

Génie des procédés électrochimiques

Introduction et quelques tendances récentes

François Lopicque

Résumé	Le génie des procédés électrochimiques est en partie issu du génie des procédés et de la chimie physique, mais il existe des spécificités importantes dans les processus et réactions mis en jeu. Cet article présente des tendances récentes en matière de recherche en génie électrochimique. Deux champs d'applications de la technologie électrochimique sont par la suite décrits : le domaine de la conversion électrochimique de l'énergie, avec une attention plus particulière sur les piles à combustible à membrane et les systèmes de production d'énergie, puis le traitement des effluents et des déchets en vue de recycler les espèces valorisables.
Mots-clés	Génie des procédés, électrochimie, conversion de l'énergie, traitement des effluents.
Abstract	Electrochemical process engineering: introduction to the scope and recent trends Electrochemical process engineering partly derives from chemical engineering and physical chemistry, but as presented in the paper, significant specificities of electrochemical reactions and processes exist. There are given recent trends on scientific and technological research in electrochemical engineering. Two main applications of electrochemical technology are then discussed: the area of electrochemical conversion of energy with a particular emphasis on membrane fuel cells and energy systems, then the treatment of wastes for resources recycling.
Keywords	Chemical engineering, electrochemistry, energy conversion, waste treatment.

En comparaison avec les réactions chimiques, les réactions électrochimiques présentent deux spécificités essentielles :

- elles sont par essence hétérogènes, et présentent ainsi de nombreux points communs avec les réactions se produisant à la surface d'un catalyseur solide ;
- elles possèdent une dimension électrique, ce qui autorise la conversion de l'énergie et la transformation chimique de la matière, avec des irréversibilités présentant elles aussi une contribution électrique.

Le génie électrochimique peut être considéré comme partiellement dérivé du génie chimique dont les principaux développements remontent à la Seconde Guerre mondiale. Avant cette période, le développement de procédés était essentiellement du ressort des ingénieurs, alors que par la suite, dans les années 1970, on a observé un réel essor du génie électrochimique en tant que discipline pour ingénieurs et chercheurs. Ces dernières décennies ont vu la diversification des applications et des méthodes employées [1-2] : le génie électrochimique ne sert pas qu'à la production de composés chimiques, mais joue également un rôle majeur dans les procédés de traitement ou de valorisation des effluents liquides ou solides et la conversion électrochimique de l'énergie.

Après avoir décrit quelques tendances récentes en matière de recherche en engineering dans le domaine, cet article brosse le paysage dans deux applications : la conversion électrochimique de l'énergie, et le traitement et la valorisation des effluents et des ressources.

Tendances récentes en génie électrochimique

De manière classique, la conception et le dimensionnement de réacteurs électrochimiques doivent répondre à trois

objectifs principaux : améliorer la qualité de la production ; réduire les coûts d'investissement ; et réduire les coûts opératoires. Plus récemment, avec la prise de conscience du caractère limité des ressources et de l'énergie, sont apparus trois autres critères : minimiser les effluents ; minimiser les risques environnementaux et aux personnes ; et avoir une analyse positive du cycle de vie, « from well to wheel ». Bien que le génie électrochimique doive parfois intégrer des éléments de durabilité, l'article se cantonne à des aspects méthodologiques du génie électrochimique et aux tendances récentes en matière de conception et de dimensionnement de réacteurs [3].

Aspects méthodologiques

Un réacteur électrochimique est avant tout un réacteur chimique auquel s'ajoute la dimension électrique à la fois pour la mise en œuvre de la réaction et les phénomènes de transport, ce qui esquisse la structure de ce paragraphe.

• Écoulements

Comme pour d'autres procédés, les phénomènes d'écoulement de milieux mono- ou polyphasiques – comme en présence de bulles électrogénérées ou de solide en suspension – peuvent être simulés par résolution numérique de bilans de quantité de mouvement (Navier Stokes), de l'équation de continuité et, le cas échéant, des conditions de fermeture traduisant les interactions entre les différentes phases. Les avancées en mécanique des fluides et l'amélioration des capacités de calcul et des algorithmes d'intégration ont conduit depuis deux décennies à d'énormes avancées étayées par les résultats d'observation et de mesure rendus possibles par les progrès en métrologie. L'approche de type Euler-Euler dans le cas d'une phase dispersée fait progres-

sivement place à celle d'Euler-Lagrange dans laquelle chaque élément de phase dispersée possède sa propre équation de Navier-Stokes (voir [4] par exemple).

Une représentation plus phénoménologique des phénomènes d'écoulement dans des systèmes continus est la distribution de temps de séjour (DTS). À partir de mesures expérimentales, on cherche à représenter la distribution de l'espèce électroactive entre l'entrée et la sortie de manière macroscopique, par une combinaison de zones de composition uniforme ou bien présentant une variation régulière de la concentration en espèce électroactive entre l'entrée et la sortie, avec la possible présence de zones mortes, de courts-circuits ou de phénomènes d'échanges entre les différentes zones [5].

Ces deux approches, l'une plus physique, l'autre issue d'une démarche pragmatique d'ingénieur, ne sont pas opposées mais sont utilisées de manière complémentaire, dans le souci de disposer de modèles simples d'écoulement quand doivent être intégrées les cinétiques des processus réactionnels avec des temps de simulation raisonnables. De plus, il est préférable de rechercher une interprétation physique pour chacun des paramètres du modèle de DTS retenu, au moyen de la mécanique des fluides numérique.

• Transfert de matière et conversion de la matière [3]

Depuis les travaux pionniers de Hanratty il y a un demi-siècle, le flux d'une espèce vers une interface solide peut être déterminé par la mesure du courant limite de consommation de cette espèce à la surface d'une électrode. Cette méthode permet de plus de caractériser des réacteurs non électrochimiques dans lesquels la phase continue est liquide. En fait, puisque la cinétique d'un processus électrochimique est la succession de plusieurs étapes physiques ou chimiques – avec au moins le transfert à l'électrode et le transfert de charge –, le flux de transfert de matière correspond à la valeur maximale du flux de transformation de l'espèce électroactive. Ainsi, pour une réaction électrochimique donnée, on recherchera des designs de cellule et des conditions pour lesquelles le flux de transfert est maximum. Ce flux est généralement dépendant de paramètres physico-chimiques du couple redox et du milieu électrolytique, mais aussi de la vitesse du fluide par rapport à la surface de l'électrode et de la morphologie de la surface solide. Pour des raisons d'ordre technologique, la vitesse du fluide dépasse rarement le mètre par seconde et, de par la dimension modeste de la plupart des dispositifs, l'écoulement est rarement parfaitement turbulent. Afin d'intensifier ces transferts, deux solutions sont envisageables : (i) favoriser la turbulence locale au niveau de l'électrode de travail, notamment en insérant un grillage inerte sur la surface de l'électrode plane afin de perturber localement l'écoulement ; (ii) réaliser la conversion sur la surface d'un solide divisé, comme un empilement de particules ou de grilles.

La *figure 1* illustre l'intensité des transferts de matière sous la forme de densité de courant limite dans plusieurs configurations de cellules électrochimiques. Nota : une solution plus récente et développée plus loin consiste à envisager un espace inter-électrodes très en dessous du millimètre ; dans de telles conditions, les théories de développement de couches hydrodynamique et diffusionnelle au voisinage de l'électrode ne s'appliquent plus et on montre que le flux de transfert varie comme l'inverse de l'espace inter-électrodes, indépendamment de la vitesse moyenne du fluide [6].

• Distributions de potentiels et de densités de courant [3]

S'il est facile d'imposer un courant global ou une tension

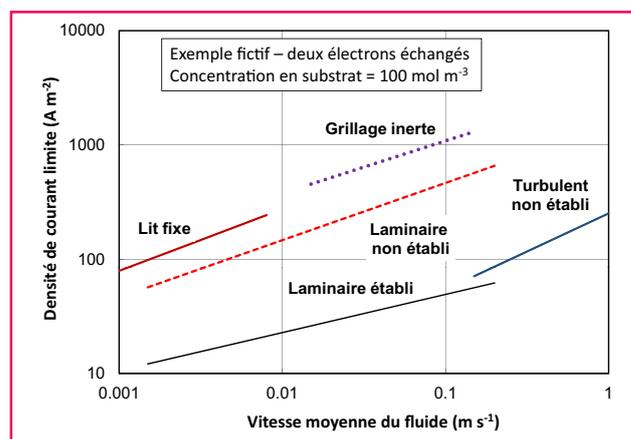


Figure 1 - Densité de courant limite (en ordre de grandeur) pour la conversion d'un substrat fictif en fonction de la vitesse de la solution électrolytique dans différentes configurations de cellules.

fixée à une cellule électrochimique, le changement de composition entre entrée et sortie, une distance inter-électrodes non uniforme dans la cellule ou encore la présence de gaz électrogénéré risquent de modifier les surtensions et chutes ohmiques locales. Deux conséquences à ce constat : (i) des variations locales de densité de courant correspondent à des différences locales de productivité ; (ii) de manière qualitative, la variation du potentiel local de l'électrode peut permettre l'apparition de réactions secondaires comme l'électrolyse du solvant ou la conversion électrochimique du produit formé avec, dans les deux cas, une baisse de la sélectivité et des rendements en courant.

Ces phénomènes, connus depuis des décennies, notamment dans le domaine de la galvanoplastie, ont conduit à proposer des règles simples pour obtenir un dépôt métallique de pureté, compacité et morphologie désirées selon la cinétique de cristallisation du métal considéré. Plus récemment, le développement de code de calcul pour la prédiction des distributions de potentiel (qualité du produit) et de densité de courant (productivité) [7], ainsi que la prise en compte des phénomènes d'écoulement ont permis des avancées remarquables.

Design de réacteurs électrochimiques

Ces aspects permettent d'imaginer de manière intuitive des règles de conception de cellules électrochimiques :

- on privilégie de faibles distances inter-électrodes avec des électrodes parallèles et en vis-à-vis pour limiter les chutes ohmiques, et cela d'autant plus lorsque le milieu électrolytique est rendu conducteur par une forte concentration en électrolyte support (inerte à l'électrode) ;
- la vitesse du fluide y est élevée et on perturbe de plus l'écoulement local au voisinage de l'électrode afin d'intensifier les transferts.

Ces règles conduisent à la conception de cellules d'électrosynthèse telles que les fameuses FM01 et FM21 d'ICI, ou encore les modules d'AB-cell en Suède ou de Electrosyn Cell aux États-Unis. Toutefois, on montre que la conversion du produit de départ est généralement très faible en sortie de la cellule, ce qui conduit le plus souvent à procéder à un recyclage très important (*figure 2*).

Plus récemment [6], on s'est orienté vers des technologies de cellules avec des distances anode-cathode très en-deçà du millimètre, comme pour les réacteurs conçus par l'Institut de Microtechnologies de Mayence (IMM), avec des épaisseurs comprises entre 10 et 100 μm . De par l'important rapport entre surface d'électrode et volume de réaction et l'intensification

de transfert de matière, il est possible d'atteindre des taux de conversion élevés en une seule passe [6], tout en limitant l'apparition de réactions chimiques indésirables. Bien qu'encore peu développée dans la production industrielle, cette technique est très séduisante puisqu'elle simplifie l'architecture de l'installation, en évitant le recyclage de la solution électrolytique et les étapes de séparation du produit clé des autres espèces chimiques, comme l'illustre la *figure 2*.

Il faut toutefois rester conscient du fait que les procédés électrochimiques sont parfois utilisés dans des conditions moins idéales :

- en présence d'un fort flux gazeux produit à une électrode ;
- lorsque les compartiments anodique et cathodique doivent être séparés ;
- dans le cas de la déposition d'un solide – métal formé ou bien impureté (fouling) pour lesquels court-circuit et inhibition de la surface doivent être absolument évités ;
- en milieux sels fondus dans lesquels les contraintes liées à la corrosion du milieu limitent fortement les prouesses conceptuelles en matière de design, les aspects « matériau » primant alors sur presque tout.

Conversion électrochimique de l'énergie

La conversion électrochimique de l'énergie a pour but de convertir différentes formes d'énergie (chimique, mécanique, lumineuse ou solaire, thermique) en électricité, et inversement, comme dans un électrolyseur. Dans ce dernier cas, il s'agit de stocker de l'énergie électrique – par exemple produite en excès pendant les heures creuses – sous une forme mobilisable au moment voulu : composés chimiques tels qu'hydrogène ou métaux, vecteurs énergétiques qui seront consommés électrochimiquement pour produire à nouveau de l'électricité. C'est le principe d'un accumulateur rechargeable constitué par l'association entre une pile à combustible et un électrolyseur.

Dans une telle démarche, où l'on cherche à maximiser la puissance ou la capacité énergétique échangée par unité de volume ou de poids, on va privilégier des réactions possédant un rendement faradique le plus proche possible de l'unité, mettant en jeu des espèces redox de faible poids moléculaire et dont le potentiel redox est maximal (en valeur absolue) ; ceci explique en partie l'énorme intérêt du couple Li/Li^+ dans le domaine des batteries. Par ailleurs, puisque les batteries ne délivrent qu'une puissance assez limitée par rapport à d'autres systèmes comme les supercondensateurs, on privilégiera l'énergie spécifique stockée. Les piles à combustible fonctionnant de manière continue, la performance est généralement exprimée en termes de puissance spécifique.

Les principaux acteurs de la recherche dans ces filières sont les laboratoires universitaires et le CEA, ainsi que d'autres organismes (DGA et IFSTTAR) et des groupes industriels tels que EDF, Saft, Areva, Suez et Total. À titre d'exemples, deux applications sont présentées ci-après.

Piles à combustible à membrane

De manière générale, le développement de cette filière [8] est assujéti à la performance de ces convertisseurs d'énergie ($0,5 \text{ W}/\text{cm}^2$), à leur coût (une cible serait de 30-50 €/kW), à la quantité de catalyseurs utilisés (le plus souvent le platine, en dessous de $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$) et à la durabilité des empilements de cellules ($> 10\,000$ heures). Deux types d'avancées ont été réalisés depuis une quinzaine d'années pour atteindre ces objectifs :

- L'amélioration des matériaux : préparation et dispersion du catalyseur sur son support carboné, matériau membranaire échangeur d'ions, couche de diffusion qui permet la distribution plus régulière des gaz réactifs vers les sites catalytiques, ainsi que le mode de préparation du cœur de pile, constitué d'une couche de diffusion et d'une électrode de part et d'autre de la membrane. Interviennent alors des spécialistes dans le domaine de la chimie (polymères, électrocatalyse) et des matériaux (conception, synthèse, caractérisation) [8-9].

- Les sciences de l'ingénieur apportent leurs compétences dans la conception de composants comme les plaques bipolaires qui assurent l'approvisionnement en gaz par simulation numérique des écoulements, ou bien la couche microporeuse insérée entre la couche de diffusion et l'électrode pour limiter les risques de noyage de la pile, phénomène qui freine le transport des gaz et qui peut endommager les couches carbonées. La compréhension des phénomènes de transport et de transfert dans les différentes structures avec des échelles variant du millimètre (canal de la plaque bipolaire) aux quelques nanomètres des clusters de platine, est nécessaire pour caractériser les solutions technologiques existantes [10] et suggérer des améliorations. Plusieurs techniques ont été proposées pour mettre en évidence la formation d'eau liquide dans la pile, telles que la mesure de pression, l'utilisation de RMN, d'IRM, voire la détermination de la distribution locale de densité de courant [9]. Par ailleurs, puisque les gaz réactifs sont consommés pour partie entre l'entrée et la sortie de la pile, il est logique d'assimiler la pile à un réacteur chimique continu dans lequel les conditions de sortie diffèrent de celles d'entrée. Ainsi par exemple, en présence de quelques ppm de monoxyde de carbone dans le flux d'hydrogène, l'empoisonnement du catalyseur et la baisse des performances locales apparaissent de manière plus aiguë au voisinage de la sortie de la pile qu'en entrée (voir l'article de O. Sel et C. Laberty-Robert p. 68).

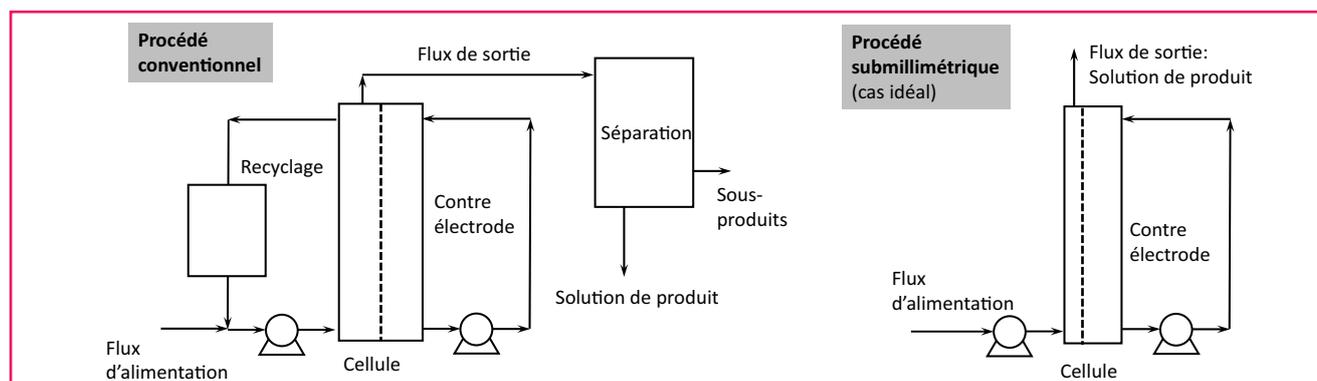


Figure 2 - Comparaison schématique entre un procédé conventionnel d'électrosynthèse avec recyclage de la solution et séparation des produits en aval, et l'utilisation d'une cellule avec un espace inter-électrodes submillimétrique.

Systèmes électrochimiques de conversion d'énergie

La pile à combustible ne se limite pas à l'empilement de cellules électrochimiques mais englobe l'approvisionnement en gaz ainsi que la gestion des énergies thermique et électrique produites : ainsi d'autres disciplines comme la thermodynamique et le génie électrique sont requises pour la conception des systèmes. La mise en commun de ces compétences est indispensable pour la conception d'un procédé global de conversion d'énergie à l'échelle pilote, en vue de réaliser des tests en conditions réelles et en raccordement au réseau électrique.

• Électrolyse de l'eau

Les objectifs actuels de performance d'électrolyseur à membrane sont une densité de courant supérieure à 1 A cm^{-2} avec un rendement énergétique sur la base du HHV (« highest heating value ») de 70 %.

Au niveau industriel (voir l'article de A. Mofakhami p. 115), d'autres exigences apparaissent : pression optimale de fonctionnement, coûts énergétiques et d'investissement des compresseurs d'hydrogène en aval, contraintes technologiques liées aux fortes pressions (30 bars en général : électrolyseurs de type PEM) [11]. La mise au point de cellules dites régénératives jouant le rôle de pile et d'électrolyseur, solution satisfaisante intellectuellement, s'est heurtée au fait qu'un bon catalyseur pour le dégagement d'hydrogène (en mode électrolyseur) n'est probablement pas adapté à la réduction d'oxygène, réaction très lente et qui limite les performances de la pile.

• Systèmes plus grande échelle, démonstrateurs en France

En plus des tests de démonstration de systèmes solaires ou de piles à combustible réalisés avec des modules de puissance entre quelques dizaines de kW et 1 MW, le plus souvent en résidentiel, deux exemples français de systèmes de conversion couplée sont décrits ci-après :

- Areva et Smart Energies, via sa filiale CETH2, ont lancé début 2014 la *Greenery Box* qui se compose d'un électrolyseur et d'une pile à combustible. Ce dispositif d'une puissance de l'ordre de 1 MW permet le stockage d'hydrogène et d'oxygène obtenus par électrolyse de l'eau en période de faible demande d'énergie et leur recombinaison pour produire de l'électricité lors des pics de consommation. La *Greenery Box* peut être utilisée en site isolé ou bien être raccordée au réseau électrique, ou même à une autre source d'énergie comme le solaire ou l'éolien.

- La plate-forme MYRTE (Mission hYdrogène Renouvelable pour l'intégration au réseau), qui résulte de la collaboration entre l'Université de Corse, Hélios et le CEA, avait pour objet de coupler l'énergie photovoltaïque à la pile à combustible et à l'électrolyse de l'eau, avec récupération de la chaleur. La démonstration de la pertinence de l'installation comportant un champ de panneaux solaires de l'ordre de l'hectare et de stacks de piles à combustible de 200 kW a permis de grandes avancées dans l'intégration et le couplage de systèmes de conversion d'énergie et la définition d'une stratégie optimale de fonctionnement [12].

Traitement, remédiation et valorisation électrochimiques

Les techniques électrochimiques peuvent être utilisées pour le traitement des effluents liquides industriels, agricoles ou urbains, et par extension pour permettre le recyclage de solutions électrolytiques, mais aussi le traitement de solides,

comme des sols, des résidus miniers ou encore des solides formés dans des procédés. Trois modes de fonctionnement électrochimique sont décrits ci-après.

Conversion faradique directe de la matière

Une utilisation relativement ancienne de l'électrochimie est le traitement des eaux de rinçage en aval des lignes de traitement de surface par électrodéposition, ou bien d'électrogravure : ces solutions sont généralement très diluées (entre 1 et 10 moles par m^3 en ions métalliques) et ont une faible conductivité ne permettant pas toujours d'obtenir des dépôts métalliques adhérents et compacts. Pour la plupart des métaux que l'on peut ainsi récupérer (cuivre, zinc, cadmium notamment), on opte pour des cathodes volumiques constituées souvent d'un empilement de grillages. En deçà de 10-30 mg/L, des réactions parasites apparaissent à la cathode, avec la nécessité d'une « finition » par échange d'ions ou par électrodéionisation. À signaler, la récente percée du traitement d'effluents contenant des matières organiques et des sels métalliques au moyen de biopiles à combustible [13] comme traité dans l'article de Y. Holade *et coll.* dans ce numéro (voir p. 81).

Un deuxième exemple est l'élimination d'espèces indésirables d'un effluent (aqueux), comme l'oxydation de molécules organiques dissoutes en dioxyde de carbone et protons, ou la réduction des nitrates en azote. Pour s'affranchir des dégagements secondaires d'oxygène à l'anode, ou bien d'hydrogène à la cathode, le choix du matériau est capital : coûteux mais efficace, le diamant dopé au bore (« boron-doped diamant », BDD), déposé en couche mince sur un substrat, possède une « fenêtre électrochimique » dans l'eau de plus de 3 V, très supérieure à la tension réversible d'électrolyse de l'eau (1,23 V à température ambiante). Ce matériau a de plus permis de solides avancées dans la compréhension des processus d'oxydation à l'électrode [14].

Production électrochimique de réactifs pour le traitement des effluents liquides

Il s'agit le plus souvent de substances très oxydantes générées à la surface de l'anode de la cellule et qui vont réagir chimiquement avec des molécules polluantes de l'effluent à traiter. Parmi ces oxydants, on trouve des oxydes de chlore (hypochlorite et chlorite), le peroxyde d'oxygène, des radicaux hydroxyles par action du peroxyde d'hydrogène sur des cations divalents de fer (réactif de Fenton), et le ferrate de potassium ou de sodium. Comme précédemment, l'utilisation d'électrodes de diamant dopé au bore a permis d'améliorer considérablement les rendements faradiques des synthèses. L'agent oxydant n'est pas toujours utilisé pour minéraliser une espèce polluante mais simplement pour en supprimer le caractère toxique. Des teneurs très faibles en ferrate peuvent permettre la lyse de la flore bactérienne d'eaux usées. Cette désinfection s'accompagne de la production de résidus (parties de cellules, ADN, gènes...) qui devront être éliminés pour la potabilisation, et la consommation énergétique correspondante pourra varier dans une large gamme.

Outre le traitement des eaux ou effluents, le diamant dopé au bore permet d'excellents rendements en courant pour la synthèse d'argent divalent [15] utilisé dans l'industrie nucléaire pour la dissolution de matériaux contaminés ou du dioxyde de plomb.

C'est l'amélioration des matériaux d'électrodes qui conditionne pour beaucoup les avancées du domaine. Toutefois, les apports du génie des procédés électrochimiques sont également très importants pour :

- la stratégie de traitement : l'électrosynthèse et le traitement chimique des effluents peuvent-ils être effectués dans la même cellule et à quelles conditions ?
- la conception ou l'amélioration de la cellule d'électrosynthèse ;
- l'intensification de la technique de traitement par couplage avec une excitation photophysique ou sonochimique ;
- l'intégration du procédé de traitement dans la chaîne complète de traitement des eaux ou des effluents liquides.

Techniques électrochimiques par séparation

Ces techniques sont principalement utilisées pour la valorisation de solutions diluées, ou pour le traitement des effluents liquides ou des déchets. L'électron n'est plus mis en jeu pour la conversion des matières polluantes comme précédemment, mais pour leur séparation ou leur confinement.

• **Techniques membranaires** : la technique la plus connue et la plus utilisée est l'électrodialyse. La cellule consiste en une succession de chambres séparées alternativement par des membranes anioniques et cationiques [16], polymères dont les chaînes possèdent des groupes échangeurs d'ions, tels qu'ammonium ou phosphonium pour les membranes anioniques, et sulfonates pour les membranes cationiques. Ce type de technique est efficace quand le milieu à traiter possède une conductivité électrique suffisante : en effet, le flux de cations et d'anions déplacés pour la production de solutions plus concentrées dépend directement du courant total circulant dans la cellule, lui-même conditionné par la valeur de la tension globale appliquée et de la loi d'Ohm dans les différents compartiments. La contribution des sciences de l'ingénieur en la matière concerne bien sûr le dimensionnement des cellules et leur agencement, mais également en amont, la modélisation des phénomènes de transfert de matière [16-17].

• **L'électrocoagulation** pour le traitement d'effluents liquides repose sur la dissolution d'anodes sacrificielles pour la génération de cations trivalents, tels que ceux de fer ou d'aluminium (dans le cas du fer, les ions Fe^{2+} générés sont oxydés en espèces trivalentes au contact de l'oxygène dissous). La méthode qui évite l'ajout de charges de sulfates de fer ou d'aluminium permet un apport progressif en ions trivalents qui forment des hydroxydes insolubles dans une gamme de pH appréciable et ainsi la déstabilisation de micelles, macromolécules, microémulsions ou émulsions dans le milieu à traiter par réduction du potentiel zêta. Après formation d'espèces de charge globale nulle, des floccs se forment qui tombent au fond de la cuve ou sont emportés à la surface du milieu liquide par flottation par les bulles d'hydrogène formées de manière concomitante à la cathode. Décantation ou flottation permettent la séparation mécanique des floccs contenant les impuretés, qui seront traités ultérieurement. Le génie électrochimique a permis de rationaliser les processus mis en œuvre, y compris dans des dispositifs souvent peu optimisés : en particulier des modèles de type « boîte grise », « complexation » de polluants par les sels métalliques électrogénérés [18], ou adsorption de polluants sur des floccs d'hydroxydes de fer ou d'aluminium [19].

• **La remédiation** consiste à appliquer une différence de tension dans un volume fini de sol contaminé ou de boues formées à partir de ces sols : anode et cathode sont le siège de l'électrolyse de l'eau, ce qui génère un profil de pH entre le voisinage de l'anode devenant acide et celui de la cathode, plus alcalin. À l'échelle du laboratoire ou du petit pilote pour

des essais discontinus, la focalisation des espèces contenant le métal d'intérêt est alors possible par migration contrôlée des espèces sous forme cationique, anionique ou neutre. Il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine dont la productivité est grandement limitée par les modestes flux de matière et de charge et la faible vitesse de migration des espèces.

Conclusion

Le génie électrochimique tente de concilier une démarche des sciences de l'ingénieur à une approche plus physico-chimique de la transformation de la matière par transfert de charges à la surface de l'électrode. Prenant en compte des aspects physiques se produisant à différentes échelles, du nanomètre au niveau de l'interface électrode-milieu électrolytique à la masse du fluide en écoulement, cette discipline peut être appliquée à de nombreux domaines d'intérêt industriel comme la production de métaux, le traitement de surface, la conversion de l'énergie, ou encore le traitement des eaux et des déchets. Selon l'application choisie, pour la mise en œuvre de réactions ou de phénomènes mettant en jeu le transfert d'électrons entre la masse métallique de l'électrode et le milieu électrolytique, cette discipline devra probablement davantage intégrer une dimension plus « humaine » pour une meilleure valorisation des ressources et la protection de l'environnement et de l'individu, sans toutefois oublier les acquis scientifiques et méthodologiques de ces dernières décennies.

Références

- [1] Savall A., Lapicque F., Procédés électrochimiques pour un développement durable, in *Génie des procédés durables. Du concept à la concrétisation industrielle*, Chap. 11, M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (eds), L'Usine Nouvelle/Dunod, 2010, p. 307-334.
- [2] Bebelis S., Bouzek K., Cornell A., Ferreira M.G.S., Kelsall G.H., Lapicque F., Ponce de Leon C., Rodrigo M.A., Walsh F.C., *Chem. Eng. Res. Des.*, 2013, 91(10), p. 1998.
- [3] Coeuret F., Storck A., *Éléments de Génie électrochimique*, Lavoisier, 2^e éd., 1992.
- [4] Hreiz R., Funschilling D., Abdelouahed L., Lapicque F., *Chem. Eng. Sci.*, 2015, 134, p. 138.
- [5] Villermaux J., *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Lavoisier, 2^e éd., 1991.
- [6] Rode S., Lapicque F., Microstructured reactors for electrochemical synthesis, *Handbook of Microreactors. Vol 1: Fundamentals, Operations and Catalysts*, V. Hessel, J.C. Schouten, A. Renken, J.-I. Yoshida (eds), Wiley, 2009, p. 459.
- [7] van Parys H. et al., *Electrochim. Acta*, 2010, 55(20), p. 5709.
- [8] Boudillal M., *La pile à combustible : structure, fonctionnement, applications*, L'Usine Nouvelle/Dunod, 2007.
- [9] Hartnig C., Roth C., *Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology. Vol. 1: Fundamentals and performance of low temperature fuel cells*, Woodhead Publishing Company, 2012.
- [10] Pauchet J., Pratt M., Schott P., Pulloor Kuttanikkad S., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(2), p. 1628.
- [11] Millet P., Grigoriev S.A., Porembskiy V.I., *Int. J. Energy Research*, 2013, 23, p. 449.
- [12] Darras C. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(19), p. 14015.
- [13] Lu Z. et al., *J. Power Sources*, 2015, 275, p. 243.
- [14] Kapalka A. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(7), p. E96.
- [15] Racaud C. et al., *Chem. Eng. J.*, 2012, 211-212, p. 53.
- [16] Borges F.J., Roux de Balman H., Guardiani R., *J. Membr. Sci.*, 2008, 325, p. 130.
- [17] Nikorenko V.V. et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, 160, p. 101.
- [18] Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapicque F., *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, p. 3602.
- [19] Canizares P. et al., *Sep. Purif. Technol.*, 2008, 60, p. 147.



François Lapicque

est directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine*.

* Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS et Université de Lorraine, ENSIC, BP 20451, F-54001 Nancy Cedex.
Courriel : francois.lapicque@univ-lorraine.fr