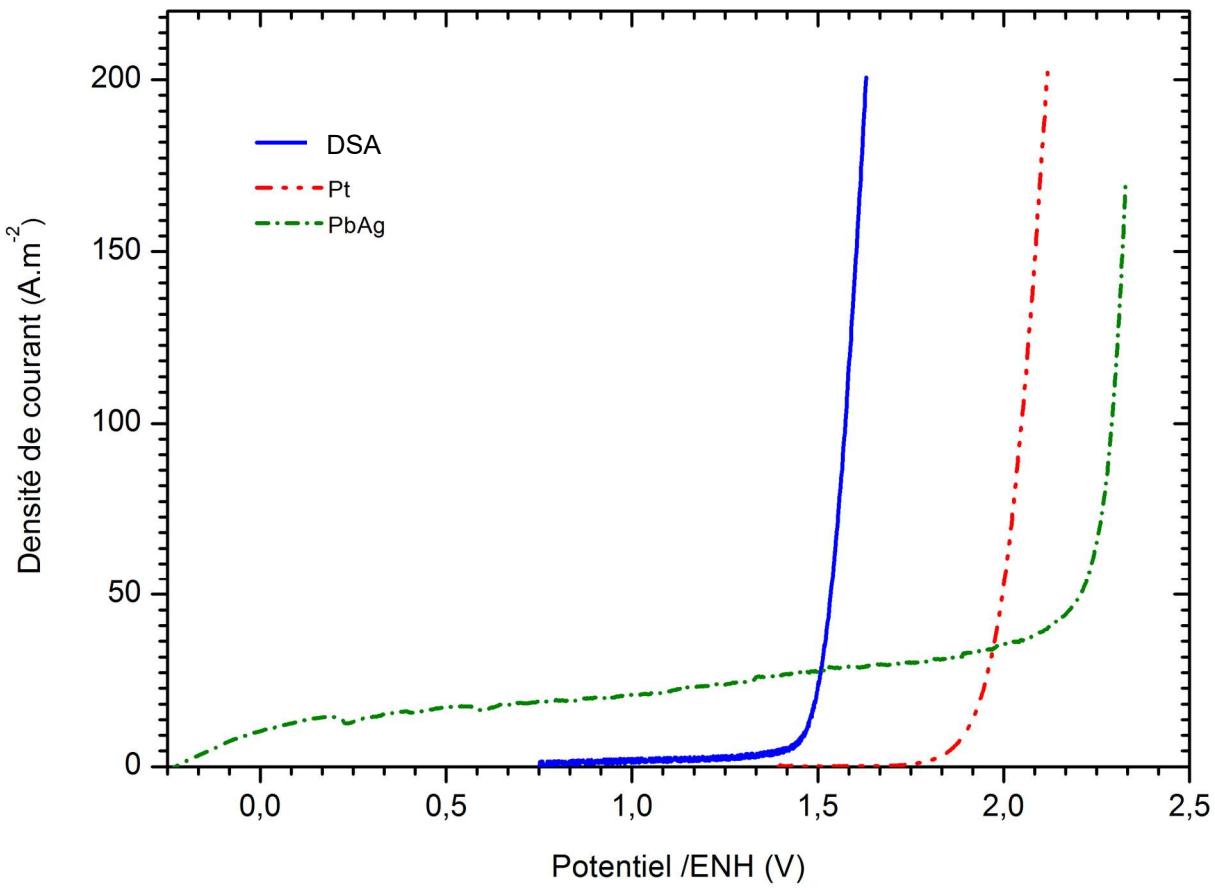

FIGURE 2.2 : Comparaison des surtensions pour la formation d'oxygène pour la DSA, le platine et l'alliage plomb-argent à 20°C et 50 g.L^{-1} d'acide sulfurique

Il y a une nette différence entre la DSA, le platine et le plomb-argent. Par exemple, à 100 A.m^{-2}, le potentiel de la DSA est de 1,5 V/ENH, alors que celui du platine est de 2 V/ENH et celui du plomb-argent à 2,3 V/ENH. La différence est plus marquée entre la DSA et les deux autres électrodes (0,5 V pour le platine) qu'entre platine et le plomb-argent.

Concernant l'électrode PbAg, nous constatons qu'une activité électrochimique apparait vers -0,23V/ENH, bien avant le potentiel de dégagement de l'oxygène. Il s'agit d'une oxydation de l'électrode. D'après son diagramme de Pourbaix [65], l'oxyde de plomb n'est pas stable en milieu acide à ce potentiel, la demi-réaction est la suivante :

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \tag{2.2}$$

Passé 1,6 V/ENH, le plomb s'oxyde suivant la réaction suivante :

$$Pb^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \tag{2.3}$$

L'oxyde de plomb est alors stable dans l'acide à partir de ce potentiel (1,6 V/ENH). L'électrode ne se détériore plus, et c'est sur cette couche d'oxyde de plomb qu'aura lieu la production d'oxygène. Il est cependant à noter que lorsque la réaction s'arrête, cette électrode de plomb-argent retourne dans une zone de potentiel où l'oxyde de plomb n'est pas stable et donc cette couche d'oxyde formée à chaque expérience sera corrodée par l'acidité de l'électrolyte.

La DSA est meilleure que le platine, et tous les deux sont meilleurs que le plomb-argent pour la réaction de dégagement d'oxygène. Quelles que soient la concentration d'acide et la température, le résultat est le même. On ne s'intéressera donc qu'aux résultats de la DSA par la suite.

Une densité de courant de 200 $A.m^{-2}$ est fixée pour comparer l'évolution de la surtension en fonction de l'acidité et de la température.

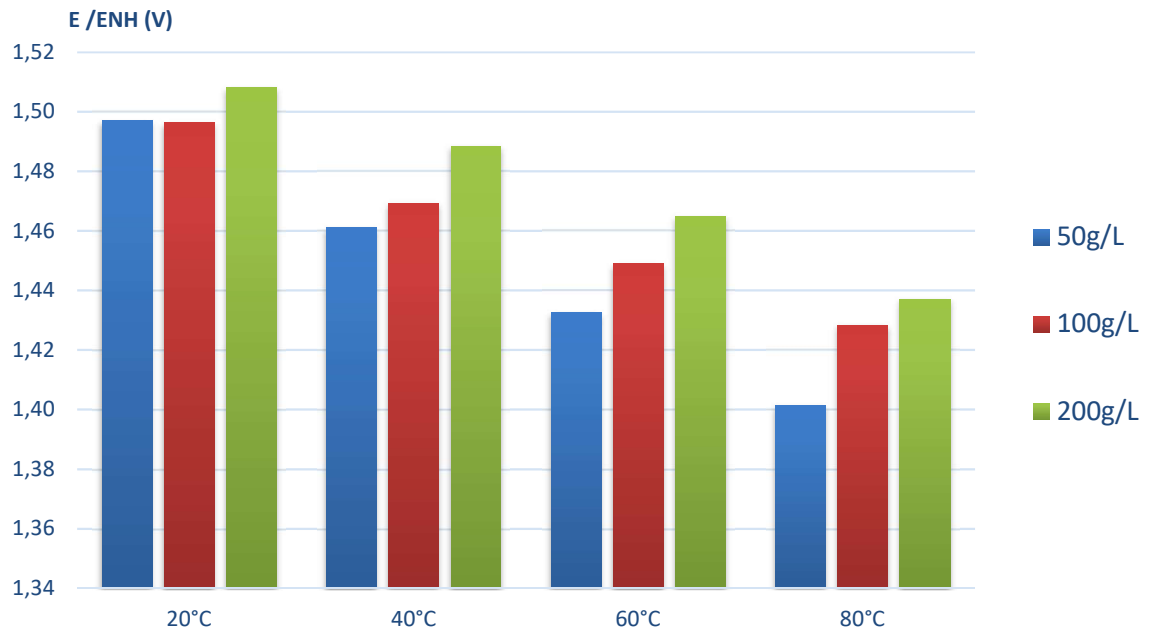

FIGURE 2.3 : Evolution du potentiel de la DSA suivant la température et l'acidité pour une densité de courant de 200 $A.m^{-2}$

La surtension est plus faible si la concentration en acide est plus faible (ie si l'acidité est plus élevée), en accord avec les lois chimiques puisque les protons sont des produits de la demi-réaction de formation de l'oxygène.

$$2\,H_2O \rightarrow O_2(g) + \ 4e^- + 4H^+ \tag{2.4}$$

De la même façon, la surtension pour une même concentration est plus faible lorsque la température augmente, en accord avec les lois électrochimiques de type Arrhenius. Ces tendances en température et concentration sont les mêmes pour le platine et le plomb.

Toutes ces surtensions pour la DSA restent relativement proches, il n'y a que 0,1 V de différence entre la plus grande surtension (200 $g.L^{-1}$ à 20°C) et la plus petite (50$g.L^{-1}$ à 80°C). A titre indicatif, les tensions de cellules dans le réacteur actuel d'Ergosup, c'est-à-dire en tenant compte des surtensions et de la chute ohmique, est d'environ 3,5 V. De plus la différence de potentiel entre cette DSA et le platine est d'environ 0,5 V. Si cette DSA est bien l'électrode à oxygène, la surtension de ce matériau n'a pas de forte influence sur l'établissement des conditions optimales du procédé ZHYNCELEC, c'est plus sa nature qui compte. La température et le pH pourront être choisis en fonction d'autres paramètres tels que la vitesse de dissolution du dépôt de zinc par exemple.

La DSA est meilleure en termes de performance électrochimique et peut monter à de plus grandes densités de courant que l'électrode de plomb-argent mais reste plus chère.

4. ELECTRODE A HYDROGENE

De la même façon que pour l'électrode à oxygène, Nous cherchons le meilleur candidat pour l'électrode à hydrogène par la mesure du potentiel d'électrode suivant la température et l'acidité.

4.1. Comparaison Platine-DSA

De la même façon que pour la production d'oxygène, les métaux nobles sont considérés en milieu acide comme les matériaux avec les surtensions les plus faibles pour la réduction de l'eau [62]. Selon Miles, le platine est même meilleur que l'oxyde d'iridium pour la réaction de formation d'hydrogène.

Toujours d'après Miles, en milieu acide, les métaux nobles comme le platine ou l'iridium sont quasi équivalents en termes de surtension pour le dégagement de l'hydrogène. La DSA est comparée au platine. Les voltampérogrammes de cette expérience sont données sur la figure 2.4. En mesurant les surtensions pour les DSA et pour le platine dans les mêmes conditions (de 50 à 200 $g.L^{-1}$ en acide sulfurique et de 20 à 80°C), on constate que le platine est meilleur que la DSA quels que soient les paramètres. Le graphique 2.4 donne une comparaison pour 20°C à 50$g.L^{-1}$ d'acide sulfurique. Nous pouvons constater que pour la même densité de courant que nous avons utilisée pour comparer la DSA et le platine pour la formation d'oxygène, 100 $A.m^{-2}$, la différence de potentiel est inférieure à 0,1 V, alors qu'elle était de 0,5 V pour l'oxygène.

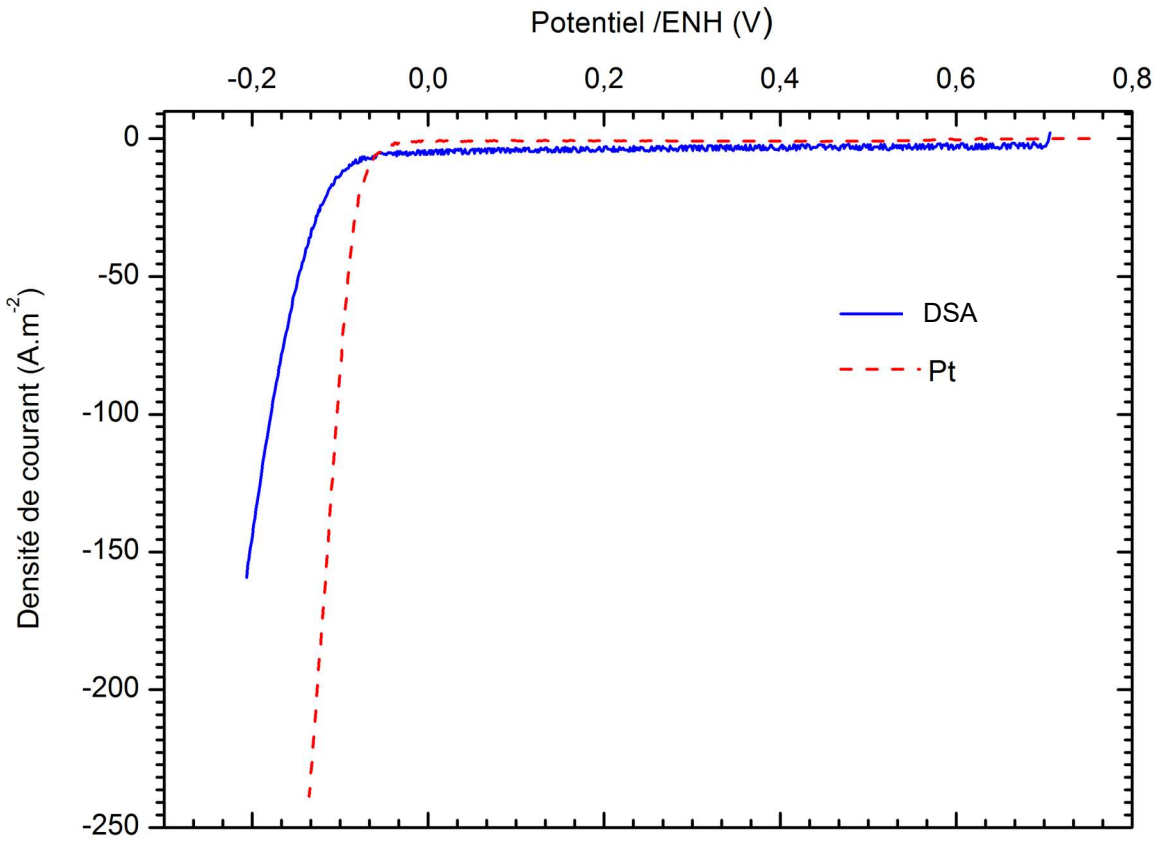

FIGURE 2.4 : Comparaison des potentiels pour l'électrode de platine et la DSA pour 50 g.L^{-1} à 20°C

Ces voltampérométries ont été une nouvelles fois réalisées par rapport à l'OCP. La courbe du platine dès 0,78 V/ENH, ce qui montre une activité électrochimique, qui est très faible puisque la densité de courant est quasiment nulle. La seule réduction possible à ce potentiel est celle de l'oxygène dissous, ce qui est négligeable. En revanche, la DSA montre une activité électrochimique plus importante à partir de 0,7 V/ENH. Cette réaction, sans doute concomitante avec une réduction de l'oxygène en solution, pourrait correspondre à une réduction de l'oxyde en élément métallique [66] suivant la réaction suivante:

$$MO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow M + 2H_2O \tag{2.5}$$

La réaction de dégagement d'hydrogène n'a pas lieu sur l'oxyde mais sur l'élément métallique. Ceci n'est aucunement un problème puisque les éléments qui constituent les DSA sont eux-même de bons catalyseurs pour la réaction de production d'hydrogène selon Miles. Cependant, selon Cherevko [67], [68], si cette réaction est thermodynamiquement possible, elle

n'a pas lieu en milieu acide car elle est cinétiquement trop lente. C'est bien encore de l'oxyde métallique qui sert de métal noble sur notre DSA pour la formation d'hydrogène.

4.1.1. Limites DSA

Cependant, les DSA posent problème pour la réaction de dégagement d'hydrogène. En effet, ces DSA sont formées d'une base de titane recouverte d'une couche de tantale et d'oxydes de métaux précieux. Lors de la formation d'hydrogène sur l'électrode, le gaz diffuse à travers la couche d'oxydes et vient réagir avec le titane pour former des hydrures [69]. Cette couche d'hydrure de titane gonfle et délamine la couche d'oxydes. Pour nous assurer de la stabilité de ces électrodes, nous avons maintenu la production d'hydrogène sur une DSA pendant trois jours à un courant de 2A dans une solution concentrée à 100 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique. La figure 2.5 montre la photo de deux électrodes DSA avant réaction (seule la grille de droite est utilisée) et la photo après la réaction.

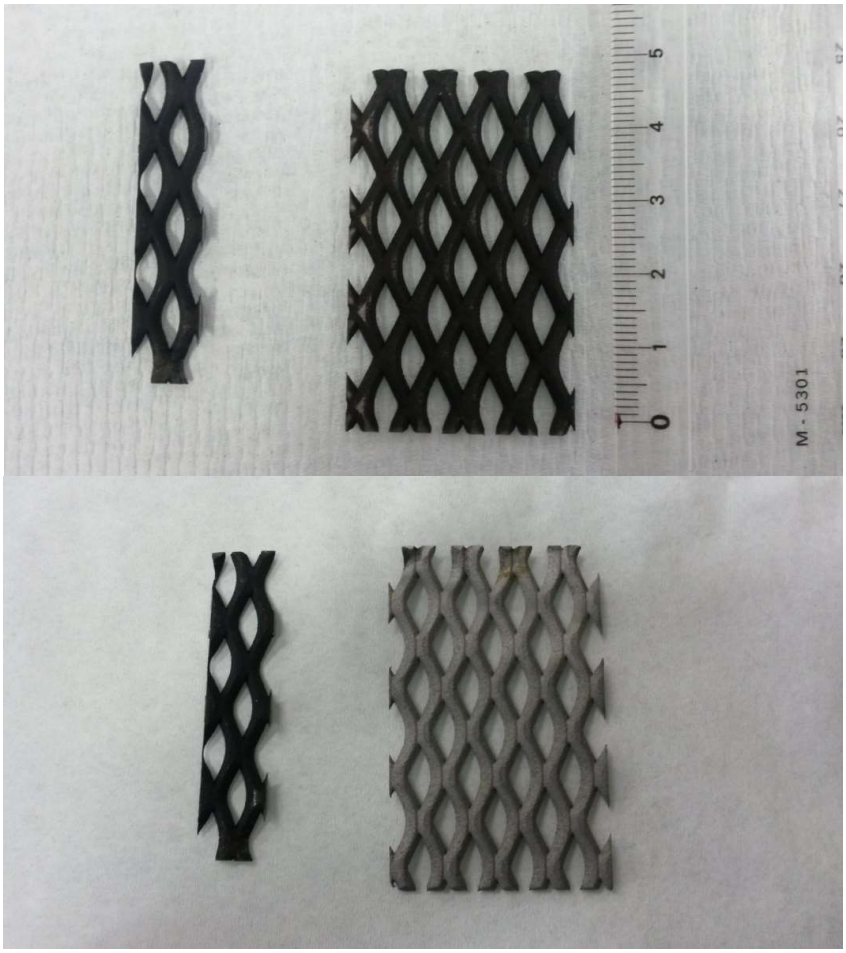

FIGURE 2.5 : comparaison d'une grille DSA avant et après passage d'un courant pour la formation d'hydrogène.

On observe que la couche d'oxydes a complètement disparu par rapport à la DSA (de gauche) qui n'a pas été utilisée. Pour nous en assurer, nous pouvons comparer deux voltampérométries cycliques effectuées sur cette même électrode dans les mêmes conditions avant et après l'expérience de trois jours (représenté sur la figure 2.6). Pour une fois, c'est le courant et non la densité de courant qui est donnée en fonction du potentiel de l'électrode par rapport à l'ENH. Ceci s'explique que sur une grille il n'est pas facile de mesurer la surface de l'électrode. Pour ne pas donner de mauvaises valeurs nous préférons indiquer le courant.

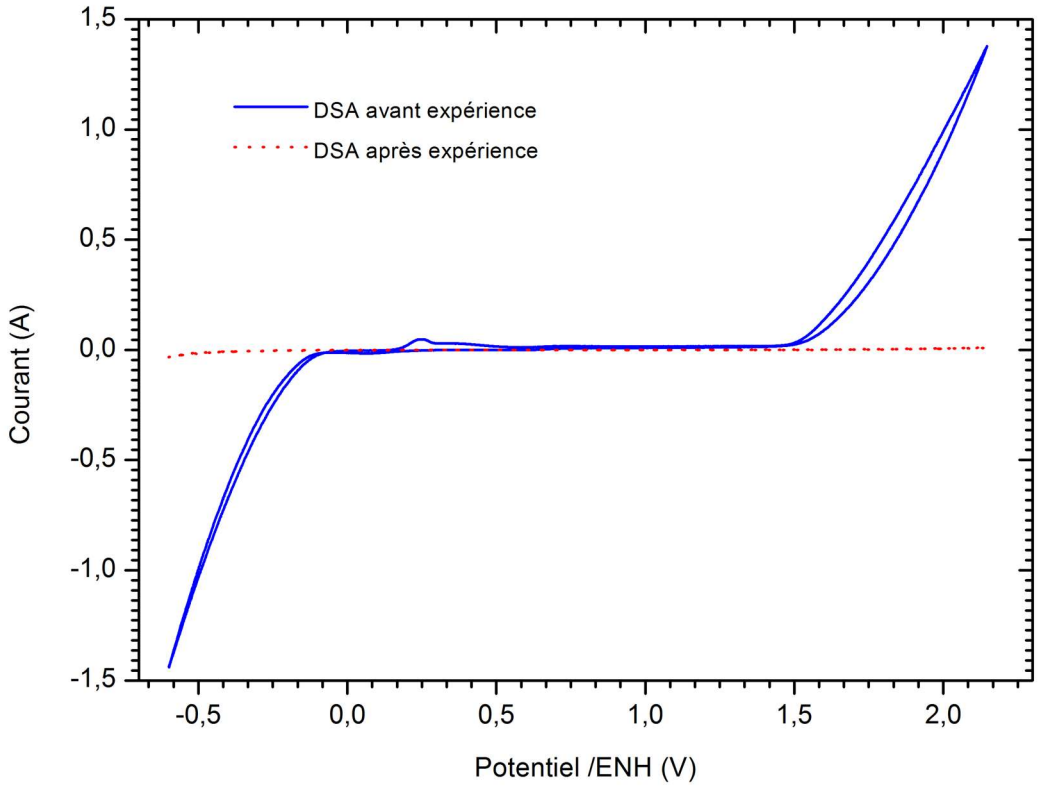

FIGURE 2.6 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA avant et après son exposition à un courant prolongé de 2 A pendant trois jours.

L'activité électrochimique de l'électrode est complétement différente. Pour un même potentiel, le courant est quasiment nul. L'électrode ne peut plus servir ni pour la réaction de production d'oxygène, ni pour la production d'hydrogène. Les DSA ne peuvent être utilisées comme électrodes à hydrogène. Il est à noter que le dépôt d'oxydes qui se détache de l'électrode n'est pas attaqué par l'acide sulfurique, ce qui montre la grande stabilité de ces oxydes dans ce milieu.

4.2. Nouveaux Candidats

Le but est de trouver des matériaux non nobles, car trop chers, pour l'électrode à hydrogène. Plusieurs candidats sont testés comme le matériau D, le matériau E. Nous testons aussi les matériaux F et G. Ces matériaux sont moins chers que des électrodes avec des métaux nobles mais ne peuvent être utilisés comme électrode à oxygène car en milieu acide ils subissentgénéralement une importante corrosion électrochimique aux potentiels d'oxydation de l'eau. Tous ces matériaux testés ne sont des candidats possibles seulement pour l'électrode à hydrogène.

Le graphique suivant (figure 2.7) présente les voltampérométries pour une concentration de 50 g.L^{-1} à 20°C. Comme pour la formation d'oxygène, quelles que soient la température et la concentration, les matériaux suivent le même ordre de performance.

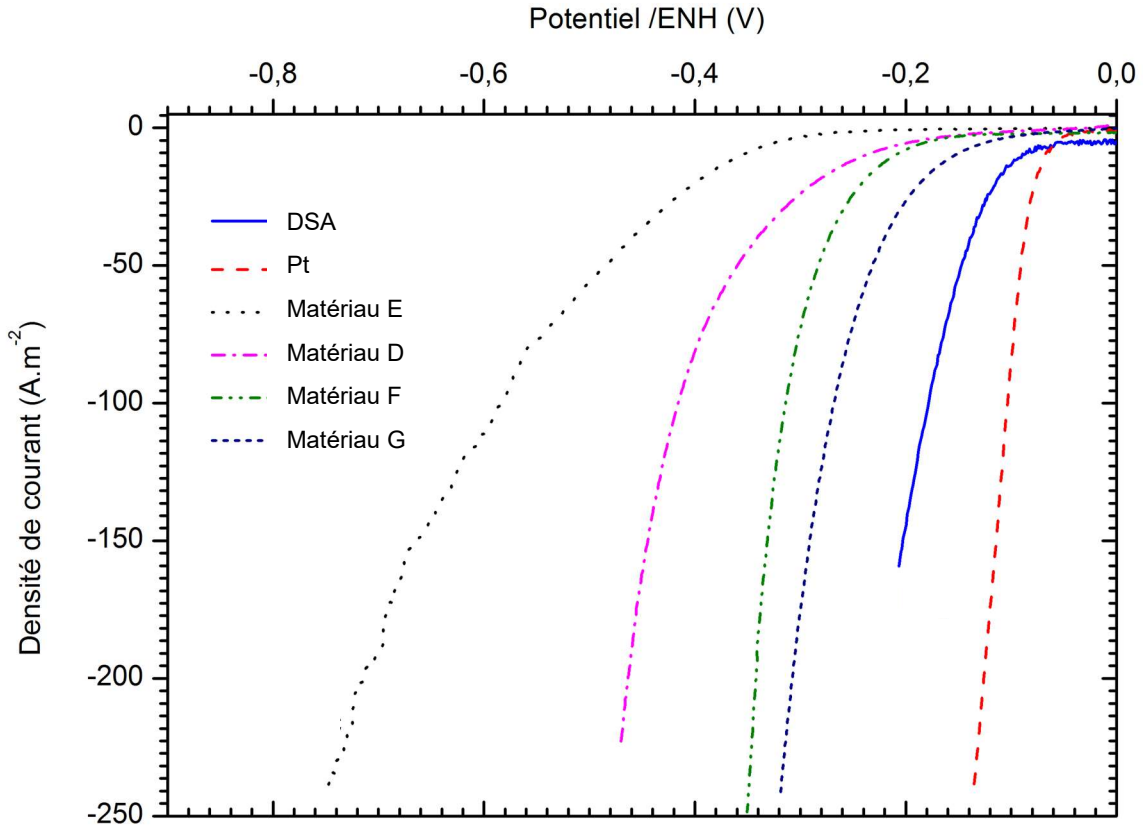

FIGURE 2.7 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA, platine, matériau E, matériau D, matériau F et matériau G à 50 g.L^{-1} à 20°C

Si on se place à 100 $A.m^{-2}$, on peut constater que des matériaux comme le matériau G et matériau F ont une différence de potentiel entre 0,15 et 0,2 V, le matériau D une différence de 0,3 V, ce qui commence à être important et le matériau E de presque 0,5 V. La comparaison avec le platine n'est pas forcément pertinente puisque ce matériau a peu de chance d'être utilisé en tant qu'électrode à hydrogène. Comparons plutôt le matériau E au matériau F, qui semble être un candidat prometteur pour l'électrode à hydrogène. La différence à cette densité de courant est de 0,3 V, ce qui n'est pas négligeable sur l'ensemble du procédé. De plus, contrairement aux autres matériaux, la surtension du matériau E augmente plus rapidement en fonction de la densité de courant.

On peut résumer selon l'abréviation suivante : prenons deux métaux M1 et M2, M2 a une surtension plus faible que M1 pour la réaction d'hydrogène alors nous écririons M2>M1. Ainsi, l'ordre pour les différents matériaux sont Pt>DSA>Matériau G>Matériau F>Matériau D> Matériau E. Ceci se confirme quel que soit la température et l'acidité.

4.2.1. Nanoparticule de métaux nobles

Puisque la DSA ne peut pas fonctionner sur le long terme en tant qu'électrode à hydrogène, nous pouvons utiliser la même idée de déposer des métaux nobles, comme un catalyseur A mais cette fois-ci sur une surface du matériau F qui résistera à l'hydruration. Ainsi, on réalise une encre de carbone à partir de nanoparticule de catalyseur A sur carbone Vulcain XC-72 (pour un taux de 20% de catalyseur A) fournits par la société E-TEK, INC. Cette encre est déposée ensuite sur l'électrode en matériau F. Ce matériau est appelé NP. Le graphe suivant (figure 2.8) donne les surtensions pour l'hydrogène de NP, dans les mêmes conditions que précédemment, comparées à ceux des matériau F, matériau G, du platine et de la DSA.

On obtient Pt>DSA>NP>Matériau G>Matériau F. Le Matériau G est meilleur en termes de surtension que Matériau F mais en l'améliorant avec des nanoparticules de catalyseur A, on obtient un mixte entre les performances de du catalyseur A et celle du matériau F, meilleur que le matériau G. Cependant, cette expérience est juste une idée de concept, non la fabrication d'un matériau en lui-même. L'argent ne peut servir d'électrode à oxygène et il n'est pas sûr que ces nanoparticules de carbone ne se détériorent pas également à plus haut potentiel ou sous l'effet de la pression dans le réacteur électrochimique.

Le catalyseur A a été déposé sur le matériau F mais le même procédé pourrait être appliqué à du platine et sur un substrat différent. Il s'agit de la même idée que les cathodes des électrolyseurs PEM (Proton Exchange Membrane) : des nanoparticules de platine déposées sur du carbone.

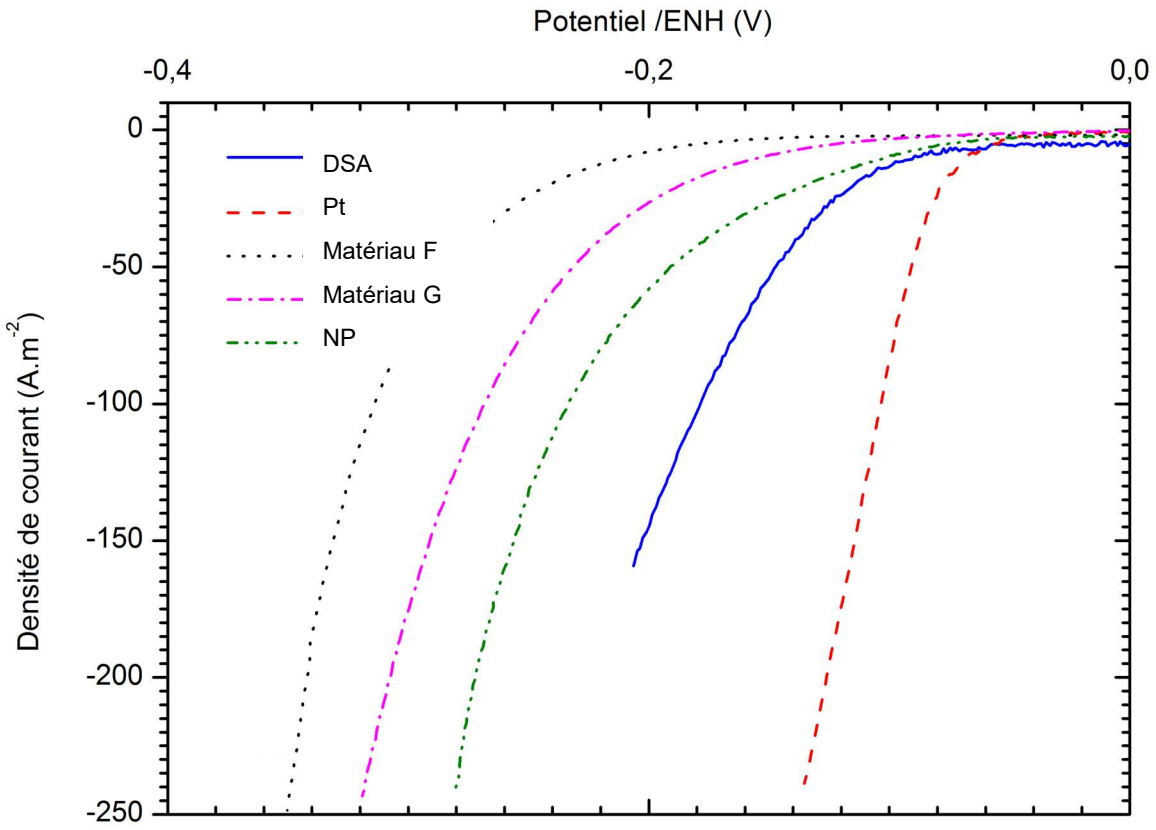

FIGURE 2.8 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA, platine, Matériau F, Matériau G et NP à 50 g.L^{-1} à 20°C

4.2.2. Cas du matériau H

On s'intéresse au cas du matériau H, cet alliage principalement de matériau G. Puisque le matériau G est meilleur que le matériau D en termes de surtension pour la réaction de dégagement d'hydrogène, nous pouvons supposer que les atomes de matériau G ont une plus grande activité catalytique que les atomes de matériau D pour cette réaction. Dans cette hypothèse, le matériau H serait au pire meilleur que le matériau D en termes de surtension et, au mieux, ses surtensions serait au moins égal à celle du matériau G. Le matériau H est donc comparé au matériau D, au matériau G et au matériau F qui est un matériau dont les surtensions

se situent entre celle du matériau G et du matériau D toujours à 50 g.L^{-1} et 20°C. Le graphique 2.9 donne les surtensions de ces différents matériaux.

On constate que si l'activité électrochimique du matériau H commence effectivement à plus haut potentiel que le matériau F, la surtension est plus lente et qu'au final la surtension du matériau H, bien que meilleure, reste proche de celle du matériau D. Il n'y a pas de si grande différence entre ces deux matériaux, ce n'est pas la performance électrochimique qui pourra trancher si le choix devait se porter sur ces deux éléments.

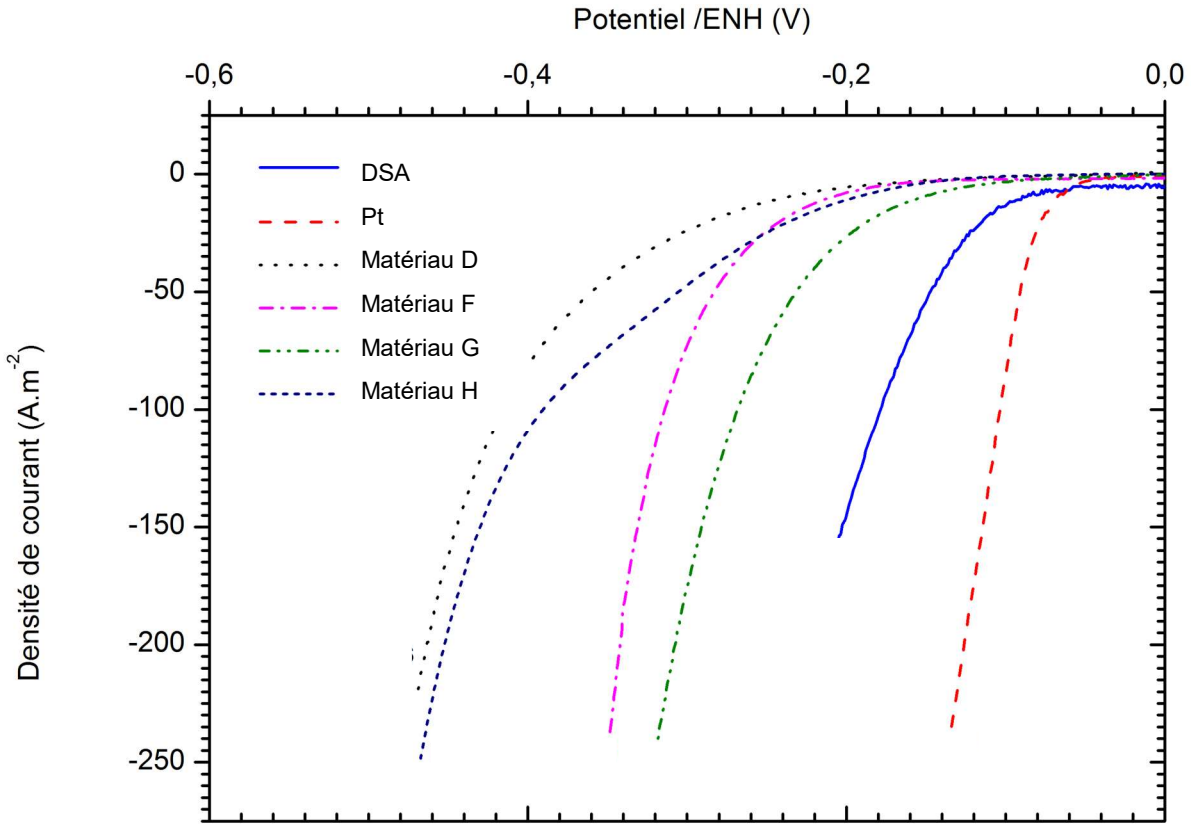

FIGURE 2.9 : Voltampérogrammes réalisés sur une DSA, platine, matériau D, matériau F, matériau G, matériau H, à 50 g.L^{-1} à 20°C

4.2.3. Matériau B

Le matériau B a été testé en tant que cathode à hydrogène à 100g.L^{-1} d'acide sulfurique et 20°C. La figure 2.10 montre une voltampérométrie réalisée avant l'OCP pour les différents matériaux suivants : platine, matériau D, matériau E et matériau B. Le matériau E était considéré comme le moins bon des matériaux pour l'hydrogène avec une surtension de plus de 0,5 V supérieur à celle du platine. En réalité, le matériau B est encore moins performant pour le

dégagement d'hydrogène. C'est d'ailleurs ce qui contribue à son très bon rendement faradique (94 %) en tant qu'électrode à zinc (cf. partie électrode à zinc).

On constate de plus que passé 0,2 V/ENH, ce matériau commence à s'oxyder. Il n'est donc pas adapté non plus pour une électrode à oxygène.

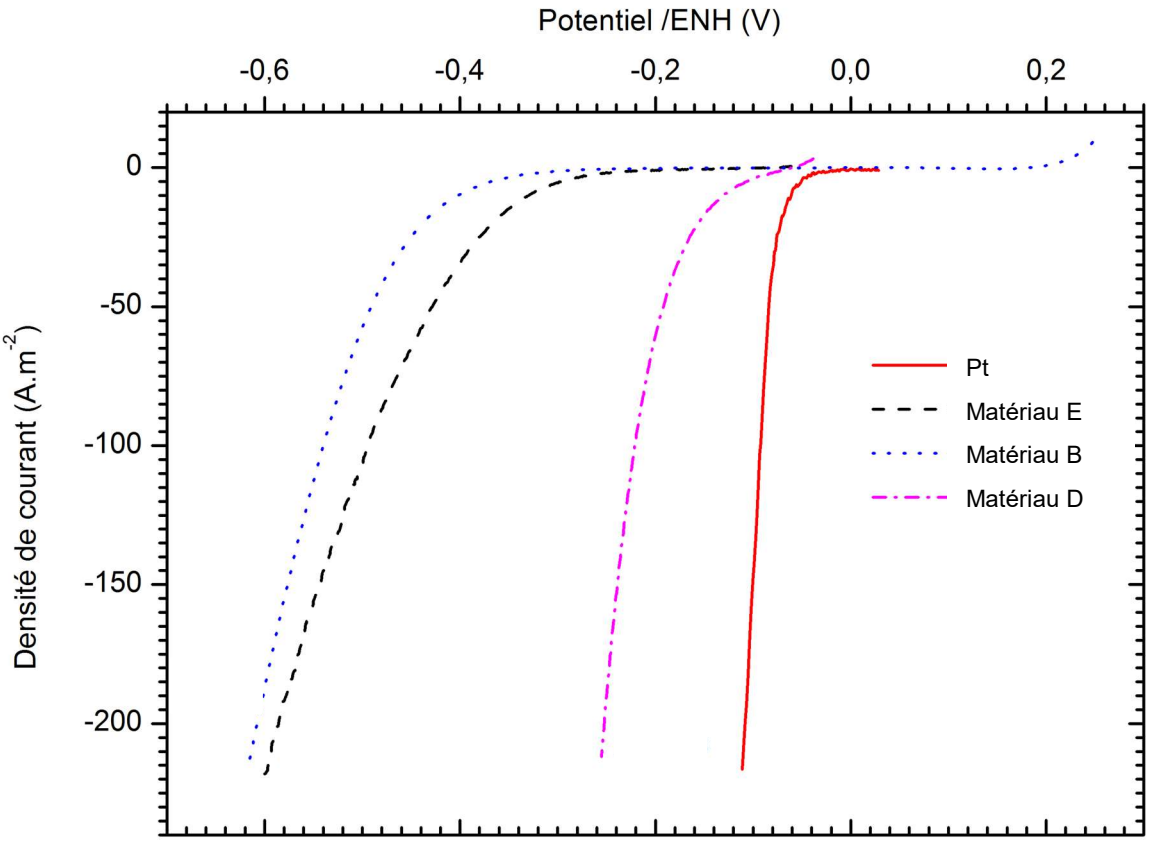

FIGURE 2.10 : Voltampérogrammes réalisés sur du platine, matériau D, matériau E et matériau B à 100 g.L^{-1} à 20°C

4.3. Comparaison matériau F et matériau E

Du point de vue des surtensions mesurées, le matériau F est meilleur que le matériau E. Cependant, lors des expériences menées à Ergosup, dans un système de pile avec l'électrode de zinc, l'inverse fut observé. En effet, juste en connectant une électrode de zinc avec une électrode à hydrogène, à même concentration et à même température, la tension était plus basse pour une électrode de matériau E qu'une électrode de matériau F. Ceci est en totale contradiction avec les mesures de surtensions observées.

4.3.1. Hypothèse du dépôt de plomb

L'explication peut être apportée par un autre élément : la composition du bain. En effet, Ergosup a mené ces expériences avec une électrode de plomb-argent comme électrode à oxygène. Cette électrode relâche des « boues » de plomb (cf. partie électrode à oxygène). Un dépôt s'était formé à la surface de l'électrode matériau F. Cette électrode matériau F a été par la suite polie et nettoyée à l'acide sulfurique bouillant.

Une électrolyse de l'eau en acide sulfurique (100 $g.L^{-1}$) a été menée au LEPMI avec le même type d'électrode de plomb-argent utilisé par Ergosup en tant qu'électrode à oxygène. Nous prenons comme électrode à hydrogène, dans un premier cas une électrode de matériau E et dans le deuxième cas l'électrode en matériau F polie. Des boues de plomb ont bien été formées lors de l'électrolyse, la densité de courant était pour les deux électrodes proches de 1000 $A.m^{-2}$. La tension est restée constante pour le cas du matériau E alors que dans le cas de matériau F la tension augmente brutalement. Quand nous sortons l'électrode matériau F, un nouveau dépôt s'est formé dessus. Ce dépôt ne semble pas se dissoudre dans l'acide sulfurique de la solution. L'électrode est alors plongée dans de l'acide méthane sulfonique à 100 $g.L^{-1}$ à température ambiante dans laquelle le plomb est très soluble [50]. Le dépôt formé sur l'électrode matériau F est alors dissous. Nous mesurons de nouveau la surtension électrochimique (figure 2.11) et nous constatons qu'elle est certes plus élevée que celle mesurée lors de nos premières expériences mais qu'elle reste plus faible que celle du matériau E.

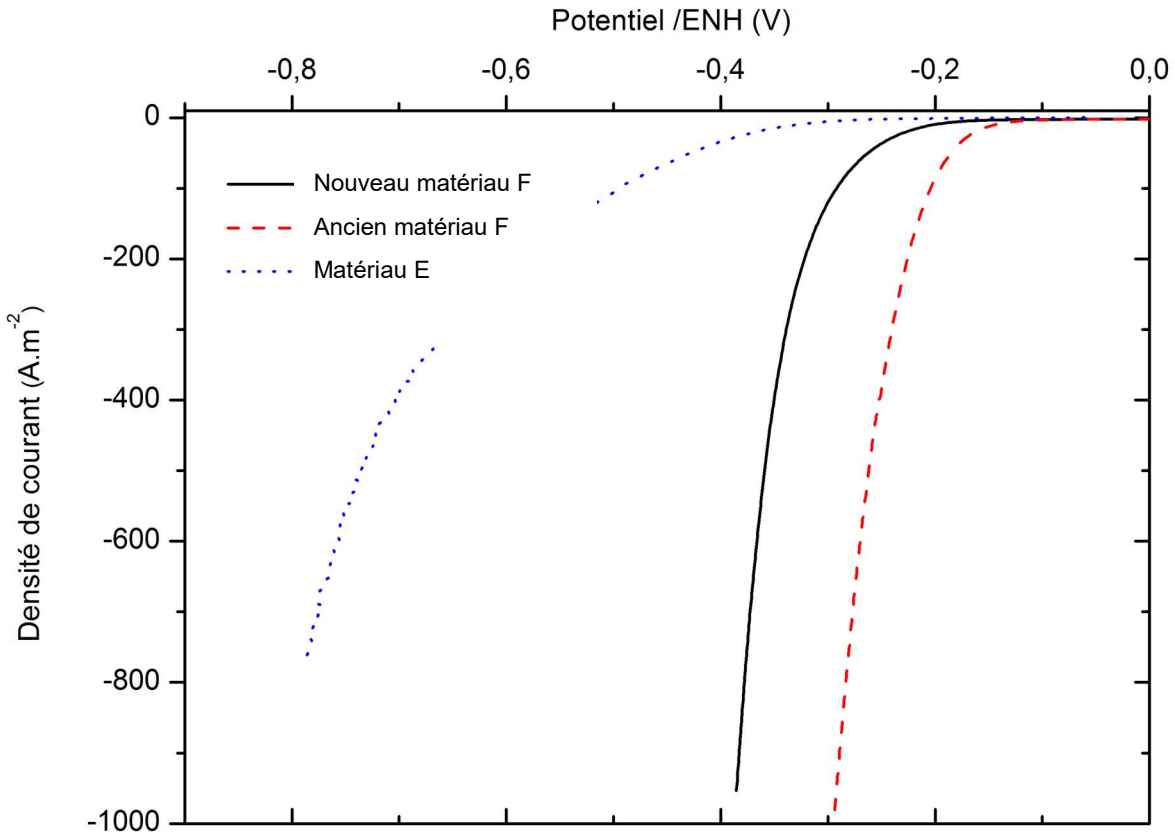

FIGURE 2.11 : Voltampérogrammes réalisés sur le matériau F avant contact avec les boues de plomb (ancien matériau F), le matériau F après contact avec les boues de plomb (nouveau matériau F) et le matériau E et à 100 g.L^{-1} à 20°C

Le bilan est donc qu'effectivement le matériau F est meilleur que le matériau E du point de vue électrochimique mais il possède plus d'affinité avec le plomb, qui se dépose plus facilement que sur le matériau E. Si l'électrode à oxygène est une DSA alors il est préférable d'utiliser le matériau F en tant qu'électrode à hydrogène. À l'inverse, si l'électrode à oxygène est du plomb-argent et qu'il n'y a pas de séparateur entre les deux électrodes, alors il vaut mieux utiliser une électrode de matériau E. A souligner que l'électrode matériau F recouverte de plomb présente des surtensions plus fortes que le matériau E (de 0,4 V), ce qui permet également de ne pas retenir le plomb comme électrode à hydrogène.

4.3.2. Expérience par chronopotentiométrie

Des essais réalisés par Ergosup sont en contradiction avec cette conclusion. Peut-être alors la voltampérométrie n'est pas l'outil adapté pour comparer ses deux matériaux. Deux chronopotentiométries, la densité de courant est fixée, sont réalisées à 1000 A.m^{-2} à 20°C et 100 g.L^{-1} d'acide sulfurique, une sur une électrode de matériau F et l'autre sur une électrode de

matériau E. La contre électrode est une DSA. Les courbes de ces expériences sont données sur la figure 2.12. L'argent suit un comportement que nous pourrions considérer comme classique : au bout d'un certain temps, 4000 s dans notre cas, le potentiel se stabilise vers -0,33 V/ENH. Cette forme de courbe est observée sur tous les types de matériaux utilisés comme électrode à hydrogène dans d'autres expériences. En revanche, le potentiel du matériau E ne se stabilise pas et ne cesse d'augmenter. La température et l'acidité de la solution sont mesurées et restent constante. La forme de la courbe peut faire penser à une « activation » de l'électrode par l'hydrogène : la formation d'hydrogène sur le matériau le rend plus performant électrochimiquement. Quand l'électrode de matériau E est sortie de la solution, la surface de l'électrode s'est éclaircie (cf figure 2.13).

Nous avons à notre dispositions deux plots de matériau E, un ayant servi d'électrode à hydrogène, que nous qualifions de « plot activé » et un autre qui n'a jamais été utilisé, qui est un plot neuf.

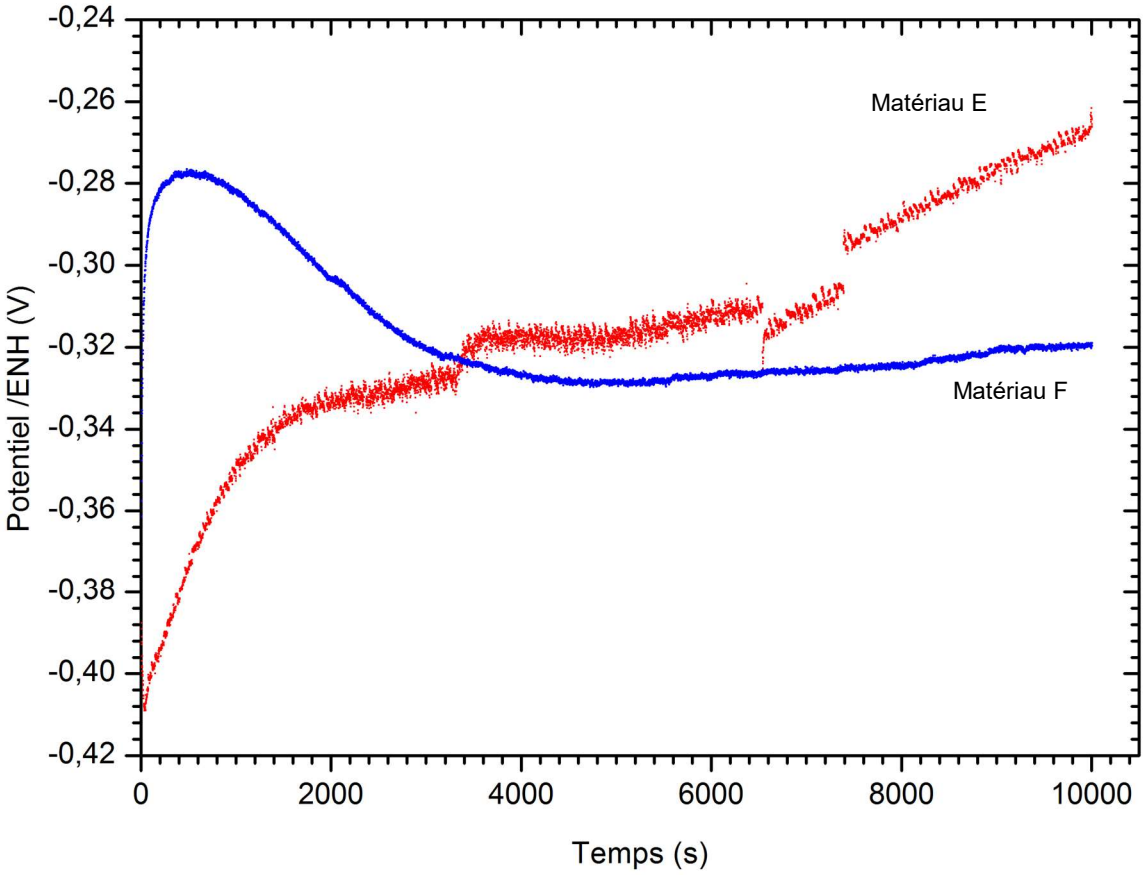

FIGURE 2.12 : Chronopotentiométries réalisées sur du matériau E et sur le matériau F à 1000 A.m^{-2} à 20°C et 100 g.L^{-1} d'acide sulfurique

Ces deux plots sont analysés grâce au microscope électronique à balayage (MEB, annexe B). Les photomicrographies obtenues sont données sur la figure 2.13 pour le plot activé (seulement sur la partie devenue plus clair du plot) et sur la figure 2.14 pour le plot neuf.

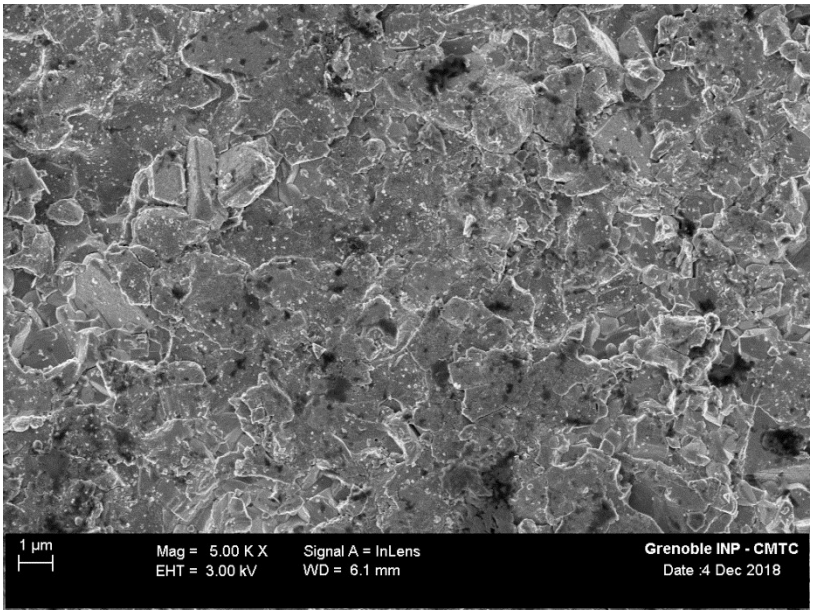

FIGURE 2.13 : photomicrographie réalisée sur le plot activé, agrandissement 5000 fois

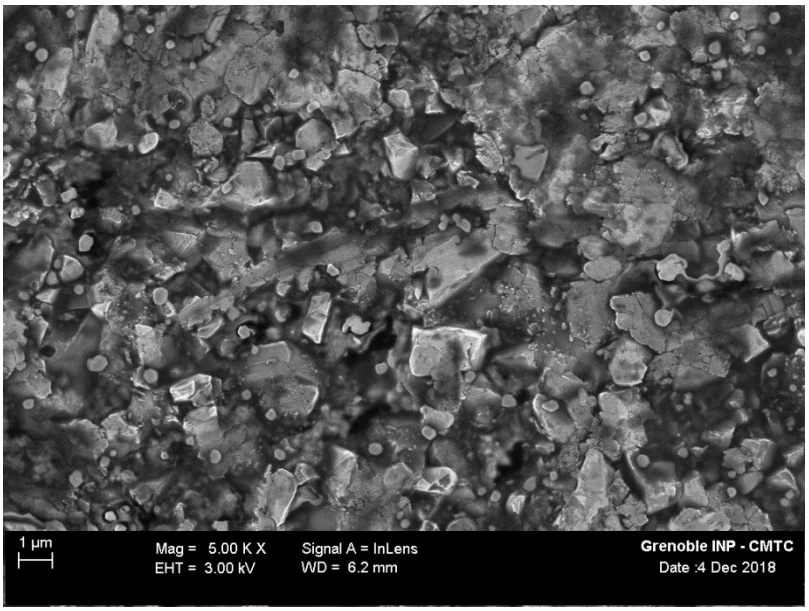

FIGURE 2.14 : photomicrographie réalisée sur le plot neuf, agrandissement 5000 fois

Le premier point est que la surface du plot activé est assez plate, n'a pas beaucoup de relief, alors que la surface du plot neuf est plus rugueuse, cela se constate par le fait que le contraste est moins net sur la photomicrographie 2.15, celle du plot neuf. L'hydrogène naissant a corrodé le plot. Le deuxième point est que la couleur du plot neuf est plus uniforme alors que le plot activé présente des zones blanches et des zones grises. En analyse MEB, plus un élément est loin dans le tableau périodique, plus il ressort blanc. Une analyse élémentaire est effectuée sur ces deux plots, en particulier sur les zones grises et blanches pour le plot activé.

La conclusion de ces analyses est que la composition de la zone grise du plot activé est sensiblement la même que celle du plot neuf, et on y retrouve, en plus de l'élément attendu, trois autres éléments. En revanche la zone blanche ne présente quasiment pas ces éléments. Les données du fournisseur confirment que ces éléments sont présents dans le matériau E mais représente moins de 1 % de la composition du matériau.

4.3.3. Conclusion sur le matériau E

Nous concluons cette étude sur le matériau E de la manière suivante : ce matériau est assez performant électrochimiquement, plus que le matériau F, pour la formation d'hydrogène mais il est difficile de le constater en première approche car trois éléments, pourtant présent en petite quantité, inhibent la réaction de formation de l'hydrogène. L'hydrogène naissant sur cette électrode corrode la surface de l'électrode contenant ces éléments et rend le matériau E plus pur et donc plus performant. Il n'y a pas de véritable activation électrochimique de l'hydrogène sur ce matériau.

Nous avons voulu écrire cette étude, un peu longue, par ordre chronologique et en décrivant les différentes étapes du raisonnement pour mettre l'accent sur deux points précis :

- Il est nécessaire de se méfier de la composition des électrodes testées, même pour des petits pourcentages d'élément. Personne n'avait fait attention à ces trois éléments supplémentaires dans le matériau E avant l'analyse MEB
- La performance testée en laboratoire à court terme d'une électrode peut se révéler bien différente sur du moyen ou long terme. Des résultats de ce chapitre pourront être remis en cause après une utilisation prolongée dans le procédé ZHNYNCELEC

4.4. Bilan électrode hydrogène

En conclusion, on peut dresser le constat suivant pour les différentes électrodes à hydrogène, en considérant que les performances électrochimiques du matériau E et du matériau F sont proches

Pt>DSA>NP>matériau G>matériau E et matériau F>matériau H> matériau D >matériau B

Il est important de retenir que seul le platine massif testé dans nos expériences est capable d'être à la fois une électrode à oxygène et une électrode à hydrogène car il est le seul élément stable à haut potentiel (supérieur à celui de l'oxygène) en milieu acide. Il est également le seul élément dont nous sommes quasiment sûr qu'il ne sera pas présent dans le procédé ZHYNCELEC car trop coûteux.

5. CONCLUSION

Le tableau suivant donne un rapide résumé des différents matériaux testés pour les trois différentes électrodes.

TABLEAU 2.1 : Tableau résumé des matériaux testés lors de cette thèse

Matériau	Électrode Zinc	Électrode Oxygène	Électrode Hydrogène
Platine		Très bon	Meilleur matériau
DSA		Meilleur matériau	Très bon mais hydruration de la base titane
Matériau D	Bon rendement mais corrosion acide	Corrosion à 1,23 V/ENH	Moyen
Matériau G	Bon rendement mais corrosion acide	Corrosion à 1,23 V/ENH	Bon
Matériau H	Bon rendement	Corrosion à 1,23 V/ENH	Bon
Matériau F	Non testé	Corrosion à 1,23 V/ENH	Bon mais affinité avec de plomb
Matériau E	Non testé	Oxydation à ce potentiel	Bon
Plomb-Argent	Non testé	Moyen	Mauvais
Matériau A	Très bon, matériau cassable	Corrosion à ce potentiel	Très mauvais
Aluminium	Bon rendement	Oxydation à ce potentiel	Non testé
Matériau B	Très bon rendement	Corrosion à ce potentiel	Mauvais
Matériau C	A ne pas utiliser	Corrosion à ce potentiel	Mauvais

On peut considérer que le Matériau A, s'il peut résister à la pression, ou le Matériau B s'il supporte les différents cycles, peuvent être de bons substituts à l'aluminium pour l'électrode à zinc. Suivant les applications des électrolyseurs Ergosup, la demande en pression, densité de

courant plus ou moins importante et coût de l'électrolyseur, les matériaux pour les électrodes pourront être différents.

En revanche, pour les matériaux considérés, mis à part le platine massif, aucun matériau ne peut être à la fois une électrode à oxygène et une électrode à hydrogène. Si la seconde étape est effectivement électrochimique, il sera alors nécessaire qu'il y ait trois électrodes dans notre procédé, ce qui complique la conception du réacteur.

Le chapitre suivant aborde un moyen de se passer d'électrode à hydrogène tout en gardant une seconde étape avec une cinétique de production d'hydrogène rapide.

Chapitre III

Interaction Zinc-Agent dépolarisant

Ce chapitre traite d'une méthode alternative pour réaliser la seconde étape du procédé ZHYNCELEC : la libération d'hydrogène. La conclusion du chapitre précédent est qu'il n'est pas possible, hormis par l'utilisation de métaux nobles, d'utiliser la même électrode pour le dégagement de l'oxygène et le dégagement de l'hydrogène. Si la deuxième étape du procédé est électrochimique, il est alors nécessaire d'avoir trois électrodes dans le réacteur, ce qui complique sa conception. Rappelons que l'utilisation d'une électrode pour la libération de l'hydrogène en réalisant une pile zinc-hydrogène, était jugée nécessaire car l'attaque chimique du zinc dans l'acide reste trop lente pour que le procédé soit réellement intéressant.

L'idée est alors de trouver un moyen de rendre cette corrosion chimique du zinc plus rapide pour se passer d'une troisième électrode. Il faut pour cela rajouter un nouvel additif dans la composition de l'électrolyte, en particulier un agent dépolarisant.

1. INTRODUCTION

En cinétique chimique, on appelle « période d'induction » (*induction period* ou *induction time* en anglais) une étape initiale lente avant la réaction principale. Passée cette période, la cinétique de la réaction accélère.

En présence d'une petite quantité d'agent dépolarisant dans l'électrolyte composé d'acide sulfurique et de sulfate de zinc, il est possible au bout d'une certaine durée d'électrodépôt du zinc que celui-ci se dissolve de manière brusque, bien qu'un courant cathodique soit maintenu. Cette durée qui précède la redissolution du zinc est appelée *induction time* ou *induction period*.

Ce phénomène a tout d'abord été observé dans l'électroextraction du zinc en milieu acide sulfurique en présence d'impuretés (autres métaux) [78] [79] [80]. Cette *induction period* est suivie par une baisse significative du rendement faradique puis la redissolution du zinc. Un

modèle explicatif est celui du *« local pairs » model* [80] [81] : les différents métaux se codéposent sur le zinc et deviennent des cathodes permettant la formation d'hydrogène, ce qui explique la diminution significative du rendement faradique. Cependant ce modèle possède trois défauts : il n'explique pas pourquoi une certaine période est nécessaire avant la baisse de rendement, ni la redissolution du zinc et enfin ce modèle s'applique à toutes les impuretés métalliques alors que l'endolyse n'a été observable qu'en présence de cobalt, fer ou nickel. Wiart et Cachet proposent un autre modèle [82]. Les bulles d'hydrogène se forment sur les sites riches en nickel. A la base de ces bulles, le courant extérieur devient nul et se forment alors des micro-piles galvaniques entre le zinc et le nickel, ce qui a pour effet la dissolution du zinc.

Nous appelons, à titre personnel, ce phénomène de redissolution du zinc l'**endolyse**. Ce mot vient du grec « endo » qui signifie à l'intérieur et « lyse » qui signifie dissolution que l'on retrouve dans de nombreux terme de la chimie. Ce terme endolyse, qui est construit sur le pendant d'électrolyse, peut être traduit par « dissolution de l'intérieur », nous parait pertinent puisque cette dissolution est causée par un agent dépolarisant déposé dans la matrice métallique du zinc. Ce problème d'endolyse est un phénomène très complexe dont les hypothèses continuent de faire débat. Nous n'avons pas pour ambition de donner une explication ou un modèle pour ce phénomène. Nous désirons surtout comprendre l'importance des différents paramètres qui influent sur ce phénomène et chercher des moyens de l'éviter.

Lorsque l'endolyse commence, il n'est pas possible de la stopper, le dépôt se dissout irrémédiablement et rapidement. L'objectif recherché n'est pas forcément d'atteindre ce point de non-retour pour produire l'hydrogène mais d'obtenir une vitesse de dissolution du zinc comparable à celle obtenue par une méthode électrochimique pour se passer d'une troisième éléectrode.

Pour comparer les temps de dépôt et la production d'hydrogène, qui ne se fait pas dans ce chapitre grâce à une pile, on introduit la notion de densité de courant équivalent. Il s'agit de la conversion de la vitesse chimique de dissolution (en $g.h^{-1}.m^{-2}$) en une densité de courant ($A.m^{-2}$). Elle représente la densité de courant moyenne si toute la production de l'hydrogène s'était faite de manière électrochimique.

Soit m_i la masse initiale de l'électrode de zinc avant dépôt et m_f la masse finale de zinc après dépôt. La quantité de zinc déposée durant l'électrolyse est $m_f - m_i$. On définit la vitesse de dissolution v_{diss} ($g.h^{-1}.m^{-2}$) de la manière suivante :

$$v_{diss} = \frac{m_f - m_i}{S\,\Delta t} \tag{3.1}$$

m_f et m_i en g

S la surface géométrique de l'électrode en m^2

Δt le temps de dépôt en h

De cette vitesse chimique peut être calculée la densité de courant équivalente i_{eq} en $A.m^{-2}$ par la formule suivante :

$$i_{eq} = \frac{2\,F\,v_{diss}}{3600\,M_{Zn}} \tag{3.2}$$

v_{diss} la vitesse de dissolution en $g.h^{-1}.m^{-2}$

F la constante de Faraday, égale à 96 485 $C.mol^{-1}$

M_{Zn} la masse molaire du zinc, égale à 65,38 $g.mol^{-1}$

2. PREMIERES OBSERVATIONS DE L'ENDOLYSE

Notre premier objectif est de définir une zone d'endolyse, c'est-à-dire pouvoir définir des paramètres permettant d'observant l'endolyse. La littérature établit [81] [82] que cette dernière dépend entre autre de la concentration en acide, la concentration en agent dépolarisant, et de la nature de l'électrode.

Notre objectif n'est pas de définir un mode opératoire précis reproductible dans un réacteur électrochimique pour Ergosup, car de nombreux paramètres de types « procédés » peuvent influer sur l'*induction period*, notamment l'hydrodynamique du réacteur. Il s'agit plutôt d'établir des tendances suivant certains paramètres. Pour cette première étude, trois paramètres ont été fixés :

- la concentration en zinc : fixée à $50 g.L^{-1}$
- la densité de courant : lors du procédé de dépôt est environ de 1000 $A.m^{-2}$ (c'est-à-dire 0,1 $A.cm^{-2}$). La densité de courant influe sur la forme du dépôt (cf. chapitre 4)

- le temps de dépôt : il s'agit pour toutes nos expériences de garder la même densité de charge pour conserver la même épaisseur de dépôt sur l'électrode. Puisque la densité de courant est fixée, le temps de dépôt doit lui aussi être fixé.

Il n'y a pas, dans un premier temps, d'agitation dans notre cellule autre que le dégagement des bulles aux différentes électrodes. Les paramètres qui varient sont donc :

- le pH, ou concentration d'acide sulfurique
- la concentration en agent dépolarisant

Sauf indication contraire, toutes les expériences se font dans une cellule à double enveloppe de 10 mL. Nous utilisons le même matériel que le chapitre précédent : un potentiostat AUTOLAB PGSTAT 302 et une électrode de référence au sulfate mercureux de la marque Radiometer analytical (REF 621). Les solutions de zinc sont encore obtenues pour la dissolution de l'oxyde de zinc et le même acide sulfurique (Fischer, pur à 98 %). Pour l'analyse des solutions, la SAA et l'ICP seront utilisées (annexe) alors que pour l'analyse des dépôts, comme pour le chapitre précèdent, nous utiliserons le MEB (annexe). Nous cherchons surtout à déterminer l'influence de l'agent dépolarisant dans le phénomène d'endolyse. Ainsi, une première expérience servira à trouver une zone de concentration en acide sulfurique où l'endolyse a lieu et de maintenir la même acidité pour les expériences suivantes.

La nature de l'électrode est aussi prise en compte. Toujours dans l'optique de trouver un substitut à l'aluminium comme matériau de dépôt du zinc, ce matériau n'a pas été testé dans cette étude sur l'endolyse. Deux matériaux sont utilisés : une électrode en matériau G et une électrode de matériau A. Ces deux matériaux ont été présentés dans le chapitre précédent. Tous les rendements faradiques et les vitesses de dissolution présentées dans ce chapitre ont été obtenus par pesée de l'électrode avant et après dépôt.

2.1. Reconnaître l'endolyse

Une question importante se pose : comment reconnaitre que cette endolyse s'est produite ou même se produit ? L'endolyse est un phénomène violent et irréversible. On ne peut se permettre de prendre le risque de produire simultanément une grande quantité d'hydrogène et d'oxygène sans aucun séparateur. C'est pourtant ce qui peut très bien arriver si dans un réacteur, la quasi-totalité du dépôt de zinc se dissout rapidement. Couper le courant n'est pas utile car les vitesses de dissolution du zinc sont alors bien plus importantes dans cette configuration que

lorsqu'une simple attaque acide. C'est un emballement du réacteur. La solution est alors de vidanger entièrement l'électrolyte du réacteur, mettant fin à toutes réactions. Un détecteur d'hydrogène est un bon moyen pour savoir lorsqu'il y a une production d'hydrogène plus importante que celle résultant de la réaction parasite du dépôt, qui correspond à une production utilisant entre 5 et 15 % du courant total suivant le matériau d'électrode à zinc (cf Chapitre 2 électrode à zinc).

Dans notre cas, il n'y a pas de détecteur d'hydrogène. L'endolyse est un phénomène qui se produit de manière hétérogène sur la surface du dépôt. En effet, les extrémités de l'électrode (arrêtes ou angles) sont toujours les premières à être attaquées (cf. figure 3.1). Est-ce parce que la surface est plus grande à cet endroit ? Parce que la densité de courant aussi est plus grande ? Toujours est-il que la dissolution du zinc commence systématiquement sur une extrémité et se propage sur l'ensemble de la surface.

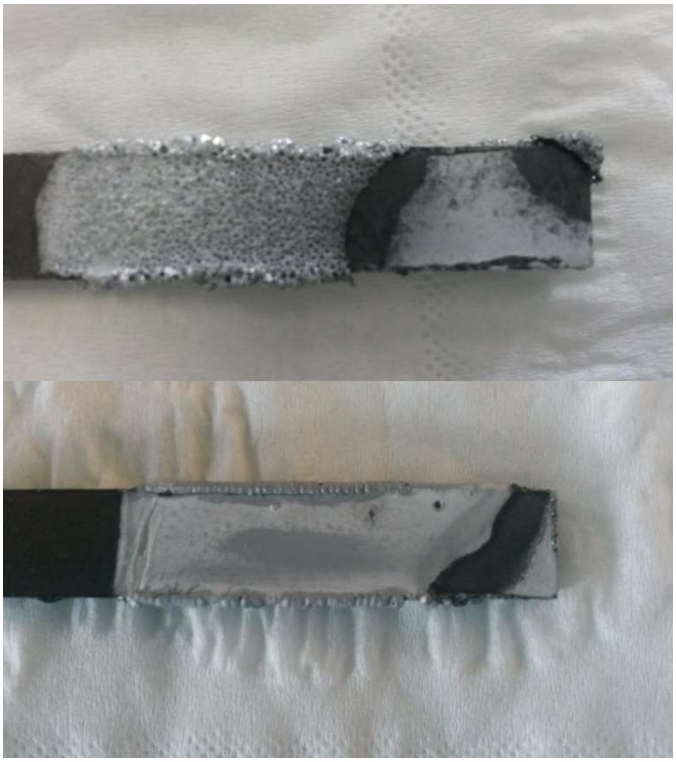

FIGURE 3.1 : Photos représentant deux dépôts de zinc ayant subi l'endolyse

On peut savoir quand l'endolyse a lieu lorsqu'un panache de bulles plus important se produit sur une des extrémités du dépôt, mais à ce moment le point de non-retour est déjà atteint, le dépôt est déjà en train de se corroder et ne s'arrêtera que lorsque tout le zinc sera dissout.

Constater que son dépôt a été fortement corrodé pendant le dépôt est le moyen le plus fiable de constater que l'endolyse a eu lieu.

Un autre moyen d'observer l'endolyse pendant le dépôt est de suivre l'évolution du potentiel entre l'électrode de zinc et l'électrode de référence. Le courant est fixé pour correspondre à une densité de courant de 1000 $A.m^{-2}$, il s'agit d'une chronopotentiométrie. En absence d'agent dépolarisant, ou du moins quand il n'y pas d'endolyse, il n'y a pas de variation importante du potentiel de l'électrode à zinc (cf courbe (2) de la figure 3.2). Lorsqu'une endolyse particulièrement violente a lieu, on peut observer une évolution brutale du potentiel. Deux chronopotentiométries réalisées sur une électrode de matériau G sont représentées sur la figure 3.2. La courbe en bleu (2) représente un dépôt sans endolyse alors que la courbe en rouge (1) présente une endolyse marquée. Cette dernière présente une chute brutale de potentiel autour des 12 000 secondes. A ce moment le zinc présent sur l'électrode est entièrement dissous et seul de l'hydrogène est produit sur l'électrode. Cette discontinuité du potentiel est le signe que la période d'endolyse est finie.

En réalité, on peut raisonnablement considérer que l'endolyse a débuté aux premières oscillations de potentiel (entre -0,9 et -1,1 V/ENH) sur la courbe (2), autour des 4000 et 8000 secondes de dépôt (cf figure 3.3)

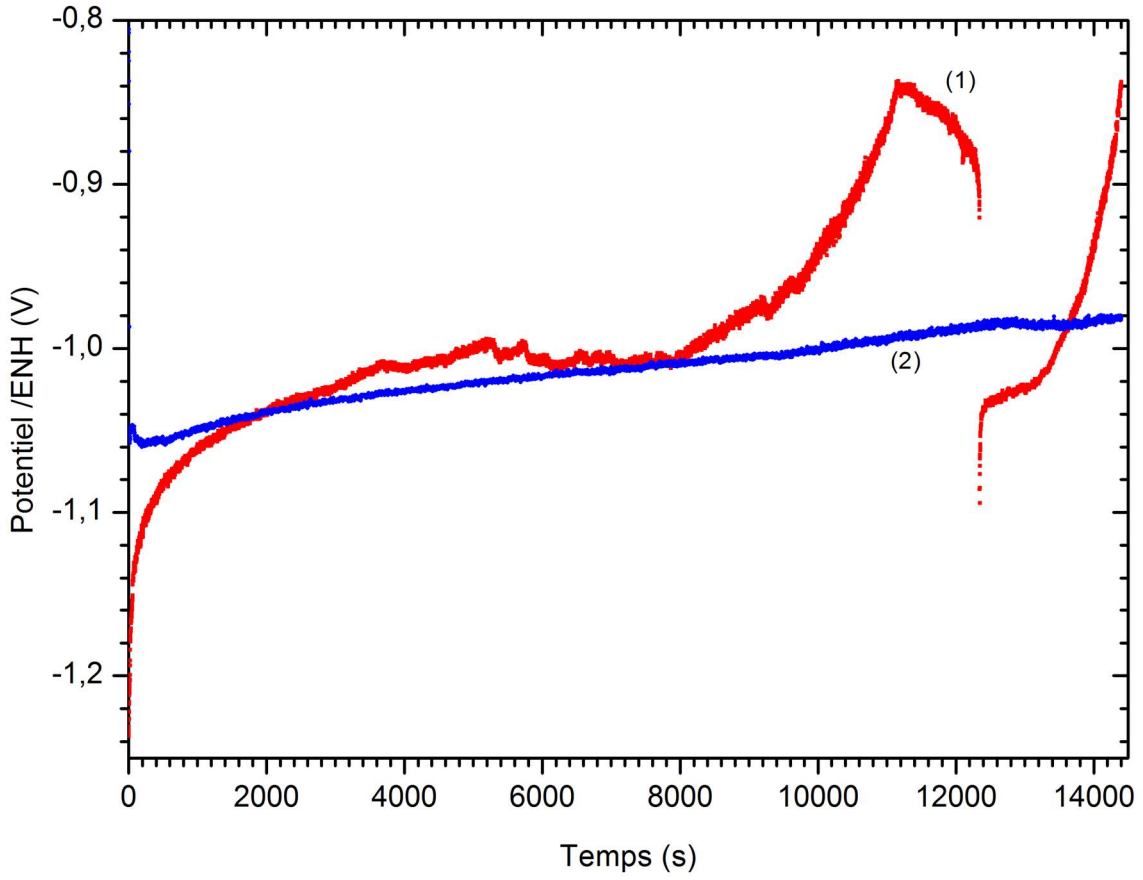

FIGURE 3.2 : Courbes de chronopotentiométrie pour une réaction d'endolyse particulièrement violente (1) et sans endolyse (2) sur électrode de matériau G

Cette oscillation de potentiel s'observe mieux sur la chronopotentiométrie de la figure 3.3 qui correspond à une endolyse moins marquée. Cette oscillation autours de -1 V/ENH (entre -0,98 V/ENH et -1,2 V/ENH) entre 6000 et la fin du dépôt peut être reliée à un phénomène d'endolyse.

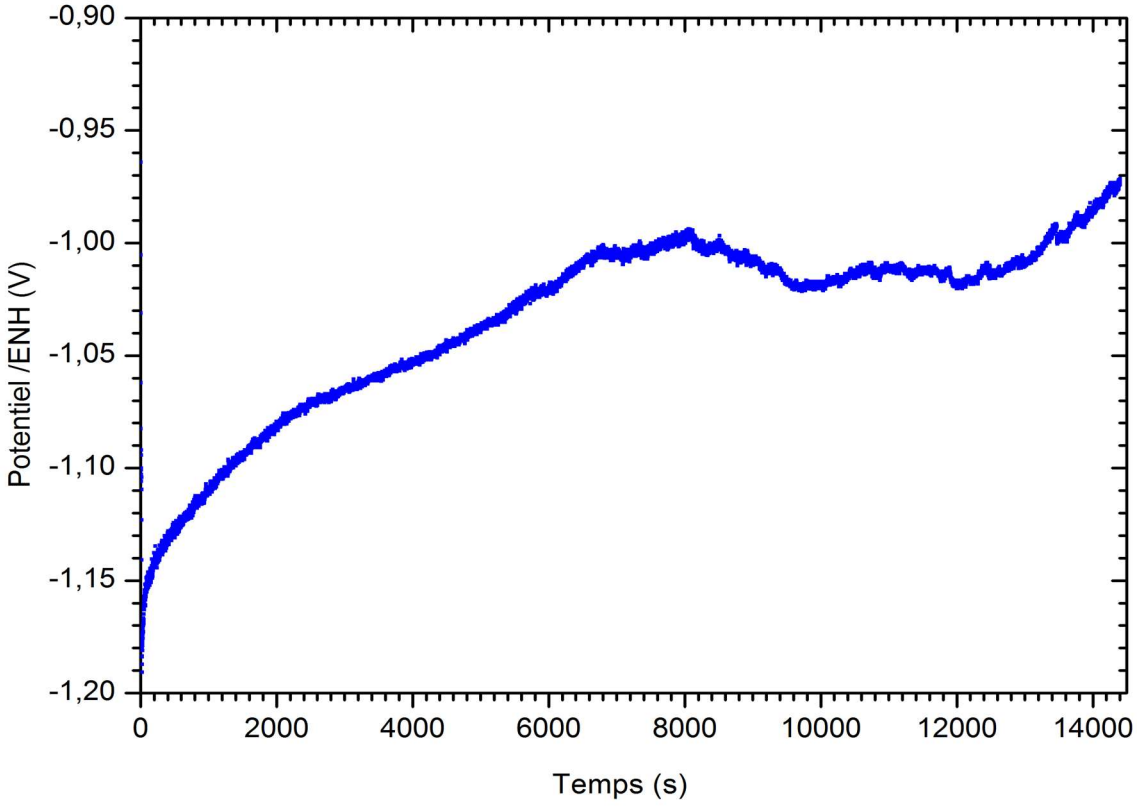

FIGURE 3.3 : courbe de chronopotentiométrie pour une endolyse sur électrode de matériau G

Cette oscillation de potentiel peut correspondre à un potentiel mixte de l'électrode. En effet, deux réactions ont lieu à ce moment-là : l'électrodépôt du zinc et sa corrosion chimique. Au moment où ces oscillations de potentiel sont enregistrées, si on a la possibilité d'observer le dépôt, on peut constater une production de bulles d'hydrogène plus importante sur une des extrémités, signe que l'endolyse a déjà commencé et qu'il est trop tard si l'on comptait obtenir un dépôt de zinc avec un bon rendement faradique.

Cette oscillation du potentiel peut également s'observer sur la différence de potentiel entre l'électrode de zinc et l'anode, il n'est pas nécessaire de suivre le potentiel de la cathode par électrode de référence. En effet, le potentiel de cette dernière reste relativement stable lors du dépôt et n'évolue qu'en fonction du pH (cf. chapitre 2, électrode à oxygène), sauf si bien sûr cette électrode est elle-même en train de se corroder (comme dans le cas d'une électrode de plomb-argent). Ainsi une mesure du potentiel au cours du temps peut être une indication que l'endolyse a commencée et la présence d'oscillation un bon indicateur qui indique qu'il est nécessaire d'interrompre la réaction de dépôt et de vidanger l'électrolyte si l'on se situe à l'échelle industrielle.

Le meilleur moyen de pouvoir anticiper l'endolyse serait de suivre l'évolution du rendement faradique du dépôt au cours du temps. Deux moyens seraient possibles, tous deux reliés à la valeur du rendement faradique : la mesure de l'hydrogène au cours du dépôt et l'évolution de la concentration de zinc au cours du temps

2.2. Cas de l'électrode de matériau G

Notre première électrode est constituée du matériau G. La première expérience consiste à trouver la zone d'endolyse pour une concentration en acide sulfurique de 100g.L^{-1}. Au bout de 4h, le rendement faradique est de 75 %, ce qui est faible, mais l'endolyse n'est pas observée, le morceau de zinc est intact.

La concentration d'acide sulfurique est alors doublée, 200 g.L^{-1}. Nous observons à la fin du dépôt une corrosion du zinc, l'endolyse a eu lieu. La corrosion du zinc est observable sur la photo de la figure 3.1 (deuxième photo). Cette concentration de 200 g.L^{-1} d'acide sulfurique est donc maintenue pour l'ensemble de notre étude, seule la concentration en agent dépolarisant varie. Ainsi, la concentration en agent dépolarisant est abaissée à 0,25 u.a. L'endolyse est de nouveau observée.

En résumé, dans le cas de l'agent dépolarisant, 200g.L^{-1} d'acide sulfurique et 0,25 u.a. d'agent dépolarisant suffisent pour que l'endolyse apparaisse après 4h de dépôt à 1000 A.m^{-2}. Le tableau 3.1 redonne les valeurs des différentes expériences.

2.3. Cas de l'électrode en matériau A

L'électrode support au dépôt est cette fois-ci le matériau A. Ce matériau est présenté dans le chapitre précédent comme électrode à zinc. Il a l'avantage d'avoir des surtensions d'activation élevée pour la production d'hydrogène et donc des rendements faradiques obtenus sur ce matériau plus élevés. Un tableau comparatif (3.1) est donné pour ces deux matériaux (matériau A et matériau G) et pour les différentes quantités d'agent dépolarisant. Pour une même quantité d'acide sulfurique (200 $g.L^{-1}$) et la même quantité d'agent dépolarisant (0,25 u.a.), l'endolyse apparait moins marquée que sur le matériau G durant les 4 heures de dépôt. Le dépôt de zinc est moins corrodé à la sortie de l'électrolyte que pour le cas de l'életrode de matériau G. Nous observons seulement une attaque sur les bords du dépôt, signe que l'endolyse a débuté.

2.4. Premier bilan de l'endolyse

Le tableau suivant résume ces différentes expériences. Le rendement faradique des expériences est nommé η. Il n'est pas donné lorsque l'endolyse a lieu car il ne nous semble pas être un paramètre pertinent dans ce cas de figure.

TABLEAU 3.1 : Résumé des premières expériences sur l'endolyse avec électrode de matériau G et électrode de matériau A. La concentration en agent dépolarisant est notée [AD].

N° expérience	Type d'électrode	[AD] (u.a.)	$[H_2SO_4]$ ($g.L^{-1}$)	η (%)	Commentaire
1	Matériau G	0	200	68	Pas d'endolyse
2	Matériau G	1,25	100	75	Pas d'endolyse
3	Matériau G	1,25	200		Endolyse forte
4	Matériau G	0,25	200		Endolyse forte
5	Matériau A	0	200	78	Pas d'endolyse
6	Matériau A	0,25	200		Endolyse moins forte

Le rendement faradique est plus important pour une même acidité sur le matériau A (expériences 2 et 5). Ce point a été évoqué dans la partie électrode à zinc du chapitre 2. La surtension de réduction des protons sur l'agent dépolarisant est plus faible que sur le matériau A, ce qui explique l'amélioration du rendement faradique sur le matériau A. De plus, pour les

mêmes paramètres, le matériau A présente une endolyse moins marquée que le matériau G (expériences 4 et 6). La nature de l'électrode influe sur l'endolyse.

3. RETARDER OU EMPECHER L'ENDOLYSE

Dans la partie précédente nous avons établi une zone d'endolyse. Nous avons souligné l'importance de maitriser l'endolyse et le danger que celle-ci peut représenter. Cette partie étudie au contraire différents paramètres inhibiteurs de cette endolyse. Notre objectif est toujours d'obtenir les vitesses de dissolution les plus rapides possibles mais de ne pas continuer la réaction jusqu'à une involontaire redissolution complète ou importante de notre dépôt pendant la première étape.

3.1. Hydrodynamique et tensio-actif

En partant des travaux de Wiart et Cachet [82], selon leur modèle, l'endolyse a lieu à la base des bulles. Plus les bulles sont grandes, plus l'endolyse sera forte (cf figure 3.4). Il s'agit alors d'arracher les bulles avant qu'elles n'atteignent une taille favorable à l'endolyse. Pour cela, il existe deux solutions : augmenter l'hydrodynamique du procédé, c'est-à-dire dans notre cas utiliser un agitateur, et l'utilisation d'un tensio-actif. Le choix de ce dernier se base avant tout sur sa stabilité électrochimique dans la fenêtre électrochimique de notre procédé. En effet, lors du dépôt, la différence de potentiel entre les deux électrodes est d'environ 3 V, ce qui laisse assez peu de candidats. Notre choix s'est porté sur l'additif A. Ce tensio-actif permet de diminuer la tension superficielle de l'eau. L'ajout supplémentaire de l'additif A n'a que peu d'effet sur la baisse de tension superficielle du solvant.

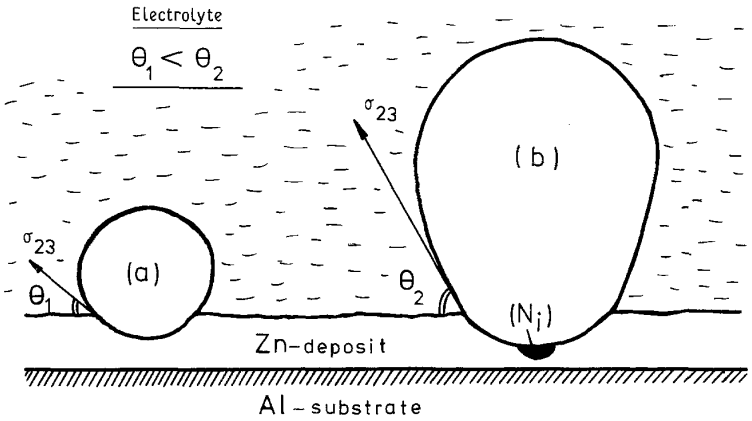

FIGURE 3.4 : Micro-piles galvaniques nickel-zinc formées à la base des bulles d'hydrogène [82]

La simple agitation a effectivement un effet. Dans la configuration de 1,25 u.a. d'agent dépolarisant à 200 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique, sur l'électrode de matériau A, sans agitation,

l'endolyse est très marquée (cf tableau 3.1). La seule différence pour cette expérience est l'agitation à l'aide d'un barreau aimanté, ce qui empêche la redissolution du zinc pendant les 4 h de dépôt, avec un rendement de 82 %. Il y a bien un effet de l'hydrodynamique.

3.2. Additif B

L'autre additif testé pour diminuer l'endolyse est noté additif B. Il n'est, à notre connaissance, jamais mentionné dans la littérature comme ayant un effet sur la période d'endolyse.

3.3. Electrode de matériau G

Revenons sur l'électrode en matériau G. Nous avons établi une concentration en agent dépolarisant qui conduit, dans les conditions données de concentration, densité de courant et durée, à l'endolyse. En effet, pour 0,25 u.a. d'agent dépolarisant, on observe une endolyse. Nous ajoutons 10 u.a. d'additif B, dans cette même solution. Après 4h de dépôt, le rendement est certes très faible (49 %) mais il ne semble pas qu'il y ait eu endolyse, contrairement à la configuration sans additif B qui présentait une endolyse nette. L'additif B semble avoir un effet inhibiteur sur l'endolyse.

De la même façon, la quantité d'agent dépolarisant est multipliée par 5 tout en conservant la concentration d'additif B à 10 u.a. Cette fois-ci, l'endolyse a lieu. L'additif B semble avoir un effet limité sur l'inhibition de l'endolyse. La concentration en additif B est alors multipliée par 5 à l'instar de celle de l'agent dépolarisant. Un rendement faible (toujours 49 %) est également observé sans qu'il n'y ait eu endolyse.

Le tableau suivant (3.2) donne un récapitulatif des différentes expériences réalisées ci-dessus avec η le rendement faradique, donné seulement pour les expériences où il n'y a pas d'observation de l'endolyse.

TABLEAU 3.2 : Expériences sur l'endolyse en présence d'additif B sur électrode de matériau G

[AD] (u.a.)	[additif B] (u.a.)	η (%)	Commentaire
0	0	68	η faible
0,25	0		Endolyse
0,25	10	49	η très faible
1,25	10		Endolyse
1,25	50	49	Cristallisation

3.4. Electrode de matériau A

De la même façon, nous avons étudié l'utilisation de l'agent dépolarisant cette fois-ci sur l'électrode de matériau A. Pour un 0,25 u.a. d'agent dépolarisant, une redissolution du zinc, certes moins marquée que sur l'électrode de matériau G, se produit durant les 4 h de dépôt. En présence de 10 u.a. d'additif B, cette endolyse n'a pas lieu et le rendement faradique est quasiment le même qu'en absence d'agent dépolarisant (cf. tableau 3.3).

TABLEAU 3.3 : Expériences sur l'endolyse en présence d'additif B sur électrode de matériau A

[AD] (u.a.)	[additif B] (u.a.)	η (%)	Commentaire
0	0	78	η acceptable
0,25	0		Endolyse moins marqué
0,25	10	77	η acceptable

3.5. Couplage des paramètres inhibiteurs

Nous disposons de plusieurs moyens d'empêcher l'endolyse : en jouant sur la taille des bulles se formant sur la surface de zinc, par agitation et/ou l'ajout d'un tensio-actif, et de l'additif B. L'objectif est de déterminer s'il est possible de coupler ces différentes méthodes pour empêcher l'endolyse pendant les 4h de dépôt tout en obtenant des vitesses de dissolution

du zinc élevées. Nous utilisons la notion de courant équivalent, présentée dans la première partie de ce chapitre, pour comparer les vitesses de dissolutions par rapport à la densité de courant utilisé lors du dépôt.

Les paramètres suivants ont été fixés pour cette étude :

- la concentration de zinc est de 50g.L^{-1}
- la concentration initiale en acide sulfurique est de 200g.L^{-1}
- la température est de 30°C
- la densité de courant est de 1000 A.m^{-2}
- le dépôt dure 4 h
- la cellule est agitée par un barreau aimanté
- le matériau A sert à l'électrode à zinc

Nous allons nous intéresser à trois concertations d'agent dépolarisant: 0,25, 2,5 et 5 u.a. en présence ou non d'additif A et d'additif B. L'additif B est ajouté à une teneur de 10 u.a. et l'additif A à 40 u.a.

Commençons par une configuration où l'agitation seule empêche l'endolyse pour observer l'effet de l'additif A et de l'additif B. Le tableau 3.4 donne les rendements faradiques et les courants équivalents pour la dissolution chimique du zinc.

TABLEAU 3.4 : Expériences sur l'endolyse en couplant les paramètres avec une concentration d'agent dépolarisant à 1,25 u.a.

[Additif B] (u.a.)	Additif A (u.a.)	η (%)	Densité de courant équivalent (A.m^{-2})
0	0	82	5400
10	0	84	7180
0	40	84	1520

Nous pouvons constater que ces deux additifs améliorent quelque peu le rendement faradique du dépôt (qui passe de 82 à 84 %) mais la différence notable repose dans la valeur du courant équivalent. Alors que l'ajout de 10 u.a. d'additif B augmente la vitesse de dissolution, l'ajout de d'additif A diminue par 4 environ cette vitesse. L'explication se trouve dans la forme

du dépôt en présence de chacun de ces additifs. Alors que l'additif B rend le dépôt de zinc plus poreux, et donc augmente la surface spécifique (cf. figure 3.5) l'additif A rend le dépôt de zinc très lisse et diminue la surface spécifique (cf. figure 3.6), et donc la vitesse de dissolution. Ce qui est contraire à l'objectif recherché, à savoir obtenir des vitesses de dissolutions bien supérieures aux vitesses de dépôt.

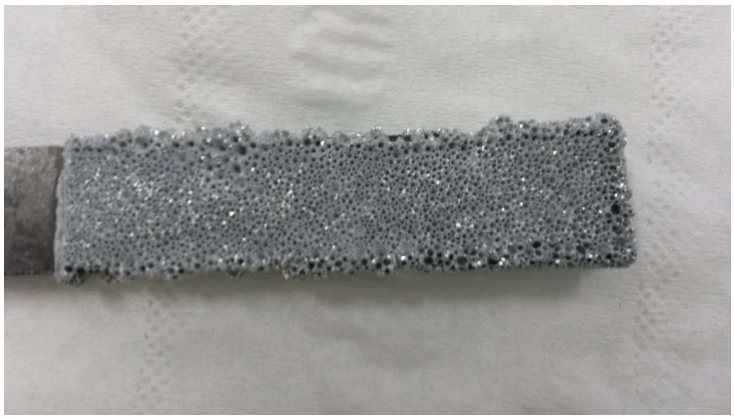

FIGURE 3.5 : Photo de dépôt de zinc en présence de 10 u.a. d'additif B et de de 1,25 u.a. d'agent dépolarisant (cf tableau 4.4)

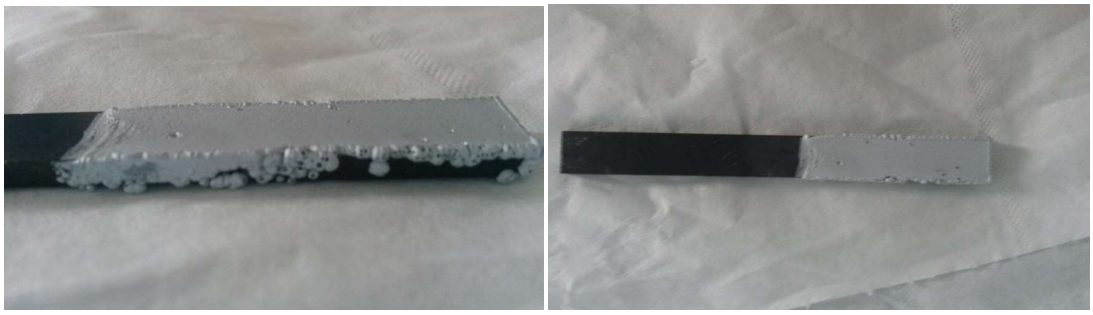

FIGURE 3.6 : Photos de dépôt de zinc sur le matériau A en présence d'additif A et de 1,25 u.a. d'agent dépolarisant (cf tableau 4.4)

La concentration d'agent dépolarisant est maintenant de 2,5 u.a. Dans cette configuration, en absence d'additif A et d'additif B, l'endolyse survient pendant les 4 h de dépôts. L'ajout d'additif B ou d'additif A empêche cette endolyse. Bien qu'il y ait encore une différence de densité de courant équivalent entre l'ajout d'additif B qu'avec l'ajout d'additif A (de 13230 à 10050 $A.m^{-2}$), elle est moins marquée que pour 1,25 u.a. d'agent dépolarisant (cf tableaux 3.4 et 3.5).

TABLEAU 3.5 : Expériences sur l'endolyse en couplant les paramètres avec une concentration d'agent dépolarisant à 10 u.a.

[additif B] (u.a.)	Additif A (u.a.)	η (%)	Densité de courant équivalent ($A.m^{-2}$)
0	0		**Endolyse**
10	0	83	13230
0	40	82	10050

Cette fois-ci la concentration d'agent dépolarisant est augmentée à la valeur de 5 u.a.. Aucun des deux additifs n'empêche l'endolyse dans les 4 heures de dépôt. La combinaison des deux, additif B et additif A, est également inefficace pour contrer cette redissolution du zinc.

TABLEAU 3.6 : Expériences sur l'endolyse en couplant les paramètres avec une concentration d'agent dépolarisant à 5 u.a.

[additif B] (u.a.)	Additif A (u.a.)	η (%)	Densité de courant équivalent ($A.m^{-2}$)
10	0		**Endolyse**
0	40		**Endolyse**
10	40		**Endolyse**

L'additif A et l'additif B peuvent donc dans une certaine limite contrer l'endolyse. Le tableau 3.7 redonne les densités de courant équivalentes pour les configurations les plus intéressantes. La dissolution du zinc est de 5 à 13 fois plus rapide que le dépôt, et cela sans électrode à hydrogène. L'électrodépôt s'effectuant à 1000 $A.m^{-2}$, cela donne une production d'hydrogène entre 5000 et 13000 $A.m^{-2}$, ce qui est supérieur aux électrolyseurs PEM (cf chapitre 1 partie electrolyseur) fonctionnant à 7000 $A.m^{-2}$ et qui sont actuellement les électrolyseurs fonctionnant à la plus haute densité de courant. Cela augmente la compétitivité du procédé ZHYNCELEC.

De plus, les densités de courant équivalentes présentées sont moyennées sur toute la durée de dissolution du dépôt. La première couche du dépôt est toujours la plus longue à être attaquée. Cela signifie que la vitesse de dissolution est bien plus importante que les valeurs présentées dans le tableau 3.7 au début de la dissolution, ce qui souligne le caractère violent de cette technique et le danger pendant la phase de dépôt si la concentration d'agent dépolarisant plus importante que prévue et que l'endolyse a lieu. L'hydrogène est alors produit à un flux équivalent dépassant les 13000 $A.m^{-2}$ en présence d'oxygène. Le risque d'explosion est élevé.

TABLEAU 3.7 : densités de courant équivalentes pour les configurations les plus prometteuses

Concentration [AD] ($mg.L^{-1}$)	Concentration additif B (u.a.)	Concentration additif A (u.a.)	Rendement faradique (%)	Densité de courant équivalente ($A.m^{-2}$)
1,25	0	0	82	5400
1,25	10	0	84	7180
2,5	10	0	83	**13230**
2,5	0	40	82	10050

Notre hypothèse est la suivante. La réaction de dépôt et la corrosion du zinc sont des réactions concurrentes, ceci est une généralité pour toutes réactions chimiques et électrochimiques et reste vrai pour l'électrolyse du zinc. Cependant, l'effet de l'agent dépolarisant augmente la cinétique de corrosion du zinc, ce qui explique la baisse de rendement faradique, qui précède la dissolution totale du dépôt. L'endolyse correspond au point où la cinétique d'attaque du dépôt est plus forte que la cinétique du dépôt, c'est-à-dire plus forte que la densité de courant cathodique, sur un point particulier du dépôt. L'énergie libérée par cette réaction aide ensuite la propagation de la dissolution du zinc. A ce moment la réaction bascule et le zinc retourne en solution.

A partir de cette hypothèse, nous pensons que plus l'endolyse est retardée, plus le dépôt contiendra une quantité d'agent dépolarisant importante, et plus la vitesse de dissolution sera importante. Notre objectif est de se rapprocher le plus de l'endolyse sans franchir ce point de non-retour.

4. NOUVELLE APPROCHE DE L'ENDOLYSE

4.1. Agent dépolarisant dans le zinc et en solution

Une question reste : la quantité d'agent dépolarisant dans le dépôt est-elle importante ? L'agent dépolarisant est-il également réparti dans le dépôt de zinc ? Deux hypothèses sont possibles concernant l'état de l'agent dépolarisant dans le dépôt de zinc. Soit chaque atome d'agent dépolarisant se substitue à un atome de zinc dans la maille cristalline. Soit l'agent dépolarisant s'agglomère en petits « ilots » répartis aléatoirement dans le dépôt de zinc.

Des échantillons d'électrolytes utilisés dans un réacteur tubulaire d'Ergosup ont été dosés pour suivre la quantité d'agent dépolarisant au cours du temps dans une solution contenant initialement 7,5 u.a. d'agent dépolarisant. Ces analyses ont montré que la concentration de d'agent dépolarisant reste constante à plus ou moins 0,25 u.a. durant le dépôt. Il est alors possible qu'en réalité très peu d'agent dépolarisant se dépose sur l'électrode.

4.2. Utilisation du MEB

Nous désirons analyser le dépôt solide de zinc, sa morphologie par imagerie MEB (Microscope Electronique à balayage).

Un dépôt de 5 µm de zinc (le calcul de la taille du dépôt est expliqué dans le chapitre 4) est réalisé à une densité de courant de 50 $A.m^{-2}$ dans une solution de 50 $g.L^{-1}$ de zinc, 200 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique, 2,5 u.a. d'agent dépolarisant et 10u.a. d'additif B. Les images MEB de ce dépôt à plusieurs agrandissements sont données sur la figure 3.9 et sont comparées à des agrandissements d'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions sans agent dépolarisant.

L'analyse s'effectue sur deux parties du dépôt : une des extrémités du dépôt, puisque l'endolyse démarre toujours de là, et le centre du dépôt. Les images 3.7 et 3.8 donnent des exemples de points analysées : l'extrémité de l'électrode pour la première où la densité de courant est plus forte et le centre de l'électrode pour la deuxième. Dans les deux cas, aucune trace d'agent dépolarisant est observée.

En ce qui concerne les dépôts de zinc, il ne semble pas y avoir de différence notable dans le type de morphologie entre un dépôt avec agent dépolarisant et un dépôt sans agent dépolarisant (agrandissement par 10 000), même si les formes des cristaux semblent plus cassantes, plus affutées, dans le cas avec agent dépolarisant. Nous pouvons également souligner

que le dépôt sans agent dépolarisant est plus compact que le dépôt avec agent dépolarisant. En effet le recouvrement de l'électrode est plus faible pour l'agrandissement par 500 et les structures sont plus soudées sur l'agrandissement par 2000. Cette différence peut expliquer que dans le cas avec agent dépolarisant, le contraste entre la vitesse totale de corrosion et la vitesse de corrosion sur les dernières couches de zinc sur l'électrode est moins marqué que par une corrosion électrochimique ou chimique sans agent dépolarisant. Ce problème a déjà été évoqué dans le premier chapitre et sera repris dans le chapitre 4. Si ce point est exact, c'est un avantage supplémentaire à la présence d'agent dépolarisant dans l'électrolyte.

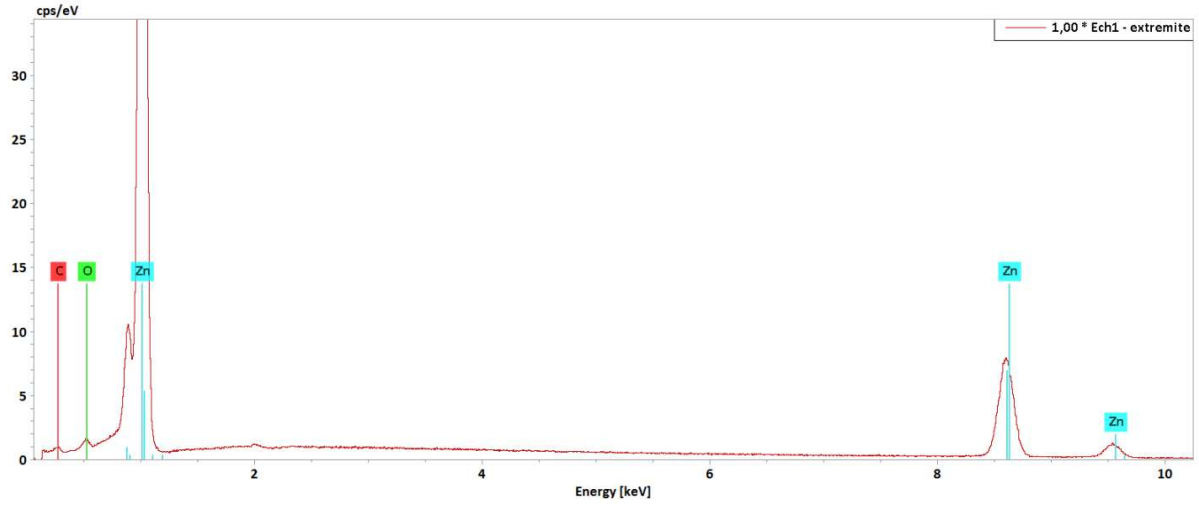

FIGURE 3.7 : Analyse élémentaire sur une extrémité de l'électrode de zinc

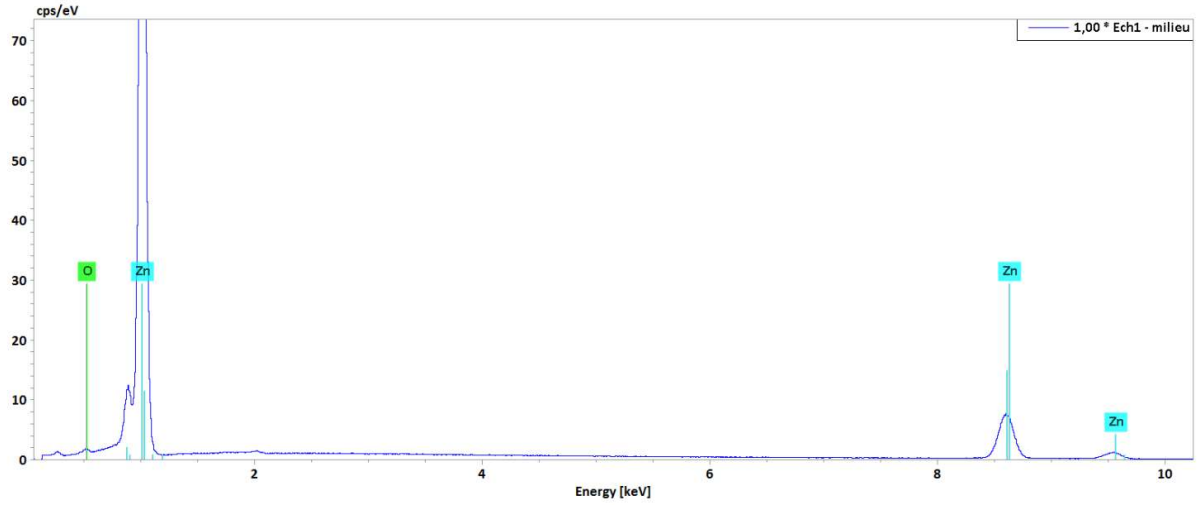

FIGURE 3.8 : Analyse sur le centre de l'électrode de zinc

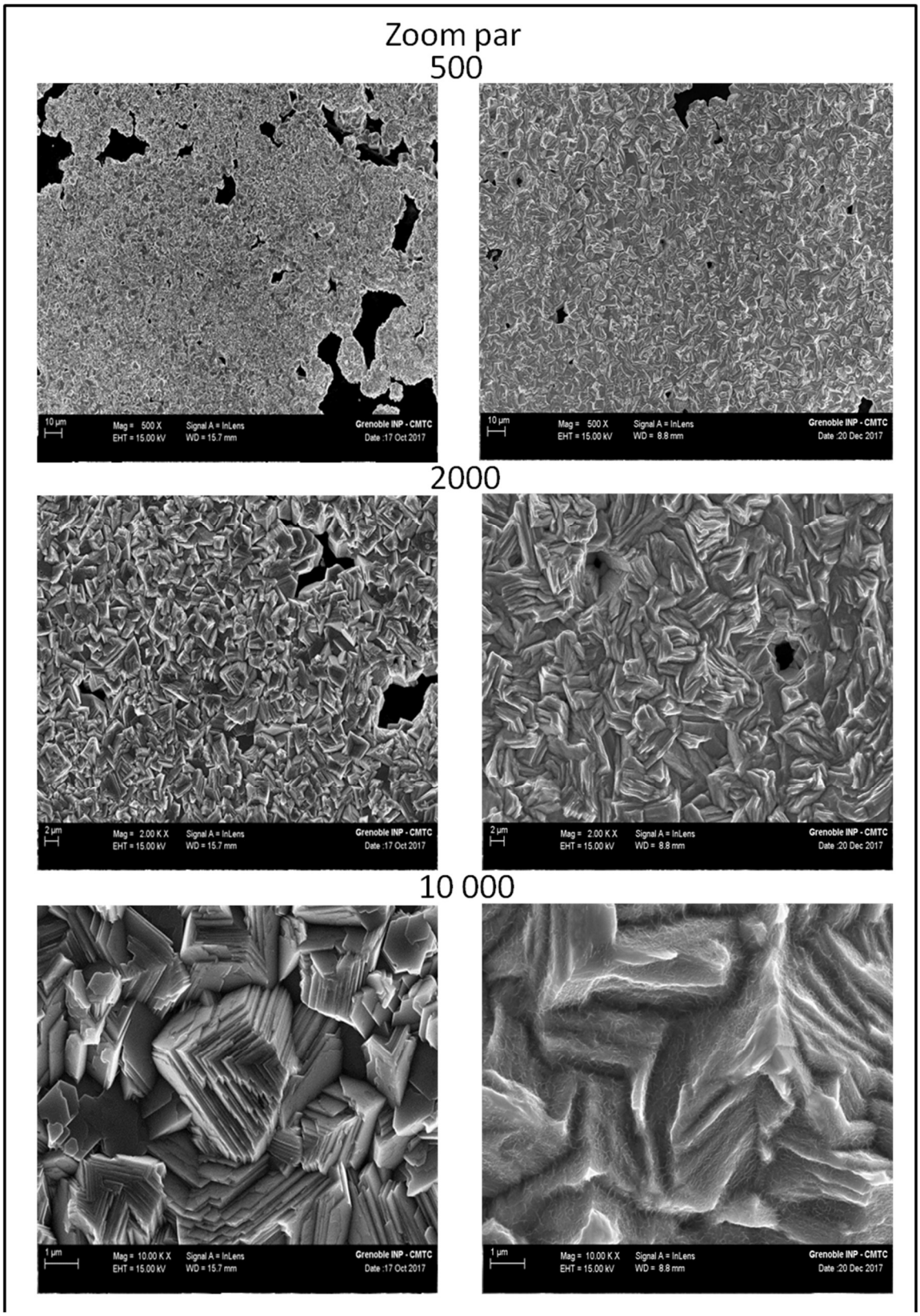

FIGURE 3.9 : Photomicrographies pour la comparaison d'un dépôt avec agent dépolarisant (à gauche) et sans agent dépolarisant (à droite) en solution

L'agent dépolarisant n'est pas observé grâce au MEB et les photomocrographies de révèlent pas la présence de points particuliers qui pourraient être des ilots d'agent dépolarisant.

4.3. Rajout d'agent dépolarisant en cours de dépôt

Les expériences sont réalisées avec le même protocole que celles avec l'additif A et l'additif B (partie 3.2 de ce chapitre). Nous gardons également 10 u.a. d'additif B. La seule différence est qu'il n'y a pas d'agent dépolarisant présent en solution en début du dépôt. Celui-ci est injecté plus tard en solution. L'injection d'une quantité d'agent dépolarisant permettant d'atteindre la concentration de 2,5 u.a. s'effectue pour chaque expérience à une durée de dépôt différente. Comme il est précisé en première partie, l'endolyse n'est pas simple à observer. Nous cherchons quand l'endolyse a lieu, c'est-à-dire au moment où une plus forte production de bulles s'observe sur l'électrode, qui est le premier signe du phénomène d'endolyse, ou du moins le plus visible.

Notre première expérience est de rajouter l'agent dépolarisant au bout de 2h de dépôt. Cette fois-ci, l'endolyse est observée au bout de 4h et l'intégralité du dépôt est attaquée une fois le courant coupé. Même les couches de zinc formées avant l'ajout d'agent dépolarisant, et donc n'en contiennent pas dans leur matrice métallique, sont dissoutes rapidement.

L'expérience est répétée pour une injection à 3h et 4h de dépôt. Le courant est maintenu et on note également le moment ou l'endolyse a lieu. Le tableau 3.8 donne les temps d'injection et le temps où se produit l'endolyse ainsi que la durée nécessaire pour la corrosion totale du dépôt.

Une nouvelle expérience est tentée sur un des leviers resté constant jusqu'à présent : la température. Au bout de 3h de dépôt à 30°C, l'agent dépolarisant est injecté et la température est portée à 60°C. Cette fois-ci l'endolyse arrive plus tôt qu'à une température de 30°C. Des essais menés par l'entreprise Ergosup ont montré qu'une augmentation de la température jusqu'à une valeur minimum de 60°C n'augmentait pas la vitesse de dissolution du zinc lorsque l'endolyse avait lieu. En revanche, l'expérience laisse à penser que l'absorption d'agent dépolarisant par le zinc est favorisée par la température car la durée de corrosion est plus courte que lorsque la solution n'est pas chauffée.

TABLEAU 3.8 : Injection d'agent dépolarisant en cour du dépôt de zinc

t injection	t Endolyse	Durée de corrosion
3h	4h45min	30min
4h	5h45min	40min
3h + ↗T (60°C)	3h45min	23min

Une dernière expérience a été menée. L'agent dépolarisant est injecté au bout de 3 h de dépôt, à 30°C, mais cette fois-ci nous n'attendons pas que l'endolyse arrive et le courant est coupé au bout de 4h. Le rendement est de 83 % et la densité de courant équivalent de 8000 $A.m^{-2}$, ce qui reste une très bonne configuration.

Retenons de ces expériences qu'il ne semble pas nécessaire que l'agent dépolarisant soit présent dans tout le dépôt de zinc pour avoir des vitesses de dissolution rapide. Certes quand l'agent dépolarisant est présent dès le début du dépôt, la dissolution totale du dépôt est plus rapide, mais les durées de dissolution du zinc déjà obtenues avec les expériences de rajout d'agent dépolarisant au cours du dépôt sont déjà suffisantes.

5. CONCLUSION

La conclusion du chapitre précédent est que nous n'avions pas, en dehors des métaux nobles, trouvé de matériau pouvant à la fois servir d'électrode à oxygène et d'électrode à hydrogène. La corrosion chimique est trop lente, baser le procédé sur la dissolution spontanée du zinc n'est donc pas viable. Cependant, ce chapitre souligne que ce procédé est possible sans troisième électrode grâce à l'ajout d'agent dépolarisant.

Nous n'avons pas cherché à donner une explication à l'origine du phénomène d'endolyse, mais à chercher les paramètres les plus influents sur la vitesse de dissolution d'agent dépolarisant. Ainsi, en jouant sur la concentration en agent dépolarisant, nous pouvons accélérer cette dissolution. Nous avons également montré l'existence de moyen limitant l'endolyse, comme l'additif A, l'additif B et l'hydrodynamique.

Cependant, l'étude reste encore loin d'être complète. Les effets de la température et de la densité de courant n'ont pas été étudiés, ou très peu. Le comportement de l'agent dépolarisant dans la solution et son rôle, quand il est seulement rajouté au cours de l'électrolyse, dans la dissolution totale du dépôt de zinc reste encore un sujet d'interrogation. Tentons d'y répondre en partie.

5.1. Rôle de l'agent dépolarisant

L'ajout d'agent dépolarisant au cours du dépôt nous apprend qu'il n'est pas nécessaire que toute la matrice zinc contienne de l'agent dépolarisant pour obtenir une vitesse de dissolution importante. Celui-ci est pourtant indispensable pour initier une forte corrosion. L'agent dépolarisant en solution a-t-il un impact sur la vitesse de dissolution ? Deux expériences sont réalisées pour tenter de répondre à cette question, en conservant les mêmes paramètres de dépôt (4h et 1000 $A.m^{-2}$) et les mêmes concentrations en zinc, en acide et additif B.

La première expérience consiste à réaliser un dépôt de zinc de 4 h sans agent dépolarisant en solution. A la fin de ce dépôt, l'électrode est enlevée de la solution et 2,5 u.a. d'additif B sont ajoutés dans l'électrolyte. L'électrode est replongée dans la solution mais la vitesse d'attaque du zinc n'est pas différente de celle sans agent dépolarisant. L'agent dépolarisant ne semble pas avoir d'impact sur la vitesse de dissolution ou en tout cas pas sur l'initiation d'une forte dissolution.

Pour la deuxième expérience, un dépôt de 3h est effectué sans agent dépolarisant puis ce dernier est ajouté. Le dépôt se poursuit encore pendant une heure. Le dépôt s'arrête, l'électrode est alors retirée et un polymère qui piège l'agent dépolarisant est ajouté en solution pour une heure. L'agent dépolarisant en solution est alors neutralisé. L'électrode est alors plongée de nouveau dans la solution. La dissolution s'effectue en 22 min, le courant équivalent de dissolution est proche de 10000 A/m². L'agent dépolarisant en solution n'entretient pas la corrosion du zinc.

Ainsi l'agent dépolarisant en solution dans le dépôt est indispensable pour qu'une forte corrosion s'initie, ce qui explique le phénomène d'endolyse. Cependant, l'agent dépolarisant est nécessaire pour qu'une une forte dissolution arrive, il n'est pas nécessaire ni en solution ni dans la matrice zinc pour que cette réaction se poursuive bien plus rapidement que la normale (si la dissolution chimique s'était faite sans agent dépolarisant). C'est un initiateur de la réaction. Nous pouvons tenter de comparer ce système à une combustion. Dans une combustion, il y a le carburant, le comburant, et la source d'énergie qui permet à la combustion de s'initier. C'est ce qui est appelé le triangle du feu. Dans notre cas, le carburant pourrait être comparé au zinc, le comburant aux protons. Pour que la réaction soit complète, comme dans le cas d'une combustion, il faut l'agent initiateur, qui est l'agent dépolarisant.

Ceci est la conclusion de notre chapitre et également une nouvelle perspective. Si l'agent dépolarisant est seulement l'initiateur d'une telle réaction et non ce qui permet de l'entretenir, pourquoi ne pas trouver un autre initiateur. En effet, ceci est l'occasion d'obtenir des vitesses de dissolutions rapides sans craindre l'endolyse.

Chapitre IV

Aspect procédé

Ce dernier chapitre ne concerne pas un thème particulier. Il reprend plusieurs problématiques du procédé ZHYNCELEC : le transport de matière, l'influence de la densité de courant. De plus nous voulons étudier l'influence du plomb dans le dépôt de zinc, pour savoir si les boues de plomb peuvent poser soucis dans le procédé ZHYNCELEC. Nous aborderons également un premier modèle du réacteur d'Ergosup en vue d'une simulation. Enfin nous présenterons un autre exemple d'électrolyse découplée réalisée pendant cette thèse. La plupart des points présentés ne sont pas à proprement parlés des études complètes, mais plutôt des études préliminaires pour des pistes à suivre.

1. TRANSPORT DE MATIERE

1.1. Courant limite

Une des problématiques possibles dans le réacteur électrochimique est la limitation du courant par diffusion. En effet, le courant maximal pour une réaction électrochimique est nécessairement égal au flux maximal de transfert de matière entre l'électrolyte et l'électrode. Lorsque ce flux est atteint, on parle de courant limite. Dans notre cas, si la part du courant pour l'électrodépôt de zinc est limitée par le transfert de matière, celle pour la production d'hydrogène ne l'est quasiment pas. Cela découle en partie de l'augmentation de l'acidité dans l'électrolyte par la réaction anodique de production de l'oxygène surtout parce que l'électrolyte

est aqueux et que les mécanismes de transport des ions H^+ sont différents et plus rapides que les autres ions.

La densité de courant limite s'écrit sous la forme

$$i_{lim} = n\ F\ k\ C^* \tag{4.1}$$

n le nombre électron échangé

F la constante de Faraday, égale à 96 485 $C.mol^{-1}$

C^* : la concentration des ions Zn^{2+} en dehors de la couche de diffusion

k : coefficient de transfert de masse, en $m.s^{-1}$

La densité de courant limite est fonction de la concentration et du coefficient de transfert de masse. Supposons que nous sommes dans un cas où le coefficient k est constant, c'est-à-dire que le transfert de matière est assuré seulement par l'hydrodynamique du réacteur. Il existe alors une valeur seuil de concentration de zinc en dessous de laquelle la densité de courant est celle du courant limite.

Dans notre cas, la densité de courant cathodique est uniforme dans le réacteur : le courant est imposé et réparti de manière homogène sur l'ensemble de la surface. Cette densité (i_{tot}) est composée d'une part de la densité de courant pour l'électrodépôt du zinc (i_{Zn}) et celle pour la formation d'hydrogène (i_{H2}), ces deux densités sont reliées par l'équation 4.2.

$$i_{tot} = i_{Zn} + i_{H2} \tag{4.2}$$

De plus le rendement faradique η, qui représente la part du courant utilisé pour le dépôt de zinc peut être défini sous la forme de l'équation 4.3.

$$\eta = \frac{i_{Zn}}{i_{tot}} \tag{4.3}$$

En supposant que nous sommes au courant limite, en injectant l'équation 4.1 dans la 4.3, on obtient pour l'équation du rendement faradique suivante (4.4)

$$\eta = \frac{2\ F\ k}{i_{tot}}\ C^*_{Zn} \tag{4.4}$$

Ainsi, plus la concentration baisse, plus le rendement faradique est faible. Pour maintenir un bon rendement sur l'ensemble du dépôt, il est nécessaire de ne pas atteindre le courant limite

de diffusion. Nous cherchons donc à évaluer le coefficient k dans le cas d'un réacteur tubulaire utilisés par Ergosup. Nous cherchons de la même façon une valeur du coefficient de diffusion D_{Zn} qui peut nous être utile pour la valeur de k mais nous sera également utile pour la partie modélisation.

1.2. Mesure du coefficient de diffusion du zinc.

Cette mesure du coefficient de diffusion s'effectue grâce à une électrode tournante A35T040 de la marque Hach. L'avantage d'utiliser une électrode tournante est que nous pouvons contrôler le transfert de matière à l'électrode (c'est-à-dire connaître la valeur de k).

En effet, Levich [88] a calculé mathématiquement le transfert de matière à l'électrode en utilisant seulement deux hypothèses. La première est que la concentration de la couche limite à l'électrode peut s'apparenter un profil linéaire. La deuxième hypothèse est que le nombre de Schmidt est supérieur à 100. Ces hypothèses sont vérifiées dans quasiment tous les systèmes électrochimiques en milieu aqueux. La loi de Levich pour la densité de courant limite (en $A.cm^{-2}$) s'exprime ainsi

$$i_{lim} = 0{,}62\, n\, F\, D^{2/3} C^{*} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \qquad (4.5)$$

n le nombre électron échangé

F : la constante de Faraday

D : le coefficient de diffusion de l'espèce en $cm^2.s^{-1}$

C^* : la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain en $mol.cm^{-3}$

ν : la viscosité cinématique du solvant en $cm^2.s^{-1}$

ω : vitesse de rotation de l'électrode tournante en $rad.s^{-1}$

L'objectif est de mesurer le coefficient de diffusion du zinc pour trois températures différentes : 30, 40 et 60°. Les mesures se font à pH 7, milieu neutre pour être gêné le moins possible par la formation d'hydrogène sur l'électrode. La conductivité de l'électrolyte est normalement assurée par l'acide sulfurique pour l'électrolyse du zinc (de l'ordre de 600 $mS.cm^{-1}$ pour 100 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique à 20°C). Il faut donc trouver un sel assurant la conductivité ionique de la solution. Il faut que cation et anion composant ce sel soient stables électrochimiquement dans notre fenêtre de potentiel, qui est relativement élevée, au minimum de -0,76 V/ENH à 1,23 V/ENH, soit 2 V à peu près. Nous savons déjà que les sulfates sont stables, ils

sont déjà présents en solution avec le sulfate de zinc et l'acide sulfurique. Il s'agit maintenant de trouver des cations stables. Les plus courants sont les ions alcalins, qui possèdent des potentiels standards de réduction très faibles (-2.93 V/ENH pour le potassium et -2,71 V/ENH pour le sodium). Les deux plus courants sont le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et le sulfate de potassium (K_2SO_4).

Nous choisissons le sulfate de potassium pour réaliser les expériences. Il est plus facile à utiliser que le sulfate de sodium. En effet, ce dernier possède une solubilité dans l'eau qui varie beaucoup entre 20 et 30°C (entre 20 $g.L^{-1}$ et 40 $g.L^{-1}$). Or nous cherchons à avoir la solution en sel la plus concentrée possible pour avoir la meilleure conductivité. Mais une concentration proche de la solubilité à 30°C est bien au-dessus de la solubilité à 20°C. Si la solution se refroidit, nous n'avons plus de contrôle sur la concentration en sulfate de sodium. Pour ces raisons pratiques, nous préférons utiliser du sulfate de potassium.

Nous travaillons à une concentration en sulfate de potassium à 100 $g.L^{-1}$, ce qui nous donne une conductivité d'environ 450 $mS.cm^{-1}$ à 20°C, ce qui n'est plus très éloigné de la conductivité de 600 $mS.cm^{-1}$ lorsqu'on avait 100 $g.L^{-1}$ d'acide sulfurique à 20°C.

Un autre problème soulevé est celui de la taille du réacteur. En effet, on désire travailler avec un courant limite qui ne soit pas trop important car plus celui-ci sera élevé (en valeur absolue), plus il arrivera à des potentiels faibles lors d'une voltampérométrie, et plus il aura de chance d'être « noyé » dans la mesure du courant dû à la réaction de formation de l'hydrogène. Pour que le courant limite ne soit pas trop élevé, pas plus de 2000 $A.m^{-2}$, il faut que la concentration en sulfate de zinc ne le soit pas non plus. Pour cela, nous travaillons avec une solution concentrée à 5 $g.L^{-1}$ en sulfate de zinc.

Le problème est que dans un réacteur de 10 mL à cette concentration, il n'y a pas beaucoup de zinc. La concentration est loin d'être constante sur l'ensemble des expériences, ce qui est pourtant une hypothèse requise pour mener à bien la mesure du courant limite. Nous avons donc relié le réacteur à un réservoir de 800 mL contenant la même solution. Le réacteur et le réservoir sont reliés par une pompe. Grâce à cette méthode, nous nous assurons que la concentration en sulfate de zinc reste quasi constante sur toutes les expériences.

1.2.1. Réduction du zinc et réduction de l'hydrogène

Même en travaillant à pH 7, on ne peut empêcher la réaction de dégagement de l'hydrogène pendant la réduction du zinc. En effet, même si les surtensions de réaction des ions

H^+ sur le zinc sont fortes, le potentiel standard de l'hydrogène étant avant celui du zinc (cf. figure 4.1). Sur cette figure sont représentées les courbes intensité-potentiel (IE) de l'hydrogène sur le zinc à pH 0, à pH 7 et celle du zinc en considérant dans cet exemple qu'il n'y a pas de limitation due au transport de matière, et donc pas de courant limite.

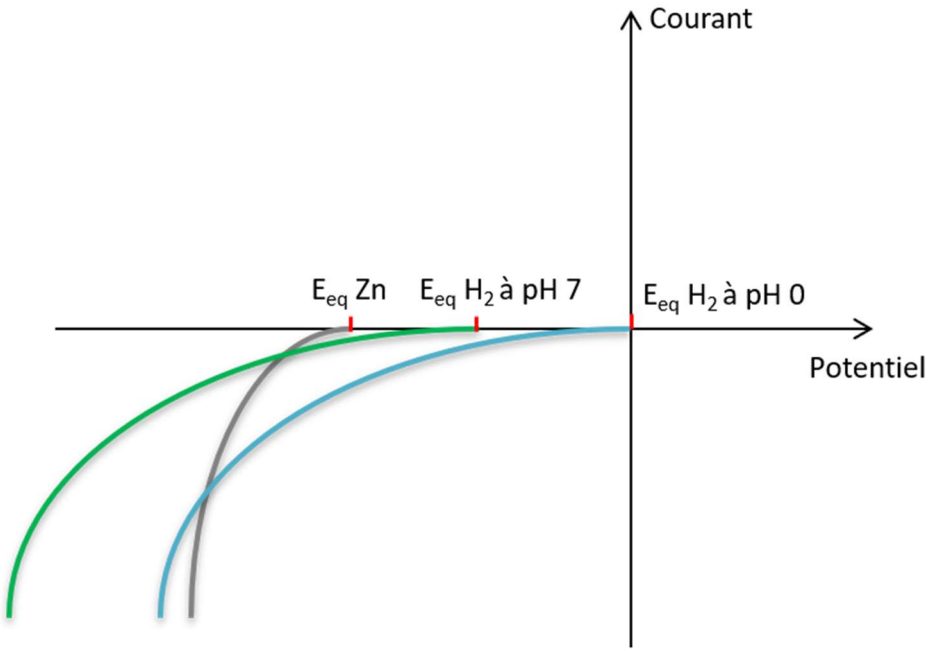

FIGURE 4.1 : Courbe intensité potentiel pour le zinc et l'hydrogène à pH 0 et pH 7

Lorsqu'on diminue le pH, on diminue la valeur du potentiel standard de l'hydrogène. A pH 0, ce potentiel standard est de 0 V/ENH, à pH 7, il est de -0,42 V/ENH. Considérons que la forme de la courbe IE soit la même pour ces 2 pH. Comme il a été évoqué précédemment, on ne peut avoir de réduction du zinc en milieu acide sans avoir également de libération de l'hydrogène. Le dépôt de zinc n'est possible seulement parce que la surtension de réduction des ions H^+ sur le zinc est élevée. En effet, lorsqu'on fixe le potentiel de notre électrode de zinc, on fixe en même temps la valeur du courant. A chaque potentiel, il faut additionner le courant de chacune des réactions. Plus le milieu sera acide, plus la part de courant associé à la réaction de production de l'hydrogène sera importante. La formation de l'hydrogène induit un courant parasite de la réaction.

Il nous faut pour cela obtenir la courbe IE du zinc, et du zinc seulement, sans compétition avec l'hydrogène. Comme évoqué précédemment, il n'est pas possible même à pH 7 de n'avoir que la réduction du zinc. La méthode proposée pour obtenir cette courbe est la suivante. La courbe IE obtenue par voltampérométrie dans notre électrolyte de sulfate de zinc et de sulfate

de potassium est la somme de deux courbes IE : celle de la réduction du zinc et celle de la réduction de l'hydrogène. Nous supposons que la courbe IE de l'hydrogène de cet électrolyte (zinc et sulfate de potassium) serait la même que celle obtenue dans un électrolyte ne contenant que du sulfate de potassium, où la seule réaction possible de réduction est celle de dégagement de l'hydrogène (qui aurait un aspect comparable à la figure 4.2).

Nous avons donc mesuré ces courbes IE de l'hydrogène dans le sulfate de potassium. Nous avons également les courbes IE de réduction dans l'électrolyte contenant du sulfate de potassium et du sulfate de zinc. En soustrayant donc la valeur du courant dû à l'hydrogène au courant globale de réduction du zinc et de l'hydrogène, nous obtenons normalement la courbe IE du zinc. La courbe obtenue devrait avoir l'allure de la courbe de la figure 4.2

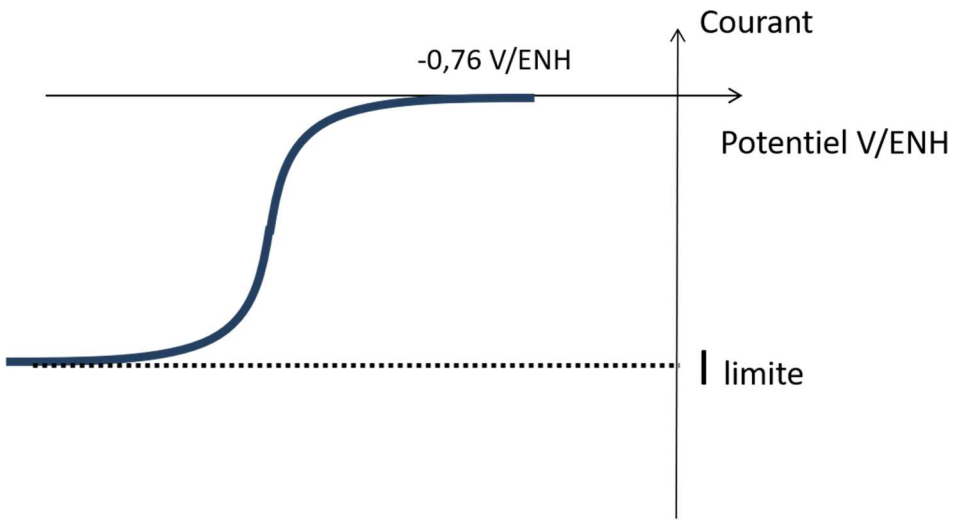

FIGURE 4.2 : Forme théorique du courant limite du zinc en corrigeant la contribution de l'hydrogène

Le courant devrait être constant à partir de la valeur du courant limite. En pratique, on observe plutôt ce genre de courbe (cf. figure 4.3). Cela peut être dû au fait qu'on ne trace pas les courbes réellement dans le même milieu, ou alors au changement de surface sur l'électrode (que nous avons considéré constante). Nous considérons alors que la valeur du courant limite est égale à la valeur du courant sur la courbe (3) avant la cassure à 1,5 V/ENH. Nous considérons que pour des potentiels inférieurs à celui de cette cassure, la part du courant utilisé pour la formation de l'hydrogène devient non négligeable.

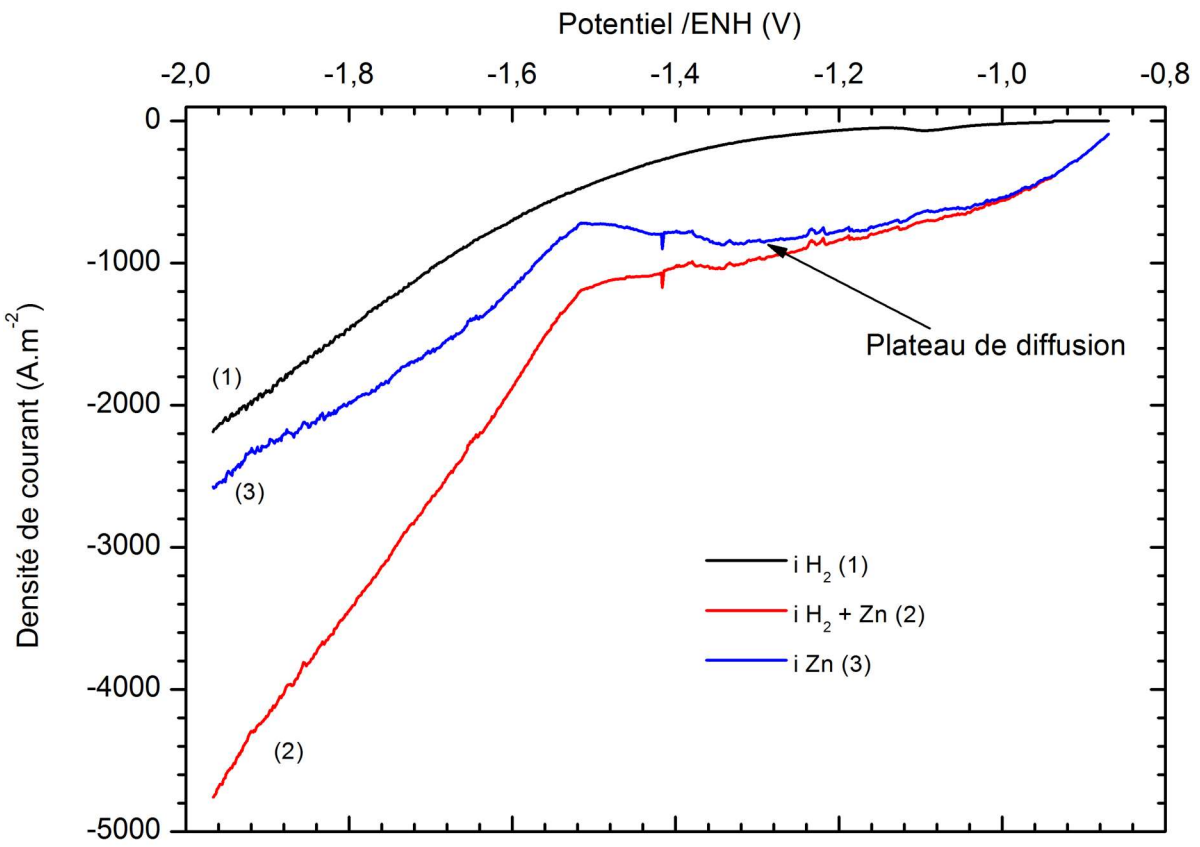

FIGURE 4.3 : Voltampérogrammes sur la formation d'hydrogène (courbe 1) et sur la réaction de dépôt de zinc avec hydrogène (courbe 2) sur électrode tournante. La courbe (3) est calculée par la méthode expliquée dans ce paragraphe

Ces courants limites nous donnent, grâce à la loi de Levich, le coefficient de diffusion du zinc en fonction de la température. Le tableau 4.1 donne les différentes valeurs moyennes sur les différentes vitesses de rotation du coefficient de diffusion.

TABLEAU 4.1 : valeurs du coefficient de diffusion suivant la température obtenue par notre méthode.

T (°C)	$D.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$)
30	1,9 ± 0,1
40	1,1 ± 0,3
60	1,7 ± 0,1

Les valeurs des coefficients de diffusion mesurées selon les trois températures sont toutes comprises entre 1 et 2.10^{-5} $cm^2.s^{-1}$, ce qui est cohérent avec la littérature dans l'ordre de grandeur mais représente quasiment le double : pour une solution diluée dans l'eau de sulfate de zinc (0,6 $g.L^{-1}$) Hudson et Harned mesurent une valeur de coefficient de $0,7.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [89]. De plus,

Zouri et Lapique [90] ont calculé également à pH 7 dans du sulfate de sodium les valeurs du coefficient de diffusion du zinc. La relation qui ressort est

$$D_{Zn} = 0{,}78 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-2186}{T}\right) \quad (4.6)$$

D_{Zn} est donné en $m^2.s^{-1}$ et T est la température en Kelvin. Le tableau 4.2 donne les valeurs de coefficient de diffusion calculées par la formule 4.6.

TABLEAU 4.2 : valeurs du coefficient de diffusion suivant la température obtenue par Zouri et Lapique

T (°C)	$D.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$)
30	0,57
40	0,72
60	1,09

Trois éléments peuvent expliquer la différence de valeur pour des méthodes pourtant semblables. La première est que nous n'avons pas vraiment mesuré le coefficient du zinc mais son coefficient apparent, c'est-à-dire celui de diffusion de l'ion Zn^{2+} et de l'anion SO_4^{2-} qui diffuse avec. En effet, l'électroneutralité impose qu'un cation qui se déplace entraine avec lui un anion. A l'inverse Zouri et Lapique donnent la formule pour calculer le coefficient de diffusion réel du zinc, calculé à partir du coefficient apparent du zinc qu'ils ont mesuré et le nombre de transport ionique en solution. Les deux valeurs sont proches. La deuxième raison est qu'ils ont réalisé ces expériences sur trois concentrations différentes, ce qui affine les résultats. La troisième raison est qu'ils ne sont visiblement pas gênés par la formation d'hydrogène dans leur milieu, pourtant pour des densités de courant équivalentes.

Malgré tout, les valeurs des coefficients de diffusion restent proche. La méthode de mesure peut être considérée comme fiable mais doit être affinée pour des valeurs plus précises. Un autre point montrant que ces valeurs doivent être recalculées est que le coefficient de diffusion n'augmente pas avec la température.

1.3. Courant limite dans le cas du zinc

Nous avons expliqué les inconvénients de travailler au-dessus de la densité de courant limite dans le cas du transfert de matière établie par l'hydrodynamique du réacteur. Cependant dans le cas des électrodes où ont lieu une production de gaz le problème est différent. En effet, les bulles générées cassent la couche limite de diffusion et permettent un meilleur transfert. Le coefficient transfert de masse ne dépend plus de des conditions hydrodynamiques mais des

effets micro-convectifs liés à l'évolution des bulles d'hydrogène [91] [92] [93]. Janssen a proposé un modèle [94] pour la valeur de k suivant l'équation:

$$k = K\, V_{H2}{}^{0,3} \tag{4.7}$$

K est une constante égale à $1{,}66.10^{-3}$ $m.s^{-1}$ et V_{H2} est la valeur du débit volumique d'évolution d'hydrogène en $dm^3.s^{-1}$ qui est obtenue en appliquant la loi des gaz parfait

$$V_{H2} = r_{H2}\frac{RT}{P} \tag{4.8}$$

Le débit molaire d'hydrogène r_{H2} est obtenue par la part du courant totale (I_{tot}) dédiée à l'hydrogène. r_{H2} est le rendement faradique.

$$r_{H2} = \frac{(1-\eta)I_{tot}}{F} \tag{4.9}$$

Dans le cas d'Ergosup pour le réacteur tubulaire, l'alimentation est de 270 A. En prenant un rendement faradique de 90 %, le coefficient k calculé par le modèle de Janssen est de $2{,}4.10^{-4}$ $m.s^{-1}$. En revenant à l'équation 4.1, pour une densité de courant de 1000 $A.m^{-2}$ et avec la valeur de k calculé précédemment, la concentration de zinc de seuil en dessous de laquelle s'établit la densité de courant limite est de 22.10^{-3} $mol.L^{-1}$ soit $3{,}4.10^{-4}$ $g.L^{-1}$.

Pour cette valeur-là, nous pouvons estimer qu'il y a peu de chance que nous puissions être au courant limite de diffusion sur le zinc. Celui-ci n'est alors pas un problème dans le cas du réacteur tubulaire. Ceci ne veut pas dire que le rendement faradique ne baissera pas si la concentration de zinc est trop faible (chapitre 2, partie électrode à zinc).

Sans appliquer le modèle de Janssen dans le cas de l'électrode tournante pour la mesure du coefficient de diffusion, il est possible que la formation d'hydrogène ait modifié le transfert de matière, ce qui peut contribuer à expliquer la forme des courbes obtenues en plus des raisons évoquées.

2. FORME DU DEPOT SOUS DIFFERENTES DENSITES DE COURANT

Il a été précisé dans le chapitre d'introduction qu'il est nécessaire de faire des compromis sur la valeur de la densité de courant pour l'électrodéposition. D'un côté plus la densité de courant est élevée, plus le rendement faradique est bas. D'un autre côté, suivant l'application, il est nécessaire de maintenir un débit de production d'hydrogène élevé. La deuxième étape, qu'elle soit réalisée par électrochimie ou par ajout l'agent dépolarisant (Chapitre 3) est globalement 3 à 10 fois plus rapide que l'étape du dépôt.

Déjà évoqué précédemment, c'est toujours la couche la plus mince, la première couche qui pose problème car plus longue à se dissoudre. Notre hypothèse est qu'une première couche compacte se forme sur l'électrode puis que le dépôt devient plus poreux. C'est le travail réalisé dans le chapitre 3 sur l'analyse de dépôt minces (5 µm) avec et sans agent dépolarisant qui nous a donné l'idée de réaliser ce travail. Il s'agit d'une étude préliminaire à un travail plus conséquent et plus poussé dans l'optique d'optimiser la forme du dépôt (en vue d'une attaque) en ne jouant que sur la densité de courant du zinc. En effet, la morphologie du dépôt de zinc a plusieurs fois été étudiée suivant l'effet des impuretés [52] [95], la concentration de zinc et d'acide [58], il a plus rarement été étudié suivant la densité de courant [96] [97]. L'objectif est de pouvoir être comme un opérateur et de modifier la densité de courant pour se rapprocher de notre objectif : la meilleur ratio rendement faradique / vitesse de dissolution.

Comme pour le chapitre 2, il s'agit toujours d'une densité de courant rapportée à une surface géométrique et non une surface réelle du dépôt. En effet, la surface réelle de l'électrode de zinc augmente au court du temps et en maintenant un courant fixe au niveau du procédé, la densité de courant du zinc ne fait que diminuer. Le procédé est cependant commandé en courant et non en tension ou potentiel par rapport à une électrode de référence.

L'étude se porte sur deux tailles de dépôt différentes qui sont 10 µm et 200 µm. La taille est théorique, elle est calculée en supposant que le zinc ne croît que sur une direction (cf figure 4.4), que le dépôt n'a aucune porosité et que le rendement faradique est de 100 %. Ces hypothèses sont très simplificatrices mais permettent de donner un ordre d'idée de l'épaisseur du dépôt.

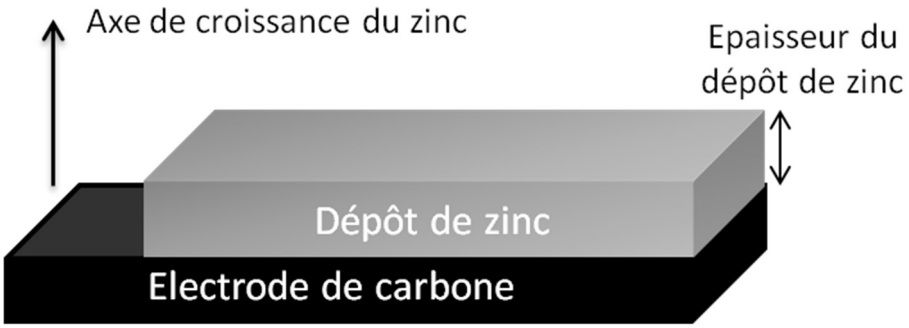

FIGURE 4.4 : Schéma théorique d'une croissance de dépôt de zinc totalement compact

Il s'agit de l'étude du dépôt suivant la densité de courant. Il est nécessaire d'adapter le temps de dépôt pour obtenir une épaisseur comparable. Il s'agit d'appliquer la même quantité de coulomb pour chaque taille de dépôt. Pour les dépôts les plus minces, d'une épaisseur de 10 µm, trois densités de courant sont étudiées : 500, 1000 et 5000 $A.m^{-2}$. Cette dernière valeur ne fait pas partie de la gamme des expériences habituelles, il s'agit d'élargir les possibilités. Pour les dépôts plus épais, 200 µm, seules 500 et 1000 $A.m^{-2}$ sont étudiées. Une fois ces opérations réalisées, la forme des dépôts est observée grâce au microscope électronique à balayage (MEB). Les photomicrographies sont présentées ci-dessous (figure 4.5 pour les expériences 1, 2 et 3) et (figure 4.6 pour les expéreinces 4 et 5). Les électrodes sont ensuite dissoutes chacune dans 50 mL d'une solution d'acide sulfurique concentrée à 200 $g.L^{-1}$ à température ambiante. Il n'y a pas de raisons particulières d'avoir choisi cette acidité ou ce mode de dissolution, la pile zinc-hydrogène aurait pu être envisagée. Cette méthode a l'avantage d'être facilement reproductible et ne dépend que de la forme du dépôt de zinc.

Le tableau suivant résume les différentes expériences et donne pour chaque expérience le rendement faradique ainsi que la vitesse de dissolution, exprimée en densité de courant équivalente.

TABLEAU 4.3 : Expériences réalisées sur la formation de différentes épaisseurs de dépôt et différentes densités de courant

Expérience	Densité de courant ($A.m^{-2}$)	Epaisseur (µm)	η (%)	Densité de courant équivalente ($A.m^{-2}$)
1	5000	10	65,6	7
2	1000	10	75,7	23
3	500	10	83,3	26
4	1000	200	78,4	85
5	500	200	79,4	79

La première remarque que l'on puisse tirer de ce tableau est qu'effectivement sans électrode à hydrogène ou agent dépolarisant en solution la vitesse de dissolution du zinc est très lente par rapport à sa vitesse de dépôt. Cela nous conforte dans le choix de ne pas laisser la réaction spontanée entre le zinc et l'acide. De la même façon, plus la densité de courant est élevée et plus le rendement faradique est faible, bien qu'il soit observable qu'entre 1000 et 500 $A.m^{-2}$ la différence est moins nette pour les dépôts plus épais (expériences 4 et 5) que pour les dépôts fins (expériences 2 et 3).

Concernant les vitesses de dissolutions, même si les valeurs sont assez proches pour les dépôts de 200 µm, deux tendances semblent ressortir. La couche mince serait plus compacte pour les faibles densités de courant, cela est particulièrement visible entre l'expérience 1 et la 2 et 3, et le dépôt serait plus poreux, avec plus de surface active, pour les densités de courant plus élevée. L'observation des dépôts par le MEB semble conforter cette théorie.

Deux agrandissements sont choisis pour illustrer notre propos. Un agrandissement de 500 fois pour le recouvrement du dépôt ainsi que l'effet de l'hydrogène et un agrandissement de 2000 fois pour observer les structures du zinc. La différence entre la photo (5) et la photo (1) est que le recouvrement de l'électrode qui semble plus faible pour une densité de 500 $A.m^{-2}$. De plus les cratères formés par les bulles d'hydrogène sont moins importants à plus haute densité de courant. Les photomicrographies (2), (4) et (6) montrent que les microstructures du zinc sont plus ordonnées pour une forte densité de courant.

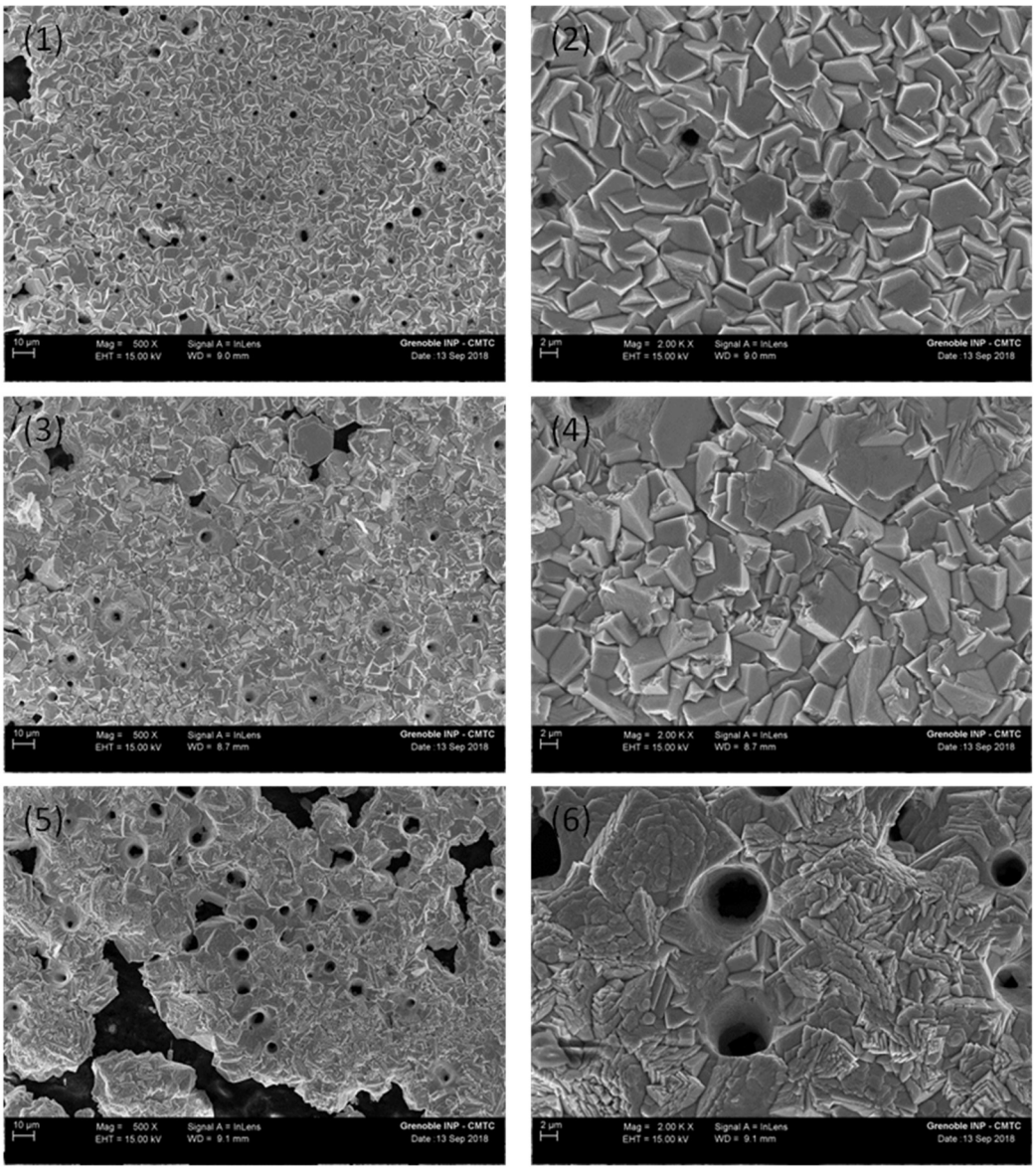

FIGURE 4.5 : photomicrographies de dépôt de zinc pour une densité de courant de 5000 A/m² (1, 2), 1000 A/m² (3, 4) et 500 A/m² (5, 6). Agrandissement 500 fois (1, 3, 5) et 2000 fois (2, 4, 6)

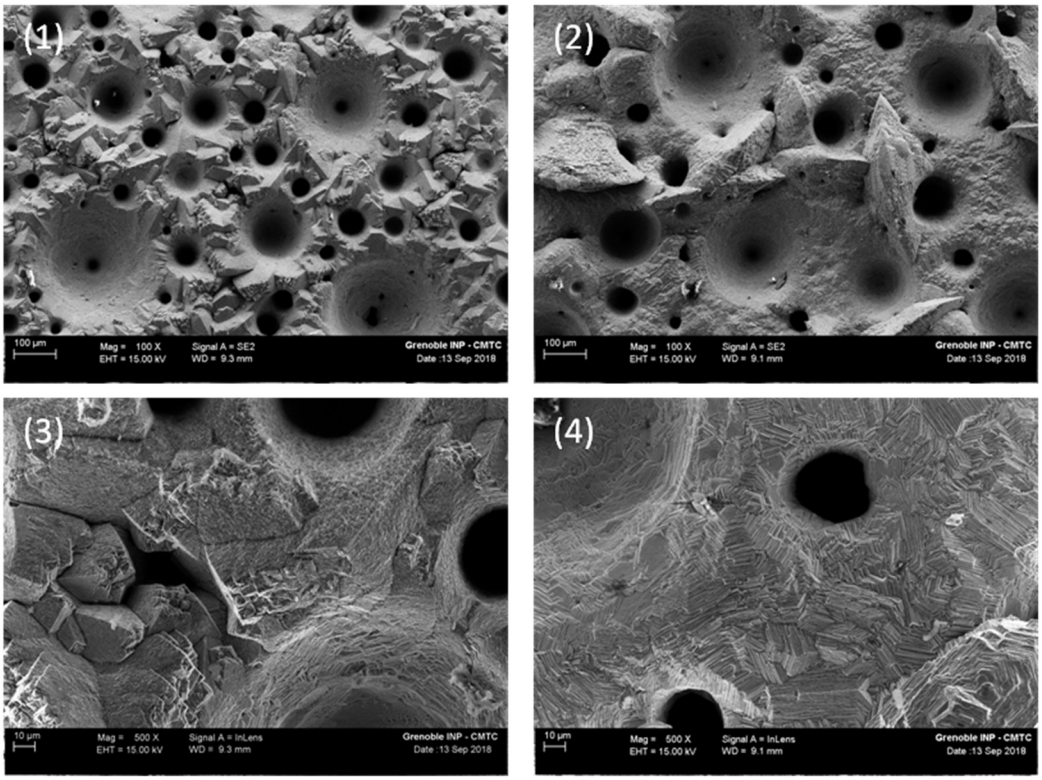

FIGURE 4.6 : photomicrographies de dépôt de zinc pour une densité de courant de 1000 A/m² (1, 3) et 500 A/m² (2, 4). Agrandissement 100 fois (1, 2) et 500 fois (3, 4)

La différence est moins nette concernant les dépôts de 200 µm mais seules les densités de 500 et 1000 A.m^{-2} ont été pour l'instant étudiées. Les agrandissements sont différents (100 et 500 fois) car le contraste avec le MEB serait trop fort vu le relief des dépôts et la différence de taille entre les structures, les images agrandies plus de 500 fois perdent en netteté. La photomicrographie (1) présente un dépôt avec des cratères plus petits mais plus nombreux que la (2). De plus, pour la densité de 500 A.m^{-2} les arrêtes entres les cratères sont plus hautes mais moins nombreuses que pour 1000 A.m^{-2}. Enfin les agrandissements 500 fois, pour (3) et (4), laissent penser que les microstructures pour 1000 A.m^{-2} sont moins organisées que pour 500 A.m^{-2}. Cela peut expliquer la différence de vitesse de dissolution, certes modeste, entre les dépôts réalisés à ces différentes densités de courant.

Nous l'avons précisé, il s'agit d'une étude préliminaire. Il faudrait élargir la gamme de densité de courant étudiée pour améliorer cette étude. Nous pouvons déjà en conclure que la variation de densité de courant, c'est-à-dire de courant pour l'opérateur, peut avoir un effet sur la cinétique de dissolution du zinc et donc le débit de production d'hydrogène. Il n'y a pas de raison que ce qui a été observé pour un dépôt de zinc pur ne soit pas reproductible avec un dépôt

en présence d'agent dépolarisant puisque ce dernier ne semble pas changer la forme du dépôt de zinc, du moins pour les premières couches (cf chapitre 3).

Pour valider ces expériences il est ensuite nécessaire de réaliser d'autres dépôts à des densités différentes. A terme une des expériences serait de changer au cours du temps la densité de courant, de manière linéaire ou exponentielle par exemple, et de comparer ces dépôts avec ceux réalisés de même épaisseur en maintenant la densité de courant. L'idée est de pouvoir profiter des premières couches peu compactes grâce à une faible densité de courant puis une couche poreuse grâce à des densités de courant plus fortes, ceci pour maximiser la vitesse de dissolution.

Comme à l'habitude pour les dépôts de zinc dans notre procédé, les indicateurs qui quantifient la réussite des expériences sont le rendement faradique et la vitesse de dissolution.

3. MODELISATION

Ce chapitre concerne le choix d'un modèle et des équations qui lui sont associées en vue d'une simulation grâce au logiciel COMSOL sur un éventuel choix de conception de réacteur pour Ergosup. Nous allons nous intéresser pour cette partie à un réacteur tubulaire de hauteur H. La hauteur est donnée suivant l'axe z et le rayon du tube suivant r.

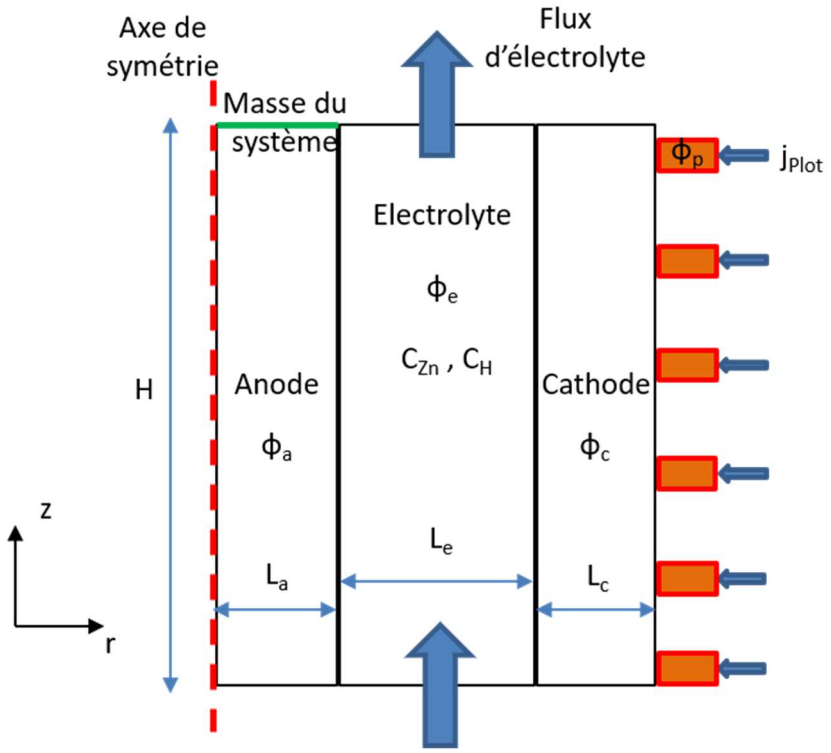

FIGURE 4.7 : Schéma simplifié de notre modèle (les proportions ne sont pas respectées)

Pour les électrodes le problème est purement électrique et se résume à une loi d'Ohm. Le seul paramètre est le potentiel de l'électrode, Φ_a pour l'anode et Φ_c pour la cathode. L'anode est en plomb et la cathode en aluminium. Pour l'électrolyte deux physiques sont résolues. Les paramètres sont Φ_e le potentiel de l'électrolyte, C_{Zn} et C_H les concentrations respectives des ions zinc et des protons en solutions. Le premier domaine physique étudié est la conduction électrique dans l'électrolyte gérée par Φ_e, la conductivité de l'électrolyte varie en fonction de la concentration du zinc et de l'acide. La deuxième physique est le transport de matière des ions zinc, consommés à l'interface électrolyte/cathode et celui des protons produits à l'interface

anode/électrolyte et consommés en partie à l'interface cathode/électrolyte. Pour simplifier le problème, le rendement faradique η est identique sur toute la hauteur de la cathode.

La condition électrique pour coupler ces problèmes est la continuité des densités de courant aux interfaces électrolyte/électrode. Celles-ci sont calculées par des lois électrochimiques et selon les surtensions anodique et cathodique. La densité de courant source est appliquée sur l'ensemble de la cathode ou en différents points qui sont les plots qui représentent les différents points d'injection du courant. En effet, Ergosup a observé que lorsque le courant n'est appliqué qu'en un point, en bas ou en haut de la cathode, le dépôt de zinc n'est pas réparti uniformément, allant même parfois à une partie de la cathode n'est pas recouverte de zinc. Le nombre de plots ainsi que leurs positions peuvent donner des configurations différentes d'injection du courant.

La pression du réacteur est à 1 bar, l'activité de l'oxygène est de 1. L'activité de l'acide est égale à sa concentration. Ainsi le potentiel d'équilibre pour la formation d'oxygène est :

$$E_{eq,H} = 1{,}23 + \frac{RT}{F}\ln(C_H) \tag{4.10}$$

L'activité du zinc métallique est de 1. Le potentiel d'équilibre pour le dépôt de zinc est

$$E_{eq,Zn} = -0{,}76 + \frac{RT}{2F}\ln(C_{Zn}) \tag{4.11}$$

A l'interface anode/électrolyte, la tension entre le potentiel Φ_a de l'anode et le potentiel Φ_e de l'électrolyte est donnée par la formule suivante :

$$\Phi_a = \Phi_e + E_{eq,H} + \eta_a \tag{4.12}$$

$$\eta_a = \Phi_a - \Phi_e - E_{eq,H} \tag{4.13}$$

Pour la surtension anodique sur le plomb-argent, une équation de Tafel simplifiée proposée par Scott [98] est utilisée.

$$\eta_a = a + b\ log_{10}(i_a) \tag{4.14}$$

Ce qui donne :

$$i_a = 10^{\frac{\eta_a - a}{b}} \tag{4.15}$$

Avec a = 0,306 V et b = 0,146 V, les paramètres sont obtenus [98] pour une température de 35°C mais ne varient pas de manière significative pour des températures proches de l'utilisation industrielle du zinc, pour des températures entre 25°C et 45°C.

De la même façon à l'interface cathode électrolyte. La formule 4.17 et celles qui s'en suivent sont tirées de l'article de Hurlen [99]

$$\eta_c = \Phi_c - \Phi_e - E_{eq,Zn} \tag{4.16}$$

$$i_{Zn} = i_{0,Zn}\left[\frac{i_{l,Zn}-i_{Zn}}{i_{l,Zn}}\exp\left(\frac{-\alpha_{Zn}\eta_c F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha_{Zn})\eta_c F}{RT}\right)\right] \tag{4.17}$$

Avec α_{Zn} = 0,4. La densité de courant limite est celle proposée par le modèle de Janssen, donné dans la section sur le courant limite.

La densité de courant d'équilibre $i_{Zn,0}$ est donné par l'équation suivante

$$i_{0,Zn} = k_{0,Zn}\, C_0 \frac{C_{Zn}}{C_0}^{(1-\alpha_{Zn})} \tag{4.18}$$

Avec C_0 une concentration standard égale à 1 mol.m^{-3}

$$k_{0,Zn} = A_{0,Zn} exp\left(\frac{-\Delta G_{Zn}}{RT}\right) \tag{4.19}$$

Avec $A_{0,Zn}$ = 1,97.10^{14} m.A.mol^{-1} et ΔG_{Zn} = 69 500 J.mol^{-1}

Voici les équations concernant les paramètres du modèle, la conductivité et la densité massique de l'électrolyte suivant la concentration et l'acidité [100]

Pour la conductivité

$$\sigma = 32 + 0{,}27\, C_H\,(T-35) + 19{,}6(C_H - 1{,}12) - 11{,}1(C_{Zn} - 1{,}25) \tag{4.20}$$

T la température en °C

C_H et C_{Zn} en mol.L^{-1}

Pour la masse volumique

$$\rho = 1000 + 2{,}18\ C_{Zn} + 0{,}56\ C_H \tag{4.21}$$

C_H et C_{Zn} en mol.L^{-1}

Une première simulation a été effectuée sur COMSOL, notamment pour observer les répartitions de potentiel et de courant. Dans notre simulation, le potentiel zéro (la masse) est placé au sommet de l'anode. La figure 4.8 donne les valeurs des densités de courant anodique et cathodique suivant la hauteur du réacteur.

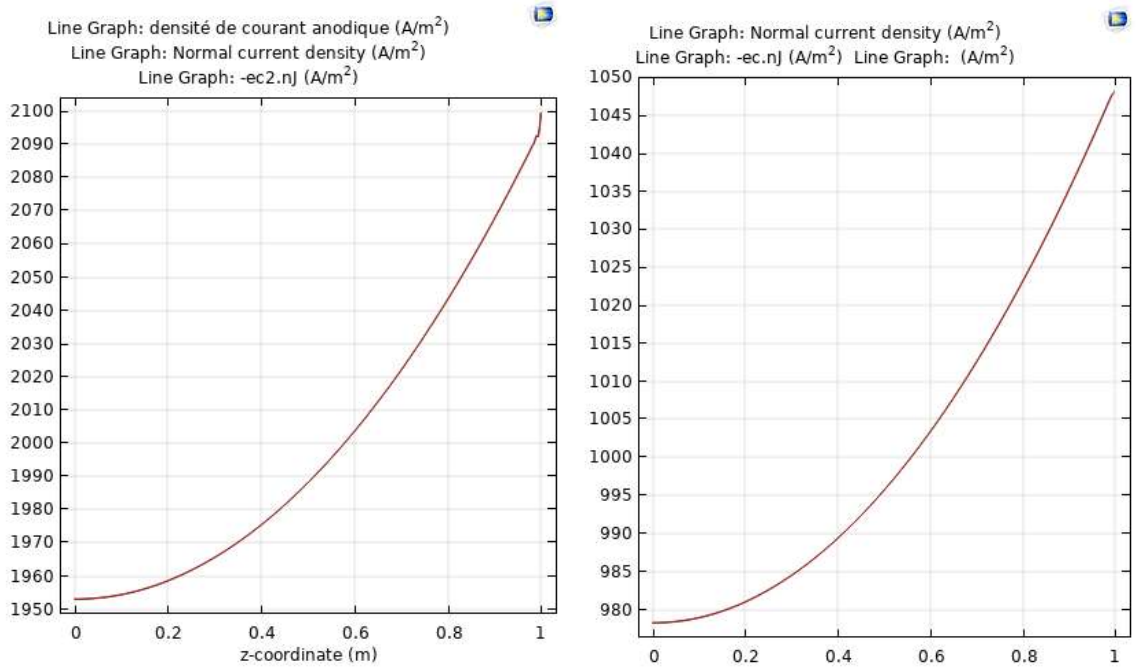

FIGURE 4.8 : Densité de courant anodique (à gauche) et cathodique (à droite) suivant la hauteur de réacteur.

Dans ce premier essai, il n'y a pas de variation, ou peu, de quantité de matière. C'est avant tout l'électrique qui nous intéresse. L'injection du courant se fait par les plots pour obtenir en consigne une densité cathodique de 1000 A.m^{-2}. La densité cathodique varie peu et est proche de cette valeur. La densité de courant anodique varie plus. Nous nous sommes assurés qu'il y avait bien conservation du courant. Concernant le potentiel des électrodes et de l'électrolyte, la figure 4.9 montre qu'il y a peu de différence de potentiel au sein de l'électrode, contrairement à l'électrolyte dont la conductivité est beaucoup plus basse. La figure 4.10 donne les courbes de tensions des interfaces électrodes/électrolyte qui confirment, avec la figure 4.11 que la variation de potentiel s'effectue majoritairement suivant le rayon de réacteur et non sa hauteur. Il serait intéressant de connaitre les potentiels de chaque électrode dans le réacteur d'Ergosup

grâce à une électrode de référence pour vérifier si les valeurs sont cohérentes. La valeur de ddp (différence de potentiel) entre les deux électrodes est de 2,4 V, qui est plutôt optimiste par rapport à la tension dans le réacteur d'Ergosup à 2,8 V.

Il est à noter que la variation de potentiel sur la figure 4.10 pour l'interface à l'anode (les courbes supérieures) n'est due qu'à la position de la masse au sommet de cette anode. Ce qui prouve qu'il y a quand même une légère variation de potentiel suivant la hauteur du réacteur.

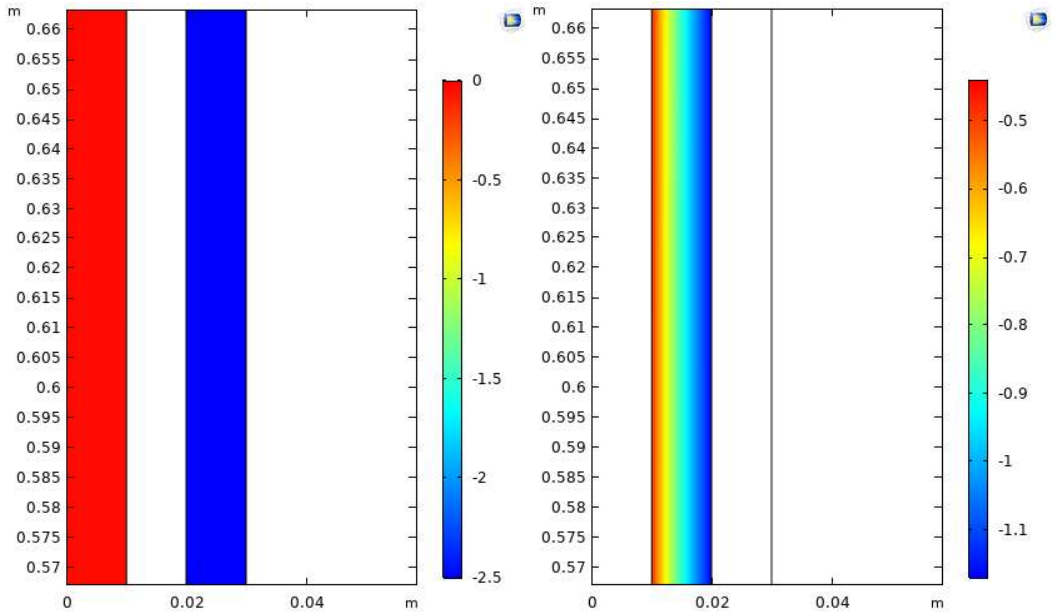

FIGURE 4.9 : répartition du potentiel des électrodes (à gauche) et du potentiel de l'électrolyte (à droite) à mi-hauteur du réacteur. La valeur du potentiel est donnée par le code couleur à droite des images

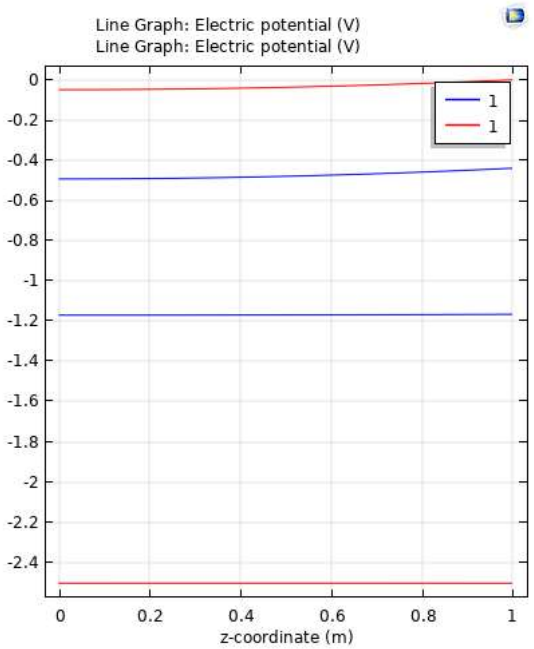

FIGURE 4.10 : valeur de potentiels des interfaces électrodes/électrolytes pour l'anode et la cathode. Les courbes en bleus représentent le potentiel de l'électrolyte et les courbes en rouges celles des électrodes. Dans l'ordre du plus haut au plus bas potentiel les courbes sont celles de l'interface anode/électrolyte puis celle de l'interface électrolyte/cathode.

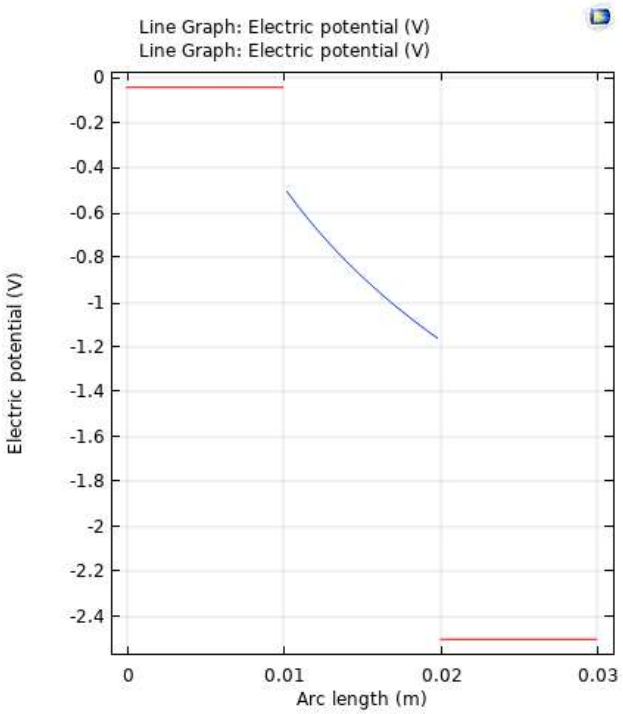

FIGURE 4.11 : Potentiel des électrodes et de l'électrolyte suivant le rayon à mi-hauteur du réacteur

Il manque deux informations pour compléter notre modèle, toutes deux liées à la formation de bulles. La première est l'hydrodynamique qui dépend fortement de la quantité de gaz formé. La deuxième est le taux de vide α, la proportion de phase gazeuse dans l'électrolyte, qui impacte la conductivité de l'électrolyte, et son équivalent à l'interface électrolyte/électrode qui est le taux d'occupation α_i qui est la proportion de surface occupée par les bulles. Ces deux paramètres permettent de corriger la conductivité de l'électrolyte (σ_{reel}) et les densités de courant (i_{reel}) suivant ces équations [101] :

$$\sigma_{reel} = (1 - \alpha)\, \sigma \tag{4.22}$$

$$i_{reel} = (1 - \alpha_i)\, i \tag{4.23}$$

Une fois ces nouvelles équations résolues, il sera possible de coupler notre problème par un transport de matière proche de la réalité.

4. INTERACTIONS PLOMB-ZINC

Le chapitre deux a montré les performances électrochimiques de l'électrode de plomb-argent, qui sont inférieures aux électrodes DSA à deux niveaux. Les surtensions de formation d'oxygène sont plus fortes sur le plomb et ce matériau ne peut dépasser une densité de courant de 750 $A.m^{-2}$ pour sa stabilité. Pourtant ce type d'électrode n'est pas encore désuet grâce à la grande disponibilité du plomb, son coût faible (en particulier vis-à-vis des DSA) et la facilité de sa mise en forme. Suivant l'application du procédé Ergosup, par exemple pour des faibles pressions ou des débits de production d'hydrogène bas, l'électrode de plomb-argent continue d'être intéressante. Il n'empêche que les boues de plomb produites par ces anodes peuvent potentiellement poser problème pour le dépôt de zinc.

Quel est le problème avec une interaction entre le plomb et le zinc ? Le plomb est sensé améliorer le rendement faradique de l'électrodépôt [53]. Cependant, ce n'est pas seulement le dépôt qui nous intéresse. La solution pour la deuxième étape, la libération d'hydrogène, proposée dans le chapitre 3, se fait par l'interaction entre l'agent dépolarisant et le zinc. Le but est de comprendre si la présence de plomb empêche la vitesse de dissolution élevée. Le plomb est très peu soluble dans l'acide sulfurique (à 8 $mg.L^{-1}$) [50], un éventuel dépôt de plomb sur le zinc n'est pas à redouter si le dépôt se fait seulement par les ions Pb^{2+}. On peut s'attendre à trouver des traces de plomb dans le zinc, comme pour l'agent dépolarisant (chapitre 3)

L'électrode de plomb-argent se dégrade pour des densités de courant supérieures à 750 A/m^2. Il en résulte la formation de « boues » de plomb. Ces boues s'accumulent dans le réacteur d'Ergosup.

Nous avons voulu voir l'effet du sulfate de plomb sur la cinétique de dissolution en exagérant la concentration. Un dépôt est effectué dans les conditions standards présenté dans le chapitre 3 pour des expériences avec l'agent dépolarisant sur une électrode de matériau A. Une concentration de zinc de 50 $g.L^{-1}$ et d'acide sulfurique de 100 $g.L^{-1}$, une densité de courant de 1000 $A.m^{-2}$ sur un dépôt de 4 h. Une concentration de 1,25 u.a. d'agent dépolarisant est ajoutée. Le sulfate de plomb est ajouté en large excès, à près de 50 $g.L^{-1}$.

Le rendement faradique est de 84 %, ce qui est cohérent avec les expériences déjà réalisé dans les mêmes conditions dans le chapitre 3. Cependant, la dissolution du zinc est très lente, comparée à celle avec le seul agent dépolarisant. Au bout de 6 h, le zinc est complètement détaché de l'électrode mais les morceaux flottent dans la solution. Après 6 h supplémentaires,

ces morceaux sont toujours en solution. La dissolution du zinc dure plus de 12 h. La présence de plomb n'est, semble-t-il, pas recommandé.

La question est de savoir si le dépôt de plomb est possible sur le zinc. Un morceau de zinc est utilisé (zinc pur à 99,9%) comme cathode, le sulfate de plomb est ajouté en excès. La même densité de courant est appliquée et la contre électrode est en platine. L'expérience est programmée pour durer une semaine. Cependant, en moins de deux jours l'expérience s'arrête car le morceau de zinc est entièrement dissous, bien qu'il soit toujours sous courant cathodique. L'électrode de platine est noircie par un film facile à enlever.

L'expérience est retentée avec cette fois-ci un dépôt préalable de zinc sur une électrode de matériau A, le résultat est montré sur la figure ci-dessous. L'expérience dure trois jours. L'électrode est ensuite amenée au MEB pour une analyse élémentaire.

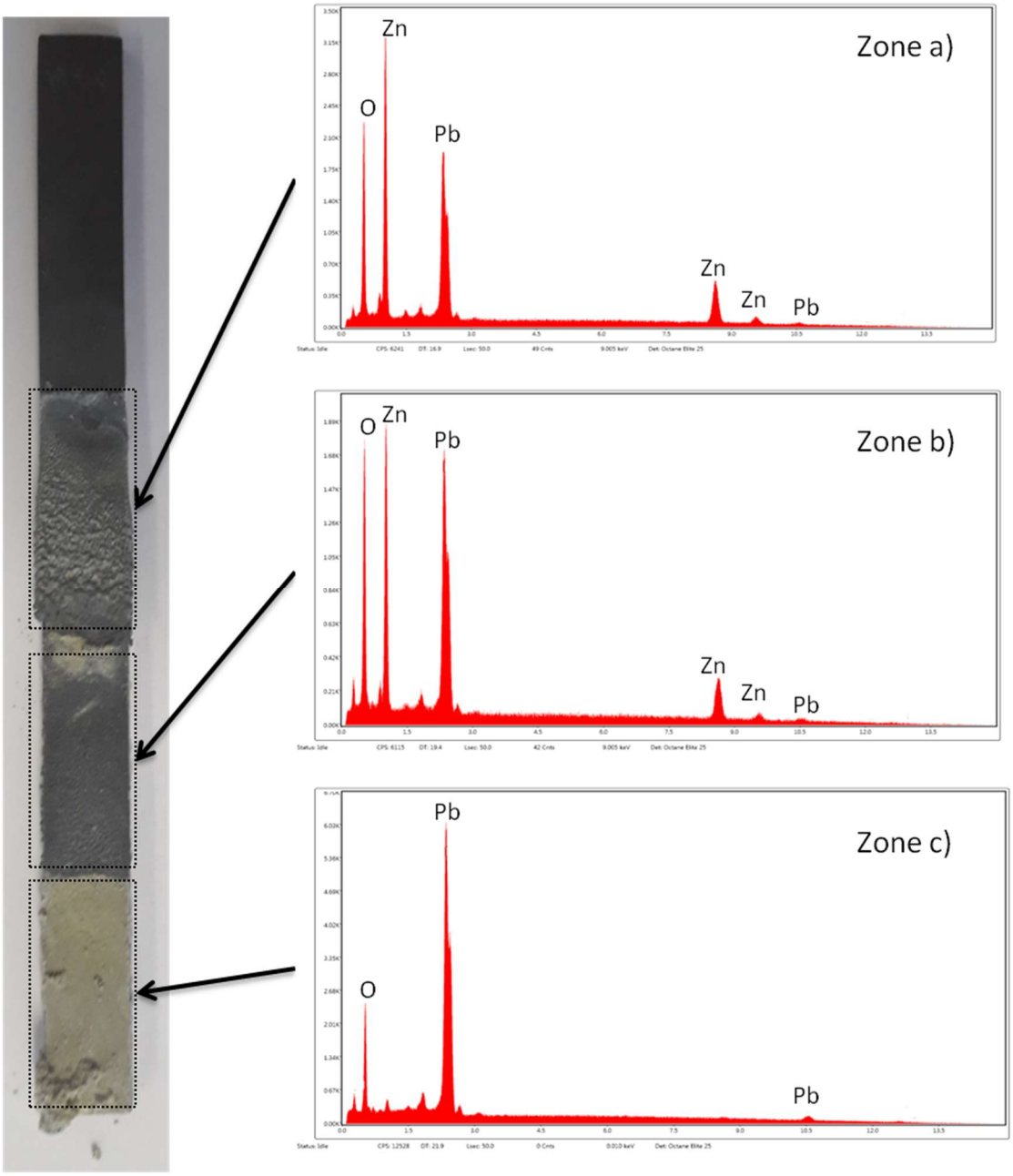

FIGURE 4.12 : analyse élémentaire sur trois zones d'une électrode de zinc après dépôt de plomb

Trois zones distinctes peuvent être observées sur cette électrode. Le dépôt de la zone la plus haute, zone a), est attaqué et contient du plomb. Le rapport entre le zinc et le plomb est plus faible en zone b) et en zone c) le zinc n'est plus présent dans l'analyse. Le dépôt de plomb de la zone c), en vert, est très friable et des morceaux ont été retrouvés dans la solution. Le plomb semble avoir coulé en emportant une partie du zinc avec lui.

Le plomb en excès a un effet corrosif dans le dépôt de zinc. Pour cette expérience, la quantité de sulfate de plomb a été bien supérieure à celle qui pourrait être dans un réacteur d'Ergosup, il est peu probable qu'un tel phénomène survienne pour la totalité du dépôt. Cependant il n'est pas impossible de retrouver une telle situation localement, notamment sur des points du réacteur où la densité de courant est très forte, et donc augmente les chances d'un dépôt de plomb sur le zinc.

En conclusion, le plomb est un inhibiteur d'endolyse et l'interaction avec le zinc conduit soit à une dissolution d'une partie du dépôt, soit à un recouvrement par du plomb métallique. L'hypothèse est que le dépôt plomb-zinc soit comme le plomb, assez ductile et puisse « couler » et tomber en solution. Il semble préférable de ne pas utiliser d'électrode de plomb dans le procédé, sauf si un séparateur est utilisé entre l'électrode à zinc et l'électrode à oxygène. En effet, si les boues de plomb ne sont pas en contact ni avec le dépôt de zinc ni avec l'agent dépolarisant en solution, elles ne gênent en rien le procédé.

5. NOUVELLES ELECTROLYSES DECOUPLEES

L'électrolyse découplée est un moyen de séparer l'électrolyse de l'eau en deux réactions par un intermédiaire rédox. Les avantages et inconvénients de cette méthode sont présentés dans le premier chapitre. Différents exemples d'électrolyses découplées ont déjà fait l'objet d'article. Ergosup se base sur le procédé ZHYNCELEC, dont l'optimisation est l'objet de cette thèse, avec le couple Zn/Zn^{2+} comme médiateur rédox. Le zinc possède plusieurs désavantages. Le premier est la coréduction des protons qui ne permet pas d'avoir un rendement faradique de 100 %. Le deuxième est le passage d'un ion en phase liquide à une phase solide et un électrodépôt à gérer. Un des axes de recherche d'Ergosup est de trouver de nouveaux couples rédox.

Différents éléments ont été brièvement étudiés tel le cuivre et l'iode. Il s'agit bien dans ce cas-là de double électrolyse. Cependant, pour tous les couples rédox présents dans la fenêtre électrochimique de l'eau, il doit y avoir une séparation entre l'électrode où réagit ce couple et la, ou les, électrode(s) à oxygène et hydrogène. En effet, l'oxydation du solvant pour la formation de l'oxygène entrainera l'oxydation du couple et inversement la réduction du solvant pour la formation d'hydrogène entrainera la réduction du couple. L'étude de ces nouveaux couples rédox s'accompagnent d'une étude sur les séparateurs.

L'étude présentée n'est pas réellement une électrolyse découplée. Le couple rédox sert à séparer l'électrolyse de l'eau en deux réactions mais est régénéré tous les deux cycles. Cependant, si nous disposons d'une source d'un réducteur alors la problématique est différente, seule la réaction entre cette espèce et les ions H^+ nous intéresse pour la production d'hydrogène. Rappelons que l'oxygène produit par électrolyse de l'eau n'est pas valorisable. Le travail a été réalisé en partenariat avec la thèse de Pierre Belleville et a fait l'objet d'une publication intitulée *Low voltage water electrolysis: Decoupling hydrogen production using bioelectrochemical system* [102] publiée en 2018 dans International Journal of Hydrogen Energy. L'article se trouve en annexe. Nous allons revenir de manière succincte sur le sujet et approfondir la partie électrochimie.

L'objectif de la thèse de Pierre Belleville est l'oxydation par bioélectrochimie de la biomasse issue de déchet pour réduire la masse solide. Cette réaction a lieu grâce à une pile

microbienne. L'oxydation de la biomasse se réalise sur un film microbien. La réaction de réduction de l'oxygène est quant à elle purement électrochimique et comparable à celle des PEMFC. Elle a pour désavantage d'être cinétiquement lente et nécessite des métaux nobles.

$$C_2H_3O_2^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^- \tag{4.24}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{4.25}$$

L'idée est de remplacer cette réaction par une autre oxydation, en trouvant un nouvel intermédiaire. Le choix du médiateur s'est tourné vers l'hexacyanoferrate de potassium (KHCF) pour plusieurs raisons :

- une faible surtension d'activation et une grande stabilité en potentiel
- un potentiel thermodynamique plus faible que celui de l'OER (Oxygen Evolution Reduction) qui permet une reduction de l'energie injectee pour l'electrolyse. Le potentiel standard du couple est de 0,36 V/ENH
- une bonne réversibilité mise en avant par son utilisation comme référence dans de nombreuses études électrochimiques

L'hexacyanoferrate (III), noté HCF(III), et l'hexacyanoferrate (II), noté HCF(II) réagissent par la demi-réaction suivante :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \tag{4.26}$$

Un nouveau oxydant est trouvé, le HCF(III), et il s'agit d'une réaction spontanée. Ce système microbien constitue une source de HCF(II). Pour que le procédé soit viable il est nécessaire de pouvoir régénérer le HCF(III). C'est là que se trouve le couplage avec l'électrolyse de l'eau. La différence de potentiels standards pour l'électrolyse de l'eau est de 1,23 V alors que la différence entre les potentiels standards entre HCF et l'hydrogène est de 0,36 V. Cette opération permet de produire de l'hydrogène à moindre coût tout en régénérant le HCF(III). Ainsi est né le système MES-DES.

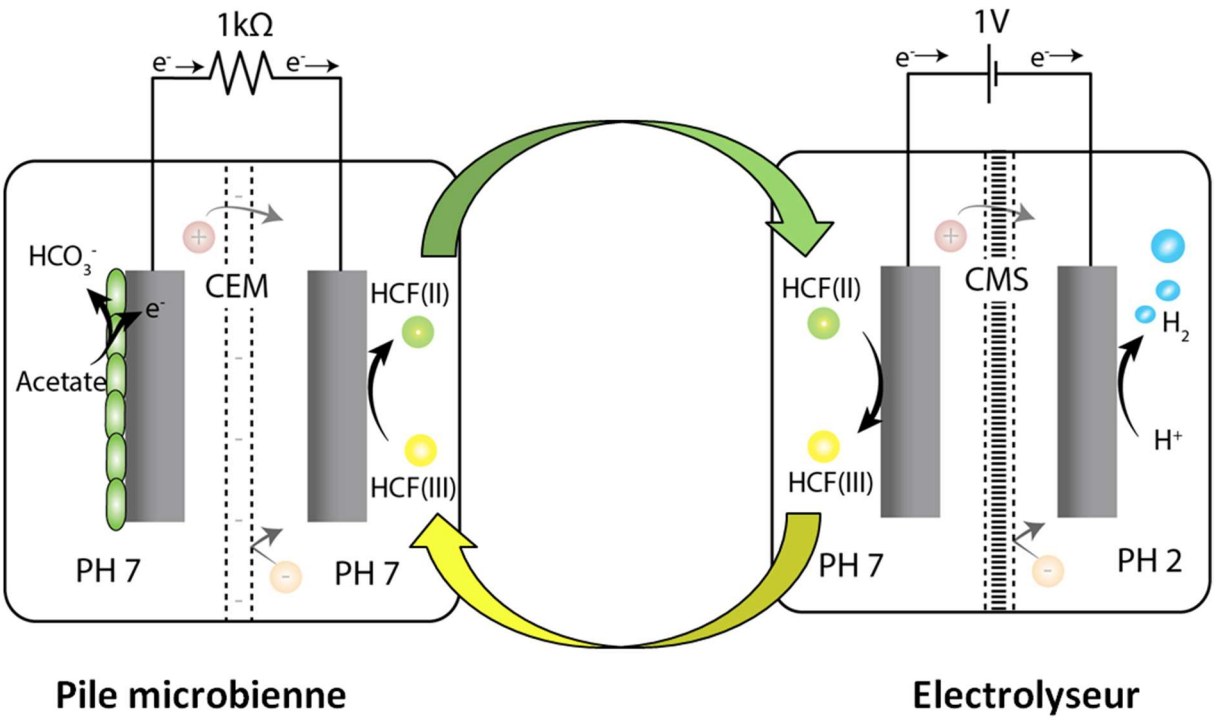

FIGURE 4.13 : schéma représentant le système MES-DES composé d'une pile microbienne (MES) et de l'électrolyseur (DES)

Le séparateur CMS a une double fonction. Il doit en même temps empêcher les hexcyanoferrates (III) d'aller réagir à la cathode et d'assurer une différence de pH entre les deux compartiments. Nous cherchons un équilibre entre un pH du catholyte de l'életrolyseur assez acide pour minimiser le coût énergétique de formation de l'hydrogène et en même temps cette acidité pose problème pour les matériaux de la cellule et le séparateur. L'anolyte doit rester à un pH 7 pour la pile microbienne. De plus, en milieu acide les HCF se dégradent. Un compromis a été trouvé pour un pH de 2.

Le tableau suivant donne la résistance ohmique du système pour différents séparateurs et les différentes concentrations de HCF (II).

TABLEAU 4.4 : Résistance ohmique des séparateurs CMS 1 et 2 suivant les concentrations de HCF(II)

Séparateur	Concentration HCF(II) (mol.L^{-1})	Resistance Ohmique (Ω)
CMS1	0.05	24
CMS1	0.1	15.9
CMS1	0.5	12.95
CMS2	0.05	30.8
CMS2	0.1	28.17
CMS2	0.5	21.48

Ce système n'est pas réellement une électrolyse découplée mais permet néanmoins de produire de l'hydrogène à plus bas coup énergétique. La partie biologique est 100 fois plus lente que la partie électrochimique. Si un procédé de production d'hydrogène un tant soit peu intéressant soit fait, il est nécessaire de surdimensionner la partie des piles microbiennes.

Cette étude aura également été l'occasion pour Ergosup d'avoir une première expérience avec les séparateurs qui seront essentiels pour d'autres médiateurs rédox mais qui peuvent également servir dans le procédé ZHYNCELEC, notamment si l'électrode à oxygène reste une électrode de plomb-argent.

Conclusion générale

Cette étude portait sur l'optimisation et le développement du procédé ZHYNCELEC, permettant de produire de l'hydrogène en découplant l'électrolyse de l'eau grâce à un intermédiaire rédox : le zinc. La principale application est la formation d'hydrogène à haute pression en se passant de compresseur. Cette optimisation s'est portée sur les trois grands axes présentés dans l'introduction qui sont les matériaux d'électrodes, la composition de l'électrolyte ainsi que les paramètres procédés comme la forme du réacteur, le courant appliqué et la température.

Le chapitre 2 présente une synthèse des différents matériaux testés pour les réactions d'électrodéposition du zinc, de la formation d'oxygène et de formation d'hydrogène. En dehors des métaux nobles massifs, aucun matériau présenté ne peut servir à la fois d'électrode à oxygène et d'électrode à hydrogène. Cela nécessite, dans le cas d'une deuxième étape électrochimique, d'utiliser trois électrodes différentes, ce qui complique la conception du réacteur. Pour le zinc le choix se porte plutôt pour une électrode en matériau A qui est peu couteuse ou le matériau B, résistant à la corrosion en milieu acide et plus facile à mettre en forme que le matériau A. Pour la formation d'oxygène, la DSA surpasse l'électrode de plomb-argent en performance électrochimique mais également dans la gamme de densité de courant, l'électrode de plomb-argent se détériore pour des densités de courant supérieure à 750 $A.m^{-2}$. Les boues formées peuvent alors, souligné dans le chapitre 4, poser problème pour le dépôt de zinc. Enfin le choix d'une électrode à hydrogène se porterait plutôt vers du matériau E. Malgré les différents matériaux étudiés la recherche de nouveau candidat ne s'arrête pas là, ce point reste ouvert. De plus seule la durabilité à court terme et à basse pression a été étudiée, il est possible qu'un usage plus long ou que la montée en pression puisse changer les conclusions de ce chapitre sur les matériaux sélectionnés.

Le chapitre 3 aborde une technique permettant de se passer d'une électrode à hydrogène grâce à l'interaction de l'agent dépolarisant dans le dépôt de zinc. Nous avons réalisé une première étude de l'endolyse en variant la concentration d'agent dépolarisant et en testant différents additifs permettant de retarder ce phénomène. Une des poursuites de ce travail serait d'étudier la contribution des deux paramètres restés fixes : la densité de courant et la

température. Cette méthode présente cependant des risques puisque pour obtenir des vitesses de dissolution élevées il est nécessaire de se rapprocher au plus près de l'endolyse. Si celle-ci a lieu pendant l'étape du dépôt cela provoquerait un emballement du réacteur avec une rapide production d'hydrogène en contact avec de l'oxygène. Pour pallier ce risque l'idée serait de contrôler la concentration d'agent dépolarisant dans le réacteur à chaque cycle, ou sur une période de cycle, puis de réinjecter une quantité choisie.

Le chapitre 4 est un ensemble de différentes études concernant le transport de matière, l'effet du plomb dans le dépôt de zinc, l'influence de la densité de courant sur la forme du dépôt ainsi qu'un premier modèle du réacteur. L'obtention d'un code intégrant l'effet des bulles dans l'hydrodynamique ainsi que du taux de vide pourrait permettre une simulation prenant en compte les différents éléments du dépôt et optimiser la géométrie du réacteur. La variation de densité de courant pour la compacité du dépôt est également une piste intéressante car c'est un paramètre facilement contrôlable et cela peut être un atout pour augmenter la vitesse de dissolution du zinc.

Tous les résultats de cette thèse peuvent également se transposer dans une plus grande étude prenant en compte également l'effet de la montée en pression de l'hydrogène et son effet sur les matériaux et les réactions.

Bibliographie

[1] C. Lefrou, P. Fabry, et J.-C. Poignet, *Électrochimie concepts fondamentaux illustrés*. Les Ulis: EDP sciences, 2013.

[2] C. Vacquand *et al.*, « Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H2-CH4-N2 gas mixtures », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 223, p. 437-461, févr. 2018.

[3] S. E. Hosseini et M. A. Wahid, « Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, p. 850-866, mai 2016.

[4] M. Cowie et H. Watts, « Diffusion of Methane and Chloromethanes in Air », *Can. J. Chem.*, vol. 49, nº 1, p. 74-77, janv. 1971.

[5] « Hydrogène », *ADEME*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ademe.fr/recherche-innovation/programmes-recherche-internationaux/hydrogene. [Consulté le: 21-mars-2019].

[6] J. Shin, W.-S. Hwang, et H. Choi, « Can hydrogen fuel vehicles be a sustainable alternative on vehicle market?: Comparison of electric and hydrogen fuel cell vehicles », *Technological Forecasting and Social Change*, févr. 2019.

[7] F. Barbir, « PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources », *Solar Energy*, vol. 78, nº 5, p. 661-669, mai 2005.

[8] A. Bakenne, W. Nuttall, et N. Kazantzis, « Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, nº 19, p. 7744-7753, mai 2016.

[9] Y. Xu, V. Ramanathan, et D. G. Victor, « Global warming will happen faster than we think », *Nature*, vol. 564, nº 7734, p. 30-32, déc. 2018.

[10]« Global Warming of 1.5 ºC — ». .

[11]M. Winter et R. J. Brodd, « What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? », *Chem. Rev.*, vol. 104, nº 10, p. 4245-4270, oct. 2004.

[12]H. Zhang, Y. Li, J. Wang, et X. Hong, « The influence of nickel ions on the long period electrowinning of zinc from sulfate electrolytes », *Hydrometallurgy*, vol. 99, nº 1-2, p. 127-130, oct. 2009.

[13]J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui, et X. Hou, « Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries », *Hydrometallurgy*, vol. 84, nº 1-2, p. 75-80, oct. 2006.

[14]Y. Pranolo, W. Zhang, et C. Y. Cheng, « Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system », *Hydrometallurgy*, vol. 102, nº 1-4, p. 37-42, avr. 2010.

[15]N. Hodnik *et al.*, « Platinum recycling going green via induced surface potential alteration enabling fast and efficient dissolution », *Nature Communications*, vol. 7, nº 1, déc. 2016.

[16]L. Duclos, M. Lupsea, G. Mandil, L. Svecova, P.-X. Thivel, et V. Laforest, « Environmental assessment of proton exchange membrane fuel cell platinum catalyst recycling », *Journal of Cleaner Production*, vol. 142, p. 2618-2628, janv. 2017.

[17]I. Staffell *et al.*, « The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system », *Energy & Environmental Science*, vol. 12, nº 2, p. 463-491, 2019.
[18]M. M. Thackeray, C. Wolverton, et E. D. Isaacs, « Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, nº 7, p. 7854, 2012.
[19]C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, et J. Zhang, « Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries », *Nano Energy*, vol. 33, p. 363-386, mars 2017.
[20]« Afhypac - Mobilité Hydrogène France ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.afhypac.org/mobilite-hydrogene-france/. [Consulté le: 23-mars-2019].
[21]N. Zamel et X. Li, « Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, nº 3, p. 292-329, juin 2011.
[22]M. A. Díaz, A. Iranzo, F. Rosa, F. Isorna, E. López, et J. P. Bolivar, « Effect of carbon dioxide on the contamination of low temperature and high temperature PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cells. Influence of temperature, relative humidity and analysis of regeneration processes », *Energy*, vol. 90, p. 299-309, oct. 2015.
[23]B. M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, et M. J. Mølnvik, « Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, nº 5, p. 2350-2360, mars 2009.
[24]C. Acar et I. Dincer, « Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods », *International Journal of Energy Research*, vol. 39, nº 13, p. 1757-1768, 2015.
[25]P. Nikolaidis et A. Poullikkas, « A comparative overview of hydrogen production processes », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, p. 597-611, janv. 2017.
[26]S. Trasatti, « Water electrolysis: who first? », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 476, nº 1, p. 90-91, oct. 1999.
[27]K. Zeng et D. Zhang, « Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, nº 3, p. 307-326, juin 2010.
[28]J.-G. Sezgin, « Modélisation de la formation des décohésions dues à l'hydrogène dans l'acier 18MND5 », p. 225.
[29]S. A. Grigoriev, V. I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V. N. Fateev, F. Auprêtre, et P. Millet, « High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 3, p. 2721-2728, févr. 2011.
[30]W. Vielstich, H. A. Gasteiger, et H. Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*. John Wiley & Sons, 2009.
[31]G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, et V. Fierro, « Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 102, p. 150-170, mars 2019.
[32]H. Jiang, K. Liang, et Z. Li, « Characteristics of a novel moving magnet linear motor for linear compressor », *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 121, p. 828-840, avr. 2019.
[33]K. Liang, « A review of linear compressors for refrigeration », *International Journal of Refrigeration*, vol. 84, p. 253-273, déc. 2017.
[34]K. Liang, R. Stone, M. Dadd, et P. Bailey, « A novel linear electromagnetic-drive oil-free refrigeration compressor using R134a », *International Journal of Refrigeration*, vol. 40, p. 450-459, avr. 2014.
[35]N. A. Kermani, I. Petrushina, A. Nikiforov, J. O. Jensen, et M. Rokni, « Corrosion behavior of construction materials for ionic liquid hydrogen compressor », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, nº 38, p. 16688-16695, oct. 2016.
[36]Z. Lei, C. Dai, et B. Chen, « Gas Solubility in Ionic Liquids », *Chemical Reviews*, vol. 114, nº 2, p. 1289-1326, janv. 2014.
[37]J. D. Van de Ven et P. Y. Li, « Liquid piston gas compression », *Applied Energy*, vol. 86, nº 10, p. 2183-2191, oct. 2009.
[38]« From Prototype to Serial Production - Manufacturing Hydrogen Fuelling Stations | A3PS ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.a3ps.at/node/631. [Consulté le: 22-mars-2019].

[39]R. Ströbel, M. Oszcipok, M. Fasil, B. Rohland, L. Jörissen, et J. Garche, « The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design », *Journal of Power Sources*, vol. 105, nº 2, p. 208-215, mars 2002.
[40]J. Catalano, A. Bentien, D. N. Østedgaard-Munck, et S. Kjelstrup, « Efficiency of electrochemical gas compression, pumping and power generation in membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 478, p. 37-48, mars 2015.
[41]M. Bampaou, K. D. Panopoulos, A. I. Papadopoulos, P. Seferlis, et S. Voutetakis, « An Electrochemical Hydrogen Compression Model », *1*, vol. 70, p. 1213-1218, août 2018.
[42]« Le premier réservoir hydrogène 700 Bar en Europe ». [En ligne]. Disponible sur: http://erh2-bretagne.strikingly.com/blog/le-premier-reservoir-hydrogene-700-bar-en-europe. [Consulté le: 26-mars-2019].
[43]M. D. Symes et L. Cronin, « Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer », *Nature Chemistry*, vol. 5, nº 5, p. 403-409, mai 2013.
[44]B. Rausch, M. D. Symes, G. Chisholm, et L. Cronin, « Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting », *Science*, vol. 345, nº 6202, p. 1326-1330, sept. 2014.
[45]L. Chen, X. Dong, Y. Wang, et Y. Xia, « Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide », *Nature Communications*, vol. 7, nº 1, déc. 2016.
[46]A. J. De Bethune, « Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 C (Pourbaix, Marcel) », *Journal of Chemical Education*, vol. 42, nº 10, p. 409, oct. 1965.
[47]J. M. Hau, « Métallurgie du zinc », p. 27, 2010.
[48]H. R. Hanley, « The story of zinc. III », *J. Chem. Educ.*, vol. 11, nº 1, p. 33, janv. 1934.
[49]I. W. Wark, « The electrodeposition of zinc from acidified zinc sulphate solution », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 9, nº 6, p. 721-730, nov. 1979.
[50]M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, et P. Janney, « Environmental benefits of methanesulfonic acid . Comparative properties and advantages », *Green Chemistry*, vol. 1, nº 3, p. 127-140, 1999.
[51]L. Mureşan, G. Maurin, L. Oniciu, et D. Gaga, « Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte », *Hydrometallurgy*, vol. 43, nº 1-3, p. 345-354, nov. 1996.
[52]M. M. Jakio, « IMPURITY EFFECTS ON THE MACROMORPHOLOGY OF ELECTRODEPOS1TED ZINC II. CAUSES, APPEARANCES AND CONSEQUENCES OF SPONGY ZINC GROWTH », p. 15.
[53]I. Ivanov, « Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors », *Hydrometallurgy*, vol. 72, nº 1-2, p. 73-78, févr. 2004.
[54]W. Zhang, A.-M. Lafront, E. Ghali, et G. Houlachi, « Influence of malonic acid and triethyl-benzylammonium chloride on Zn electrowinning in zinc electrolyte », *Hydrometallurgy*, vol. 99, nº 3-4, p. 181-188, nov. 2009.
[55]C. K. Sarangi, B. C. Tripathy, I. N. Bhattacharya, T. Subbaiah, S. C. Das, et B. K. Mishra, « Electrowinning of zinc from sulphate solutions in the presence of perfluoroglutaric acid », *Minerals Engineering*, vol. 22, nº 14, p. 1266-1269, nov. 2009.
[56]A. Recéndiz, I. González, et J. L. Nava, « Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives », *Electrochimica Acta*, vol. 52, nº 24, p. 6880-6887, août 2007.
[57]A. R. Ault, E. J. Frazer, et G. D. J. Smith, « Effect of sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, nº 1, p. 32-37, janv. 1988.
[58]P. Guillaume, N. Leclerc, C. Boulanger, J. M. Lecuire, et F. Lapicque, « Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, nº 11, p. 1237-1243, oct. 2007.
[59]R. Winand, « Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys », in *Modern Electroplating*, M. Schlesinger et M. Paunovic, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, p. 285-307.

[60]A. J. De Bethune, « Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 C (Pourbaix, Marcel) », *Journal of Chemical Education*, vol. 42, nº 10, p. 171, oct. 1965.
[62]M. H. Miles, E. A. Klaus, B. P. Gunn, J. R. Locker, W. E. Serafin, et S. Srinivasan, « The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 23, nº 6, p. 521-526, juin 1978.
[63]P. Chartier *et al.*, « Élaboration d'anodes stables en dimension du type métal/tantale/oxyde électrocatalytique, pour le dégagement d'oxygène en milieu acide », p. 206.
[64]D. Devilliers, M. T. Dinh, E. Mahé, D. Krulic, N. Larabi, et N. Fatouros, « Behaviour of Titanium in Sulphuric Acid — Application to DSAs — », p. 12.
[65]A. J. De Bethune, « Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 C (Pourbaix, Marcel) », *Journal of Chemical Education*, vol. 42, nº 10, p. 489, oct. 1965.
[66]A. J. De Bethune, « Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 C (Pourbaix, Marcel) », *Journal of Chemical Education*, vol. 42, nº 10, p. 375, oct. 1965.
[67]S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, et K. J. J. Mayrhofer, « Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. – Metallic iridium », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 773, p. 69-78, juill. 2016.
[68]S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, et K. J. J. Mayrhofer, « Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. – Electrochemically grown hydrous iridium oxide », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 774, p. 102-110, août 2016.
[69]P. K. Subramanyan, « Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals », p. 52.
[78]M. M. Jakšić, « Impurity effects on the macromorphology of electrodeposited zinc I: Theoretical considerations and a review of existing knowledge », *Surface Technology*, vol. 24, nº 3, p. 193-217, mars 1985.
[79]M. M. Jakšić, « Impurity effects on the macromorphology of electrodeposited zinc II. Causes, appearances and consequences of spongy zinc growth », *Surface and Coatings Technology*, vol. 28, nº 2, p. 113-127, juin 1986.
[80]M. Maja et P. Spinelli, « Detection of Metallic Impurities in Acid Zinc Plating Baths », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, nº 9, p. 1538-1540, janv. 1971.
[81]D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, et P. L. Fenn, « Characterization of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte », *J Appl Electrochem*, vol. 17, nº 6, p. 1129-1143, nov. 1987.
[82]R. Wiart, C. Cachet, C. Bozhkov, et S. Rashkov, « On the nature of the "induction period" during the electrowinning of zinc from nickel containing sulphate electrolytes », p. 9.
[88]B. Levich, « The theory of concentration polarisation », *Discussions of the Faraday Society*, vol. 1, p. 37, 1947.
[89]H. S. Harned et R. M. Hudson, « The Diffusion Coefficient of Zinc Sulfate in Dilute Aqueous Solution at 25° », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, nº 8, p. 3781-3783, août 1951.
[90]I. Zouari et F. Lapicque, « An electrochemical study of zinc deposition in a sulfate medium », *Electrochimica Acta*, vol. 37, nº 3, p. 439-446, mars 1992.
[91]L. J. J. Janssen et J. G. Hoogland, « The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer », *Electrochimica Acta*, vol. 15, nº 6, p. 1013-1023, juin 1970.
[92]H. Vogt, « Mass transfer at gas evolving electrodes with superposition of hydrodynamic flow », *Electrochimica Acta*, vol. 23, nº 3, p. 203-205, mars 1978.
[93]F. Ajersch, D. Mathieu, et D. L. Piron, « Bubble Enhanced Mass Transfer of Electrodeposited Zinc from Acid Solutions », *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 24, nº 1, p. 53-63, janv. 1985.
[94]L. J. J. Janssen, « Mass transfer at gas evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 23, nº 2, p. 81-86, févr. 1978.
[95]H. Fukubayashi, « The effect of impurities and additives on the electrowinning of zinc », p. 72.
[96]A. C. Beshore, B. J. Flori, G. Schade, et T. J. O'Keefe, « Nucleation and growth of zinc electrodeposited from acidic zinc solutions », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, nº 4, p. 765-772, juill. 1987.

[97]G. L. M. K. S. Kahanda, « Morphological Evolution in Zinc Electrodeposition », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, nº 5, p. 1497, 1989.
[98]A. C. Scott, R. M. Pitblado, G. W. Barton, et A. R. Ault, « Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency », *J Appl Electrochem*, vol. 18, nº 1, p. 120-127, janv. 1988.
[99]T. Hurlen, « Kinetics of metal/metal-ion electrodes: Iron, copper, zinc », *Electrochimica Acta*, vol. 7, nº 6, p. 653-668, janv. 1962.
[100]E. Guerra et M. Bestetti, « Physicochemical Properties of $ZnSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ Electrolytes of Relevance to Zinc Electrowinning », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, nº 5, p. 1491-1497, sept. 2006.
[101]J. Schillings, « Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques : application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017.
[102]P. Belleville *et al.*, « Low voltage water electrolysis: Decoupling hydrogen production using bioelectrochemical system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, nº 32, p. 14867-14875, août 2018.
[103]H. Wada *et al.*, « Electrochemical characteristics of new electric double layer capacitor with acidic polymer hydrogel electrolyte », *Journal of Power Sources*, vol. 159, nº 2, p. 1464-1467, sept. 2006.
[104]S. M. More, R. V. Kulkarni, B. Sa, et N. V. Kayane, « Glutaraldehyde-crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel discs for the controlled release of antidiabetic drug », *Journal of Applied Polymer Science*, p. NA-NA, 2010.
[105]E. F. dos Reis *et al.*, « Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption », *Materials Research*, vol. 9, nº 2, p. 185-191, juin 2006.
[106]G. Durand, « Potentiométrie - Définitions et principes généraux », p. 20, 2010.
[107]J. Vandegans, A.-M. D. Kersabiec, et M. Hoenig, « Spectrométrie d'absorption atomique », p. 32, 1997.
[108]J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », p. 24, 2013.

Annexe A : Compléments d'électrochimie

1. SURFACE GEOMETRIQUE, SURFACE REELLE ET SURFACE ELECTROCHIMIQUE

Pour une électrode, il faut faire une distinction entre la surface réelle, la surface électrochimique et la surface géométrique. La surface géométrique est la surface usuellement utilisée pour un objet, c'est l'aire mesurable en considérant la surface comme totalement lisse. Par exemple, pour une électrode cylindrique, il s'agit du produit de la hauteur et du périmètre.

A l'inverse, la surface réelle tient compte de la porosité, de la rugosité de l'objet. Il s'agit de la véritable surface physique. La surface électrochimique est celle qui tient compte de la surface réelle et sites électroactifs, les sites de l'électrode où se déroule la réaction. Pour cela, la surface électrochimique peut être différente pour une même électrode dans les mêmes conditions mais pour une réaction électrochimiques différentes (par exemple pour l'oxydation de l'eau ou la réduction de l'eau). Cependant, cette dernière n'est pour la plupart des électrodes pas mesurables dans notre thèse. De plus, la surface géométrique est plus parlante car facile à mesurer. La surface de l'électrode considérée est pour l'instant la surface géométrique.

Les courants mesurés sont reportés en densités de courant grâce à la mesure de la **surface géométrique** des électrodes.

2. ELECTRODE DE REFERENCE

En physique il n'est pas possible de mesurer un potentiel électrique. Seule une tension (différence de deux potentiels) peut être mesurée. C'est pour cela qu'un potentiel en électrochimie est toujours donné par rapport à un potentiel de référence, le potentiel absolu n'existant pas. Pour définir une référence de potentiel utilisable, on prend un couple redox de référence. Le choix s'est

porté sur le couple H_2/H^+ dans l'état standard au sens de la thermodynamique : c'est ce qu'on appelle l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH). Ce système de référence est virtuel mais bien défini et c'est la référence retenue dans toutes les tables actuelles de données thermodynamiques.

L'utilité d'une électrode de référence [106] est d'avoir un potentiel fixe pendant l'expérience. Ces électrodes de référence sont des demi-cellules correspondant à des systèmes électrochimiques réversibles et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la compostions en soluté dans laquelle elles sont plongées. Dans notre thèse nous utilisons une électrode de référence au sulfate mercureux dont le potentiel par rapport à l'ESH est de 0,658 V à 22°C. Ce potentiel est garanti par le fournisseur (Radiometer) comme invariant sur une plage de température entre 0 et 60°C.

A noter que si l'ESH n'existe pas, une électrode de référence qui utilise le couple H_2/H^+ à une à une concentration en acide à 1 $mol.L^{-1}$ existe, il s'agit de l'Electrode Normal à Hydrogène (ENH). La valeur de potentiel de cette électrode par rapport à l'ESH est de 6 mV. Cette faible tension conduit généralement les électrochimistes à confondre le potentiel de l'ESH et l'ENH. Dans notre thèse, tous les potentiels sont donnés par rapport à l'ENH.

3. MONTAGE A 3 ELECTRODES

Si l'on désire suivre l'évolution ou fixer le potentiel d'une électrode, il est nécessaire d'utiliser une électrode de référence. Un montage à trois électrodes est utilisé. L'électrode dont on désire connaître le potentiel s'appelle l'électrode de travail (ET). L'électrode qui permet que la réaction électrochimique ait lieu s'appelle la contre-électrode (CE) ou électrode auxiliaire. Le courant circule entre ET et CE. Puisque seule l'ET est étudié, il est nécessaire de s'assurer que la CE ne soit pas une cause de limitation de la réaction électrochimique. Il s'agit souvent d'une électrode plus performante électrochimiquement (en platine par exemple) ou de surface supérieure à l'ET. La mesure de la tension se fait entre l'ET et l'électrode de référence (Réf).

Le potentiostat qui gère ces trois entrées (ET, CE et Réf) est conçu de sorte qu'il n'y ait pas de courant qui circule entre l'ET et la Réf. La tension fournie par cet appareil entre ET et CE s'adapte selon la valeur mesurée entre ET et la Réf.

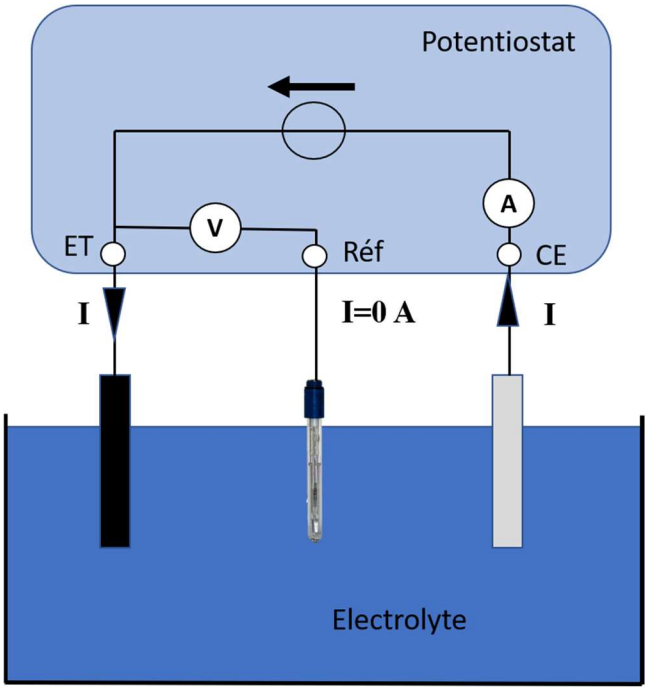

FIGURE 4.14 : Schéma théorique d'un montage à trois électrodes avec un potentiostat

Annexe B : Méthodes d'Analyse

Voici une brève présentation des méthodes d'analyse pour les solutions (SAA et ICP) et du MEB

1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) [107] est une des méthodes la plus répandues pour l'analyse minérale des éléments en solution. Les éléments sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet des solutions. Dans notre cas le zinc doit être dissout dans un acide. Les éléments réagissent à différentes longueurs d'ondes, plusieurs types de lampes sont nécessaire pour doser un large spectre d'élément.

2. SPECTROMETRIE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF

L'ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif) est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une allant jusqu'à 8000 K. Elle possède une limite de détection plus basse que la SAA. Cette technique permet de mesurer plusieurs éléments simultanément.

Ces deux méthodes (ICP et SAA) nécessitent, pour quantifier la concentration de l'espèce analysée, d'établir un blanc avec une solution ne contenant pas cette espèce et des solutions étalons à concentration connues.

3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage MEB [108], ou « Scanning Electron Microscopy » SEM, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Les microscopes électroniques actuels sont souvent équipés d'un détecteur spécifique adapté aux électrons rétrodiffusés. Le plus courant est un détecteur annulaire constitué d'une jonction semi-

conductrice (diode), disposée au-dessus de l'échantillon, sous les pièces polaires de l'objectif. Il possède un angle solide de détection important et orienté dans la direction d'émission rétrodiffusée maximale. Selon le couplage entre les secteurs, on peut séparer le contraste « chimique », peu dépendant de l'angle d'incidence, du contraste topographique (si toutefois ce dernier n'est pas trop important). Pour compléter le dispositif, on peut équiper le microscope d'un détecteur de rayons X pour la microanalyse élémentaire. Ce spectromètre permet une analyse qualitative locale sur des échantillons. Cette méthode permet d'observer si un élément est plus ou moins à différents points du dépôt mais ne permet pas de mesurer sa concentration.

Annexe C : *Low voltage water electrolysis: Decoupling hydrogen production using bioelectrochemical system*

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 43 (2018) 14867–14875

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Low voltage water electrolysis: Decoupling hydrogen production using bioelectrochemical system

Pierre Belleville [a,b], *Francois Guillet* [a,c], *Alessia Pons* [c], *Jonathan Deseure* [a,*], *Gérard Merlin* [a,b], *Florence Druart* [a], *Julien Ramousse* [b], *Elisa Grindler* [c]

[a] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, 38000 Grenoble, France*

[b] *Laboratoire D'Optimisation et Conception D'Ingénierie Environnementale (LOCIE), UMR CNRS 5271 Université de Savoie Mont-Blanc, Le Bourget Du Lac, France*

[c] *ERGOSUP, 145 Chemin de La Roche Du Guide, RN7 Espace Combelière Sud, 26780 Malataverne, France*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 February 2018
Accepted 12 June 2018
Available online 4 July 2018

Keywords:
Bioelectrochemical system
Microbial fuel cell
Hydrogen production
Decoupling water electrolysis
Wastewater valorization

ABSTRACT

Decoupling water electrolysis using mediator is an interesting way to produce pure hydrogen. The present work validates the proof of concept of decoupled electrolyser associated with a bioelectrochemical system (MFC-DES) through a redox flow mediator (potassium hexacyanoferrate (KHCF)). Low voltage (1 V) hydrogen production was achieved with a current density up to 25 mA cm^{-2}. Regeneration of the mediator was performed by glucose fed microbial fuel cells. The oxidation rate of KHCF in the electrolyser is, at least, an order of magnitude higher than the reduction rate in MFC cascade fed system. MFC-DES is thus a promising set up as it desynchronizes limited microbial rate and hydrogen production, generate value from wastewater and reduce energetic cost of water electrolysis.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

The growing need for energy by the human society and depletion of conventional energy sources demands renewable, safe, low-cost and omnipresent energy sources. Bioelectrochemical system (BES) have gained interest over the last decade to convert biomass wastes into bioelectricity and chemicals [1]. Indeed, it's possible to take advantage of interactions between bacteria and electrodes to run electrochemical reaction [2]. In conjunction with this strategy, power-to-gas and in particular power-to-hydrogen shall be part of our future (renewable) energy mix [3]. At present, most H_2 produced has a fossil origin and mankind strives to develop renewable H_2 production, e.g. by water electrolysis (J. Mergel, 2014) based on the electrochemical reaction of water splitting:

$$H_2O_{(1)} \rightarrow H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \quad (1)$$

List of acronyms: BES, Bioelectrochemical systeml; COD, chemical oxygen demand; DES, decoupling electrolysis system; ECPB, electron-coupled proton buffer; HCF, hexacyanoferrate; KHCF, potassium hexacyanoferrate; MEC, microbial electrolysis cell; MES, microbial electrosynthesis; MFC, microbial fuel cell; OER, oxygen evolution reaction; RFB, redox flow battery; RHE, reversible hydrogen electrode.

* *Corresponding author.*
E-mail address: jonathan.deseure@lepmi.grenoble-inp.fr (J. Deseure).

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.080

0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

The minimum applied voltage needed to decompose water at standard conditions, is equal to 1.229 V at 25 °C and it is also called the standard reversible cell potential, E^0 given by:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{2F} \quad (2)$$

with ΔG^0 the standard Gibbs free energy of water (237.14 kJ mol^{-1}) and F the Faraday constant the gas constant (96485 C mol^{-1}). In addition, the water electrolysis process introduces several barriers that shall be broken through. Thus, three types of barriers were distinguished, i) the transport of species such as ions and electrons (resistance of interconnection), resistance of ionic transport through the electrolyte and resistance due to the gas bubbles (O_2 and H_2)), ii) the reaction kinetics iii) the minimal thermodynamic voltage E^0.

The first category of resistance or overvoltage (related to the transport of species) is mainly addressed by cell design optimization in order to minimize these effects. To decrease the magnitude of resistances due to electrochemical kinetics, it is necessary to develop new catalysts materials specifically for oxygen evolution reaction (OER). Nowadays OER catalysts as Ruthenium oxide (RuO_2) and Iridium oxide (IrO_2) catalysts are among the most active reported to date, but due to their low elemental abundance and high cost, the use of these materials limits large spread of water electrolysis [4]. To make possible the dream of clean and usable energy, hydrogen production shall be provided from numerous strategy of renewable energy.

An alternative approach to the conventional water electrolysis process is to divide water splitting into two steps, whereby the electrons and protons generated are taken up during oxygen production thanks to an electron-coupled proton buffer (ECPB), instead of being used directly to produce H_2 [5]. Numerous advantages are highlighted by using this strategy, but the most important one is that H_2 production can be evolved at elevated pressures and be performed at a rate dissociated to the rate of the first step [6]. Therefore, using a redox mediator to split the conventional water electrolysis process into separate H_2 and O_2 production steps, overcomes the gas-mixing issues and increases the use of renewable energy. In the strategy of decoupling electrolysis or redox flow battery (RFB [7] [8]), mediators are managed independently to cope with the low energy intensity and the intermittency of renewable energy sources. Therefore it is possible to take advantage of the research in the domain of RFB [9] and of the recent development of ECPB to propose a new strategy of BES applications.

Microbial Fuel Cell (MFC) has firstly been proposed as an innovative solution to convert bio-degradable substrate directly into electricity while treating wastewater [10,11]. However, even if high coulombic efficiency were reported at labscale, several limitations were encountered while scaling up [12] and using complex effluent [13]. The most challenging one is the air-cathode due to the still unsolved equation between high oxygen overpotential (specially with low anodic current density) and material costs [14]. In spite of design optimization due to extensive investigation in the past decade, it likely appears that direct electricity recovery in air-cathode MFC from wastewater to power devices or national grid is still unrealistic [15] and hardly competitive with well-controlled and widely diffused anaerobic digestion technology. In a second time, Microbial Electrolysis Cell (MEC) has been presented as a competitive application to produce hydrogen from biowaste reducing energy costs compared to water electrolysis (0.4–1 V vs. 1.2–1.6 V) [16]. Nevertheless, major bottlenecks still include pH gradient in reactors with membrane, hydrogen scavenger losses and gas purity in free membrane systems [17]. Coupled MFC and MEC system have been successfully proposed to produce hydrogen without energy input [18]. However, this system is synchronized to air-cathode MFC performance, which limits voltage and current density leading to a small conversion rate. Lastly, microbial electrosynthesis is most likely to be part of the promising BES application to produce added values chemicals and/or store carbon dioxide [19]. Cathode reactions are mainly targeted leading to several challenges such as extracellular electron transfer comprehension in cathode (for non-abiotic system), rate synchronization with anode reaction and economic viability (chemicals products prices and electricity cost vs. conventional industrial production cost) [20]. Even if BES is full of promising perspectives, major system limitations need to be overcome and niche applications have yet to be found.

In the present work, we combine a cascade-fed MFC set-up with an electrolyser using the commonly used redox flow mediator potassium hexacyanoferrate (KHCF) (II) and (III), noted respectively HCF(II) and HCF(III) (Fig. 1). Systems are running independently at different current density. In the biologic reactor, organics acid oxidation is coupled to HCF(III) reduction. In the abiotic reactor, oxidation of HCF(II) is coupled to water splitting. HCF couple appears to be an interesting opportunity as a mediator in electrolyser for several reasons (Fig. 2): i) a low overpotential at low current density which will overcome MFC system limitation using oxygen reduction reaction; ii) a low thermodynamic redox potential which reduces energy costs for water splitting (vs anodic water oxidation); iii) a high reversibility and stability which justifies its wide use in electrochemical system.

The aim of this work is to validate the feasibility of such coupled systems as a proof of concept. Using a simple architecture, our MFC cascade system fed with glucose produces a current density up to 1.9 A m^{-2} (with a COD removal rate of 30 mol m^{-2} d^{-1} and a HCF(III) reduction rate of 8.9 mol m^{-2} d^{-1}). Thanks to this architecture (Fig. 1), we can lead an hydrogen production electrolysis at cell potential below 1 V with a current density up to 25 mA cm^{-2} (250 A m^{-2}) and a HCF(II) oxidation rate of 60 mol m^{-2} d^{-1}. Regeneration rate of HCF in the electrolyser is about an order of magnitude higher, than in MFC cascade fed system.

Materials and methods

Electrolyser

In the electrolyser, two reactions occur at platinum electrodes, the HCF(II) oxidation in alkaline solution (Equation (3)) and the reduction of proton in sulphuric acid solution (Equation (4)).

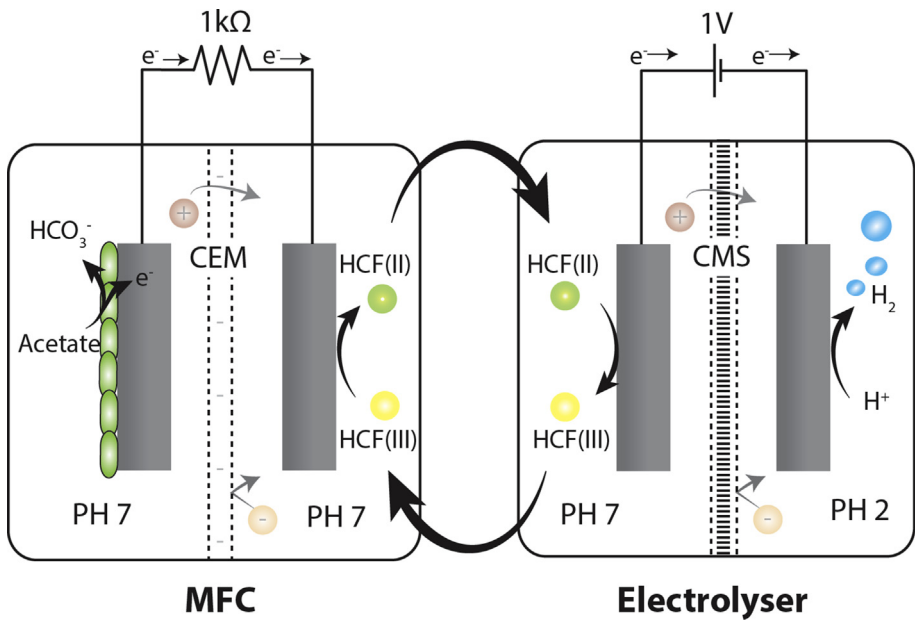

Fig. 1 – Schematic view of the MFC-DES apparatus.

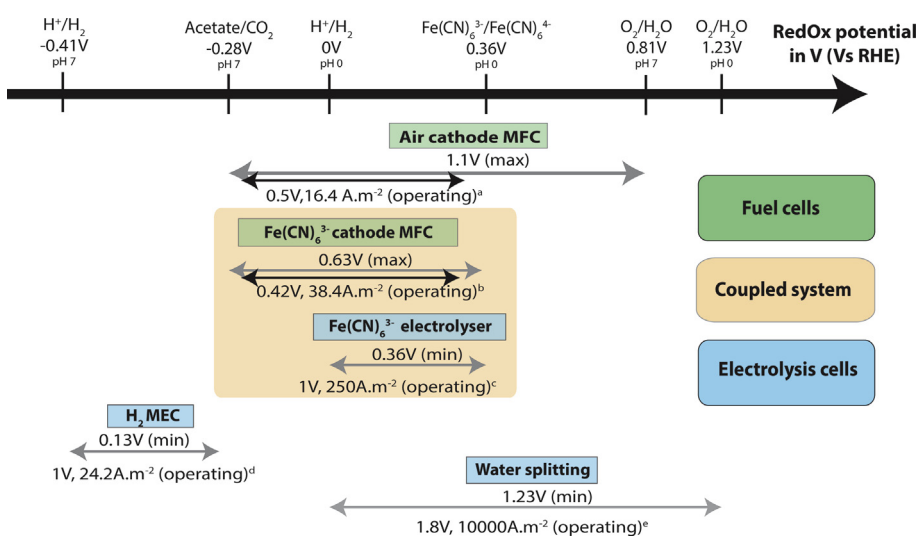

Fig. 2 – Thermodynamic potential and operating potential for various electrochemical cells related to MFC-DES. (a) [1] (b) [21] (c)This study (d) [22] (e) [23].

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \quad (3)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \quad (4)$$

These reactions take place in two different media: the anolyte for oxidation (Equation (3)) and the catholyte for reduction (Equation (4)). The anolyte pH must be maintained to high values (alkaline) to avoid an acidic reaction on HCF (II). In addition, NaH_2PO_4 buffer solution is employed and K_2SO_4 salt is added to increase ionic conductivity.

The catholyte was a 1 mol L^{-1} sulphuric acid (Fischer Scientific, Analytical Reagent Grade, >95%) with a surfactant, Gum arabic (100 mg L^{-1}). The anolyte solution was composed of 0.02 mol L^{-1} NaH_2PO_4 (Rectapur®,98%), 0.29 mol L^{-1} K_2SO_4 (Chimie-Plus Laboratoires, 99%) and variable concentrations (0.05, 0.1 and 0.5 mol L^{-1}) of $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ (Rectapur®, 98%). For both reactions, the electrodes were a platinum mesh; the reference electrode was a calomel reference system from Radiometer Analytical (REF421). All experiments are conducted at 25 °C. An Autolab PGSTAT 302 controlled by Nova 1.10 software was used for Voltacyclic and Impedance Spectroscopy measurements. Voltammograms were recorded in the range from 0 to 1.5 V at 1 mV s^{-1}.

The anolyte and the catholyte reacted in a polypropylene electrochemical cell, rectangular-shaped 2 cm^3 chamber (channel design 5 × 0.5 × 0.8 cm). The electrolysis cell is positioned vertically to ensure ideal gas exhaust of hydrogen

and the surfactant helps to provide thin bubbles. Several kinds of separators are usually used to prevent mixing and ensure ionic conductivity, e.g. bipolar membrane is the most employed. In the present work, dedicated separators of 1 cm^2 developed by Ergosup Company (CMS1 and CMS2) similar to cationic membrane are used. These separators can operate with a pH gradient between both sides in moderate conditions (1–7.2), allowing stabilities of HCF(II) and HCF(III) to be ensured. The liquid flows were controlled by a peristaltic pump Masterflex® Consol Drive, with a flow rate of 0.2 L h^{-1}. The minimum cell voltage required is equal to the electric potential difference between standard hydrogen potentials of hydrogen gas or RHE (reversible hydrogen electrode) and, HCF(III)/HCF(II) standard potential i.e. 0.36 V (Fig. 2).

MFCs cascade-fed system

Microbial fuel cell (MFC) is a spontaneous electrochemical process that allows current recovery between two reactions: acetate oxidation at the anode (Equation (5)) and HCF(III) regeneration (Equation (6)) at the cathode.

$$C_2H_3O_2^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^- \quad (5)$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (6)$$

MFC experiments were carried out in three mini-channels reactors consisting of two chambers, fed in cascade with continuous recirculation and independent electrical management. Anode and cathode compartments are symmetrical and built in polypropylene (total volume of 2 cm^3: 1 cm^3 liquid free space and 1 cm^3 electrode). Electrodes are made of graphite-extruded plate (from Mersen co) with an effective surface equal to 1 cm^2 on the upper face (other faces are coated with epoxy). Compartments are separated with a Nafion HP perfluorated membrane previously activated (2 h at 100 °C in a 3% H_2O_2, 1 h at 100 °C in H_2O, 2 h at 100 °C in a 30% H_2SO_4 solution). A channel design (5 × 0.5 × 0.4 cm^3) allows an optimal flow along the graphite plate in order to maximize substrate accessibility and biofilm activity while running in batch conditions.

BES were initially inoculated with a sample from a microbial electrochemical fluidized bed reactor fed with brewery wastewater. After 2 days no flux acclimatization period, cells were continuously fed with a 5 mM glucose carbon source for 6 months. Feedstock is prepared in a 0.5 L bottle and continuously sparred with 80/20% N_2/CO_2 gas mixture during the experiment. The substrate is renewed when substrate is depleted. Culture medium contains 8.4 g L^{-1} $NaHCO_3$(100 mM), 0.5 g L^{-1} NH_4Cl, 0.6 g L^{-1} $NaH_2PO_4.6H_20$, 0.1 g L^{-1} KCl, 10 mL L^{-1} of vitamin solution and 10 mL L^{-1} of mixed mineral solution [24]. Catholyte is a 200 mL solution containing 5.58 g of $K_3Fe(CN)_6$, 1.267 g $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ and 0.57 g NaH_2PO_4. This represents a 0.1 mM total redox concentration, with 85 mM HCF(III) and 15 mM HCF(II). Continuous flow of 50 mL/h is maintained in both compartments during the whole experiment using a peristaltic pump Masterflex® Consol Drive. Experiments are performed at 25 °C in a temperature-controlled enclosure. Stable electrochemical and biological conditions were reached after 3 weeks. Potential and current were continuously measured through a 1 kΩ external resistance using a data acquisition system (KB030 from Keithley instruments). Glucose and volatile fatty acid concentration are measured daily using High Pressure Liquid Chromatography with refractive index detector from Agilent.

Coulombic efficiency of the whole MFC cascade fed system is calculated for each batch using the equation (Equation (7)).

$$\varepsilon = \frac{\int (i_1 + i_2 + i_3)dt}{4F\upsilon_{an}\Delta COD} \quad (7)$$

with i_1 i_2 i_3, the current (in A) respectively in MFC 1, MFC 2 and MFC 3, υ_{an} the anolyte volume (L), ΔCOD Chemical oxygen demand removal (in mol L^{-1}).

Results

Electrolyser

Electrochemical analyses were performed in order to provide the proof of concept of low energy consuming hydrogen electrochemical production. Various concentrations of potassium HCF(II) (0.05 mol L^{-1}, (not shown in this paper) 0.1 mol L^{-1} and 0.5 mol L^{-1}) in 50 L anolyte solution are studied. Fig. 3 shows the voltammogram of the redox system in a lager one electrolysis cell (25 cm^2): this cell was not stirred and the reference electrode was positioned in catholyte (same materials of 2 cm^2 cell are used). As expected, hydrogen production is observed in cathodic part of diagram. In the anodic side only the oxidation of HCF(II) in HCF(III) is observed, because the electrochemical cell run below reversible potential of water electrolysis.

Voltammetric curves are shown on Figs. 3 and 4. In all cases, a limiting diffusion current plateau is attained. Therefore, voltammograms on Fig. 3 exhibits the proton reduction in catholyte (dashed line) and evidences the reaction (equation (3)) as the limiting process (solid line). In dynamic flow conditions, all voltammetric curves (Fig. 4) show that limiting current densities are due to mass transfer in anode side, except in the experiment (2) where the ohmic drop is very high (Table 1).

Typical electrolysis run close to the limiting current density to reach the optimal productivity; in the present apparatus the corresponding cell voltage was equal to 1 V. A regeneration of 0.1 mol L^{-1} HCF(II) in HCF(III) is achieved in 10 cm^{-3} solution. In Fig. 3, the chronoamperometry of the regeneration of HCF(II) in (III) is represented with an applied voltage of 1 V during 4 h, which represents an oxidation rate of 60 mol m^{-2} d^{-1}. HCF(II) regeneration in HCF(III) has been run up to 85% in this experiment which is relevant for coupling the electrolyser with the MES system.

To complete the electrochemical studies, Electrochemical Impedance Spectroscopy has been performed for all separators and solutions. Ohmic cell resistances are gathered on Table 1. These values correspond to the real diagram part when the imaginary diagram part is nil at high frequency in the Nyquist diagram. The results show that separator CMS1 is a better conductor than separator CMS2.

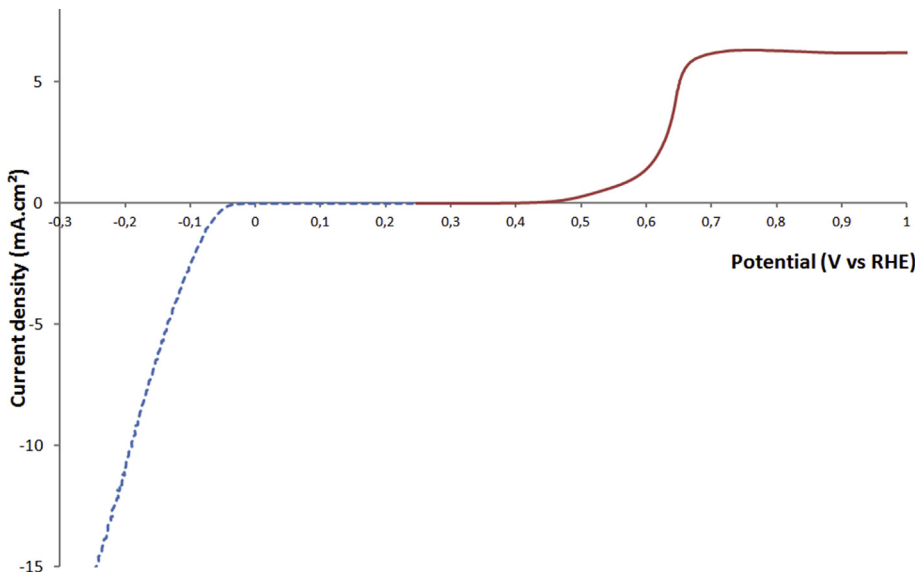

Fig. 3 – Electrochemical analysis of redox system: voltammograms with (10 mV s^{-1}) in static flow condition (cell area = 25 cm^2) monitored in the stable region of both solutions (T = 20 °C): anolyte concentration of potassium HCF(II) is equal to 0.5 mol L^{-1}, and catholyte concentration of sulphuric acid is equal to 1 mol L^{-1}.Voltage values are corrected from the ohmic drop:the high-frequency resistance of the cell was on the order of R_{HF} = 2,9 Ω (anode vs reference) and 0.27 Ω (cathode vs reference), as measured by electrochemical impedance spectroscopy in galvanostatic mode.

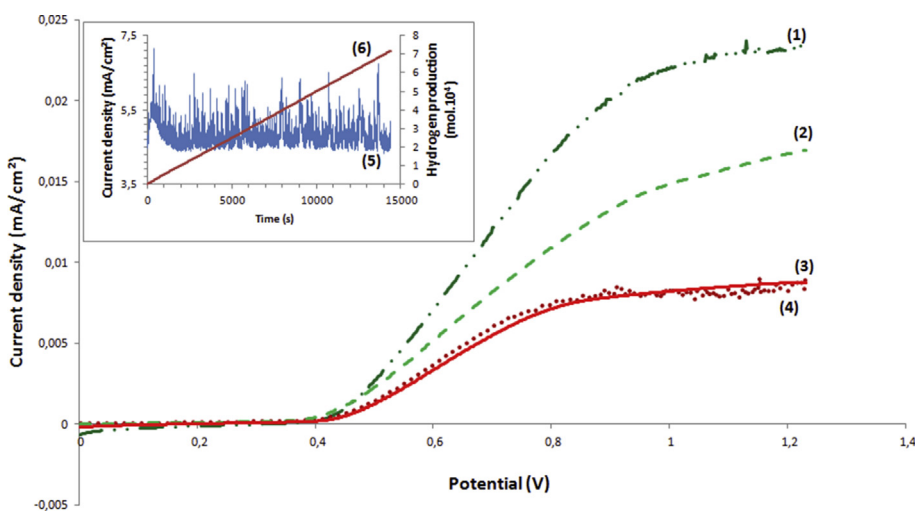

Fig. 4 – Electrochemical analysis of DES. Voltammetric curves: separator CMS1 with 0.1 M of HCF (II) (1); separator CMS2 with 0.5 M HCF (II) (3); separator CMS1 with 0.5 M HCF (II) (4); separator CMS2 with 0.5 M HCF(II) (2). Chronoamperometry of the HCF (II) oxidation (5) and correlated hydrogen production (6).

Table 1 – Ohmic cell resistances with various anolytes (catholyte 1 mol L^{-1} sulphuric acid).

Separator	HCF(II) Concentration (mol.L^{-1})	Ohmic resistance (Ω)
CMS1	0.05	24
CMS1	0.1	15.9
CMS1	0.5	12.95
CMS2	0.05	30.8
CMS2	0.1	28.17
CMS2	0.5	21.48

Figs. 3 and 4 and Table 1 show that the limiting steps of this system are mainly the mass transport and ohmic drop. Therefore, electrolyser optimization shall be addressed using classical engineering approach of electrolyser (i.e. flow channel designs).

MFC system

Three consecutive runs were operated on the MFCs cascade-fed reactors. Performances of the system and their evolution are reported in Fig. 5 and Table 2. Acetate appears to be the main final byproduct in glucose fermentation (Fig. 5A) which

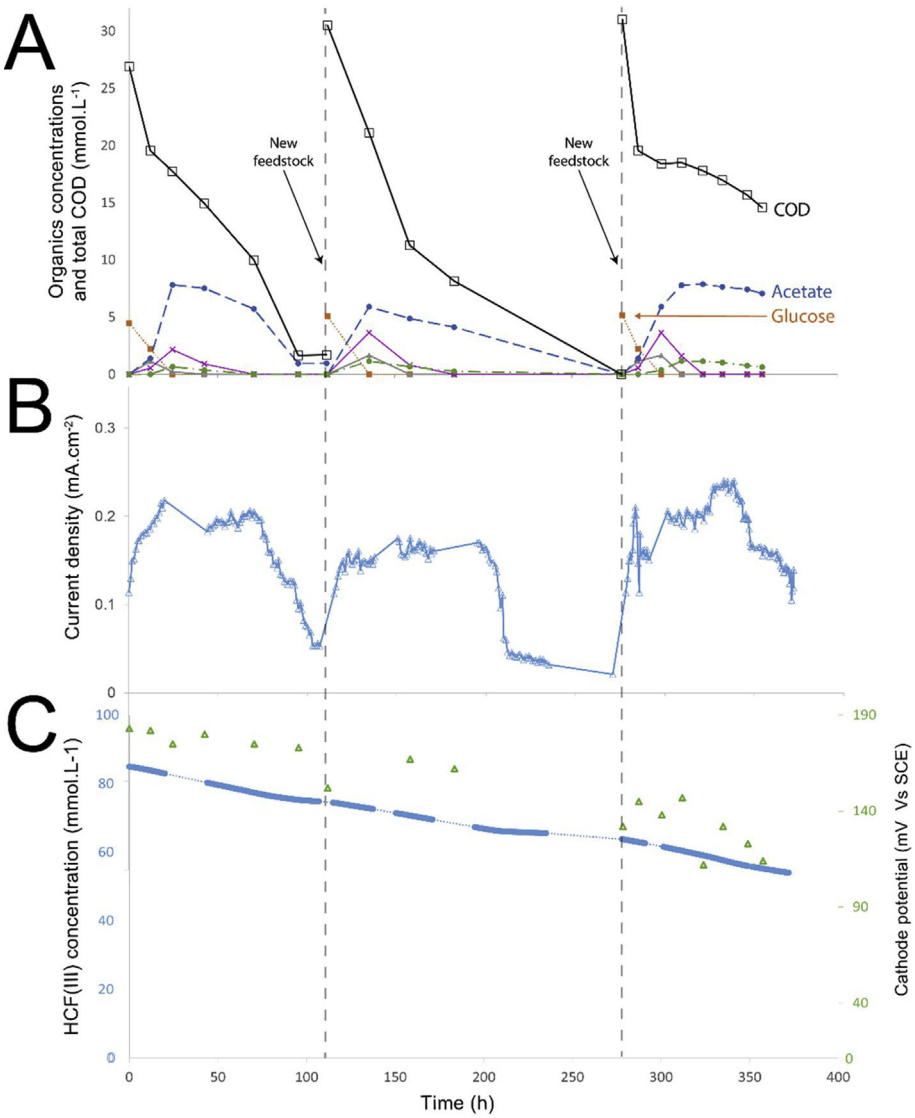

Fig. 5 – MFC cascade fed system evolution. A) Organics concentration and total COD in anolyte: total COD (empty black square □), acetate concentration (plain blue circle ●), glucose concentration (plain orange square ■), lactate concentration (plain grey triangle ▲), formate concentration (purple cross ×), propionate concentration (plain green circle ●). B) Average current density in the total MFC system. C) Cathode potential and HCF(III) concentration: cathode potential (empty green triangle △) and HCF(II) concentration (plain blue circle ●). (For interpretation of the references to color/colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

is in accordance with well-known bioanode glucose syntrophy model [25]. Current density is highly related to acetate concentration, raising while acetate is accumulating and dropping when it decreases severely (Fig. 5B).

System has been running for 17 days without reaching HCF(III) depletion from a ratio HCF (III)/HCF(II) of 85/15% to 57/43%. HCF(III) oxidation rate is mainly constant over the experiments, varying between 7 and 9 mol m^{-2} d^{-1} (Table 2).

Table 2 – Summary of MFCs cascade-fed system efficiency.

Test	Average current density in total system ($A.m^{-2}$) [(a)]	COD removal rate [(a)] ($mol.m^{-2}.d^{-1}$)	Coulombic efficiency	HCF (III) reduction rate [(b)] ($mol.m^{-2}.d^{-1}$)
Run 1	1.88	50.4	8%	8.8
Run 2	1.54	40.8	6%	7.2
Run 3	1.97	33.6	12%	8.9
Average	1.80	41.60	8.7%	8.30

[(a)] Assessed when system is not limited by substrate concentration.
[(b)] Calculated from the Coulombic approach concentration.

This likely shows that HCF(III) concentration overpotential is not limitant in this range. Current density under acetate saturation (5–10 h after new feedstock) is similar in each run varying between 1.54 A m^{-2} and 1.97 A m^{-2} (Table 2). Indeed, biofilms were running for 6 months which ensure a performance stability but also some clogging and dead biomass which might limits substrate accessibility.

Development of biomass in the reservoir was observed (non electroactive biomass) and thus, obviously responsible of the low coulombic efficiency (Table 2). Indeed, current density and coulombic efficiency observed are smaller than reported data in the literature under similar conditions (glucose fed, HCF reduction, carbon felt) (current density 38.4 A m^{-2}, coulombic efficiency 70%) [21]. Thus, it indicates that several design optimizations can easily be implemented in order to increase system performance.

Discussion

Bioanode in BES system is suitable for water treatment while reducing sludge production [26]. However, transport limitation (extracellular electron transfer, ionic conductivity and acidity/alkalinity) are likely to be responsible of low current densities observed in BES due to rate synchronization between abiotic and non-abiotic reactions [27]. This limits most of the applications for direct electricity recovery or direct hydrogen production from BES. The MFC-DES proposed in this work overcomes such limitations and offers an innovative application of Microbial Electrochemical Technology. Indeed, use of HCF in MFC set-up reduces cathode overpotential and is not influenced by local alkalinization. Non-renewability of HCF (III) is usually pointed as the main default of HCF-MFC and explains the lack of interest of real application out of laboratory. In this study framework, continuous regeneration in each system and good reversibility of EPCB changes KHCF consideration. Fig. 6 compares the energy balances of the MFC-DES with high performance MEC and PEM water electrolysis. Input energy is directly linked to voltage imposed for hydrogen production. As MFC-DES electrolysis is run at low voltage, energy input is twice smaller as PEM water electrolysis. As MFC-DES decoupled microbial activity, conversion rate can be one order higher than in MEC. In the present apparatus, the microbial fuel cell performance is not optimized. As highlighted in Fig. 6, MCF could be substantially improved in energy recovery term, therefore the present proof of concept let us expected a large gain of performances in next systems.

In the MFC system proposed, the main purpose is more to accumulate higher energy added vector (HCF(II)) than direct electricity recovery. Therefore, optimization of the system and the operating conditions could easily lead to a better efficiency for energy recovery. Firstly, external resistance has been taken voluntary high and could be fitted to internal resistance to maximize power production. Secondly, cathode is not limiting (low overpotential, no alkalinization) which justifies is wide use in bioanode characterization studies. Therefore, best performance could be obtained using well-known BES optimization techniques i) reduction of internal resistance (anode-cathode distance specially using real wastewater low conductivity electrolyte) [28], ii) increase anode surface area [29] iii) enrichment community for best electroactive biofilm surface coverage. Lastly, flow rate adaptation to MFC design could reduce external cost while improving biofilm electroactivity.

Simultaneously, the DES have a double advantage regarding to conventional water splitting electrolyser. First of all, the absence of oxygen evolution reaction (OER) is of major interest as it reduces costing and strategic material needs to overcome kinetics limitation. In addition, thermodynamic potential of HCF(II)/HCF(III) allows a production of hydrogen with a low energy input (1 V). In addition, at the cathode (HER), an homogeneous catalysis route of water reduction by weak acids that allows the use of non-strategic material could be

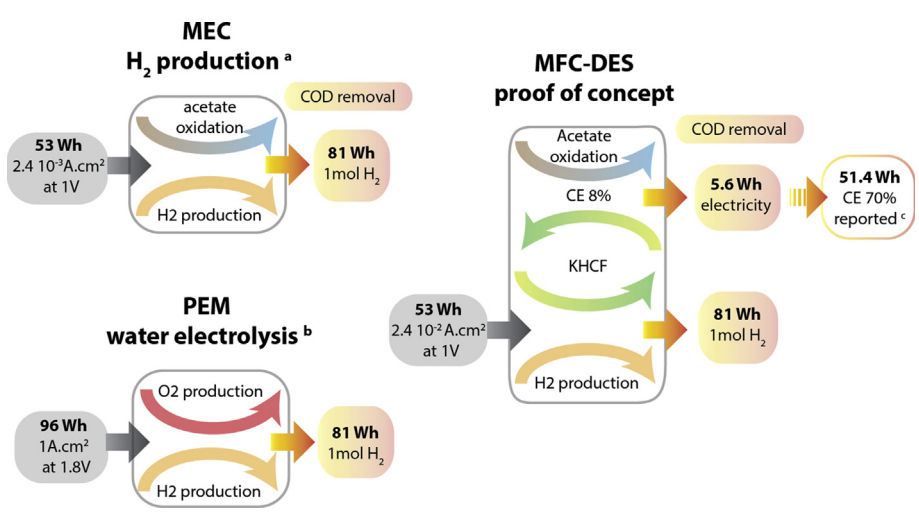

Fig. 6 – Comparison of energy balance in MFC-DES with high performance MEC and PEM. Grey: input energy (bold) with operating conditions Orange: energy output (bold) and energy form. (a) [22](b) [23] (c) [21]. (For interpretation of the references to color/colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

investigated [30]. This strategy should be completed the process for more sustainable system: the pH in catholic side of electrolyzer could attain pH 7.

Nevertheless, the present electrolyser was not optimized. Ohmic resistance reduction can be achieved by decreasing the gap between both electrodes. Mass transport efficiency can be improved by working on the flow channel network design [31]. The fresh investigations of K. M. Lisboa et al. [32] have shown a possible enhancement of 12 times thanks to channel modification, which confirms the large potential optimization of the present proof of concept.

This first version of MFC-DES runs at 10 times higher yield than the best MEC for hydrogen production [22] with the same energy input in the system. Separating microbial activity from hydrogen production allows a good combination of two complementary units i) a slow rate microbial electricity conversion which allows biowaste valorization ii) a higher rate hydrogen production at low power input. Development of such technology could be imagined as a large scale decentralized MFC reactor (without noble catalyst) at low cost and centralized high efficiency hydrogen production. This work shows that the common KHCF couple is a good vector for MFC-DES but others should be addressed such as ECPBs [5] or metal redox mediators [33].

Conclusions

The feasibility of MFC-DES has been shown in this work using potassium hexacyanoferrate. An average current density of 1.80 A m^{-2} is obtained in cascade-fed MFC system leading to a 8.3 mol m^{-2} d^{-1} HCF(III) reduction rate. The MFC current density MFC is not dependent to HCF(III)/HCF(II) ratio for values higher than 57%/43% which permits a wide range of stability.

The regeneration of HCF(II) in (III) along with hydrogen production has been performed in the electrolyser. A 1 V voltage was applied to the system which operated at a current density close to 50 A m^{-2} during 4 h, leading to a 60 mol m^{-2} d^{-1} HCF(II) oxidation rate. Increasing HCF(II) concentration leads to increase the value of limiting current density of the electrolyser.

Out of these promising results, several optimizations on architecture and operating conditions either for MFC system or HCF electrolyser can be run to enhance energy recovery and system efficiency.

Decoupling hydrogen production and biocatalyzed biowaste oxidation permits to overcome several key challenges of BES and hydrogen production and provide interesting perspectives:

i) Biowaste valorization reducing sludge production in wastewater treatment thanks to BES system
ii) Oxygen reduction reaction limitations avoided in both units
iii) Hydrogen production with low electric potential (1 V)
iv) Low microbial reaction rate (due to extracellular electron transfer limitation) in BES valorization to produce higher energy added vector
v) Decentralized production of energy vector in low cost reactor coupled with centralized high rate hydrogen production
vi) Close-loop management of mediator (KHCF)

This technology offers new perspectives for BES development while limiting several bottleneck of direct energy recovery using microbial electroactivity.

REFERENCES

[1] Logan BE, Rabaey K. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. Science Aug. 2012;337(6095):686–90.
[2] Bond DR, Lovley DR. Electricity production by geobacter sulfurreducens attached to electrodes. Appl Environ Microbiol Mar. 2003;69(3):1548–55.
[3] Ghoniem AF. Needs, resources and climate change: clean and efficient conversion technologies. Prog Energy Combust Sci Feb. 2011;37(1):15–51.
[4] Vesborg PCK, Jaramillo TF. Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy. RSC Adv 2012;2(21):7933–47.
[5] Symes MD, Cronin L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer. Nat Chem May 2013;5(5):403–9.
[6] Rausch B, Symes MD, Chisholm G, Cronin L. Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting. Science Sep. 2014;345(6202):1326–30.
[7] Giner J, Swette L, Cahill K. Screening of redox couples and electrode materials. Waltham, MA: NASA; Sep. 1976. NASA-CR-134705.
[8] Thaller LH. Electrically rechargeable redox flow cells. In: Presented at the intersoc. energy conversion Eng. Conf. San Francisco; 1974. p. 26–30. Aug. 1974.
[9] Wang W, Luo Q, Li B, Wei X, Li L, Yang Z. Recent progress in redox flow battery research and development. Adv Funct Mater Feb. 2013;23(8):970–86.
[10] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. Trends Biotechnol Jun. 2005;23(6):291–8.
[11] Gude VG. "Wastewater treatment in microbial fuel cells – an overview. J Clean Prod May 2016;122:287–307.
[12] Logan BE. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. Appl Microbiol Biotechnol Feb. 2010;85(6):1665–71.
[13] Pandey P, Shinde VN, Deopurkar RL, Kale SP, Patil SA, Pant D. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. Appl Energy Apr. 2016;168:706–23.
[14] Srikanth S, Pant D, Dominguez-Benetton X, Genné I, Vanbroekhoven K, Vermeiren Ph, et al. Gas diffusion electrodes manufactured by casting evaluation as air cathodes for microbial fuel cells (MFC). Materials Jul. 2016;9(7):601.
[15] Babauta J, Renslow R, Lewandowski Z, Beyenal H. Electrochemically active biofilms: facts and fiction. A review. Biofouling 2012;28(8):789–812.
[16] Logan BE, Call D, Cheng S, Hamelers HVM, Sleutels THJA, Jeremiasse AW, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. Environ Sci Technol Dec. 2008;42(23):8630–40.

[17] Kitching M, Butler R, Marsili E. Microbial bioelectrosynthesis of hydrogen: current challenges and scale-up. Enzym Microb Technol Jan. 2017;96:1–13.
[18] Sun M, Sheng G-P, Zhang L, Xia C-R, Mu Z-X, Liu X-W, et al. An MEC-MFC-coupled system for biohydrogen production from acetate. Environ Sci Technol Nov. 2008;42(21):8095–100.
[19] Korneel Rabaey RAR. Microbial electrosynthesis - revisiting the electrical route for microbial production. Nat Rev Microbiol 2010;8(10):706–16.
[20] Harnisch F, Rosa LFM, Kracke F, Virdis B, Krömer JO. Electrifying white biotechnology: engineering and economic potential of electricity-driven bio-production. ChemSusChem Mar. 2015;8(5):758–66.
[21] Borole AP, Hamilton CY, Aaron DS, Tsouris C. Investigating microbial fuel cell bioanode performance under different cathode conditions. Biotechnol Prog Dec. 2009;25(6): 1630–6.
[22] Jeremiasse AW, Hamelers HVM, Saakes M, Buisman CJN. Ni foam cathode enables high volumetric H2 production in a microbial electrolysis cell. Int J Hydrogen Energy Dec. 2010;35(23):12716–23.
[23] Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. Int J Hydrogen Energy Apr. 2013;38(12):4901–34.
[24] Lovley DR, Phillips EJP. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. Appl Environ Microbiol Jun. 1988;54(6):1472–80.
[25] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z, Keller J. Syntrophic processes drive the conversion of glucose in microbial fuel cell anodes. Environ Sci Technol Nov. 2008;42(21):7937–43.
[26] Brown RK, Harnisch F, Dockhorn T, Schröder U. Examining sludge production in bioelectrochemical systems treating domestic wastewater. Bioresour Technol Dec. 2015;198:913–7.
[27] Popat SC, Torres CI. Critical transport rates that limit the performance of microbial electrochemistry technologies. Bioresour Technol Sep. 2016;215:265–73.
[28] Fan Y, Han S-K, Liu H. Improved performance of CEA microbial fuel cells with increased reactor size. Energy Environ Sci Jul. 2012;5(8):8273–80.
[29] Logan B, Cheng S, Watson V, Estadt G. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. Environ Sci Technol May 2007;41(9):3341–6.
[30] De Silva Muñoz L, Bergel A, Féron D, Basséguy R. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode. Int J Hydrogen Energy 2010;35(16):8561–8.
[31] Marschewski J, Brenner L, Ebejer N, Ruch P, Michel B, Poulikakos D. 3D-printed fluidic networks for high-power-density heat-managing miniaturized redox flow batteries. Energy Environ Sci Mar. 2017;10(3):780–7.
[32] Lisboa KM, Marschewski J, Ebejer N, Ruch P, Machado Cotta R, Michel B, et al. Mass transport enhancement in redox flow batteries with corrugated fluidic networks. J Power Sources Aug. 2017;359:322–31.
[33] Chen L, Dong X, Wang Y, Xia Y. Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide. Nat Commun May 2016;7:11741.

Résumé

Développement et optimisation d'un système de stockage d'énergie et de production d'hydrogène basé sur l'électrochimie et la chimie du zinc

L'hydrogène est un vecteur énergétique qui peut être un atout pour nous aider à décarboner nos usages énergétiques. L'électrolyse de l'eau est un des moyens de production d'hydrogène qui présente un bon compromis pour obtenir un gaz en grande quantité tout en limitant le coût et l'impact environnemental. La compression est une des voies de stockage de l'hydrogène mais les électrolyseurs sont limités technologiquement pour atteindre des pressions de stockage satisfaisantes. Une des solutions pour pallier ce problème est l'électrolyse découplée. Il s'agit de séparer la production d'hydrogène et d'oxygène en deux étapes grâce à un intermédiaire oxydant/réducteur. La société Ergosup a développé le procédé ZHYNCELEC, un exemple de cette technologie qui utilise le zinc comme intermédiaire. La première étape est l'électrodéposition du zinc, ce qui acidifie la solution et permet la formation d'oxygène. Cette étape est inspirée de l'électrolyse industrielle du zinc. La deuxième étape est la réaction entre le dépôt et l'électrolyte produisant l'hydrogène et provoquant la dissolution du zinc en solution. Le sujet de cette étude est l'optimisation du procédé ZHYNCELEC.

Ce travail peut être découpé en trois axes d'étude. Le premier axe concerne la sélection des différents matériaux d'électrode, choisi suivant leur performance électrochimique mais également suivant leur durabilité. Le deuxième axe a pour objectif d'optimiser la composition de l'électrolyte. Les éléments clés sont la concentration du zinc, la concentration de l'acide et la présence d'éventuels d'additifs en solution. Le troisième axe concerne l'aspect procédé et s'articule sur des conditions opératoires telles que la température, la densité de courant, la pression maximale en hydrogène ainsi que la géométrie du réacteur. Ces trois axes ne peuvent être étudiés séparément de par les interactions entre les différents paramètres, ce qui oblige à des compromis suivant l'application du procédé voulu.

Mots clés : électrochimie, hydrogène, électrolyse de l'eau, électrolyse découplée, zinc

---

Abstract

Development and optimization of an energy storage and hydrogen production sytem based on electrochemistry and zinc chemistry

Hydrogen is an energy carrier and a potential asset for helping to lower carbon levels of energetic uses. Water electrolysis is a way of production and a good compromise to generate a large quantity of cheap and low-environmental-impact hydrogen. Compression is used to store hydrogen but electrolysers are technologically limited to reach high pressures. One solution to overcome this problem is decoupling electrolysis. It aims at separating the hydrogen and oxygen production in two steps through mediation oxydizer/reducer. Ergosup company has developed ZHYNCELEC process, using different technologies such as zinc as mediator. The first step is zinc electrodeposition which increases the acidity of solution and lead to an oxygen formation. This step is inspired by industrial zinc electro winning. The second step is the reaction between the metallic deposition and electrolyte producing hydrogen and making the dissolution of zinc. The purpose of this study is the optimisation of ZHYNCELEC process.

This work can be divided in three axes of study. First, the selection of the different electrode materials. They are chosen by electrochemical performances and durability. Secondly, electrolyte composition optimization. The key factors are zinc concentration, acid concentration and the possibility of additives presences. The final axe concerns the processing aspect and the operative conditions like temperature, current density, maximal hydrogen pressure and reactor geometry. These three axes cannot be studied separately because of the interaction between the different parameters, which forces at compromising following the aim of the application of the process.

Keywords: electrochemistry, hydrogen, water electrolysis, decoupling electrolysis, zinc