

Qu'est-ce que le Génie électrochimique ? (1^{re} partie)

par A. Storck

(Laboratoire des sciences du génie chimique, C.N.R.S. - E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex)

Depuis quelques années, un nouveau terme a fait son apparition dans la littérature scientifique et internationale : « Génie électrochimique ».

Qu'est-ce que le « Génie électrochimique », quelles en sont ses bases scientifiques, quelles sont les relations de ce nouveau domaine avec la discipline mère « l'électrochimie », quel est son importance dans le contexte scientifique et économique actuel ? Telles sont quelques unes des questions auxquelles cet article va tenter de répondre.

I. Qu'est-ce que le génie électrochimique ?

Depuis le début du siècle, l'industrie électrochimique a connu un essor important : l'accroissement du nombre de publications relevant de l'électrochimie pure ou appliquée, l'apparition dans les quinze dernières années de nouvelles revues scientifiques, le développement de nouveaux domaines d'application et directions de recherche (bioélectrochimie, photoélectrochimie, électrosynthèse organique) ainsi que la croissance quasi exponentielle de la production électrolytique de chlore et d'aluminium (Figure 1) sont les témoins les plus directs de la période de forte croissance de cette industrie. Par ailleurs, l'industrie électrochimique consomme actuellement plus de 6 % de la puissance électrique totale produite mondialement et l'on croit savoir que ce chiffre s'élève à près de 10 % pour les États-Unis.

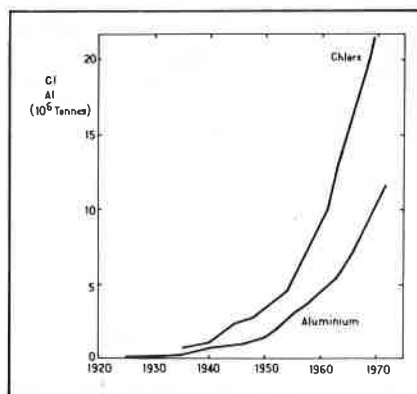


Figure 1. Production annuelle de chlore et d'aluminium par électrolyse (d'après la référence 1).

A cet essor a correspondu, avec quelques dizaines d'années de retard, celui d'une discipline relativement neuve et qui connaît depuis une dizaine d'années à l'étranger et quelques années en France, une expansion importante : le génie électrochimique.

L'objectif premier du génie électrochimique est de permettre la mise en œuvre des procédés électrochimiques, c'est-à-dire des interconversions des formes chimiques et électriques de l'énergie, dans des conditions économiquement et techniquement optimales.

Tableau I. Les domaines d'activité de l'électrochimie (d'après la référence 2)

Disciplines de bases	Thermodynamique électrochimique	Cinétique et mécanisme des réactions aux électrodes	Dépôt et dissolution de métaux Électrocristallisation	Théorie du potentiel
	Transferts simultanés de matière, chaleur et quantité de mouvement	Théorie de l'optimisation	Électrocatalyse	Les membranes
Études appliquées et développement	Nouveaux solvants matériaux d'électrode et réactions d'électrosynthèse	Nouveaux systèmes de stockage de l'énergie	Électro-déposition dans les systèmes aqueux et non aqueux	Corrosion électrochimique
	Dépôt et dissolution à grandes vitesses	Processus de transfert dans les membranes	Transferts de matière, chaleur, quantité de mouvement et de charge dans les réacteurs électrochimiques	Conception, réalisation de nouvelles cellules. Évaluation économique des procédés
Applications industrielles et besoins sociaux	Électrosynthèse : ● Diminution du coût des produits fabriqués ● Diminution de la pollution	Stockage de l'énergie : ● Véhicules électriques ● Usages industriels et domestiques	Revêtements de surface : ● Lubrification ● Protection	Récupération de métaux
	Traitement des effluents : ● Protection de l'environnement ● Recyclage des métaux	Prévention de la corrosion	Électro formage et usinage électrochimique	Procédés de séparation

Le génie électrochimique possède les mêmes relations avec l'électrochimie que le génie chimique avec la chimie et les méthodes d'approche et d'analyse sont donc sensiblement identiques.

La conception, le « design », l'optimisation des réacteurs, leur extrapolation à grande ou même petite échelle sont donc des mots clés intervenant dans la définition du G.E. et en constituent des objectifs essentiels.

Le tableau I résume les différents domaines d'activités fondamentales et appliquées de l'électrochimie.

D'une manière générale, les systèmes électrochimiques mettent en œuvre de nombreux phénomènes et leur comportement dynamique global est souvent difficile à prédire sur la base de la seule intuition. En effet, ainsi que le confirme le tableau 1, les principes d'analyse rationnelle de ces systèmes reposent sur la connaissance de diverses disciplines de base telles la thermodynamique, l'étude des cinétiques de réactions aux électrodes, les phénomènes de transferts simultanés de matière, de chaleur, de quantité de mouvement et de charge électrique, la théorie du potentiel, les chimies physique, organique et minérale etc...

A partir d'une analyse des systèmes électrochimiques, basée sur ces différentes disciplines, la tâche principale de l'ingénieur du génie électrochimique consistera donc à identifier les variables principales influant sur le procédé et à développer des corrélations générales permettant de prévoir le comportement global du système considéré en tenant compte des nombreux facteurs qui peuvent agir simultanément. Il devra être également capable d'extrapoler à grande ou petite échelle les résultats obtenus à partir d'expériences sur des maquettes de laboratoire.

II. Les phénomènes de transfert en génie électrochimique

II.1. Bilan de matière dans un réacteur électrochimique

D'une manière générale, le flux spécifique ϕ_j d'une espèce présente en faible concentration (c'est-à-dire le nombre de moles de l'espèce j

La frontière entre électrochimie et génie électrochimique apparaît de ce fait clairement :

- **en électrochimie pure**, on recherchera, si possible, des conditions expérimentales, telles que chaque processus élémentaire puisse être étudié séparément.

- **en génie électrochimique**, au contraire, il faudra tenir compte globalement de la multitude des processus élémentaires simultanés et l'on conçoit dès lors que la démarche scientifique du G.E. soit fondamentalement différente.

C'est pourquoi, comme l'a noté N. Ibl (1), le rôle des phénomènes de transport est plus important en G.E. qu'en électrochimie, où l'on cherche à « s'extraire » du système.

En effet, un système industriel réel est souvent trop complexe pour être abordé par les méthodes classiques d'analyse. Les méthodes d'approche du génie chimique peuvent se révéler alors très utiles dans la recherche des variables principales et la mise en œuvre de modèles simples. Les termes « analyse des systèmes », « modélisation », « approche systématique », qui sont les piliers du génie chimique, conservent donc toute leur importance en G.E.

On notera cependant que le G.E. repose non seulement sur l'analyse du comportement global des réacteurs électrochimiques, mais aussi sur la détermination et la prédiction des propriétés de transfert et des paramètres cinétiques des réactions électrochimiques.

Les problèmes liés aux phénomènes de transfert de matière (ou de chaleur) ainsi que ceux relatifs à la distribution du potentiel ou du courant dans les cellules électrochimiques constituent selon Wagner (3), les deux domaines de base du G.E.

transportée à travers l'unité de surface pendant l'unité de temps en un point d'une solution) peut être exprimé par :

$$\vec{\phi}_j = -Z_j \cdot U_j \cdot F \cdot C_j \cdot \vec{\text{grad}} \Phi - D_j \cdot \vec{\text{grad}} C_j + \vec{V} \cdot C_j \quad (I)$$

et correspond aux transferts de l'espèce j respectivement par :

- migration dans le champ électrique
- diffusion par suite de l'existence de gradient de concentration
- convection forcée sous l'effet du mouvement éventuel de la solution électrolytique.

Les 2^e et 3^e termes de (I) sont caractéristiques des systèmes non électrolytiques. Le potentiel électrique Φ , qui joue un rôle essentiel dans la thermodynamique électrochimique, la cinétique aux électrodes, les effets de la double couche aux interfaces électrode-solution, constitue donc la particularité des systèmes électrochimiques.

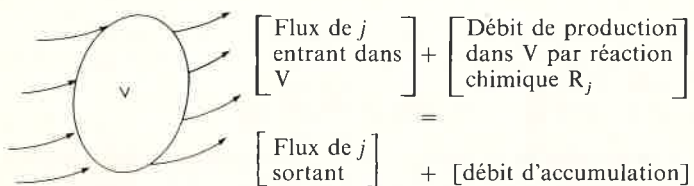
La densité de courant \vec{i}_j associée à l'espèce j est :

$$\vec{i}_j = Z_j \cdot F \cdot \vec{\phi}_j \quad (Z_j \text{ désignant la charge de } j) \quad \text{(II)}$$

et la densité de courant totale \vec{i} s'exprime par :

$$\vec{i} = F \sum_j Z_j \vec{\phi}_j \quad \text{(III)}$$

L'équation générale de bilan pour chacune des espèces présentes en solution s'écrit à partir de :



$$\text{soit : } \text{div } \vec{\phi}_j + \frac{\partial C_j}{\partial t} = R_j$$

ou encore compte tenu de (I) et de l'approximation $D_j = RT \cdot U_j$ (Équation de Nernst-Einstein) :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \cdot \text{div}(\vec{\text{grad}} C_j) + \frac{Z_j \cdot F \cdot D_j}{R \cdot T} \cdot \text{div}(C_j \cdot \vec{\text{grad}} \Phi) - \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}} C_j + R_j \quad \text{(IV)}$$

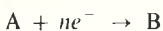
L'expression (IV), l'électroneutralité locale de la solution $\sum Z_j \cdot C_j = 0$, l'équation de continuité pour un fluide incompressible $\text{div } \vec{V} = 0$, ainsi que celle de mouvement de l'électrolyte (Navier-Stokes) constituent les quatre équations fondamentales du transfert de matière dans les réacteurs électrochimiques.

Par extension, lorsque l'espèce j est présente à très faible concentration (présence d'un électrolyte indifférent), le terme dû à la migration est négligeable et l'expression (IV) est réduite à :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}} C_j = D_j \cdot \nabla^2 C_j$$

connue sous le nom d'équation de la diffusion convective.

Considérons maintenant ce qui se passe au niveau d'une électrode, siège d'une réaction électrochimique unique du type :



La densité de courant à l'électrode i est reliée au flux spécifique de l'espèce réagissante A par :

$$i = n \cdot F \cdot (\varphi_A)_e$$

où $(\varphi_A)_e$ désigne la composante normale de $\vec{\phi}_A$ à l'interface électrode-solution.

En absence de flux de migration et étant donné que $\vec{V} = 0$ à

l'interface, il reste :

$$(\varphi_A)_e = -D_A \cdot \left[\frac{\partial C_A}{\partial y} \right]_{y=0}$$

y désignant la coordonnée spatiale normale à l'électrode.

La figure 2 montre le profil réel de concentration et le profil schématisé et linéaire de Nernst. Son épaisseur e est celle que la couche diffusionnelle aurait si le profil de concentration était linéaire. Lorsqu'on augmente la densité de courant i , la concentration C_{A-i} à l'interface de la double couche diminue et peut même devenir nulle : la densité de courant limite i_L à l'électrode est alors atteinte. Elle permet de définir le coefficient de transfert de matière global k électrode-solution par la relation :

$$i_L = n \cdot F \cdot k \cdot C_{A-s} \quad \text{soit } k = D_{A/e}$$

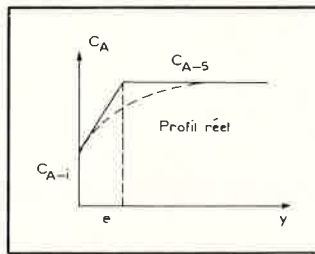


Figure 2.

i_L correspond en fait à la vitesse maximale à laquelle le procédé électrochimique peut être réalisé dans des conditions hydrodynamiques données. Elle détermine ainsi la dimension minimale de l'électrode qui devrait être utilisée pour assurer une productivité temporelle donnée. On conçoit dès lors toute l'importance que jouent en G.E. les phénomènes de transfert de matière et qui apparaissent particulièrement :

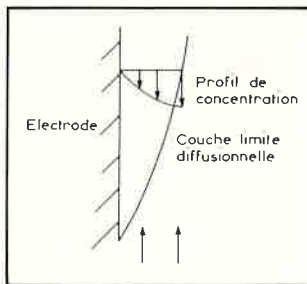
a) Dans les opérations d'extrapolation des résultats de l'échelle pilote à industrielle :

Un exemple bien connu concerne les phénomènes de convection naturelle au voisinage d'électrodes verticales lors de la récupération de cuivre à partir d'une solution de CuSO_4 . Les différences de densité apparaissant au sein de la solution créent un mouvement de liquide ascendant et sont à l'origine de l'existence, le long de l'électrode, d'une couche limite diffusionnelle d'épaisseur croissante.

On conçoit sur cet exemple les inconvénients majeurs qui peuvent apparaître, lorsqu'on accroît par extrapolation la taille d'une électrode.

Citons par exemple :

- la variation de qualité d'un dépôt métallique le long d'une électrode de grande surface ;
- la disparition de la pseudo-uniformité des vitesses de réaction ;
- l'apparition éventuelle de dégagement gazeux sur la surface de transfert.



Le tableau II donne, à titre d'exemple, l'influence de la taille de l'électrode sur le coefficient k pour diverses conditions géométriques et hydrodynamiques.

Tableau II (d'après la référence 1)

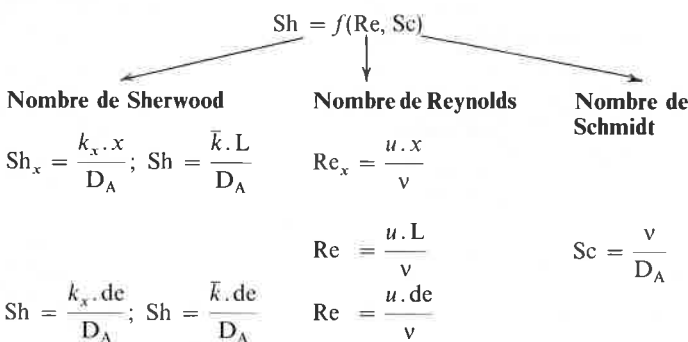
Système considéré	Influence sur k de la dimension caractéristique
Convection naturelle ; Électrodes verticales Électrodes horizontales (Régime turbulent)	$L^{-1/4}$ L^0
Disque tournant (Régime laminaire)	r^0
Disque tournant (Régime turbulent)	$r^{0,8}$
Écoulement laminaire le long d'une plaque plane	$L^{-1/2}$
Écoulement dans un canal	$L^{-1/3}$

b) Dans les opérations d'optimisation technico-économiques des réacteurs électrochimiques :

La connaissance des coefficients de transfert de matière, qui imposent la productivité maximale d'une cellule, est essentielle dans l'évaluation des coûts de fonctionnement du procédé électrochimique : en effet, l'accroissement des coefficients k et donc de i_L nécessite une dégradation supplémentaire d'énergie mécanique à l'intérieur du réacteur. Comme on le verra plus loin, un important problème consiste à savoir si l'accroissement de i_L et par là-même de la productivité est économiquement acceptable par rapport à la surconsommation d'énergies mécanique et électrique.

En génie chimique, les problèmes liés aux phénomènes de diffusion-convection ont été largement étudiés et le génie électrochimique peut bénéficier sur ce point d'un apport considérable. Inversement, la méthode électrochimique par la mesure de la densité limite du courant dans des conditions polarographiques (oxydation ou réduction d'une espèce présente à faible concentration) peut constituer une méthode originale de détermination des coefficients de transfert de matière liquide-solide dans toutes les opérations chimiques se trouvant limitées par la diffusion.

Dans les opérations classiques de transfert (matière ou chaleur), on a l'habitude de représenter les résultats sous forme de corrélations liant des groupes caractéristiques adimensionnels (ou critères adimensionnels). Cette procédure, classiquement utilisée en génie chimique, est particulièrement intéressante dans la présentation et la corrélation des résultats et leur comparaison avec des systèmes analogues. En général, le transfert de matière diffusionnel vers une électrode pourra donc être représenté à l'aide d'une relation liant trois critères adimensionnels :



Le nombre de Sherwood, qui inclut le coefficient de transfert présente différentes formes, selon qu'il permet de définir une vitesse de transfert locale (k_x) ou globale (\bar{k}) sur l'ensemble de l'électrode. De la

même manière, la dimension caractéristique peut être x (distance le long de l'électrode), L (longueur) ou de (diamètre équivalent du réacteur). Le nombre de Reynolds est en général défini par rapport à la même dimension caractéristique et fait intervenir une vitesse moyenne U d'écoulement de l'électrolyte.

II.2. Les phénomènes de transfert de charge

Un second problème particulièrement important et qui constitue une des bases du génie électrochimique est relatif à la distribution du potentiel et du courant à l'intérieur du réacteur électrochimique.

Cette importance se manifeste essentiellement (4) :

- en galvanotechnique : une répartition de courant non uniforme peut être à l'origine de variations notables dans l'épaisseur des dépôts, ce phénomène étant préjudiciable en corrosion ;
- en électrometallurgie : citons le cas du raffinage du cuivre, où la naissance de protubérances peut conduire à des courts-circuits dans la cellule ;
- dans les électrodes à grande aire spécifique (électrodes tridimensionnelles), où le courant peut ne pas pénétrer suffisamment dans les pores de l'électrode.

D'une manière générale, une distribution de courant non uniforme affecte directement la sélectivité de fonctionnement du réacteur et la composition des produits de la réaction.

Ibl (4) a distingué trois types de distribution :

- a) la **distribution primaire** obtenue en négligeant toute forme de surtension d'activation (influence de la cinétique de la réaction) ou de concentration. Elle ne dépend que de la géométrie du système.
- b) la **distribution secondaire** prend en compte la surtension d'activation.
- c) la **distribution tertiaire** qui englobe également la surtension de concentration liée aux différences de concentrations pouvant apparaître entre le sein de la solution et l'électrode. Selon les conditions opératoires (surtout l'hydrodynamique de l'écoulement) et la position dans la courbe intensité-potentiel, il faudra considérer l'une ou l'autre de ces 3 possibilités.

Lorsque les gradients de concentration au sein de la solution sont négligeables, la combinaison des équations (I) à (IV) conduit à la relation :

$$\vec{i} = -\gamma \cdot \overrightarrow{\text{grad } \Phi} \text{ où } \gamma = F^2 \sum_j Z_j^2 \cdot U_j \cdot C_j \text{ désigne la conductivité de la solution.}$$

On obtient également, à partir d'un simple bilan de charge, l'équation dite de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0. \tag{V}$$

Lorsque l'on s'intéresse à la **distribution primaire du courant**, cette équation doit être résolue compte tenu des 2 conditions aux limites suivantes :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0 \text{ au niveau d'une paroi isolante}$$

$$\Phi = \text{constante à la surface de l'électrode} \tag{VI}$$

La figure 3 donne des exemples de répartition de courant calculés (5) théoriquement par intégration de l'équation de Laplace (V) dans les 2 cas suivants :

- deux électrodes planes et parallèles enrobées dans des parois isolantes. La distribution de courant est donnée par :

$$\frac{i}{\bar{i}} = \frac{\epsilon \cdot ch \epsilon / K \cdot th^2 \epsilon}{\sqrt{sh^2 \epsilon - sh^2 (2x' \cdot \epsilon / L)}}$$

avec $\varepsilon = \frac{\Pi L}{2h}$ et x' désignant la distance comptée à partir du milieu de l'électrode.

- Une électrode à disque tournant. Elle est caractérisée par une distribution primaire non uniforme et une distribution tertiaire uniforme.

On conçoit aisément, sur la base de ces deux exemples, toute l'importance que revêt la distribution de courant quant aux performances globales des réacteurs électrochimiques et à l'uniformité des vitesses des réactions s'y produisant.

La recherche de la distribution secondaire repose sur la même méthodologie, mais la condition aux limites (VI) n'est plus vérifiée. Celle-ci doit être remplacée par une expression du type :

$$\Phi_S = \Phi_M - \Delta\Phi = f(i)$$

Φ_S désignant le potentiel à l'interface du côté solution
 Φ_M désignant la valeur du potentiel dans le métal.

$\Delta\Phi$, fonction de la densité de courant, est déterminée par la cinétique de la réaction électrochimique :

- pour les courants faibles, la relation entre $\Delta\Phi$ et i est linéaire et l'on a en première approximation :

$$\Delta\Phi = R \cdot i + S$$

- pour les fortes densités de courant, l'équation de Tafel s'applique soit :

$$\eta = a + b \cdot \ln i \quad (\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{eq})$$

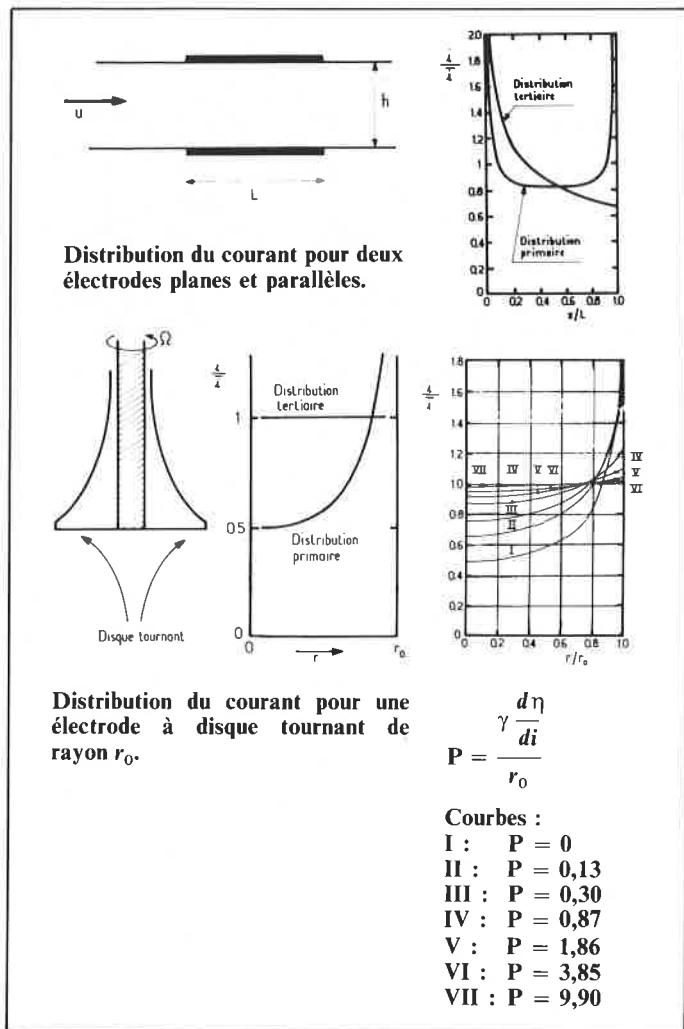


Figure 3. Exemples de distribution du courant.

L'examen théorique du problème montre qu'un facteur décisif affectant directement la distribution de courant est le paramètre de polarisation P défini par :

$$P = \frac{\gamma}{L \cdot \frac{di}{d\eta}} = \frac{\text{Conductivité de la solution}}{\text{Longueur caractéristique} \times \text{Pente de la courbe de polarisation}}$$

L'examen de la distribution du courant dans le cas d'une électrode à disque (Figure 3) montre (et ce résultat est général) que celle-ci est d'autant plus uniforme que P est plus grand. On en conclut également que l'extrapolation des dimensions caractéristiques d'un réacteur tend à diminuer P et donc à réduire l'uniformité de la distribution.

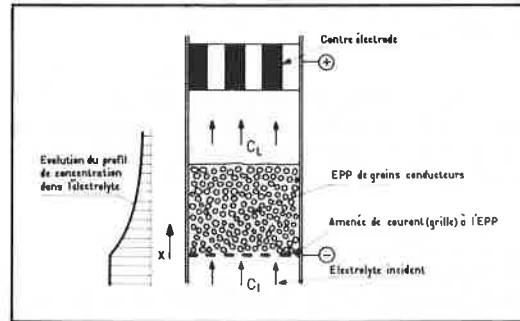


Figure 4. Vue schématique d'une électrode tridimensionnelle.

Tableau III. Distribution du potentiel au sein d'une électrode tridimensionnelle.

- Équation de conservation de la charge électrique :

$$\frac{di_M}{dx} + \frac{di_S}{dx} = 0$$

- Loi d'Ohm appliquée aux deux milieux

$$i_S(x) = -\gamma \cdot \frac{d\Phi_S}{dx}; \quad i_M(x) = -\sigma \cdot \frac{d\Phi_M}{dx}$$

- Bilan de matière dans une tranche de réacteur d'épaisseur dx (Opération au courant limite)

$$u \cdot \frac{dC_x}{dx} = k \cdot a_g \cdot (1 - \varepsilon) \cdot C_x$$

$$C_x = C_1 \cdot \exp - \left\{ \frac{(1 - \varepsilon) \cdot a_g \cdot k \cdot x}{u} \right\}$$

a_g = aire spécifique de grains
 ε = porosité du milieu

- Loi de Faraday

$$\frac{di_M}{dx} = -\frac{di_S}{dx} = k \cdot n \cdot F \cdot (1 - \varepsilon) \cdot a_g \cdot C_x$$

- Équation de la distribution du potentiel :

$$E(X) = E(O) - \frac{L \cdot i_l}{\gamma} \left\{ \frac{\gamma}{\sigma} X + \left[1 + \frac{\gamma}{\sigma} \right] \frac{(1-R)^X - X \cdot \ln(1-R) - 1}{R \cdot \ln(1-R)} \right\}$$

$$E = \Phi_M - \Phi_S$$

avec $X = x/L$ et $i_l = I_l/\Omega$ et $R = \frac{C_1 - C_L}{C_1}$

Les modèles de connaissance rigoureuse de la distribution du potentiel deviennent cependant d'une grande complexité dès que la géométrie du système s'écarte des quelques situations simples présentées ci-dessus et sont de surcroît trop sophistiqués et inutilement précis, étant donné l'indétermination sur de nombreux coefficients et paramètres. Les ingénieurs se contentent volontiers de modèles peut-être plus grossiers, mais plus faciles à utiliser et plus adaptés aux informations, dont ils disposent effectivement. De tels modèles, très utiles dans les problèmes de dimensionnement et d'extrapolation, ont été récemment qualifiés de « simplissimes » (6). La recherche et la mise au point de ces modèles est un des objectifs essentiels du G.E., qui devra être mis à profit, lorsque le calcul rigoureux devient inextricable.

Une telle analyse s'est révélée particulièrement fructueuse lors de la recherche de la distribution de courant dans les électrodes tridimensionnelles fixes ou fluidisées.

Ces dispositifs (Figure 4) consistent en une matrice poreuse conductrice (lits fixes ou fluidisés de grains conducteurs, empilement de grilles etc...) au contact d'une amenée de courant, l'électrolyte à traiter traversant cette matrice en écoulement forcé stationnaire.

Leurs avantages par rapport aux dispositifs à électrodes planes peuvent être résumés comme suit :

a) grande aire spécifique d'interface électrode-solution pouvant atteindre $100 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ et dont une des conséquences possibles est la réduction des frais d'investissement.

b) Amélioration du transfert de matière électrode-électrolyte grâce à la circulation forcée du liquide.

Cependant, ces avantages ne sont qu'illusoire si le courant ne pénètre pas suffisamment dans le corps de l'électrode. La distribution du potentiel dans de tels dispositifs a été déterminée récemment par divers auteurs et notamment par Cœuret (7). Le modèle « simplissime » développé consiste à assimiler globalement l'électrode à deux phases pseudo-continues :

- l'une dispersée (la matrice) de conductibilité équivalente σ
- l'autre continue (l'électrolyte des pores) de conductibilité équivalente γ

Le courant total d'électrolyse I se répartit au sein de l'électrode en deux courants :

- l'un ionique I_S dans la solution,
- l'autre électronique I_M dans la matrice conductrice.

Le tableau III pose le principe du calcul en vue de l'obtention de la distribution théorique $E(x)$ du potentiel au sein de l'électrode.

Le modèle ainsi développé s'avère en excellent accord avec les résultats expérimentaux de distribution et en général largement suffisant dans les opérations de dimensionnement des réacteurs à électrodes dispersées. On notera de plus que le calcul rigoureux, basé sur la résolution exacte de toutes les équations de transfert (matière, charge et quantité de mouvement), se serait révélé très rapidement inextricable.

La bibliographie sera publiée à la fin de la seconde partie.