

Chapitre I Notions d'électrochimie

Avant d'examiner l'apport de l'électrochimie dans le domaine environnemental et plus particulièrement dans le traitement d'effluents aqueux, il est utile, dans un premier temps, de rappeler quelques concepts fondamentaux. Leur compréhension est en effet indispensable à la réalisation de tout travail de recherche dans le domaine de l'électrochimie, afin d'interpréter aussi correctement que possible les différents phénomènes observés.

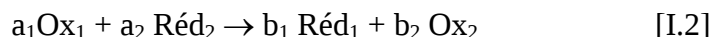
Dans ce chapitre, nous commencerons par définir le concept de la réaction électrochimique ainsi que celui de la cellule électrochimique. Ensuite, les aspects thermodynamique et cinétique associés au procédé seront examinés. Enfin, sera présentée la théorie relative à la distribution du potentiel au sein d'une électrode massive, telle que celle utilisée dans ce travail.

I.1 Réactions et cellules électrochimiques

Les réactions électrochimiques sont des réactions chimiques hétérogènes impliquant un transfert d'électrons entre une électrode et une espèce en solution. Le transfert d'électrons peut donner lieu à un processus cathodique, de réduction, où les électrons passent de l'électrode, nommée cathode, vers l'espèce en solution qui se réduit (équation [I.1]).

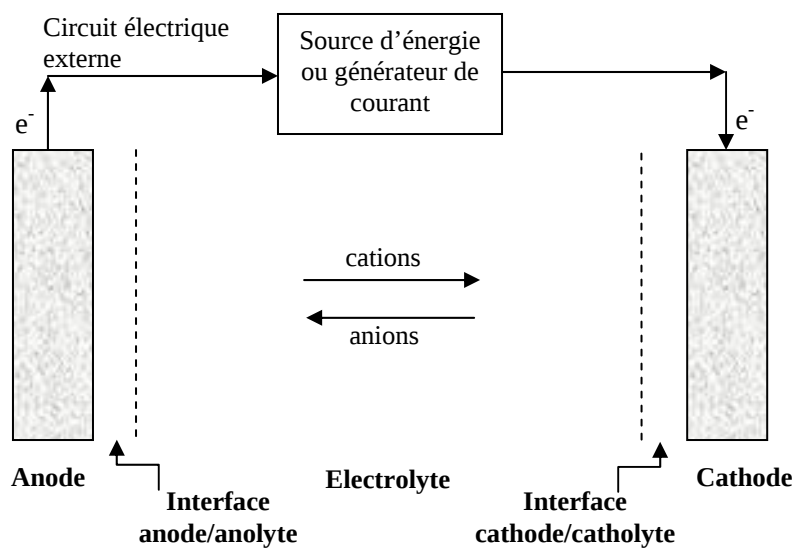


Réciproquement, le transfert d'électrons peut être un processus anodique, d'oxydation, où les électrons passent de l'espèce en solution qui s'oxyde à l'électrode, nommée anode. Ces deux demi-réactions, l'une de réduction et l'autre d'oxydation, donnent lieu à une réaction électrochimique globale, associée à une cellule électrochimique :



La cellule électrochimique est donc composée d'une anode et d'une cathode ainsi que d'un électrolyte mais comporte également un circuit électrique externe. Le nombre d'électrons transférés à l'anode doit être égal au nombre d'électrons transférés à la cathode afin d'éviter toute accumulation de charge positive ou négative en tout point de la cellule électrochimique. Cette nécessité de maintenir l'équilibre des charges au sein de la cellule présente deux aspects. Tout d'abord, toute accumulation de charge sur les électrodes doit être évitée : les électrons doivent donc pouvoir passer de l'anode vers la cathode par un circuit électrique externe reliant les deux électrodes. Le nombre d'électrons passant par seconde dans ce circuit externe, le courant, I , donne une mesure directe de la vitesse de conversion des réactifs aux deux électrodes. Ensuite, les charges doivent pouvoir être transportées entre les électrodes au sein de la solution électrolytique, ce qui est assuré par le mouvement des ions au sein de la solution, les anions migrant vers l'anode et les cations vers la cathode. Ainsi, dans une cellule électrochimique, le courant circule entre les deux électrodes, électroniquement dans le circuit électrique externe et ioniquement dans la solution électrolytique. La figure I.1 représente schématiquement une cellule électrochimique avec ses composants et ses caractéristiques électrochimiques.

Figure I. 1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses composants et ses caractéristiques



Mode de circulation du courant

Mouvement des électrons	Transfert de charges	Mouvement des ions	Transfert de charges	Mouvement des électrons
-------------------------	----------------------	--------------------	----------------------	-------------------------

Champs conceptuels

Electronique	Réaction électrochimique (oxydation anodique)	Ionique (propriétés de l'électrolyte)	Réaction électrochimique (réduction cathodique)	Electronique
--------------	---	---------------------------------------	---	--------------

I.2 Aspects thermodynamiques

I.2.1 Tension d'équilibre de la cellule

Une question critique fondamentale se pose immédiatement lors de toute tentative d'application électrochimique : si les électrodes sont connectées extérieurement, la réaction électrochimique globale de la cellule aura-t-elle lieu spontanément ou sera-t-il nécessaire de fournir une énergie supplémentaire au système pour qu'elle ait lieu ? Tout dépendra de la valeur de la variation de l'énergie libre de Gibbs, ΔG_{cell} , associée à la réaction électrochimique globale de la cellule (équation[I.2]), qui est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_{cell} = \Delta G_{cell}^0 + RT \ln \frac{(a_{Red_1})^{b_1} \cdot (a_{Ox_2})^{b_2}}{(a_{Red_2})^{a_2} \cdot (a_{Ox_1})^{a_1}} \quad [I.3]$$

où ΔG_{cell}^0 est la variation d'énergie libre standard du système, c'est-à-dire lorsque l'ensemble des espèces ont une activité unitaire, et les a_x sont les activités des espèces réactives.

La réaction électrochimique aura lieu spontanément, comme nous l'indique la thermodynamique, si le ΔG_{cell} est négatif. Dans ce cas, nous avons une cellule galvanique qui produit de l'énergie électrique pouvant être utilisée pour produire un travail utile comme la production de lumière, de chaleur,... Réciproquement, si le ΔG_{cell} prend une valeur positive, il faudra fournir de l'énergie électrique au système pour que la réaction électrochimique globale de la cellule puisse avoir lieu : nous parlerons, dans ce cas, de cellule d'électrolyse.

La variation de l'énergie libre de Gibbs associée à une réaction électrochimique est liée à la tension d'équilibre de la cellule, E_{cell}^e ,

différence de potentiel entre les électrodes de la cellule à courant nul, suivant l'expression bien connue :

$$\Delta G_{cell} = -nFE_{cell}^e = -nF(E_C^e - E_A^e) \quad [I.4]$$

où F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydoréduction, et E_C^e et E_A^e sont respectivement les potentiels d'équilibre des deux demi-réactions cathodique et anodique. Ces potentiels peuvent être obtenus par l'équation de Nernst reprise ci-après. Il en découle donc qu'une réaction électrochimique sera spontanée si le E_{cell}^e qui y est associé est positif.

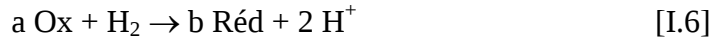
En outre, sur base des équations [I.3] et [I.4], la tension d'équilibre de la cellule peut être exprimée en fonction de la tension d'équilibre standard de la cellule, $(E_{cell}^e)^0$, et des activités des espèces impliquées dans les deux demi-réactions d'oxydoréduction et constituant les deux couples oxydant-réducteur réagissant aux électrodes :

$$E_{cell}^e = -\frac{\Delta G}{nF} = (E_{cell}^e)^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Red_1})^{b_1} \cdot (a_{Ox_2})^{b_2}}{(a_{Red_2})^{a_2} \cdot (a_{Ox_1})^{a_1}} \quad [I.5]$$

1.2.2 Equation de Nernst et courant d'échange

Dans cette section, nous nous intéressons à caractériser thermodynamiquement l'une des deux demi-réactions électrochimiques, la réaction de réduction [I.1]. Considérons, à cette fin, une cellule composée d'une électrode de travail, associée à la réaction de réduction étudiée, et d'une électrode de référence, associée à un couple oxydant-réducteur ayant pour potentiel standard une valeur nulle. Il s'agit de l'électrode normale ou standard d'hydrogène,

SHE, dont le potentiel est, par convention, égal à zéro, traduisant l'équilibre H^+/H_2 sur Pt dans les conditions standards de pression d'hydrogène de 1 atm et d'activité du proton unitaire. Selon ce choix, l'équation électrochimique globale est la suivante :



En absence de courant (circuit ouvert), la composition de l'électrolyte reste inchangée et uniforme, et la tension de cellule est à l'équilibre. Etant donné les conditions considérées, la tension de cellule à l'équilibre, qui est la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de référence et l'électrode étudiée, correspond au potentiel d'équilibre de cette dernière. Pour ce cas particulier, la relation [I.5] devient :

$$E_{Ox/Red}^e = \left(E_{Ox/Red}^e\right)^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^a}{(a_{Red})^b} \quad [I.7]$$

où $\left(E_{Ox/Red}^e\right)^0$ est le potentiel d'équilibre pour le couple considéré lorsque les activités des espèces oxydées et réduites sont unitaires. Cette équation est connue sous le nom de *l'équation de Nernst*, déterminant le potentiel d'équilibre de l'électrode pour la demi-réaction considérée.

A ce potentiel d'équilibre, bien qu'aucun courant net n'est observé dans la cellule, un équilibre dynamique a lieu à la surface de l'électrode. Les deux réactions de réduction de l'espèce Ox en l'espèce Réd et d'oxydation de l'espèce Réd en l'espèce Ox ont lieu mais à des vitesses égales, ayant pour conséquence aucune modification de la composition de la solution et de l'interface électrode/électrolyte. En terme de courant faradique, on peut écrire :

$$-I_R^e = I_{Ox}^e = I_0 \quad [I.8]$$

où I_0 est le courant d'échange et I_R^e et I_{Ox}^e sont respectivement les courants partiels de réduction et d'oxydation à l'équilibre. Ces deux derniers courants prennent des signes opposés étant donné que les réactions de réduction et d'oxydation sont associées à des flux d'électrons ayant des sens de circulation opposés à travers le circuit électrique extérieur ; par convention, l'oxydation donne lieu à un courant positif.

Le courant d'échange, I_0 , est, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, un paramètre très important pour décrire la cinétique de réaction à une électrode mais c'est également une mesure de l'activité du transfert d'électrons à l'équilibre, qui peut être considérée en quelque sorte comme une expression de la vitesse caractéristique de l'échange des charges à l'interface. Une faible valeur de I_0 suggère que le nombre de transferts d'électrons au potentiel d'équilibre est faible, ce qui est le signe d'une réaction d'électrode lente.

Le potentiel d'équilibre, $E_{Ox/Red}^e$, et le courant d'échange, I_0 , caractérisent à eux deux une électrode à l'équilibre.

1.2.3 Stabilité thermodynamique de l'eau

En milieu aqueux, le potentiel des électrodes est limité par la réaction de décomposition électrochimique de l'eau avec à l'anode la formation d'oxygène et à la cathode celle d'hydrogène. Comme notre étude concerne l'épuration d'effluents aqueux, il est important d'examiner ces deux réactions d'un point de vue thermodynamique.

Les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau sont les suivantes :





Pour ces réactions, l'équation de Nernst s'écrit respectivement :

$$E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^e = 1.23 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left([\text{H}^+]^2 \cdot (p_{\text{O}_2})^{1/2} \right) \quad [\text{I.11}]$$

$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^e = 0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(p_{\text{H}_2})} \right) \quad [\text{I.12}]$$

En ce qui concerne l'équation [I.11], l'activité de l'eau n'intervient pas. En effet, en milieu aqueux et dans une large plage de force ionique, nous pouvons considérer cette activité comme unitaire.

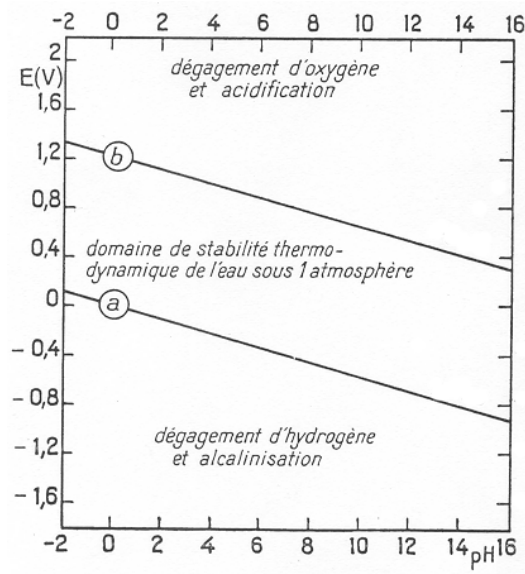
Ces deux relations peuvent s'écrire pour une température de 25°C et après expression des valeurs de R , F , et transformation du « ln » en « log » :

$$E_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^e = 1.23 - 0.059 \cdot \text{pH} + 0.01475 \cdot \log p_{\text{O}_2} \quad [\text{I.13}]$$

$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^e = -0.059 \cdot \text{pH} - 0.0295 \cdot \log p_{\text{H}_2} \quad [\text{I.14}]$$

En supposant que la pression partielle en oxygène ou en hydrogène soit égale à 1 atm, le dernier terme des équations [I.13] et [I.14] s'annule. C'est sous cette hypothèse, que les lignes parallèles de pente -0.059, identifiées par les lettres a et b dans le *diagramme de tension-pH de Pourbaix*, illustré à la figure I.2, représentent les circonstances d'équilibre des réactions, respectivement, de réduction de l'eau (ou de ses ions H^+), équation [I.10], et d'oxydation de l'eau, équation [I.9].

Figure I. 2 : Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau, sous une pression de 1 atm, dans le diagramme de tension-pH de Pourbaix [I.8]



Sur ce diagramme, trois zones sont bien distinctes. La zone située sous la ligne (a), de potentiel inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction de réduction de l'eau, correspond à une pression d'équilibre en hydrogène supérieure à 1 atm et l'eau tend, à pression atmosphérique, à se réduire avec un dégagement d'hydrogène et alcalinisation. La zone située au-dessus de la ligne (b), de potentiel supérieur au potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydation de l'eau, correspond à une pression d'équilibre en oxygène supérieure à 1 atm et l'eau tend, sous pression atmosphérique, à s'oxyder avec un dégagement d'oxygène et acidification. Dans la troisième zone, se situant entre les deux lignes (a) et (b), les pressions en hydrogène et en oxygène sont toutes deux inférieures à 1 atm, cette zone constitue donc le *domaine de stabilité thermodynamique de l'eau* sous une pression de 1 atm ; c'est dans ce domaine, et uniquement dans celui-ci, que l'eau sera thermodynamiquement stable.

I.3 Aspects cinétiques

I.3.1 La surtension : moteur de la réaction électrochimique

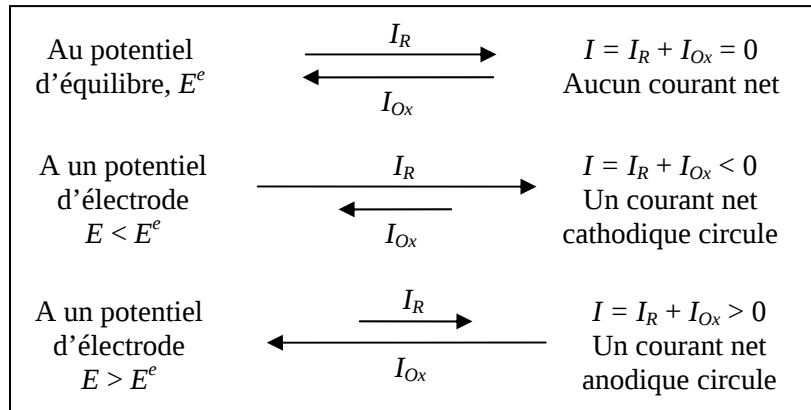
Dans la section précédente, nous avons vu que la loi de Nernst permet de déterminer le potentiel d'équilibre d'une électrode, sans modification de l'interface électrode/électrolyte. Que se passe-t-il si on impose un potentiel d'électrode, E , différent du potentiel d'équilibre, E^e , donné par la loi de Nernst ?

Une réaction électrochimique prend naissance de façon à atteindre un nouvel état d'équilibre, ce qui se traduit par un passage de courant net, I , à travers la surface de l'électrode, courant qui est une mesure de la vitesse d'une réaction électrochimique.

Plus précisément, si $E < E^e$, le système tendra vers un autre état d'équilibre pour lequel le rapport des activités (a_{Ox} / a_{Red}) sera plus faible : l'équilibre de la réaction se déplacera dans le sens de la formation de l'espèce *Red*, et donc de la réduction. Ce phénomène peut seulement se réaliser par le passage d'un courant cathodique net. Ce courant cathodique net résulte d'un accroissement du courant partiel cathodique et une diminution du courant partiel anodique, par rapport aux courants partiels associés au potentiel d'équilibre. Ainsi, à ce nouveau potentiel E plus négatif que E^e , les courants partiels sont tels que $|I_R| > I_0$ et $I_{Ox} < I_0$, et donc $|I_R| > I_{Ox}$ comme illustré à la figure I.3.

Réciproquement, si le potentiel d'électrode imposé E est supérieur à E^e , l'équilibre se déplacera dans le sens de la formation de l'espèce *Ox*, et donc de l'oxydation, et un courant anodique net prendra naissance.

Figure I. 3 : Illustration schématique de la variation du courant en fonction du potentiel d'électrode (les courants anodique et cathodique ont des signes opposés et par convention celui du courant anodique est imposé comme positif)



Dès lors, le passage d'un courant électrique au travers d'une cellule électrochimique implique que le système s'écarte des conditions d'équilibre et nécessite l'application d'une surtension aux électrodes ; la surtension étant définie comme la différence entre le potentiel réel d'électrode, E , et le potentiel d'équilibre de l'électrode, E^e :

$$\eta = E - E^e \quad [I.15]$$

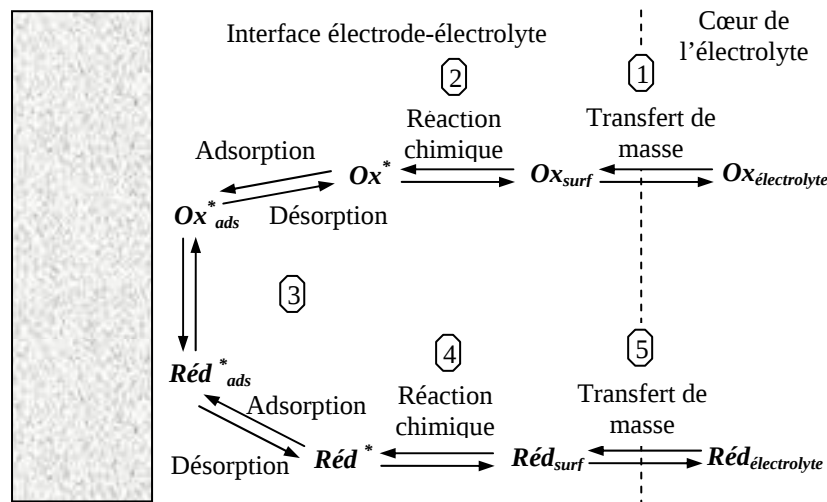
Cette surtension constitue le moteur du processus électrochimique. Si elle est négative, l'électrode fonctionne comme cathode et, inversement, si elle est positive, l'électrode fonctionne comme anode.

Afin de déterminer la relation courant-potentiel [I-E] existant entre la vitesse d'une réaction électrochimique se déroulant au niveau d'une électrode et son potentiel d'électrode (ou surtension), il convient de connaître le mécanisme à l'origine de cette surtension d'électrode.

I.3.2 Origine de la surtension : les différentes étapes du processus électrochimique

L'origine de la surtension doit être recherchée dans le mécanisme de transformation électrochimique. Cette dernière est la résultante d'une série d'étapes consécutives, la vitesse du processus global étant alors celle de la transformation intrinsèque la plus lente, appelée étape cinétiquement déterminante. Le schéma de la figure I.4 illustre la complexité du phénomène.

Figure I. 4 : Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode



Selon la nature de chacune des étapes du processus, on distingue différents types de surtension, chacune d'elles participant à la surtension globale :

1. La première étape consiste en le transfert de la matière électro-active, Ox , vers la surface de l'électrode ; à cette première

étape correspond une *surtension dite de transfert de masse des réactifs*, $\eta_{tm,r}$.

2. Lors de la deuxième étape, l'espèce électro-active subit une désolvatation ou une décomplexation éventuelle ; il y correspond une *surtension chimique*, $\eta_{chim,r}$, qui, dans bien des cas, est négligeable.
3. L'étape électrochimique comprend alors, en général, plusieurs sous-étapes souvent difficilement identifiables de manière isolée, à savoir : l'adsorption sur l'électrode de l'entité qui va participer au transfert de charge, le transfert d'électrons proprement dit avec les modifications moléculaires que cela implique, les réarrangements qui peuvent éventuellement suivre le transfert de charge (ex. : cristallisation lors du dépôt de métaux) et la désorption du produit de la réaction électrochimique. A cette étape, particulièrement complexe, est associée la surtension de transfert de charge, η_{tc} .
4. La réaction éventuelle des produits de la réaction électrochimique constitue la quatrième étape ; elle induit une *surtension chimique*, $\eta_{chim,p}$.
5. La dernière étape consiste enfin au transfert de masse du produit depuis l'interface vers le cœur de l'électrolyte, à laquelle est associée une *surtension de transfert de masse des produits*, $\eta_{tm,p}$. Dans le cas d'une formation de gaz à l'électrode, cette surtension peut résulter de l'accrochage éventuel des bulles de gaz à l'interface.

Une ou plusieurs de ces étapes sont nécessairement déterminantes de la vitesse et limitent donc l'amplitude du courant.

La tension expérimentale peut être considérée comme intégrant la somme de toutes ces surtensions ; ceci n'exclut pas cependant que

l'une d'elles, celle associée à l'étape cinétiquement déterminante, soit en fait essentielle, vu son importance nettement supérieure à celle des autres surtensions.

Dans les deux sections suivantes, nous détaillons brièvement les cas simplifiés où l'étape déterminante de vitesse est, soit l'étape de transfert d'électrons (étape 3), soit l'étape de transfert de masse (étape 1 ou 5).

1.3.3 Cinétique contrôlée par le transfert de charge

Considérons à nouveau la réaction de réduction :



Selon la théorie du complexe activé, lorsqu'une espèce en solution migre vers l'électrode, elle doit franchir, pour qu'il y ait réaction électrochimique, une barrière de potentiel dont la hauteur dépend de la différence d'énergie entre l'état initial et l'état activé.

Lorsqu'on applique une tension à l'électrode différente du potentiel d'équilibre, on crée une surtension d'activation, $\eta = E - E^e$, et la barrière de potentiel devient plus facile à franchir dans le sens de la réduction ou dans le sens de l'oxydation selon que la surtension est respectivement négative ou positive. Il en résulte un déséquilibre traduit par le passage d'un courant I , somme algébrique d'un courant d'oxydation, I_{Ox} , et d'un courant de réduction, I_{R} (figure I.3).

Les développements mathématiques relatifs à la théorie du complexe activé étant parfaitement connus, nous nous limiterons ici à rappeler que, grâce à ceux-ci, la théorie du complexe activé, couplée à l'équation d'Arrhénius, liant la constante de vitesse d'une réaction à l'énergie d'activation entre l'état initial et le complexe activé, conduit à l'équation de Butler-Volmer. Cette dernière exprime le courant total, I , passant à travers l'électrode en fonction de divers paramètres selon

l'expression suivante, pour des mécanismes réactionnels à l'électrode simples :

$$I = I_R + I_{Ox} = I_0 \left[e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right] \quad [I.17]$$

où η est la surtension d'électrode ;
 I_{Ox} est le courant lié à la réaction anodique ;
 I_R est le courant lié à la réaction cathodique ;
 I_0 est le courant d'échange d'électrode, caractéristique de l'équilibre ;
 α est un coefficient de transfert et représente le rapport entre la diminution de l'énergie d'activation et la variation du potentiel d'électrode (pour des mécanismes réactionnels à l'électrode plus complexes, des réactions d'oxydation et de réduction mettant en jeu des mécanismes différents, il faut considérer deux coefficients de transfert indépendants : α_a et α_c).

Dans le cas présent, où le transfert de masse n'est pas cinétiquement limitatif, à toute valeur du courant, la surtension sert uniquement comme source d'énergie d'activation pour le transfert d'électrons, elle constitue l'énergie d'activation nécessaire pour amener la vitesse de la réaction hétérogène à la valeur que reflète l'intensité du courant.

Comme l'indique la relation de Butler-Volmer, la cinétique sera d'autant plus lente que le courant d'échange, I_0 , est faible. Il est donc nécessaire d'avoir alors une surtension d'activation plus élevée pour obtenir une valeur donnée du courant. Par contre, si le courant d'échange est très grand, le système peut fournir des courants intenses, pour des valeurs très petites de la surtension.

On notera en outre que si la surtension (en valeur absolue) est élevée, l'une des réactions devient négligeable et l'équation [I.17] peut être simplifiée. Ainsi, pour une valeur de surtension très négative,

η_c , le processus est cathodique et l'équation de Butler-Volmer peut s'écrire :

$$I = I_0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta_c} \quad [\text{I.18}]$$

En passant par les logarithmes supérieurs, cette dernière relation devient :

$$\ln I = \ln I_0 - \alpha \frac{nF}{RT} \eta_c \quad [\text{I.18}]$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha nF} (\ln I_0 - \ln I) \quad [\text{I.19}]$$

$$\eta_c = \frac{2.3 RT}{\alpha nF} (\log I_0 - \log I) \quad [\text{I.20}]$$

La dernière relation représente l'équation d'une droite appelée *droite de Tafel*, associée à un processus cathodique. Elle exprime la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant :

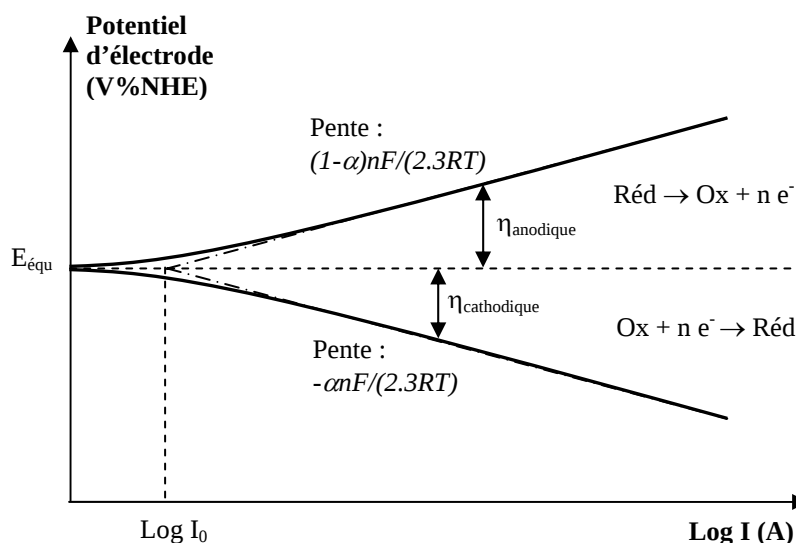
$$\eta_c = a + b \log I \quad [\text{I.21}]$$

où
$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log I_0$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

Une telle *droite de Tafel* associée à une réaction de réduction est représentée à la figure I.5 où est également reprise la droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation.

Figure I. 5: Représentation de la relation Butler-Volmer, droites de Tafel, dans un diagramme E-LogI



La relation de Tafel n'est valable que pour un système dont le transfert de charge, soit les réactions d'oxydoréduction, constitue l'étape limitative de vitesse. Ce sera le cas lorsque le courant d'échange est faible, ce qui correspond à une cinétique d'électrode assez lente. De tels systèmes présentent un caractère peu réversible. Si la cinétique d'électrode est, par contre, assez rapide, les réactions d'oxydoréduction étant réversibles, le courant sera limité, comme nous le verrons dans la section suivante, par le transfert de masse avant que l'équation [I.21] ne soit valable.

D'une manière générale, pour un couple électrochimique, à une température donnée, la cinétique du transfert de charges dépendra non seulement du potentiel appliqué mais également de la nature du matériau constitutif de l'électrode puisque ce dernier gouverne les caractéristiques de l'interface électrode/électrolyte. Ce constat

important est à l'origine de l'électrocatalyse. Pour la technique d'électrodestruction des composés organiques, étudiée dans cette thèse, les choix du dopage de l'anode ou de la nature de la cathode seront ainsi des éléments essentiels à l'obtention de performances électrochimiques élevées.

1.3.4 Cinétique contrôlée par le transfert de masse

Comme signalé précédemment, pour qu'il y ait réaction dans un processus électrochimique, il faut que le réactif soit transporté vers la surface de l'électrode où le transfert d'électrons aura lieu et que le produit de réaction soit transporté de cette interface vers le cœur de la solution. Les réactions électrochimiques, pour lesquelles l'une de ces deux étapes de transfert constitue l'étape limitative de la cinétique, correspondent à des réactions caractérisées par un transfert de charges particulièrement rapide. Pour ces réactions, la cinétique relative au transfert de charge est si rapide que le potentiel et les concentrations à la surface de l'électrode sont toujours en équilibre ; le système est *réversible*. Dans ce cas, l'équation thermodynamique de Nernst est vérifiée, il s'agit d'un système appelé communément *Nernstien*.

Au sein de l'électrolyte, le transfert de masse d'une espèce ionisée peut se réaliser sous trois modes :

- la *migration* : mouvement des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique (ou d'un champ électrique) ;
- la *diffusion* : mouvement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique (ou gradient de concentration) ;
- la *convection* : mouvement d'une espèce sous l'action de forces de pression, agitation ou transport hydrodynamique.

Le transport par migration n'est pas nécessairement un mode de transport important pour l'espèce électro-active en milieu aqueux, même si elle est chargée. En effet, les forces à l'origine de la migration sont purement électrostatiques et non discriminantes entre les différents ions en solution. Pour un électrolyte relativement conducteur, le transfert de charges par migration au sein de la solution est donc principalement assuré par les espèces ioniques constituant l'électrolyte plutôt que par l'espèce électro-active, dont la contribution au flux de migration est rendue négligeable. Dès lors, le transfert de masse de l'espèce électro-active peut être considéré comme s'effectuant exclusivement par diffusion et convection.

Considérons tout d'abord, toujours pour la réaction de réduction [I.16], que le mode de transport des espèces électro-actives Ox au voisinage d'une électrode soit uniquement diffusionnel, faisant suite à l'existence d'un gradient de concentration de ces espèces électro-actives. Dans ce cas, le flux de l'espèce Ox vers la surface de l'électrode, uniquement dans la direction perpendiculaire à sa surface, est donné par la *première loi de Fick* de la diffusion au travers de la couche limite :

$$J_{Ox} = -D_{Ox} \cdot \frac{\partial[Ox]}{\partial x} \quad [I.22]$$

où J_{Ox} est le flux de réactif Ox vers la surface de l'électrode, perpendiculairement à cette dernière ($\text{mol/m}^2\text{s}$) ;
 D_{Ox} est le coefficient de diffusion de l'espèce Ox (m^2/s) ;
 $\frac{\partial[Ox]}{\partial x}$ est le gradient de concentration de l'espèce Ox dans la couche limite ($\text{mol/m}^3/\text{m}$).

Par ailleurs, si nous supposons que tout le courant électrique introduit dans le système sert à la réaction électrochimique [I.16] désirée, les flux de réactif Ox et de produit $Réd$ à la surface de l'électrode doivent être égaux, selon le principe de conservation de la matière, et il est clair que la conversion d'une mole de Ox en une mole

de *Réd* sera accompagnée alors par le transfert de n moles d'électrons suivant la loi de Faraday, cette dernière ayant pour expression bien connue :

$$m = \frac{Q}{n \cdot F} \quad [\text{I.23}]$$

où m est la quantité de réactif, Ox, ayant subi la réaction d'oxydoréduction considérée (mol) ;
 Q est la charge électrique mise en jeu et ayant servi à la réaction d'oxydoréduction considérée (C) ;
 n est le nombre de moles d'électrons impliquées pour la transformation de 1 mole de réactif, Ox, pour la réaction d'oxydoréduction considérée (-) ;
 F est la constante de Faraday, elle est équivalente à la charge associée à une mole d'électrons (C/mol).

La loi de Faraday peut être réécrite en fonction du courant imposé, I (A), et du temps d'électrolyse, t (s) :

$$m = \frac{t \cdot I}{n \cdot F} \quad [\text{I.24}]$$

En dérivant cette dernière expression en fonction du temps et en divisant chacune des deux parties de cette égalité par la surface de l'électrode, A (m²), nous obtenons :

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{i}{n \cdot F} \quad [\text{I.25}]$$

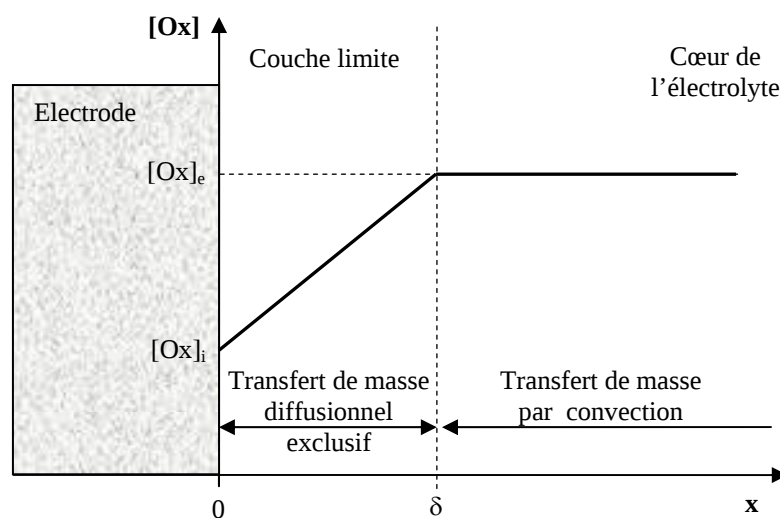
où i est la densité de courant (A.m⁻² c'est-à-dire des C.s⁻¹.m⁻².) et où chacun des termes a pour unité des mol.m⁻².s⁻¹ ; cette relation exprime l'égalité entre les flux de réactifs, $J_{\text{Ox}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt}$, (ou de produits, J_{Red}), et le flux d'électrons, pour la réaction d'oxydoréduction considérée, à l'interface électrode/électrolyte.

Il devient ainsi possible de relier le flux de réactif, le flux de produit, tous deux exprimés selon la première loi de Fick (équation [I.22]), et le flux d'électrons, via la loi de Faraday (équation [I.25]) :

$$-D_{Ox} \cdot \frac{\partial [Ox]}{\partial x} = D_{Réd} \cdot \frac{\partial [Réd]}{\partial x} = \frac{i}{nF} \quad [I.26]$$

Dans la majorité des systèmes d'électrolyse, le transport diffusionnel des espèces électro-actives est combiné avec un transport par convection, ce dernier faisant, par exemple, suite à la mise sous agitation de l'électrolyte ou, comme cela sera le cas dans notre étude, à l'utilisation d'électrodes à gaz et à la circulation de l'électrolyte dans une cellule d'électrolyse. La combinaison des modes de transport diffusionnel et convectif peut créer des profils de concentration complexes à la surface de l'électrode. Néanmoins, ces profils peuvent être modélisés simplement, en considérant le modèle de la *couche de diffusion de Nernst*, illustré à la figure I.6. Ce modèle suppose l'existence d'une couche limite d'épaisseur δ à proximité de la surface de l'électrode, au travers de laquelle le transport des espèces électro-actives est assuré uniquement par diffusion. Au-delà de cette couche limite de diffusion, $x \geq \delta$, le transport de matière est assuré par un mouvement fortement convectif, l'électrolyte y présente des propriétés homogènes et, en particulier, les concentrations des diverses espèces restent inaltérées par rapport à celles existant au cœur de la solution.

Figure I. 6 : Profil simplifié de la concentration en réactif à proximité de l'électrode lors d'un contrôle cinétique de la réaction par le transfert de masse ; modèle de la couche de diffusion de Nernst.



Sur base de ce *modèle de la couche de diffusion de Nernst*, qui considère un gradient de concentration linéaire au sein de la couche de diffusion, la loi de Fick s'écrit :

$$J_{Ox} = \frac{D_{Ox}}{\delta} \cdot ([Ox]_e - [Ox]_i) \quad [I.27]$$

où δ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion de Nernst (m) ;
 $[Ox]_e$ est la concentration de l'espèce Ox au cœur de l'électrolyte (mol.m⁻³) ;
 $[Ox]_i$ est la concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode (mol.m⁻³).

La vitesse maximale d'arrivée des réactifs Ox par diffusion au travers de la couche limite est atteinte lorsque le gradient de

concentration dans la couche limite est maximal, c'est-à-dire quand la concentration en réactifs à la surface de l'électrode est nulle. L'équation de Fick se réécrit alors :

$$J_{Ox} = \frac{D_{Ox}}{\delta} \cdot [Ox]_e \quad [I.28]$$

Dans ce cas extrême, toute espèce électro-active arrivant à la surface de l'électrode sera immédiatement réduite.

La cinétique du processus électrochimique global étant limitée par le transfert de masse par diffusion du réactif au sein de la couche limite d'épaisseur δ , lorsqu'elle sera maximale, le *courant limite de diffusion*, I_l , sera atteint. Ce courant I_l peut être exprimé selon l'équation I.30 obtenue sur base des équations [I.26] et [I.28], après le développement qui suit :

$$\frac{D_{Ox}}{\delta} \cdot [Ox]_e = \frac{i_l}{n \cdot F} \quad [I.29]$$

et donc, en tenant compte que $i_l = I_l/A$ et après remaniement, nous obtenons :

$$I_l = A \cdot n \cdot F \cdot \frac{D_{Ox}}{\delta} \cdot [Ox]_e \quad [I.30]$$

Cette relation peut s'écrire également :

$$I_l = A \cdot n \cdot F \cdot k_m \cdot [Ox]_e \quad [I.31]$$

où k_m , qui remplace le rapport D_{Ox}/δ , est le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$) de l'espèce Ox .

D'autre part, pour ces réactions quasi réversibles, la relation de Nernst reste valable à tout moment. Dès lors, la concentration en oxydant au niveau de l'interface est liée au potentiel de l'électrode par la relation suivante :

$$E = \left(E_{Ox/Red}^e \right)^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]_i}{[Red]_i} \quad [I.32]$$

La concentration de l'espèce Ox à l'interface, $[Ox]_i$, peut être exprimée en fonction de $[Ox]_e$ ainsi que des courants I et I_l , en prenant en considération les équations [I.26,] [I.27] et [I.30] selon le développement suivant :

- l'expression [I.27] peut être réécrite :

$$[Ox]_i = [Ox]_e - \frac{J_{Ox} \cdot \delta}{D_{Ox}} \quad [I.33]$$

- sur base de cette dernière relation et en tenant compte de l'équation [I.30] pour exprimer $[Ox]_e$, on obtient :

$$[Ox]_i = \frac{I_l \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{Ox}} - \frac{J_{Ox} \cdot \delta}{D_{Ox}} \quad [I.34]$$

- en formulant le flux de réactif Ox , J_{Ox} , en fonction de la densité de courant, i , à l'aide de la relation [I.26], on a :

$$[Ox]_i = \frac{I_l \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{Ox}} - \frac{i \cdot \delta}{n \cdot F \cdot D_{Ox}} \quad [I.35]$$

- sachant que $i = I/A$:

$$[Ox]_i = \frac{I_l \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{Ox}} - \frac{I \cdot \delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{Ox}} \quad [I.36]$$

$$[Ox]_i = \frac{\delta}{A \cdot n \cdot F \cdot D_{Ox}} (I_l - I) \quad [I.37]$$

- sur base de cette dernière expression et en considérant à nouveau l'équation [I.30], on obtient finalement :

$$[Ox]_i = \frac{[Ox]_e}{I_l} (I_l - I) \quad [I.38]$$

Dès lors, en remplaçant dans la relation [I.32], $[Ox]_i$ par cette dernière expression, la relation « potentiel d'électrode-courant » peut s'écrire :

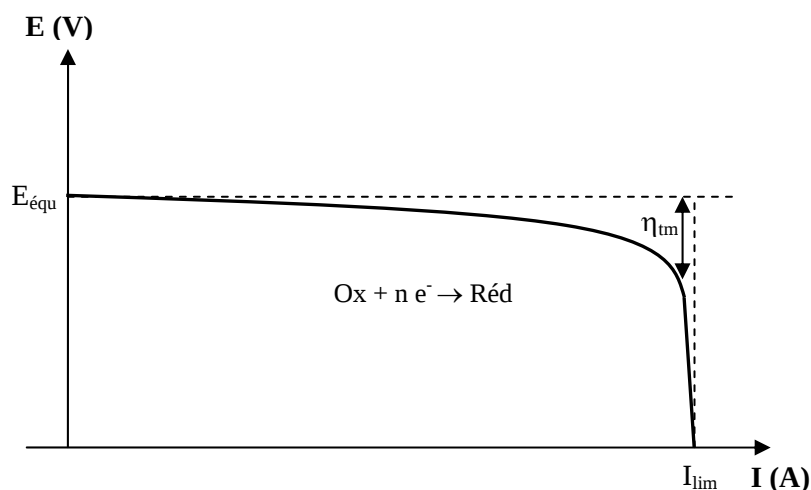
$$E = (E_{Ox/Red}^e)^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]_e}{[Red]_i} \left(1 - \frac{I}{I_l} \right) \quad [I.39]$$

En supposant la concentration en réducteur constante au niveau de l'interface, la surtension nécessaire pour vaincre le transfert de masse, η_{tm} , vaut donc :

$$\eta_{tm} = E - E_{Ox/Red}^e = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{I_l} \right) \quad [I.40]$$

Selon cette équation, lorsque le courant tend vers sa valeur limite diffusionnelle, la surtension de diffusion devient infinie, figure I.7 ; l'électrolyse est contrôlée par le transfert de masse, un composé ne pouvant se transformer plus vite qu'il ne peut diffuser vers l'électrode, et ce quel que soit le potentiel appliqué.

Figure I. 7 : Evolution du potentiel d'électrode en fonction du courant lors d'une réaction électrochimique dont la cinétique est limitée par le transfert de masse



D'un point de vue pratique, lorsque le transfert de masse est cinétiquement limitatif : pour une solution donnée, et donc une concentration en Ox , un électrolyte et une température fixés, toute augmentation de I_l ou de la vitesse de réaction nécessite, selon l'équation [I.30], soit une augmentation de la surface de l'électrode, A , soit une diminution de l'épaisseur de la couche limite, δ . Cette dernière peut être atténuée en augmentant la turbulence ou la vitesse de passage de l'électrolyte dans la cellule d'électrolyse.

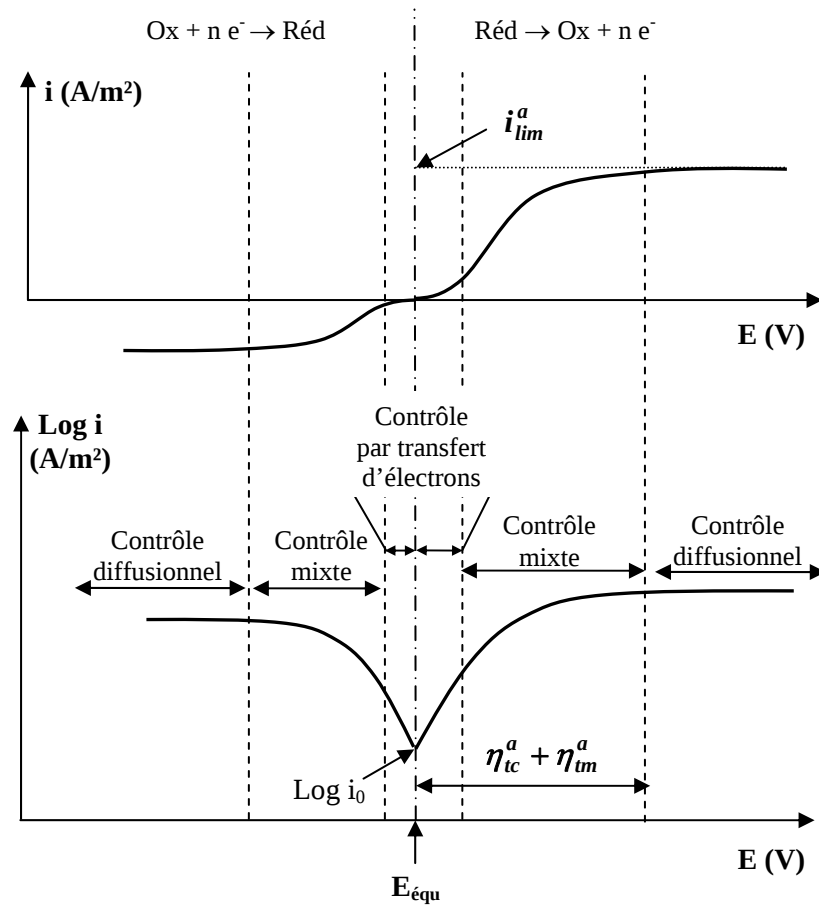
Un moyen efficace pour améliorer nettement ces deux paramètres est de recourir à des électrodes tridimensionnelles, à surface spécifique importante et qui, grâce à leur structure particulière, permettent de générer une certaine turbulence, de diminuer ainsi l'épaisseur de la couche limite δ et par la même d'accroître le coefficient de diffusion k_m . C'est ce type d'électrodes qui ont été

utilisées dans le cadre de la thèse ; la dernière section de ce présent chapitre en détaille les caractéristiques.

I.3.5 Contrôle mixte de la cinétique

En pratique, le contrôle de la réaction électrochimique peut évidemment être mixte dans la mesure où les surtensions de transfert de masse et de transfert de charges atteignent des valeurs significatives. Dans ce cas, l'on distingue trois zones dans la courbe d'évolution de i , ou $\log i$, en fonction du potentiel d'électrode E , figure I.8. Dans la première zone, tant que le courant reste largement inférieur au courant limite de diffusion, le transfert de charge est uniquement limitatif de vitesse et le courant évolue en fonction du potentiel selon la relation de Butler-Volmer. Dans la deuxième zone, lorsque le courant s'approche progressivement du courant limite de diffusion, l'effet du transfert de masse devient plus marqué et la surtension globale résulte de la contribution des deux phénomènes. Dans la dernière zone enfin, le transfert de masse devenant exclusivement limitatif de la cinétique, le courant devient indépendant du potentiel d'électrode appliqué, le courant limite de diffusion est atteint.

Figure I. 8: Diagrammes complets i - E et $\log i$ - E d'une réaction électrochimique



I.4 Les électrodes tridimensionnelles

La réaction électrochimique, par sa nature hétérogène (réaction d'échange d'électrons à l'interface électrode/solution), pénalise en général, surtout au niveau du coût d'investissement du procédé, les technologies électrochimiques vis-à-vis des procédés chimiques mettant en œuvre des réactions homogènes.

Il ne faut pas perdre de vue cependant l'impact extrêmement positif du recours à une électrode tridimensionnelle, dite « massique » ou « volumique ». Celle-ci permet en effet, comme le grain de catalyseur en catalyse hétérogène, d'offrir un maximum de surface réactionnelle par unité de volume d'encombrement, ce qui minimise les coûts d'investissements pour une production donnée. Cette caractéristique a contribué substantiellement au développement de l'électrochimie dans le traitement des effluents, comme nous le verrons dans la chapitre II.

Dans cette étude, l'électrodestruction de composés organiques a été effectuée à l'aide d'une cellule de type filtre-pressé (cf. figure IV.9) munie d'électrodes tridimensionnelles où la direction générale du courant électrique est perpendiculaire à celle de l'écoulement de l'électrolyte, selon le système appelé classiquement « flow-by porous electrode ».

Dans le but de pouvoir exploiter et expliquer les différents phénomènes observés dans cette thèse, il est essentiel de développer ci-après, d'une part, l'avantage principal lié à l'utilisation d'électrodes massiques, à savoir l'augmentation du courant limite de diffusion et de bien comprendre, d'autre part, comment sont distribués le potentiel et le courant au sein d'une électrode volumique.

I.4.1 Courant limite de diffusion

Comme déjà mentionné, l'avantage principal des électrodes volumiques découle de leur texture poreuse, offrant des surfaces géométriques importantes par unité de volume d'encombrement.

Par ailleurs, la circulation forcée de l'électrolyte à travers les pores de l'électrode contribue à la diminution de l'épaisseur δ de la couche limite et donc à l'augmentation du coefficient de transfert de masse entre l'électrolyte et cette dernière ; la texture de l'électrode joue alors le rôle de promoteur de turbulence.

La combinaison de ces propriétés a pour conséquence un accroissement considérable du courant limite de diffusion I_l , dont l'expression [I.31] devient, pour une électrode massique :

$$I_l = n \cdot F \cdot V_e \cdot A_e \cdot k_m \cdot [Ox]_e \quad [I.41]$$

où A_e ($m^2 \cdot m^{-3}$) et V_e (m^3) sont respectivement la surface spécifique et le volume de l'électrode massique.

Le courant limite pour une électrode massique peut également s'exprimer selon la relation [I.42] en fonction de la surface projetée, A_p (m^2), de l'électrode tridimensionnelle sur le collecteur de courant plan et du rapport, λ ($m^2 \cdot m^{-2}$), entre la surface réelle de l'électrode tridimensionnelle et sa surface projetée

$$I_l = n \cdot F \cdot \lambda \cdot A_p \cdot k_m \cdot [Ox]_e \quad [I.42]$$

Cette dernière expression, de par l'introduction du facteur λ par rapport à l'équation [I.31], met nettement en évidence l'effet de l'augmentation de la surface développée par l'électrode sur l'accroissement du courant limite lorsque l'on passe d'une électrode plane à une électrode tridimensionnelle. En effet, pour une même densité de courant effective, définie par rapport à la surface plane pour une électrode plane et par rapport à la surface totale développée pour

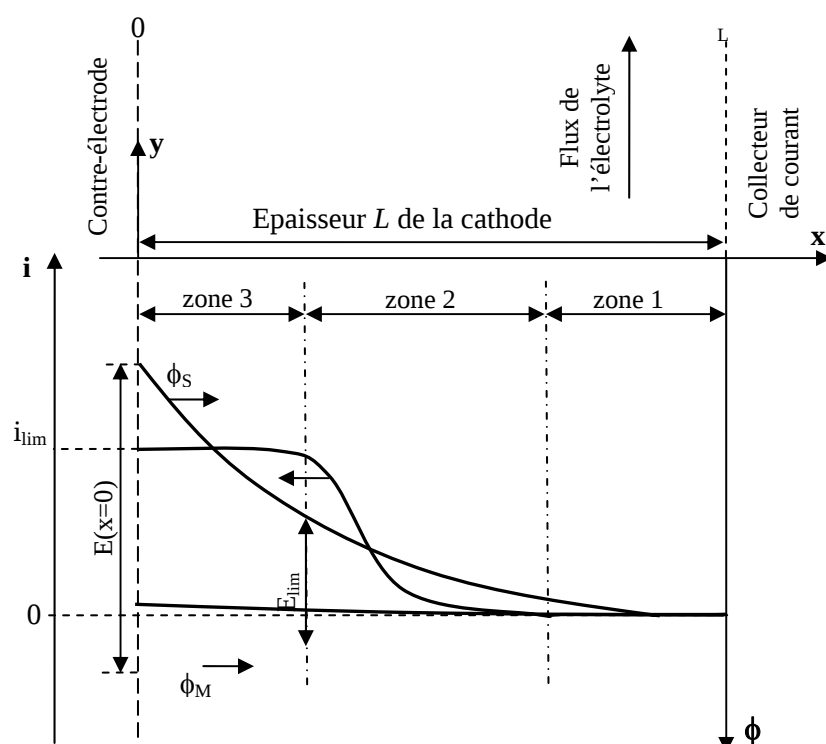
une électrode tridimensionnelle, le courant limite est multiplié par un facteur correspondant au rapport de ces surfaces et donc à λ .

L'électrode tridimensionnelle permet donc, de par sa surface spécifique élevée et sa circulation forcée de l'électrolyte à travers les pores de l'électrode, de travailler à des courants plus élevés par rapport à ce qui est possible avec une électrode plane, sans perte d'efficacité. La taille de l'installation d'électrochimie requise, pour traiter un débit d'effluent donné, en est donc fortement réduite ainsi que l'investissement qui y est lié.

1.4.2 Distribution du potentiel et du courant au sein d'une électrode massique

Contrairement à ce que l'on serait tenté de croire, le courant n'est pas réparti de manière homogène dans toute l'électrode massique vu la distribution du potentiel d'électrode, E , au sein de l'électrode, conformément à la loi d'Ohm. Il doit y avoir en effet une chute de potentiel à la fois dans la matrice de l'électrode et dans la solution qui occupe les pores de l'électrode. La première est inférieure à la seconde vu la plus faible chute ohmique dans la matrice de l'électrode dont la conductivité est nettement plus élevée que celle de l'électrolyte. Ainsi, la différence de potentiel entre la matrice conductrice de l'électrode (ϕ_M) et le potentiel de la solution (ϕ_S), c'est-à-dire $E = \phi_M - \phi_S$, qui représente la « driving force » de la réaction électrochimique, s'amenuise lorsqu'on s'éloigne de la contre-électrode, comme illustré à la figure I.9.

Figure I. 9 : Représentation schématique de la distribution de ϕ_M , ϕ_S , le potentiel d'électrode et la densité de courant sur l'épaisseur, L , d'une cathode massive en configuration perpendiculaire.



D'une manière générale, sur cette figure, nous observons :

- une première zone (1) à proximité du collecteur cathodique où la différence de potentiel, $\phi_M - \phi_S$, est devenue tellement faible que la réaction électrochimique considérée n'est plus possible. Dans ce cas, une partie de l'électrode est inactive pour la réaction désirée ; on parle alors de profondeur ou d'épaisseur effective ;

- une seconde zone (2) où le potentiel de la solution augmente progressivement. Le potentiel d'électrode est alors suffisant pour que la réaction puisse se produire et la vitesse de réaction ainsi que la densité de courant augmentent ;
- une troisième zone (3) où la densité de courant a atteint sa valeur limite de diffusion, i_{lim} . Il y correspond un potentiel d'électrode, E_{lim} , et à ce moment, la réaction n'est plus limitée par la valeur du potentiel d'électrode, soit par la valeur de la surtension disponible, mais par la diffusion des réactifs vers la surface de l'électrode au travers de la couche limite. Cette limite de potentiel d'électrode marque le début de la dernière zone où la vitesse de la réaction électrochimique est uniquement limitée par la diffusion des réactifs. A partir de ce moment, la différence de potentiel entre la matrice conductrice et la solution, $\phi_M - \phi_S = E$, continue à croître avec pour conséquence une augmentation progressive de la surtension disponible pour des réactions parasites.

Avant de présenter les modèles de distribution du courant, il est à noter que différents auteurs [E78,E7 17] distinguent trois types de distributions :

- la *distribution primaire* qui correspond à l'absence de surtensions aux électrodes, de telle sorte que la solution voisine de chaque électrode présente une surface équipotentielle. Cette distribution ne considère que le champ électrique ;
- la *distribution secondaire* qui prend en compte l'existence d'une polarisation des électrodes (surtension d'activation) en plus des effets du champ électrique, mais qui néglige toute variation de concentration dans l'électrolyte ;
- la *distribution tertiaire* qui considère l'existence de la surtension de concentration en plus des effets cinétiques et du champ électrique.

Afin de ne pas rallonger le présent chapitre, nous présenterons dans cette section les notions qui seront utilisées lors de l'analyse de nos résultats : le modèle de distribution de la densité de courant dans le cas où le transfert de masse est limitatif (distribution tertiaire) ainsi que le nombre de Wagner, nombre adimensionnel caractéristique de l'existence d'une seule surtension d'activation (distribution secondaire).

Distribution du courant sous contrôle diffusionnel

Dans le cas d'un contrôle diffusionnel, pour faciliter l'obtention d'une expression mathématique simple de la distribution du potentiel d'électrode E , il est habituel de poser les hypothèses suivantes :

- le matériau constituant la cathode possède une grande conductivité, permettant de considérer la cathode comme équipotentielle, ϕ_M est constant ;
- le potentiel de l'électrode E , ne dépend que de deux directions, x et y ;
- une seule réaction de réduction a lieu à la cathode, selon la stoechiométrie suivante : $Ox + n e^- \rightarrow R\acute{e}d$;
- il n'y a pas de dispersion dans le sens du flux de solution, supposant un écoulement piston ;
- toute la cathode opère au courant limite de diffusion ;
- l'épaisseur de l'électrode (L) est beaucoup plus faible que sa hauteur, de manière à éviter les effets de bords ($L \ll y_0$; y_0 étant la hauteur de l'électrode).

Selon la première de ces hypothèses, toute variation locale du potentiel d'électrode, $E = \phi_M - \phi_S$, est due uniquement à une modification

du potentiel de la solution ϕ_s . Or, ce dernier peut résulter de trois contributions :

- la variation du potentiel à travers l'épaisseur de la cathode ;
- une chute ohmique au niveau du séparateur membranaire séparant les compartiments cathodique et anodique ;
- une surtension anodique et la chute de potentiel dans le compartiment anodique.

En négligeant les deux dernières contributions, un modèle de la distribution du potentiel au sein de l'électrode massique, prenant correctement en compte l'influence des facteurs principaux, peut être obtenu. La solution approchée de ce modèle théorique est la suivante :

$$E(0,y) - E(x,y) = \frac{nFk_m A_e C_E}{2\kappa} \cdot (x^2 - 2Lx) \cdot \exp\left(-\frac{k_m A_e}{v} y\right) \quad [\text{I.43}]$$

où $E(0,y)$ est le potentiel local de l'électrode massique au niveau de la contre-électrode, à une hauteur y , (V) ;
 $E(x,y)$ est le potentiel local de l'électrode massique à une profondeur x et à une hauteur y , (V) ;
 n est le nombre d'électrons échangés ;
 F est la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) ;
 k_m est le coefficient de transfert de masse (m.s⁻¹) ;
 A_e est la surface spécifique de l'électrode massique (m².m⁻³) ;
 C_E est la concentration de l'espèce électro-active, Ox, à l'entrée du compartiment cathodique (mol.m⁻³) ;
 κ est la conductibilité électrique apparente du catholyte des pores (S.m⁻¹) ;
 L est l'épaisseur de la cathode (m) ;
 v est la vitesse moyenne linéaire de circulation du catholyte (m.s⁻¹).

Cette expression nous indique, tout d'abord, que la différence de potentiel la plus importante est observée à l'entrée du fluide ($y=0$), ce qui est normal puisque, à cet endroit, la concentration en l'espèce réactive est maximale, la réaction n'ayant pas encore eu lieu. On remarque en outre que la chute de différence de potentiel d'électrode suivant les lignes de courant (c'est-à-dire perpendiculairement au flux de la solution) est indépendante des conditions opératoires puisque, pour une électrode donnée, seule la position, x , sur ces lignes de courant intervient dans le terme $(x^2 - 2Lx)$, le terme $\frac{nFk_m A_e C_E}{2\kappa}$ influençant uniquement l'amplitude de la chute.

L'équation [I.43] indique, par ailleurs, que pour atteindre une distribution de potentiel plus uniforme et donc une fraction de volume de l'électrode efficace pour la réaction désirée plus grande, il faut :

- une électrode possédant un faible k_m et une faible valeur A_e ;
- une faible épaisseur, L , d'électrode ;
- une faible concentration dans l'électrolyte de l'espèce réactive, Ox ;
- une conductivité du catholyte dans les pores de l'électrode massique, κ , importante.

La première de ces conditions, liée aux paramètres k_m et A_e , est propre à l'électrode choisie. En fait, le souhait d'avoir ces paramètres les plus petits possibles met en évidence l'influence de la densité de courant. Nous avons posé en effet comme hypothèse que la cathode opère au courant limite de diffusion. Or, ce dernier sera d'autant plus grand que k_m et A_e seront grands, n et F étant constants, comme indiqué par la formule [I.41]. Dès lors, plus le courant limite de diffusion sera élevé, moins la distribution de potentiel sera uniforme, I_l élevé étant synonyme de k_m et A_e élevés. Nous déduirons de ce constat que ce ne sont pas vraiment ces deux caractéristiques de

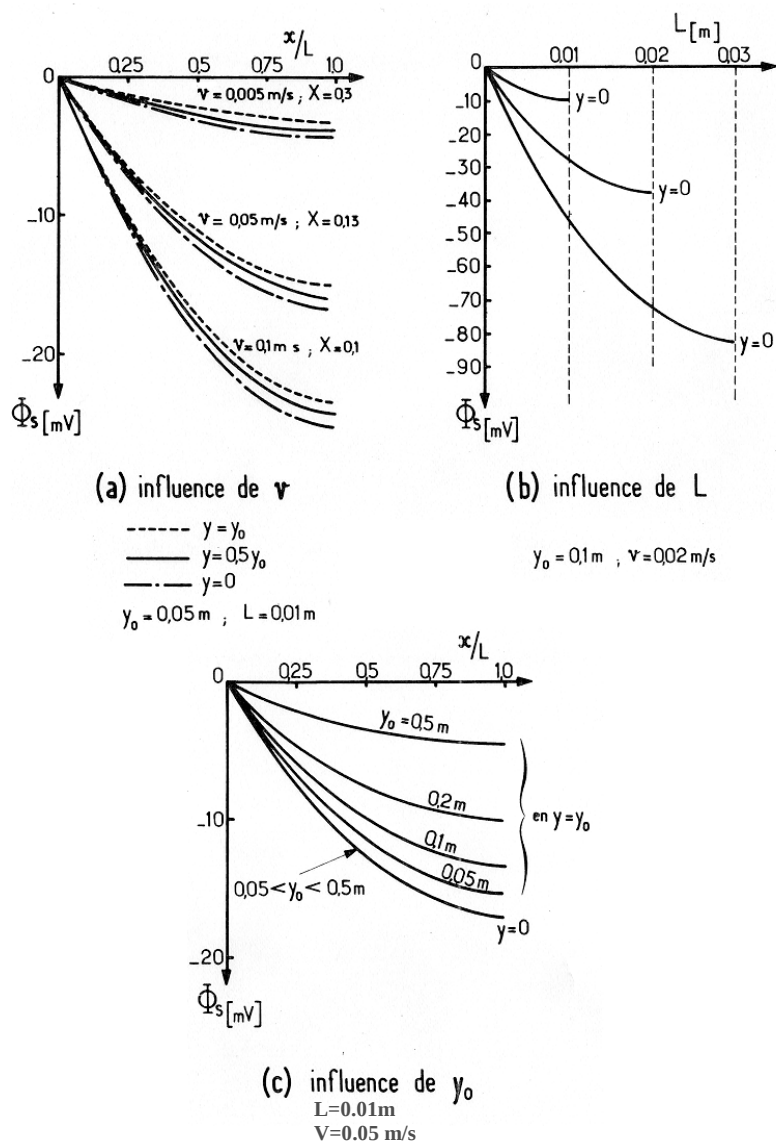
l'électrode, k_m et A_e , qui importent mais plutôt la densité de courant à laquelle l'électrode opère.

La seconde condition impose tout naturellement de réduire l'épaisseur de l'électrode massique, ce qui entraînerait, si l'on veut maintenir fixes la surface totale d'électrodes et donc l'investissement, l'augmentation de la hauteur des électrodes.

La troisième condition ne constitue pas réellement un paramètre variable puisque la concentration en solution de l'espèce électro-active est fixée par la nature de l'effluent à traiter. Quant à la dernière condition envisagée, elle consiste à augmenter la conductivité de la solution par ajout de sels, ce qui peut poser certains problèmes.

Nous noterons en outre que, sur base d'une équipotentialité le long du séparateur membranaire (surtension anodique et chute ohmique à travers le séparateur négligées), il est possible d'exprimer l'influence des paramètres v , L et y_0 sur la variation du potentiel de solution ϕ_s , sous forme de graphiques, comme repris aux figures I.10 a, b et c, la valeur de ϕ_s étant prise arbitrairement nulle en $x = 0$. Dans ces figures, X exprime le rendement de conversion de l'espèce électro-active.

Figure I. 10 : Variation du potentiel de solution, ϕ_s , dans l'électrode à configuration perpendiculaire [I.1,14]



L'interprétation de ces graphiques est intéressante dans la mesure où ils montrent que :

- les paramètres géométriques de l'électrode étant fixés, y_0 et L , l'amplitude de la distribution du potentiel dans la direction x augmente avec la vitesse moyenne du catholyte, v , ou lorsque le taux de conversion diminue. Par ailleurs, on remarquera que la distribution de potentiel suivant les x devient légèrement plus faible au fur et à mesure que l'on s'élève dans l'électrode (I.10 a) ;
- la chute de potentiel maximale à l'entrée de la cellule ($y = 0$) croît avec l'épaisseur, L , de l'électrode massique. En appliquant la formule [I.43] pour le plan d'entrée, nous pouvons calculer que cette croissance s'effectue en L^2 (I.10 b) ;
- pour une électrode d'épaisseur, L , et une vitesse moyenne du catholyte, v , données, la chute de potentiel dans l'épaisseur de l'électrode en $y = y_0$ (sortie du compartiment cathodique) diminue lorsque y_0 augmente, ce qui peut être expliqué par le fait qu'une longue électrode sera caractérisée par un taux de conversion plus élevé et donc par une plus faible vitesse de réaction à la sortie de la cellule. Par ailleurs, en $y = 0$, soit à l'entrée du compartiment cathodique, la chute de potentiel ne varie pas, quelle que soit la longueur de l'électrode massique, y_0 , dans le sens de l'écoulement du catholyte.

Distribution du courant sous contrôle cinétique

Jusqu'à présent, nous avons toujours considéré un travail au courant limite de diffusion. Or, en pratique, il se peut que l'électrode fonctionne en régime de contrôle cinétique (distribution secondaire) : présence d'une surtension d'activation en absence de toute variation de concentration dans l'électrolyte. Dans ce cas, un modèle peut être obtenu en considérant l'électrode axiale pour simuler le comportement en potentiel d'une tranche différentielle d'épaisseur dy de l'électrode à

configuration perpendiculaire. Ce modèle conduit à la définition d'un coefficient d'utilisation de l'électrode, E_n , de la même manière qu'en catalyse hétérogène il existe une efficacité des pores. Ce coefficient d'efficacité, rapport entre l'épaisseur électrochimiquement active et l'épaisseur L de l'électrode, peut être relié à un paramètre adimensionnel, ϕ_{sn} , selon un critère d'efficacité de l'électrode qui s'apparente à un critère de Thiele électrochimique.

En outre, la distribution de courant secondaire peut être caractérisée par un nombre adimensionnel, le nombre de Wagner, Wa , qui est défini comme suit :

$$Wa = \frac{1}{L} \cdot \kappa \cdot \frac{d\eta}{di} \quad [I.44]$$

où κ est la conductibilité électrique apparente du catholyte des pores ($S.m^{-1}$) ;
 L est l'épaisseur de la cathode (m) ;
 $\frac{d\eta}{di}$ est l'inverse de la pente de la densité de courant en fonction de la surtension pour la réaction considéré ($V.m^2/A$).

Ce nombre représente, pour l'unité de surface de l'électrode, le rapport de la résistance $\frac{d\eta}{di}$ au transfert de charge à la résistance $\frac{L}{\kappa}$ au transfert ionique dans le champ électrique qui existe dans la solution. Un nombre de Wagner tendant vers zéro signifie que la distribution secondaire s'assimile à la distribution primaire : seule la surtension de l'électrode volumique en regard de la contre électrode est électrochimiquement active et le courant ne se distribue pas dans l'électrode. Lorsque Wa augmente la distribution secondaire s'impose, elle tend à uniformiser la distribution du courant et ce d'autant plus que le nombre de Wagner est élevé. La distribution secondaire serait idéalement uniforme, c'est-à-dire selon une surtension η (et donc densité de courant i) identique en tout point de l'électrode, lorsque Wa tend vers l'infini.

Il est intéressant de noter la quasi-identité du nombre de Wagner avec le nombre $\phi_{s(n=1)}$:

$$\phi_{s1}^2 = A_e \cdot L \cdot \frac{1}{Wa} \quad [I.45]$$

Ainsi, en analysant l'influence des paramètres qui figurent dans le nombre de Wagner, le modèle de distribution sous contrôle cinétique aboutit à des conclusions similaires que celle obtenues sous contrôle diffusionnel. En effet, il montre que la distribution du courant est d'autant plus uniforme, et donc que la « profondeur d'utilisation » de l'électrode (efficacité de l'électrode) est d'autant plus grande que :

- la conductivité de la solution, κ , est grande ;
- $\frac{d\eta}{di}$ est important, c'est-à-dire pour un caractère irréversible de la réaction électrochimique d'autant plus marqué et donc pour une densité de courant d'échange, i_0 , d'autant plus faible ;
- l'épaisseur de l'électrode, L , est faible.

Remarques complémentaires

Pour terminer ce chapitre, il nous paraît important de signaler, qu'en pratique, d'autres facteurs peuvent influencer la distribution du potentiel et du courant au sein d'une électrode massique. Ainsi, la circulation et/ou la production d'un gaz, créant un écoulement triphasique (gaz-catholyte-électrode), peuvent améliorer le transfert de masse mais peuvent également affecter la surface active de l'électrode si l'adhérence de bulles de gaz à sa surface interdit toute mouillabilité locale, ce qui modifie la conductivité de l'électrolyte. D'autre part, si le produit de la réaction électrochimique est un solide adhérent à l'électrode, il est évident que la conductivité de celle-ci peut en être diminuée ou augmentée. Enfin, la distribution du courant sur le séparateur membranaire peut également avoir de l'importance dans

une cellule divisée. Par exemple, un dépôt isolant peut partiellement bloquer une membrane ou une densité de courant localement accrue peut faire suite à la déposition sur la membrane d'une substance conductrice.