PSL
UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI

La charge rapide d'une batterie Métal-Air par la maîtrise de la fluidique diphasique

Soutenue par
Soufiane ABDELGHANI-IDRISSI
Le 19 octobre 2020

Ecole doctorale n° ED 397
Physique et chimie des matériaux

Spécialités
Physico-chimie, Electrochimie et fluidique

ESPCI PARIS — INSTITUT PIERRE-GILLES DE GENNES — EDF

Composition du jury :

Philippe BARBOUX Professeur des universités Chimie ParisTech	*Président du Jury*
Odile FICHET Professeure des universités, Université de Cergy-Pontoise	*Rapporteur*
Philippe POULIN Directeur de recherche CNRS Université de Bordeaux	*Rapporteur*
Nicolas MANO Directeur de recherche CNRS Université de Bordeaux	*Examinateur*
Isabelle BOUESSAY Directrice scientifique ZnR Batteries	*Membre invité*
Philippe STEVENS Ingénieur de recherche EDF R&D	*Tuteur industriel*
Annie COLIN Professeure des universités ESPCI Paris	*Directeur de thèse*

Remericements

Tout d'abord, je souhaite adresser mes remerciements à Monsieur Jérôme Bibette directeur de l'UMR 8231 Chimie, Biologie Innovation de l'ESPCI de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour préparer ma thèse dans de très bonnes conditions.
Je tiens à remercier Monsieur Lhermenault, responsable de l'équipe de recherche M29 du département « laboratoire des matériels électriques » de EDF les Renardières pour m'avoir donné cette possibilité de travailler sur un sujet qui allie recherche scientifique académique et verrous technologiques soulevés par le milieu industriel.
Mes vifs remerciements s'adressent à Madame la Professeure Odile Fichet, Monsieur le Professeur Philippe Barboux et Monsieur le Directeur de Recherche CNRS Philippe Poulin de me faire l'honneur de participer au jury de ma thèse et apporter leurs regards respectifs pour l'appréciation de ce mémoire.
J'adresse particulièrement mes remerciements les plus sincères à Madame la Professeure Annie COLIN, Directrice adjointe de l'IPGG, d'avoir supervisé mes travaux de recherche. Sa guidance et ses conseils scientifiques avisés sur les avancements de mes travaux m'ont été très précieux. Elle m'a fait pleinement bénéficier de ses connaissances scientifiques approfondies pour faire aboutir mes travaux à des résultats à forts enjeux scientifiques et industriels. Je lui suis très reconnaissant pour son encadrement et ses encouragements à surmonter les épreuves tout au long de cette thèse.
Je tiens également à adresser mes remerciements les plus vifs à Monsieur Philippe Stevens pour son tutorat au sein de l'entreprise EDF. Il m'a été d'une grande aide pour le positionnement du sujet de thèse et pour bien cerner les verrous technologiques. Ses compétences scientifiques sur les batteries électriques m'ont été très utiles pour maîtriser les aspects technologiques du sujet. Les réunions régulières ont été très bénéfiques pour la progression de mes travaux.
Je remercie également Madame Gwenaëlle Toussaint pour sa participation à ces travaux et pour ses différents conseils autour des aspects scientifiques et techniques liés au sujet de thèse.
J'adresse également mes remerciements à l'équipe de Zinium Batteries pour leur encouragement et leur intérêt porté à ces travaux.
Je remercie également Messieurs Alexis Grimaud et Nicolas Dubouis pour la coopération scientifique entretenue et pour m'avoir donné la possibilité d'accéder aux ressources et matériels de leurs laboratoires pour l'avancement des travaux.
J'adresse également mes remerciements à Monsieur Bruno Bressom pour son accompagnement et sa formation dans la prise en main de certains appareils de mesure, mais également pour les discussions très intéressantes que nous avons pu entretenir.
Je tiens à remercier le personnel des différents services de l'ESPCI pour m'avoir apporté un jour ou l'autre le soutien nécessaire que ce soit d'ordre technique ou administratif pour le bon déroulement de ma thèse.
Je remercie les doctorants et post-doctorants pour la solidarité et l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su créer au sein du laboratoire.
Ma thèse est réalisée dans le cadre d'un contrat industriel de formation par la recherche CIFRE en partenariat avec EDF. C'est véritablement une expérience riche en enseignement aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. J'en tire vraiment la grande satisfaction d'apprécier l'intersection entre la recherche scientifique académique et le transfert de technologie industriel. Je réitère mes sincères remerciements à tous les acteurs qui ont permis la réalisation de cette thèse.

A la mémoire de mes grands-parents maternels, Thérèse et Roger,
Que de bons souvenirs et d'affections

A la mémoire de mes grands-parents paternels, Hadda et Moulay-Jilali,
Que je n'ai pas eu la chance de connaître

A ma mère Bénédicte et à mon père Moulay-Ahmed
Que de bienveillance et savoirs-être

A mon petit frère Elias
Une fratrie avec beaucoup de complicité

A toute ma grande famille dans sa diversité
Que de fierté et d'honneur

Résumé

La charge Rapide d'une Batterie Métal-air par la Maîtrise de la fluidique diphasique

Résumé de la Thèse

La charge rapide des batteries métal-air représente un des verrous technologiques auquel cette technologie est confrontée. Pour répondre à cette problématique, l'électrolyte est soumis à un écoulement pour évacuer les bulles sources d'affaiblissement de l'efficacité de ces batteries. L'écoulement de l'électrolyte permet une réduction du potentiel des électrodes à dégagement de gaz. L'électrode présente une surface active plus élevée réduisant son potentiel électrique pour un courant donné. La microscopie optique met en évidence le caractère bimodal de la répartition de la taille de bulles qui tend vers une répartition monomodal lorsque le débit augmente. Ces caractérisations électrochimiques et optiques apportent les informations pour développer un modèle analytique pour la prédiction du comportement dynamique de ces systèmes. Le modèle proposé prend en compte la production des bulles, leur évacuation par décrochage et par entrainement grâce à l'écoulement de l'électrolyte. Au niveau expérimental, des phénomènes oscillatoires du potentiel de l'électrode apparaissent pour les fortes densités de courant. Le modèle analytique ne rend pas compte de ces phénomènes oscillatoires mais permet d'obtenir des résultats de potentiel électrique correspondant à la valeur moyenne des oscillations. En revanche, la simulation numérique, prenant en compte la répartition de la taille des bulles avec une approche probabiliste, permet de d'obtenir des résultats en accord avec les expérimentations. Les oscillations obtenues par cette approche sont relativement proches des mesures. L'optimisation énergétique du procédé est réalisée par le choix d'un débit optimal qui concilie le gain en puissance électrique et les pertes de charges hydrauliques. La diminution des pertes par l'adaptation de la géométrie de la cellule d'écoulement a été abordée. La cellule à configuration triangulaire permet une double optimisation énergétique. Ces cellules ont été testées expérimentalement et présentent de meilleures caractéristiques en termes d'évacuation naturelle et forcée des bulles.
Une étude préliminaire et les perspectives de l'effet de l'écoulement sur les dendrites de zinc sont présentées. L'écoulement de l'électrolyte dans la cellule augmente le temps de court-circuit.

Mots Clés :

Stockage d'énergie – Batterie métal-air – fluidique – optimisation énergétique – modélisation

Sommaire

Introduction générale 9

Chapitre 1 :

Etude bibliographique sur le stockage d'énergie et les batteries métal-air 16

1.1 Etat de l'art et enjeux du stockage d'énergie dans le contexte de la transition énergétique 17

1.1.1 Contexte et enjeu du stockage d'énergie : 17

1.1.2 Les techniques de stockage d'énergie mécanique et thermique : 22

1.1.3 Les techniques de stockage d'énergie électrochimique et capacitif : 24

1.2 Historique des batteries et technologies innovantes 28

1.2.1 Les batteries Plomb-acide : 29

1.2.2 Les batteries au Nickel : 31

1.2.3 Les batteries Lithium-ion : 34

1.2.4 Les batteries en flux : 36

1.3 Batteries Métal-air : état de l'art et verrous scientifiques 38

1.3.1 Les principaux types de batteries métal-air : 40

1.3.2 Les batteries Zinc-Air : 43

Synthèse et conclusion 51

Chapitre 2 :

Effet de l'écoulement sur les électrodes productrices de phase gazeuse : Dispositifs et résultats expérimentaux 54

2.1 Dispositifs millifluidiques 55

2.1.1 Conceptions millifluidiques et techniques d'usinage 55

2.1.2 Description et choix des composants : Cellule, électrolyte, électrodes et séparateur 57

2.2 Cinétique et moyens de mesures électrochimiques 61

2.2.1 Cinétique électrochimique 61

2.2.2 Moyens de mesures électrochimiques : 67

2.3 Résultats expérimentaux de l'effet du flux 69

2.3.1 Cinétique électrochimique des électrodes à dégagement de gaz étudiées: 69
2.3.2 Conséquence du flux sur les potentiels électriques : 71

2.4 Caractérisation par microscopie optique 80

2.4.1. Dispositif expérimental pour la microscopie optique : 80
2.4.2 Description théorique de la génération de bulles : 82
2.3.2.b Equilibre mécanique d'une bulle isolée sur une paroi 84
2.3.2.c Croissance des bulles au contact d'une électrode 87
2.4.3 Mesures par microscopie optique : 93
2.4.3.a Influence de la densité de courant à débit nul : 93
2.4.3.b Influence du débit : 98

Synthèse et conclusion : 102

Chapitre 3 :

Modélisation analytique et simulation numérique du procédé 106

3.1 Modélisation analytique 106

3.1.1 Principe et hypothèses de modélisation 107
3.1.2 Estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés 110
3.1.3 Validation du modèle avec les paramètres estimés 113

3.2 Analyse paramétrique et extrapolation du modèle 118

3.2.1 Influence de la densité de courant sur les constantes de temps à débit nul : 119
3.2.2 Dépendance des constantes de temps avec le rayon : 124
3.2.3 Dépendance des constantes de temps avec le débit d'électrolyte : 126
3.2.3 Relation entre taux de surface active et surtension liée à la présence de bulles 130

Synthèse et conclusion 133

Chapitre 4 :

Simulation numérique des phénomènes 136

4.1 Temps de calcul, mémoire nécessaire et choix de la méthode 136

4.2 Méthode de maillage et algorithme de simulation : 139

4.3 Résultats de simulation : 144

Synthèse et conclusion 149

Chapitre5 :

Analyse et optimisation Énergétique du procédé 152

5.1 Gain énergétique 152

5.1.1 Effet de l'écoulement sur les performances énergétiques 153

5.1.2 Pertes de charges et simulation numérique d'écoulement 154

5.1.2.a Calcul théorique des pertes de charges : 154

5.1.3.b Simulation numérique d'écoulement : 155

5.1.3.c Effet de la viscosité de mélange : 157

5.1.3 Dispositif de mesure des pertes de charges et résultats expérimentaux : 158

5.2 Optimisation énergétique du procédé 160

5.2.1 Evolution de l'efficacité du procédé à l'état stationnaire 160

5.2.2 Surface active et surtension à l'état stationnaire 164

5.2.3 Calcul du débit optimal et rendement du procédé 166

5.3 Optimisation géométrique de l'écoulement : 171

5.3.1 Choix de la géométrie par la simulation numérique d'écoulement : 171

5.3.2 Comparaison des résultats expérimentaux des pertes de charge sur les différentes géométries : 173

5.3.3 Résultats expérimentaux de chronopotentiométrie sur les cellules à canaux d'écoulement triangulaires : 174

5.3.3.a Electrode de Platine : 175

5.3.3.a Electrode de Nickel : 177

5.3.4 Etude comparative des géométries par le calcul de la surface active et de la surtension de bulles : . 180

5.3.4.a Comparaison de l'évacuation naturelle et forcée par le calcul de surface : 181

5.3.4.b Comparaison de l'évacuation naturelle et forcée par le calcul de surtension liée aux bulles en surface : 183

Synthèse et conclusion 187

Chapitre 6 :

Perspectives et analyse préliminaire de l'effet de l'écoulement sur l'électrodéposition de zinc 190

6.1.1 Effet de l'écoulement sur l'électrodéposition de zinc dans les cellules zinc-air : 190

6.1.2 Résultats expérimentaux préliminaires : 192

Synthèse et conclusion 195

Conclusion générale 197

Bibliographie.....204

Table des figures :.....215

Introduction générale

La recherche scientifique et technologique dans le domaine du stockage d'énergie électrochimique et capacitif s'est intensifiée et est aujourd'hui fortement stimulée par la demande croissante des besoins de stockage d'énergie. En effet, le contexte de la transition énergétique requiert le développement de systèmes de stockage d'énergie performants pour une industrie propre et durable. Cette transition ne peut se faire sans le développement à grande échelle de la production d'énergies renouvelables. L'intermittence de ces énergies nécessite l'association à des systèmes de stockage d'énergie pour pouvoir l'emmagasiner et la restituer en temps voulu. Parmi les systèmes de stockage les plus adaptés à cette tâche sont aujourd'hui les technologies de batteries. Ces dernières présentent les avantages d'être modulables en tailles et transportables. De plus, la vaste gamme de matériaux d'électrodes, de catalyseurs et de séparateurs découverts par les travaux de recherche a donné naissance à de nombreux systèmes de batteries de différentes technologies selon les applications et les performances attendues. Ainsi, ces avantages font des batteries une technologie omniprésente dans beaucoup d'applications comme les véhicules électriques ou hybrides, les appareils électroniques portatifs (téléphone, ordinateur, tablette…).

Au-delà du stockage d'énergie pour une restitution ultérieure dans le réseau électrique, les batteries sont également le composant majeur dictant les performances des véhicules électriques. L'autonomie du véhicule, son accélération, sa vitesse de recharge etc… dépendent directement des performances de la batterie utilisée par le véhicule. Le développement de batteries capables de s'approcher, voire d'égaler ou de surpasser les performances des moteurs thermiques devrait alors permettre un déploiement à grande échelle du véhicule électrique. Un tel scénario permettrait alors de diminuer les besoins de la population mondiale en pétrole, ainsi que de réduire l'impact des rejets de gaz associés à l'utilisation de moteurs thermiques.

Les batteries les plus performantes actuellement sont les batteries Lithium-ion. John Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino se sont vus récompensés du prix Nobel de chimie de 2019 pour leurs travaux sur cette technologie largement répandue aujourd'hui. Ces batteries se situent aujourd'hui dans un stade de maturité scientifique et technique avancée. En termes de coût, la figure 1 montre l'évolution du prix de batterie Lithium-ion depuis 2010. Leur prix initialement élevé, s'est vu décroitre au fil des années et semble tendre aujourd'hui vers un plateau.

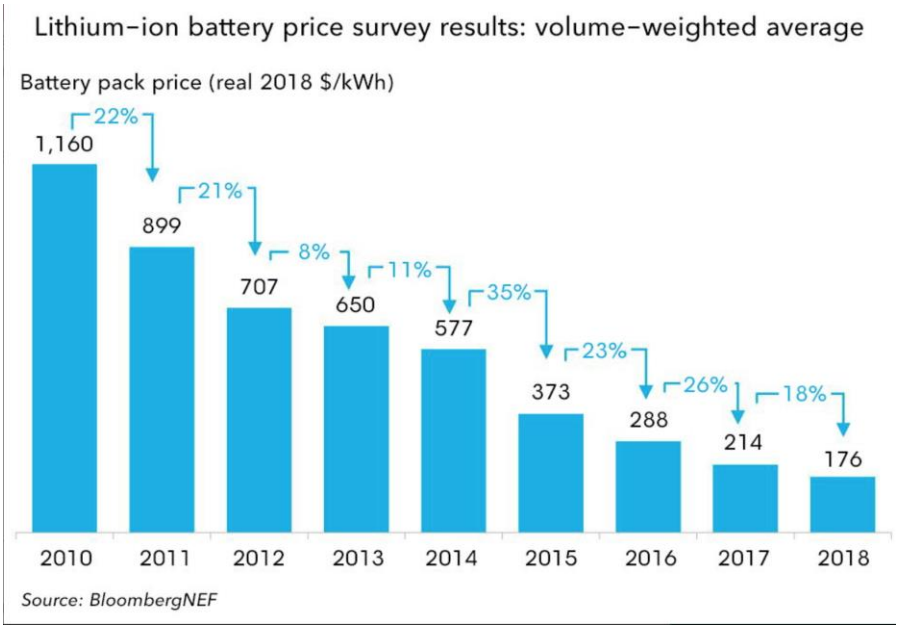


Figure 1 : *Évolution du prix des batteries Lithium-ion par kWh depuis 2010*

La fabrication de ces systèmes reste aujourd'hui relativement chère et nécessite des infrastructures particulières (conditions de salle blanche). Bien qu'elles soient performantes, les batteries Lithium-ion restent actuellement insuffisantes pour couvrir les besoins de stockage associés au contexte de la transition énergétique. La densité d'énergie de ces systèmes est environ 250 Wh/kg et devrait être supérieure pour satisfaire les performances attendues des véhicules électriques. De plus, ces systèmes font face à d'autres inconvénients liés à la sécurité, à l'environnement, et sont également associés à des conflits éthiques liés à l'extraction du Lithium et Cobalt.

Face à ces limitations et à l'essor actuel et futur des énergies renouvelables et du véhicule électrique, le développement de nouvelles batteries apparaît alors comme un enjeu majeur de la transition énergétique. La recherche mondiale est donc pleinement stimulée par ces enjeux économiques et sociétaux.

Dans ce cadre, des systèmes innovants de batteries ont été développés. Parmi ces systèmes, les batteries métal-air apparaissent comme candidats potentiels à un développement industriel. Ces technologies présentent en effet de grandes densités d'énergie, largement supérieures au Lithium-ion. Cependant, la plupart de ces systèmes se situent aujourd'hui dans un faible niveau de maturité, et les verrous scientifiques et techniques non levés ralentissent encore leur développement malgré leurs propriétés intéressantes et concurrentielles.

Les batteries Zinc-Air sont en revanche plus avancées et sont aujourd'hui potentiellement prometteuses par rapport aux batteries Lithium-ion. Les travaux permettant de rendre la pile Zinc-Air, déjà connue et largement commercialisée, en batterie rechargeable ont ouvert la voie vers une industrialisation progressive de cette technologie de stockage. Aujourd'hui des entreprises développant des batteries Zinc-Air fonctionnelles et performantes voient le jour comme par exemple la société ZnR Batteries, spin-off de EDF R&D ; ou encore la société américaine Nant Energy. La figure 2 illustre un démonstrateur de batterie Zinc-air développé par ZnR Batteries.

Figure 2 : *Démonstrateur d'une batterie Zinc-Air développée par ZnR Batteries*

Cependant, les batteries Zinc-Air souffrent des problématiques associées au processus de recharge. Citons par exemple l'apparition de dendrites de Zinc qui provoquent un court-circuit au bout d'un certain nombre de cycles. L'apparition de bulles d'oxygène rendent également le milieu bi-phasique et inhomogène pendant la recharge. Ces limitations empêchent la possibilité de réaliser des charges rapides de la batterie.

De manière générale, la recherche scientifique dans le domaine des batteries est confrontée à des problématiques, faisant intervenir des concepts fondamentaux complexes et pluridisciplinaires en lien avec l'innovation. Les batteries Lithium-ion ont par exemple stimulé

la recherche autour des matériaux d'intercalations qui sont maintenant bien connus et de plus en plus maitrisés.

Les batteries Zinc-Air font également face à des problématiques complexes. Elles peuvent être liées à la maîtrise de l'électrodéposition homogène de zinc, à la présence d'un milieu bi-phasique en charge ou encore à la difficulté de trouver des matériaux d'électrodes performants pendant de nombreux cycles.

Les travaux présentés dans ce document sont le fruit de 3 années d'activité de recherche dans le cadre de la préparation du doctorat et ont pour but de répondre à la problématique de la rapidité de charge des batteries Zinc-Air, liée à la présence d'un milieu bi-phasique gaz-liquide pendant la recharge.

Ce doctorat de l'université PSL est cofinancé par le dispositif CIFRE dans le cadre d'un partenariat entre l'ESPCI et EDF R&D. Elle porte sur les améliorations des performances des batteries métal-air par technologie fluidique diphasique. La problématique industrielle posée par EDF R&D concerne la connaissance des équipements spécifiques à la physico-chimie des matériaux et des systèmes bi-phasiques. L'encadrement est assuré par l'équipe MIE de l'UMR CBI de l'ESPCI Paris, l'organisme académique dirigeant le doctorat, et le département LME d'EDF R&D.

La spin-off ZnR Batteries, créée par EDF R&D et qui a pour but de commercialiser des batteries Zinc-Air, a également été un acteur secondaire du doctorat à travers différents échanges. Le dernier acteur de ce projet de recherche est l'institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG), centre de recherche dédié à la microfluidique et ses applications. Cet institut réunit 17 équipes de recherches rattachées à l'Institut Curie, à Chimie ParisTech, à l'Ecole Normale Supérieure et à l'ESPCI Paris. L'institut est reconnu comme Laboratoire d'Excellence (Labex) et Equipement d'excellence (Equipex). Les équipements et l'expertise mis à disposition par l'IPGG ont contribué à l'aboutissement de ces travaux de doctorat.

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire s'articulent autour de 6 chapitres. Le premier chapitre dresse un état de l'art global autour du contexte de la problématique. La transition énergétique et les besoins en termes de stockage y sont décrits. Ce chapitre présente également les différents verrous technologiques et scientifiques propres aux batteries métal-air ainsi que les différents mécanismes théoriques associés. Le second chapitre décrit la réalisation d'un dispositif expérimental permettant de répondre à la problématique posée. Ce dispositif est basé

sur l'évacuation des bulles dans la batterie par un écoulement de l'électrolyte. Les résultats expérimentaux conduisent à l'établissement d'un modèle analytique décrit dans le troisième chapitre reflétant les phénomènes associés au procédé. Ce modèle prend en compte les mécanismes de production électrochimique, de décrochage et de transport des bulles par advection. Les paramètres du modèle sont évalués à partir des mesures par la méthode des moindres carrés. Une analyse paramétrique est exposée dans ce chapitre. Le modèle analytique ne permet pas de refléter les oscillations observées au-delà d'une certaine densité de courant. Le quatrième chapitre est complémentaire au chapitre de modélisation analytique et présente une simulation numérique des phénomènes observés. Cette simulation considère une approche probabiliste pour la distribution des sites actifs et de la taille de décrochage des bulles. Cette approche permet de visualiser les instabilités de potentiels.

Le cinquième chapitre est consacré à l'optimisation énergétique du procédé. L'évacuation des bulles par advection de l'électrolyte permet d'améliorer les performances mais doit concilier le gain énergétique électrique et les pertes de charges hydrauliques au niveau de la cellule. Une optimisation géométrique des cellules est également présentée.

Le dernier chapitre est consacré à des résultats expérimentaux préliminaires concernant l'effet de l'écoulement sur l'électrodéposition du zinc sur les électrodes. Ces résultats s'inscrivent dans les perspectives des travaux de recherche présentés dans ce mémoire.

Chapitre 1.

Etude bibliographique sur le stockage d'énergie et les batteries métal-air

Résumé :

Ce premier chapitre place la problématique dans son contexte international. L'étude bibliographique met en évidence les besoins grandissant associés au stockage d'énergie. L'augmentation de la population et des modes de vie nécessitent des besoins énergétiques de plus en plus croissants. La raréfaction des énergies fossiles et les problèmes environnementaux connexes ont conduit au développement des énergies renouvelables. Cependant, le caractère intermittent des énergies renouvelables nécessite de développer des systèmes de stockage pour répondre aux besoins énergétiques en fonction de la demande.

Parmi les dispositifs de stockage énergétique, les systèmes mécaniques et thermiques ont été développés. Les systèmes de stockage par pompage STEP, avec 150 GW installés au niveau mondial, sont très bien adaptés pour des zones montagneuses. Les volants d'inertie présentent l'avantage d'avoir des temps de réponse très courts pour s'adapter rapidement à la fréquence du réseau. Le stockage mécanique par air comprimé permet de restituer environ 50% de l'énergie stockée à cause des pertes thermiques. Le stockage thermique peut se réaliser soit par chaleur sensible soit par chaleur latente.

Le stockage de l'énergie par voie électrochimique présente l'avantage d'être modulaire et transportable. Plusieurs applications ont stimulé l'émergence de batteries adaptées à la téléphonie comme pour le véhicule électrique ou hybride. La technologie la plus répandue est la batterie Lithium-ion. Cependant, la demande croissante en Lithium, Cobalt et Nickel comme matériau de base pour les batteries Lithium-ion pourrait entrainer une pénurie croissante. La recherche scientifique s'est penchée sur les solutions alternatives comme par exemple les batteries métal-air et des batteries en flux.

Un bref historique des batteries est présenté dans ce chapitre avec l'état de l'art des technologies métal-air. La description de ces systèmes alternatifs fait apparaître la technologie Zinc-Air comme solution prometteuse en complément du Lithium-ion majoritairement répandu aujourd'hui. Cependant, la technologie Zinc-Air fait encore face à certaines limites dont l'accumulation de bulles d'oxygène dans la cellule pendant sa charge ou la formation de dendrites. Ces limitations ont un impact sur la durée de vie des cellules et empêche également la réalisation de charge rapide à forts courants. Les objectifs des travaux de thèse sont replacés dans ce contexte pour répondre à la problématique scientifique et industrielle pour l'amélioration des performances en charge des batteries métal-air par technologie fluidique diphasique.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique sur le stockage d'énergie et les batteries métal-air

Ce premier chapitre présente un état de l'art autour des technologies de stockage d'énergie et particulièrement autour des batteries métal-air et des batteries en flux. L'importance et les enjeux associés au stockage d'énergie prennent une place forte dans le contexte énergétique actuel. Ce contexte particulier est introduit dans la première partie de cette étude bibliographique. L'avancée technologique dans le domaine des batteries représente un point clé pour la transition énergétique et le déploiement économique des véhicules électriques [1]. Différentes technologies de batteries actuellement utilisées dans les réseaux électriques seront présentées dans ce chapitre. Les batteries Li-ion, majoritairement répandues du fait de leurs bonnes performances électriques, font face à plusieurs limites liées à des problématiques environnementales et de sécurité [2] [3], et font également face au contexte global de la transition énergétique. Les nouveaux enjeux apparaissant dans le domaine du stockage d'énergie et les verrous technologiques associés ont amené à une stimulation de la recherche dans le secteur des accumulateurs et des batteries. Des technologies émergentes ont alors fait leur apparition comme les batteries métal-air et les batteries en flux. Ces technologies se situent encore dans un stade de développement, cependant les récentes recherches fondamentales ont permis le développement de systèmes à des échelles industrielles. C'est le cas des batteries Zinc-Air qui sont entre-autres développées par la start-up française ZnR Batteries ou encore par l'entreprise américaine Nant Energy. Les batteries Zinc-Brome en écoulement sont également un exemple de nouvelles technologies industrielles innovantes. Des systèmes réels de batteries Zn-Br en flux sont mis sur le marché comme par exemple par l'entreprise Primus Power basée aux États-Unis en Californie.

Les batteries Zinc-Air sont aujourd'hui les systèmes les plus avancés parmi les technologies métal-air et font partie des concurrents potentiels aux batteries Lithium-ion pour certaines applications. Ces nouvelles technologies font en revanche toujours face à des limitations

techniques, ralentissant leur déploiement à grande échelle. Ces aspects sont décrits dans cette étude bibliographique. L'objectif des travaux de thèse présentés dans ce document est alors de répondre à la problématique de la difficulté à réaliser des charges rapides des batteries Zinc-Air, par la compréhension des phénomènes mis en jeu et la réalisation d'un dispositif mélangeant la technologie Zinc-Air avec les conceptions de batteries en flux.

1.1 Etat de l'art et enjeux du stockage d'énergie dans le contexte de la transition énergétique

1.1.1 Contexte et enjeu du stockage d'énergie :

Le développement de pays émergents comme la Chine ainsi que l'augmentation continue de la population mondiale provoque une demande énergétique mondiale croissante et de plus en plus forte depuis la fin du siècle dernier [4]. Les modes de vie des populations ont également évolués (démocratisation du transport de personne et de marchandise à travers le monde, utilisation de plus en plus courante des systèmes électriques à l'échelle personnelle ou industrielle…) et influent sur la demande mondiale d'électricité [5]. Ce constat est indiqué sur la figure 3 qui montre l'évolution de la population mondiale corrélée à l'augmentation de la consommation d'électricité. Ce constat est indiqué sur le graphique (a) de la figure 3 qui montre l'évolution de la population mondiale corrélée à l'augmentation de la consommation d'électricité indiquée sur le graphe (b).

Face à cette demande énergétique de plus en plus forte et à la raréfaction des ressources fossiles, la communauté scientifique s'accorde sur la nécessité de tendre vers un mode de production et de consommation d'énergie propre et durable. Cette transition ne peut se faire qu'à travers le développement des technologies de production d'énergies renouvelables. Ces nouvelles sources d'énergies sont en revanche connues pour être souvent intermittentes, c'est le cas notamment de l'énergie éolienne ou solaire. Il est alors nécessaire d'être capable de stocker efficacement le surplus d'énergie produite pour une utilisation ultérieure en temps voulu.

Les volontés gouvernementales d'aboutir dans l'avenir à des sociétés décarbonnées motivent également les travaux de recherche autour du stockage d'énergie électrique et plus précisément des batteries pour le transport, qui sont l'élément clé pour l'amélioration des performances des véhicules électriques (autonomie, puissance, temps de recharge…).

Il est également à noter que la demande d'électricité n'est pas constante et présente des fluctuations. Ces fluctuations dépendent de l'heure de la journée mais également d'évènements imprévus comme une défaillance sur le réseau ou de variations climatiques. Lors de ces pics de consommation, le pays concerné doit être capable de s'adapter à ces variations entre l'offre et la demande par l'ajustement de la production ou par l'achat d'électricité à d'autres pays. De manière opposée, lorsque la demande est faible, le surplus d'électricité doit être stocké pour une utilisation ultérieure ou pour une éventuelle revente. La gestion du réseau électrique est donc complexe et doit être flexible pour pouvoir subvenir aux besoins de la population à l'échelle d'un pays comme à l'échelle mondiale [6].

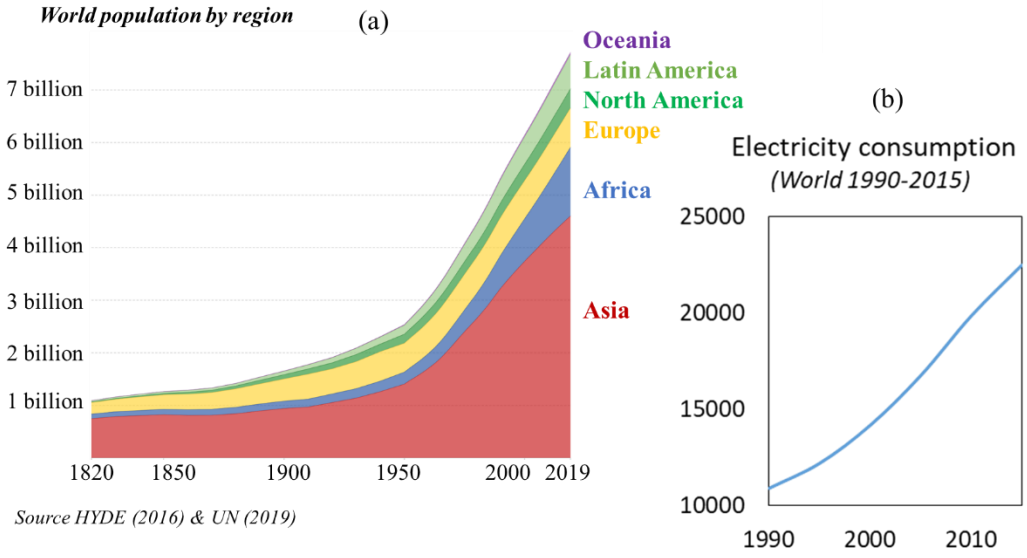


Figure 3 : (a) *Evolution de la population mondiale par région* ***(b)*** *Evolution de la consommation annuelle d'électricité mondiale en TWh*

La majorité des énergies primaires comme le gaz, le pétrole ou le charbon sont facilement stockables, il est en effet possible de stocker des grandes quantités de ces énergies fossiles dans des contenants adaptés. En revanche, l'électricité l'est plus difficilement. Il est cependant

possible de la convertir provisoirement en une autre forme d'énergie plus facilement stockable (énergie potentielle, cinétique, mécanique, chimique ou thermique). Les moyens de conversion de l'énergie électrique en une autre forme d'énergie étaient par le passé excessivement coûteux, peu fiables voir inexistants jusque dans les années 1980. L'évolution du contexte énergétique ainsi que les avancées technologiques ont permis une évolution rapide de la recherche sur le sujet du stockage d'énergie comme en témoigne les nombreux travaux et projets lancés à l'échelle mondiale [7].

On peut notamment citer le *Green Deal* comme l'un des plans d'action importants. Lancé par l'Union Européenne le 11 décembre 2019, ce plan d'action a pour but de favoriser l'utilisation efficace des ressources en passant à une économie propre et circulaire, en restaurant la biodiversité et en révisant la pollution. 100 milliards d'euros seront mobilisés sur la période 2021-2027.

L'agence internationale de l'énergie (IEA) estime que les besoins de stockage supplémentaires en Europe pourraient atteindre 90 GW d'ici 2050. Cette estimation dépend des progrès techniques, des prévisions climatiques et du développement des réseaux électriques intelligents. L'objectif de l'agence est d'atteindre une production électrique assurée à 30% par les énergies renouvelables. Ce scénario appelé Blue map scenario est illustré en figure 4.

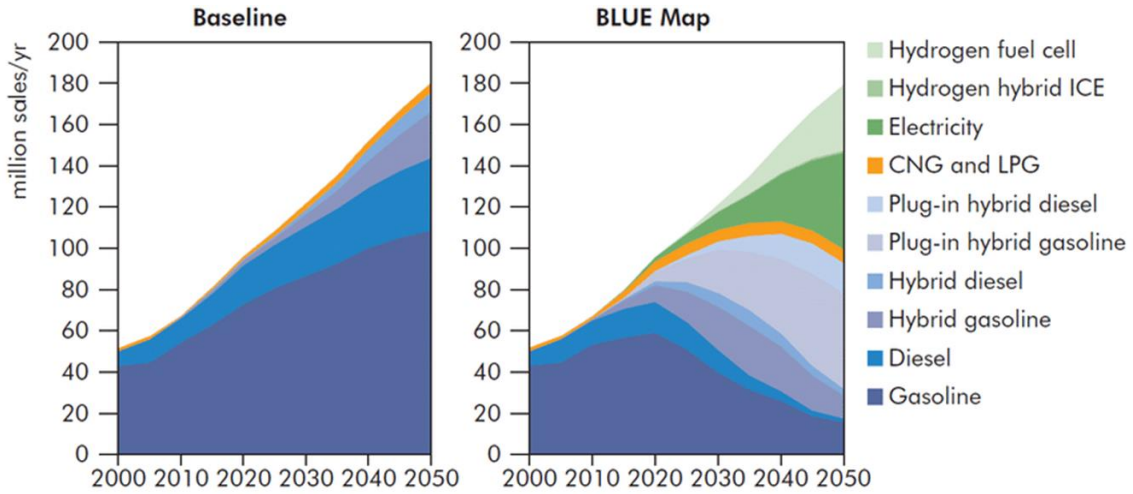


Figure 4 : *Diagramme des prévisions énergétiques pour différents scénarios envisagés pour le véhicule*

Dans un rapport publié en 2018, l'agence internationale des énergies renouvelables (IRENA) présente également les scenarios et les prévisions quant à la transition énergétique mondiale pour atteindre les objectifs décidés dans les accords de Paris de 2015. Ces objectifs ne peuvent

être atteints que par un développement rapide des énergies renouvelables et des technologies de stockage [8]. Le scénario *Remap* proposé par l'IRENA est illustré sur la figure 5. Il prévoit une augmentation significative de la part des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie finale (CTEF) d'ici 2050, ainsi que la création de 11 millions d'emplois dans le secteur de l'énergie [8] comme illustré en figure 5. Le scénario de référence correspond au scénario sans la prise en compte des actions permettant d'atteindre les objectifs des accords de Paris de 2015.

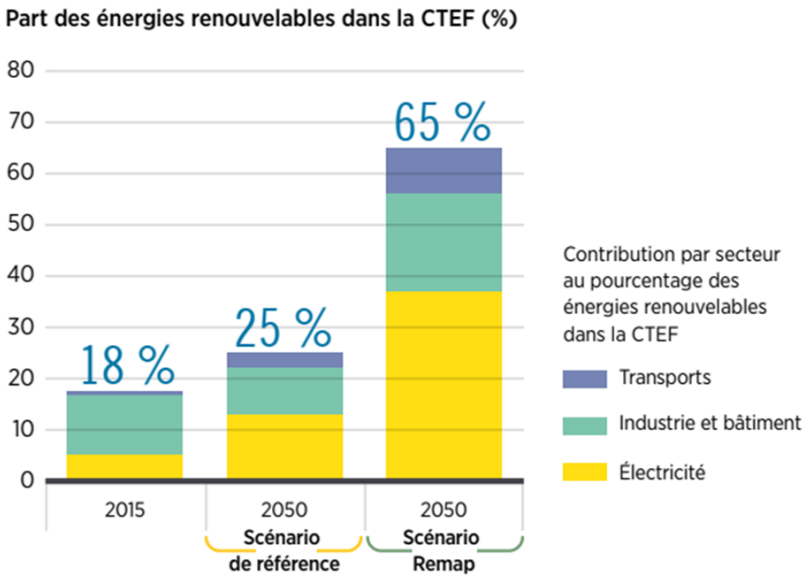


Figure 5 : *Comparaison de l'évolution de la part des énergies renouvelables dans la CTEF pour deux scénarios envisagés*

La caractérisation d'un système de stockage est basée sur deux grandeurs principales définissant les propriétés énergétiques du système : la densité massique de puissance (W/kg) et la densité massique d'énergie (Wh/kg). Les systèmes de stockage sont alors souvent représentés à travers les diagrammes de Ragone qui représentent la densité d'énergie en fonction de la puissance et permet alors de situer et de comparer les performances des différents systèmes.

La densité massique d'énergie correspond à la quantité d'énergie totale pouvant être accumulée par le système, rapportée à la masse du système (ou au volume lorsque l'on parle de densité volumique d'énergie). La densité massique puissance correspond à la quantité d'énergie extractible par unité de temps. Celle-ci est donc liée à un régime d'utilisation précis. Un appareil ayant besoin d'une forte puissance en fonctionnement va alors provoquer une décharge du système de stockage plus rapide.

Le transport par véhicule électrique est un secteur particulier dans lequel de fortes puissances ainsi que des densités d'énergies élevées sont requises pour atteindre des performances similaires aux moteurs thermiques. Le démarrage des véhicules lourds nécessite des densités de puissance adéquates. L'autonomie des véhicules encore limitée (≈ 250 km) est également un élément qui dépend de la densité d'énergie des batteries de stockage. Accélérer les processus de charge apporterait également un confort supplémentaire dans l'utilisation du véhicule électrique.

D'autres propriétés sont également importantes pour la caractérisation des systèmes de stockage comme la durée de vie (cyclabilité du système), les coûts de production et d'exploitation ou encore l'impact environnemental et la recyclabilité.

Le diagramme de la figure 6 résume les technologies existantes pour le stockage d'énergie. Le temps de décharge est corrélé à la densité d'énergie. Les techniques utilisés sont variées mais le principe global de fonctionnement est identique pour chaque système : l'énergie électrique est convertie en une énergie stockable, puis restituée à nouveau sous forme d'énergie électrique lors de la demande.

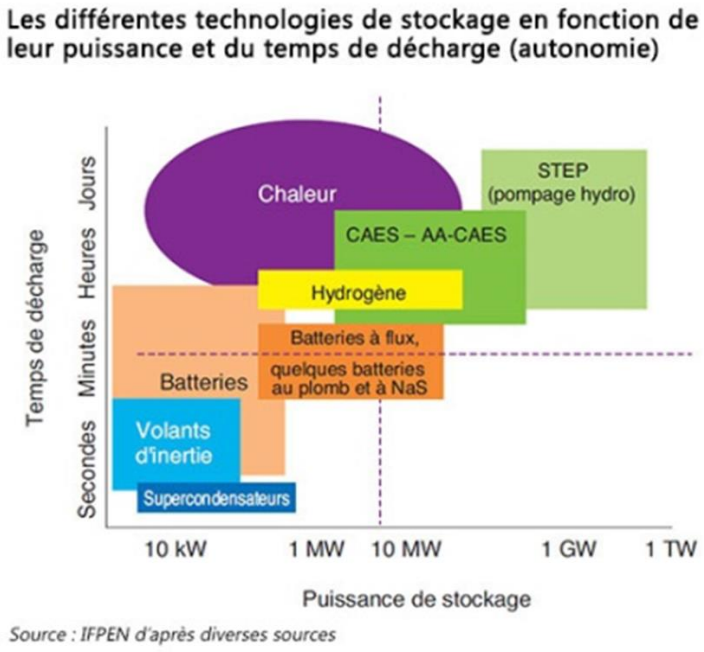


Figure 6 : *Diagramme des différentes technologies de stockage de l'énergie [6]*

Ces différentes technologies sont à des stades variés de développement et certaines ne sont pas encore arrivées à maturité suffisante pour être intégrée dans le réseau électrique. Il faut également noter que chaque technologie fait appel à des contraintes d'exploitation différentes.

Par exemple, le stockage par pompage (STEP) nécessite un grand terrain comprenant deux bassins d'eau à des altitudes différentes ainsi qu'un système de pompage et de turbine, tandis que les batteries sont des systèmes relativement petits en volume qui peuvent être exploitées dans des systèmes mobiles (dispositifs électroniques, véhicules…).

1.1.2 Les techniques de stockage d'énergie mécanique et thermique :

Comme indiqué précédemment sur la figure 6, les systèmes de stockages peuvent se regrouper selon différentes familles. Le stockage par pompage (STEP), les volants d'inertie ainsi que le stockage par air comprimé (CAES) font partie des technologies de stockage mécanique. Les supercondensateurs, l'hydrogène et les batteries font partie des technologies de stockage capacitif et électrochimiques.

Le système de transfert d'énergie par pompage (STEP) représente la majorité du stockage massif stationnaire dans le monde. La capacité actuelle mondiale représente environ 150 GW et près de 400 STEP [9]. Comme indiqué sur la figure 7.a, ce système fonctionne grâce à une retenue d'eau en altitude reliée par des canaux à un bassin située à plus faible altitude. Une turbine permet la production d'électricité lorsque l'eau du bassin supérieure est relâchée vers le bassin inférieur.

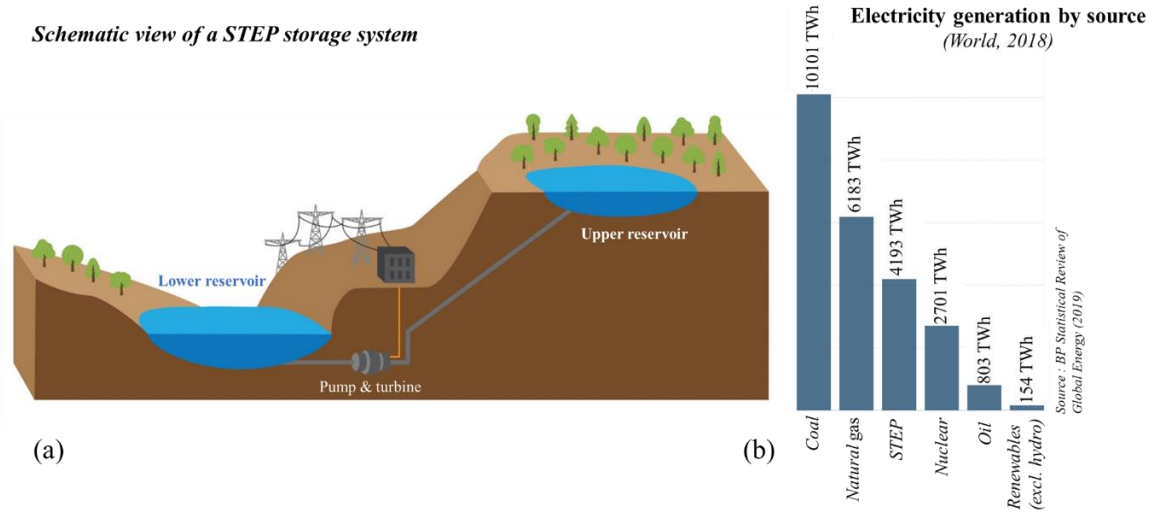


Figure 7 : **(a)** *Vue schématique d'un STEP.* **(b)** *Production totale d'électricité par source (2018)*

Il s'agit alors du mécanisme de décharge de ce système de stockage. La charge du système se fait à l'aide d'une pompe située entre les deux bassins, qui permet de faire remonter l'eau du bassin inférieur vers le bassin supérieur. Lorsque de l'électricité est produite en excès, celle-ci peut alors être utilisée pour charger le STEP. L'eau dans le bassin supérieur devient alors un réservoir d'énergie potentielle, qui sera relâchée en cas de demande plus forte d'énergie. Le STEP est une technologie bien maîtrisée, la Chine, le Japon et les Etats-Unis rassemblent 51% de l'utilisation des STEP avec 28 GW en Chine, 27 GW au Japon et 15% aux Etats-Unis [9]. La France a installé jusqu'à 25.5 GW. Cette technologie prend son essor dans les régions montagneuses d'Asie. La figure 7.b ci-dessus représente la production totale d'électricité dans le monde par source. On y voit que les STEP occupent actuellement la part la plus importante parmi les moyens de stockage.

Les volants d'inertie sont des systèmes de stockage fonctionnant sur un principe mécanique inertiel. Un courant électrique met en rotation une masse importante à grande vitesse autour d'un axe fixe. L'inertie de rotation est très importante et les frottements autour de l'axe sont faibles. Lorsque le mouvement est établi, la masse reste alors en mouvement autour de son axe même en l'absence de courant électrique et l'énergie est stockée sous forme d'énergie cinétique. Lorsqu'il est nécessaire de récupérer l'énergie stockée, le mouvement est ralenti à l'aide d'une machine dynamométrique qui permet alors de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Les avantages de cette technologie sont les temps de réponses très courts permettant de réguler la fréquence du réseau, les rendements importants (≈ 80% de l'énergie absorbée peut être restituée) ainsi que les temps de charge très rapide et l'absence de pollution, de produits chimiques et de combustibles fossiles [10]. Les temps de stockage sont en revanche limités à environ 15 minutes et le stockage d'énergie par volant d'inertie est alors utile pour la régulation et l'optimisation énergétique d'un système. En revanche, cette technologie ne permet pas d'obtenir une durée d'autonomie importante comme les batteries ou le stockage par pompage.

Ces systèmes sont mis en application dans le cadre de différents projets industriels comme par exemple la centrale de régulation électrique à stockage inertiel de Stephentown (New-York, USA). Cette centrale comporte 200 volants inertiels et peut répondre en quelques secondes afin de fournir 10% de l'ensemble des besoins de régulation de fréquence de la ville New-York. Un autre exemple industriel est le projet de récupération de l'énergie de freinage du métro de Rennes en France qui fonctionne par l'utilisation de volants inertiels [10].

Pour la technique de **stockage d'énergie par air comprimé (CAES),** l'apport d'énergie électrique alimente un compresseur thermique qui comprime de l'air à haute pression (jusque 300 bars). L'air est ensuite stocké dans des cavernes souterraines et est relâché dans une turbine au moment de la demande d'électricité [11]. Le rendement de cette technologie est d'environ 50% du fait des dissipations thermiques au moment de la compression. Afin de limiter cet effet, des systèmes permettant de récupérer la chaleur dissipée sont en cours de développement (stockage adiabatique) [12]. Les systèmes de stockage CAES sont généralement utilisés en stockant l'énergie lorsque l'électricité est disponible à bas coût en période de faible consommation. La restitution de l'énergie a généralement lieu au moment de la pointe de consommation.

Le stockage d'énergie thermique : Il existe deux phénomènes différents associés aux matériaux qui assurent le stockage thermique. Le stockage est réalisé par chaleur dite sensible ou par chaleur latente [13]. Le stockage à chaleur sensible est réalisé par élévation de la température du matériau de stockage. La quantité d'énergie stockée dépend alors du volume et de la capacité thermique du matériau de stockage. Cette technique est limitée par les déperditions thermiques liées à l'isolation du matériau. Dans le stockage par chaleur latente, l'énergie est stockée par un changement d'état du matériau de stockage. Un troisième système de stockage "thermochimique" longue durée consiste à utiliser de la chaleur pour décomposer un produit chimique en deux composés qui seront stockés séparément, tel qu'une réaction de déshydratation. La restitution de chaleur se fait par réaction de ces deux produits de décomposition. [14].

1.1.3 Les techniques de stockage d'énergie électrochimique et capacitif :

Le stockage électrochimique et capacitif est au centre de la recherche sur le stockage d'énergie. En effet les technologies associées se situent pour la plupart au stade de développement. Celles-ci n'ont pas atteint leurs maturités finales. Dans ces techniques, l'énergie est stockée sous forme chimique ou électrostatique. Les principaux systèmes existants sont les batteries, le stockage d'hydrogène et les supercondensateurs.

Le stockage de l'énergie par l'hydrogène repose sur l'utilisation de l'hydrogène préalablement stocké, dans une pile à combustible. Le surplus d'énergie dans le réseau est utilisé pour réaliser une électrolyse de l'eau et l'hydrogène produit est alors stocké pour être utilisé ultérieurement dans une pile à combustible pour restituer l'électricité.

Les supercondensateurs sont réservés aux applications de fortes puissances sur un temps de décharge bref. Ils sont constitués de deux électrodes poreuses (nanotubes, charbon actif…) imprégnées d'un électrolyte. La figure 8 illustre la vue schématique d'un supercondensateur. Lorsque le supercondensateur est chargé par l'application d'une tension électrique entre les deux électrodes, une double-couche ionique se forme à l'interface électrode-électrolyte [12] [15].

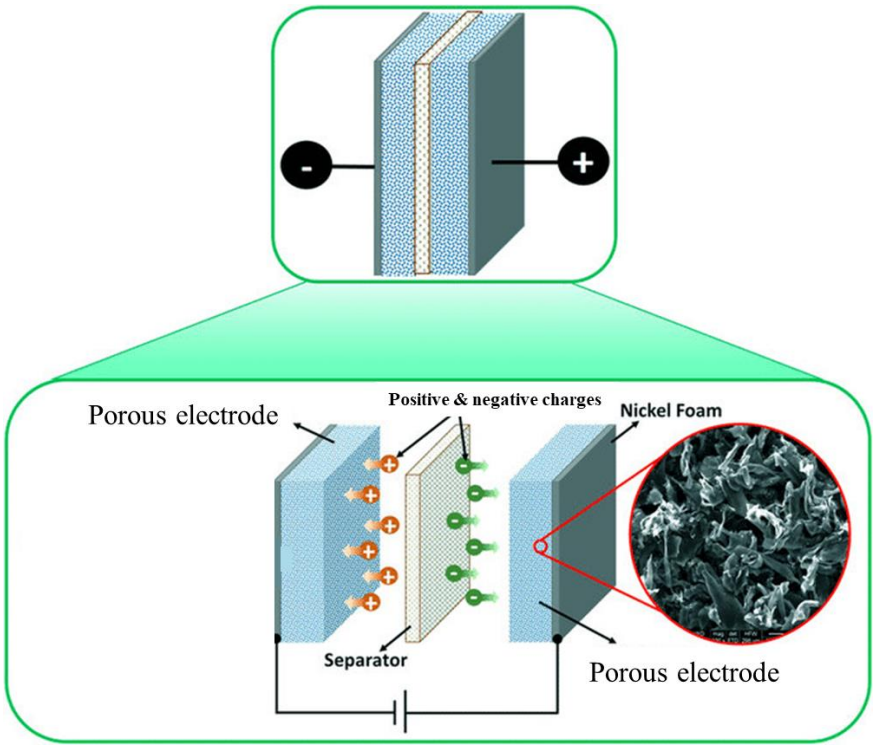


Figure 8 : *Vue schématique d'un supercondensateur [136]*

La capacité, créée entre les deux électrodes est définie par :

$$C = \varepsilon \frac{S}{e}$$

Avec C la capacité en Farad, e l'épaisseur de la double couche, S la surface des électrodes et ε la permittivité électrique de l'électrolyte. La valeur de la capacité est donc proportionnelle à la surface des électrodes. L'utilisation d'électrodes poreuses avec de grandes surfaces en contact

avec l'électrolyte permet d'obtenir de très grandes capacités des supercondensateurs qui peuvent atteindre des valeurs l'ordre du Farad. L'énergie est stockée sous forme électrostatique. Une membrane poreuse sépare l'anode et la cathode et empêche les courts-circuits. Les tensions utilisées sont limitées par la dégradation électrochimique de l'électrolyte (1,2 V pour les électrolytes aqueux et jusqu'à 2.7 V pour les électrolytes organiques [16]). La décharge se traduit par la disparition de ces capacités de doubles-couches lorsque la tension est nulle. Cette disparition est faite par désorption des ions aux électrodes. Le courant capacitif créé circule dans le circuit extérieur.

Les batteries électrochimiques utilisent, quant à elle, un courant Faradique issu de réactions électrochimiques. Un courant capacitif est également présent dans ces systèmes mais reste négligeable devant le courant Faradique. Les batteries présentent l'avantage d'être polyvalente en termes de performances et peuvent être utilisées pour des applications de fortes puissances mais également pour des applications nécessitant un faible courant pendant une longue période. Elles présentent également l'avantage d'être transportable et donc utilisable dans des systèmes mobiles comme pour le transport.

Les batteries électrochimiques sont constituées de deux électrodes appelées cathode et anode. Ces deux électrodes sont immergées dans un électrolyte. Au passage d'un courant électrique entre les deux électrodes, des réactions électrochimiques ont lieu à chaque électrode. L'anode est le siège d'une oxydation et la cathode et le siège d'une réduction. On a donc lors de la décharge :

A la cathode :

$$Ox_1 + n_1 e^- \leftrightarrow Red_1$$

Et à l'anode :

$$Red_2 \leftrightarrow Ox_2 + n_2 e^-$$

Dans le cas des batteries, le courant circule dans un sens défini lors de la charge, et le sens de passage du courant est inversé en décharge. La cathode ainsi que l'anode sont alors inversées lorsque l'on passe de la charge à la décharge de la batterie.

La réaction globale s'écrit alors :

$$n_1 Red_2 + n_2 Ox_1 \leftrightarrow n_1 Ox_2 + n_2 Red_1$$

Avec cette réaction électrochimique, l'énergie est alors stockée dans la batterie. La réaction inverse rend le système réversible pour permettre la décharge en restituant l'électricité stockée lors de la phase de charge.

Les couples redox utilisés dans les batteries peuvent être constitués d'espèces solubles dans l'électrolyte. Ces espèces sont transformées en composé solide qui se dépose sur les électrodes. C'est le cas par exemple de l'électrodéposition de zinc ou de lithium. Dans ces cas, des ions Zn^{2+} ou Li^{+} présents dans l'électrolyte sont transformés en Zinc métal ou en Lithium métal à l'électrode correspondante. Les réactions électrochimiques utilisées dans les batteries peuvent-être variées. La figure 9 représente le fonctionnement d'une batterie Li-ion. Les ions Li^{+} s'intercalent dans la cathode par une réaction électrochimique. A l'anode, le lithium intercalé est transformé en ion. Le procédé est inversé en charge.

Des couples redox entièrement solubles dans l'électrolyte peuvent également être utilisés comme c'est le cas dans les batteries en flux [17] [18]. L'électrolyte permet de solubiliser les espèces redox mais également d'assurer la conduction ionique permettant d'équilibrer les transports électroniques du circuit extérieur.

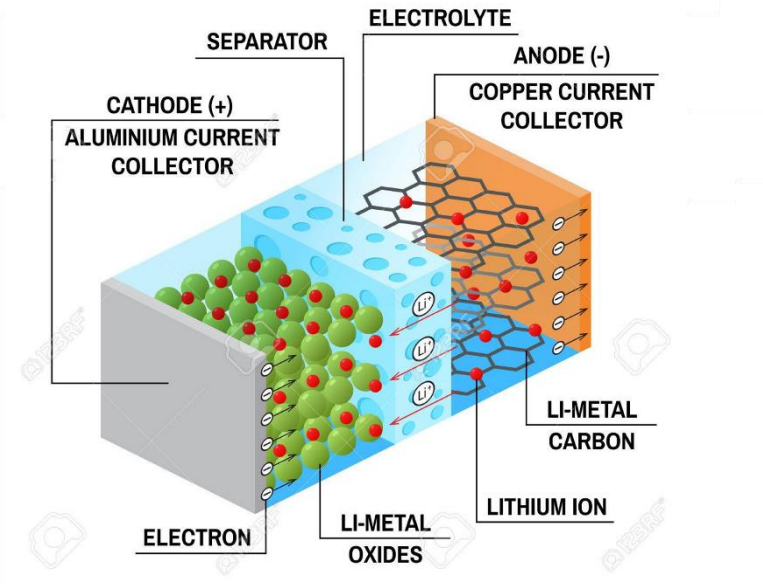


Figure 9 : *Schéma de principe de la décharge d'une batterie Lithium-ion*

Il est nécessaire d'avoir une bonne conduction ionique entre les deux électrodes. Lorsque l'électrolyte utilisé est le même pour les deux électrodes, une simple membrane poreuse peut être utilisée pour séparer celles-ci et éviter le court-circuit. Il est également possible d'utiliser un séparateur permettant de fixer la distance entre les électrodes et de se passer de l'utilisation

d'une membrane. Si les électrolytes sont différents à chaque électrode, il faut alors s'assurer qu'il n'y ait pas de mélange d'espèce entre les deux compartiments. Dans ce cas, le choix de la membrane peut s'avérer plus complexe. Celle-ci doit laisser passer les espèces ioniques pour assurer la conduction tout en bloquant le passage des espèces redox mises en jeu aux électrodes pour éviter le mélange. La recherche fondamentale [19] et appliquée [20] [21] en nanotechnologie dans le développement de membranes aux propriétés variées et aux nombreuses applications dans les systèmes électrochimiques (batteries, système de traitement de l'eau…) est très stimulée depuis quelques années et prometteuse quant à leur application.

Notons qu'actuellement la technologie la plus largement répandue est la batterie Lithium-ion qui possède des propriétés attrayantes pour la plupart des applications industrielles. Ces systèmes font face à certains inconvénients et la recherche pour le développement de nouveaux systèmes a permis de mettre en avant de nouvelles technologies se plaçant comme de véritables concurrents au Lithium-ion comme par exemple les batteries tout solide [22] ou les batteries métal-air [23].

1.2 Historique des batteries et technologies innovantes

Les batteries sont un moyen de stockage de l'énergie très pratique par leur caractère modulaire permettant de dimensionner selon les nombreuses applications qui passent par les systèmes électroniques courants (nécessitant des énergies allant de 1 à 100 Wh), la mobilité électrique (pour des énergies autour du kWh) ainsi que le stockage des énergies renouvelables (pour de grandes énergie, autour du MWh). Ces considérations en font aujourd'hui un marché en pleine expansion [24]. En effet, depuis 2010 on assiste à une forte croissance du marché des batteries pour le véhicule électrique. Le contexte global de la recherche de technologies de stockage nouvelles et durables en fait un secteur très actif aux enjeux scientifiques et économiques importants.

Depuis l'invention de la pile Volta en 1800 et des autres technologies de piles, les avancées technologiques ont permis le développement de systèmes rechargeables comme les batteries au

plomb, les batteries au nickel, et finalement les batteries Lithium-ion qui sont aujourd'hui les batteries les plus développées à l'échelle mondiale.

1.2.1 Les batteries Plomb-acide :

Les premiers systèmes réversibles ont été les batteries au plomb que l'on appelle également batteries plomb-acide. La première batterie fut son apparition en 1859 et a été inventée par Gaston Planté [25]. Le système est constitué d'une électrode négative de plomb et d'une électrode positive d'oxyde de plomb. L'électrolyte utilisé est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4. Les réactions à chaque électrode sont présentées dans la figure 10. L'électrode de plomb est transformée en surface en sulfate de plomb pendant que l'électrode d'oxyde de plomb est également transformée en surface en sulfate de plomb au cours de la réaction. La réaction de charge consiste à effectuer les réactions inverses et à transformer le sulfate de plomb en plomb formé aux électrodes en plomb et en oxyde de plomb, comme indiqué sur la figure 10.

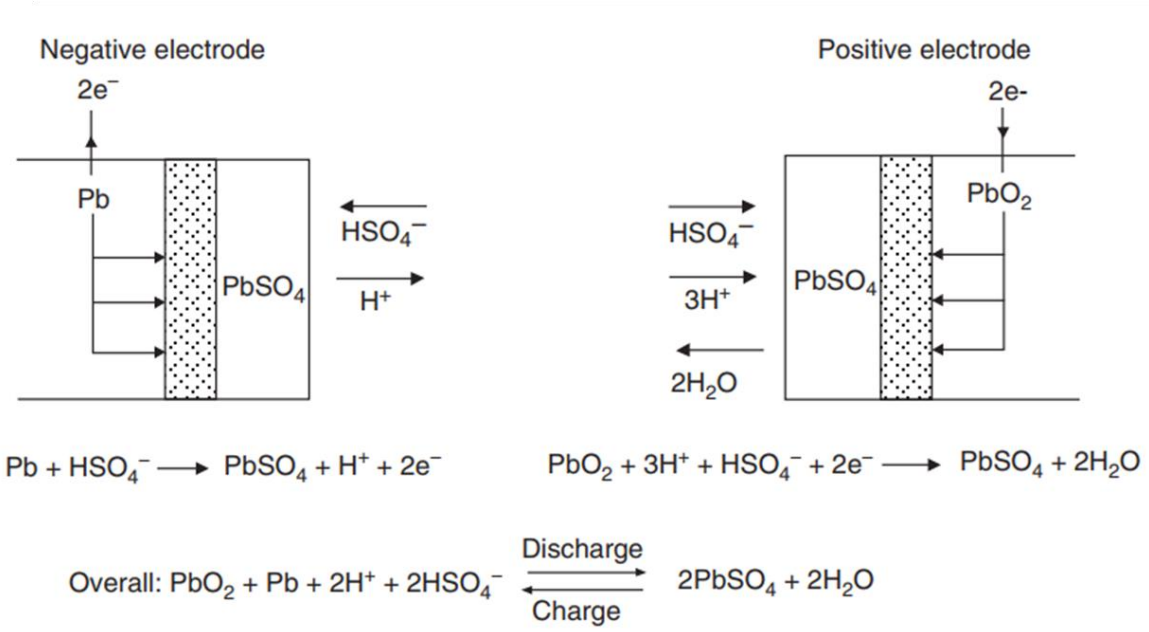


Figure 10 : *Fonctionnement d'une cellule électrochimique Plomb-acide [135].*

L'utilisation de ces accumulateurs peut mettre en jeu l'électrolyse de l'eau. On observe en effet une électrolyse lente en parallèle des réactions électrochimique liées au fonctionnement de l'accumulateur. Il y a donc une dégradation de l'électrolyte au cours de l'utilisation de ces

systèmes. Parmi certains des premiers systèmes industriels, un bouchon était placé de manière à pouvoir rajouter de l'eau et remettre à niveau l'électrolyte au cours de l'utilisation de la batterie [24]. La figure 11 représente des courbes de voltampérométrie d'un système plomb-acide qui illustrent l'apparition de l'électrolyse de l'eau lors de la charge du système.

L'avantage de cette technologie est son faible coût qui se situe à environ 100€/kWh. Elles restent aujourd'hui la principale utilisation du plomb. Sa simplicité et sa robustesse en font toujours aujourd'hui la principale technique pour les batteries de démarrage de véhicule. En 2010 les batteries au plomb représentaient 99% en poids des batteries utilisées dans l'automobile [26]. Elles sont en revanche limitées par des densités d'énergies spécifiques faibles qui se situent entre 25 et 35 Wh/Kg (60-120 Wh/L) en comparaison avec les systèmes plus récents. Le nombre de cycle réalisable est également relativement faible.

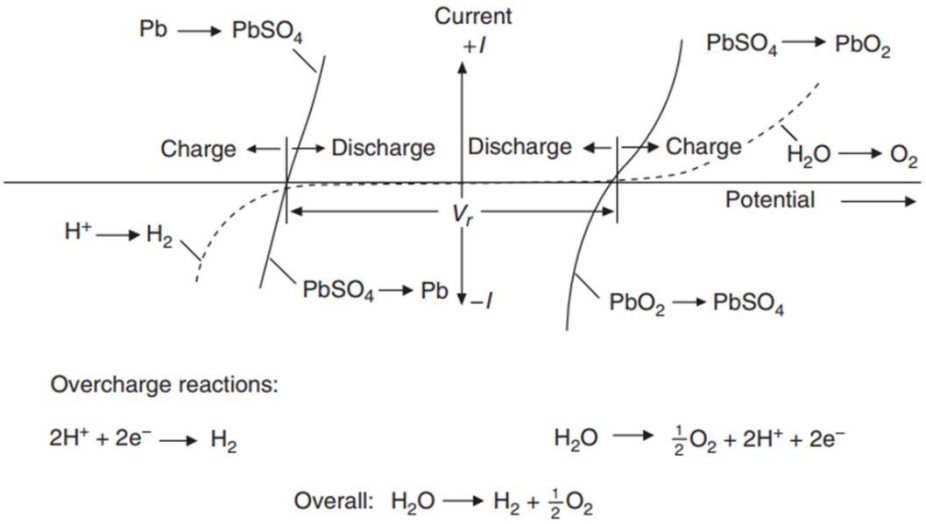


Figure 11 : *Courbe intensité-potentiel d'une batterie au plomb [135].*

D'un point de vue scientifique et technique, les réactions aux électrodes dans les batteries au plomb ne sont pas idéales du fait de la rupture de liaisons chimiques qu'elles provoquent à chaque électrode. Ces ruptures répétées modifient la structure et la forme des électrodes et limitent les performances de ces systèmes, notamment en terme de cyclabilité. Les avancées de la recherche ont permis de mettre au point des systèmes fonctionnant avec des matériaux d'intercalation. Lors des réactions électrochimiques associées à ces systèmes, un ion ou un proton est intercalé dans le matériau. Il n'y a alors pas de rupture de liaison et les électrodes sont alors beaucoup plus stables et performantes. C'est le cas des batteries au Nickel et des batteries au Lithium qui sont arrivées plus tard sur le marché. Ceci explique une meilleure

cyclabilité de ces batteries, qui reste toutefois limitée par la fatigabilité des matériaux d'insertions.

1.2.2 Les batteries au Nickel :

Les batteries au nickel sont des systèmes utilisant une électrode d'hydroxyde de Nickel structurée de manière lamellaire. La demi-réaction qui a lieu à cette électrode est la suivante :

$$Ni(OH)_2 + OH^- + e^- \rightarrow NiOOH + H_2O$$

Il y a donc un échange de proton entre l'électrolyte et l'électrode. L'avantage de cette demi-réaction redox est l'absence de rupture de liaisons chimiques du matériau. Le proton est alors intercalé entre les feuillets de l'électrode [27]. Ces électrodes sont utilisées dans des systèmes alcalin et il existe différents types de technologies basés sur l'électrode négative [28].

Les batteries Nickel-Cadmium ont été inventées autour des années 1900. Le premier brevet est déposé par Waldemar Jugner en 1902 [29]. L'électrode négative est une électrode de Cadmium à laquelle a lieu la réaction suivante :

$$Cd(OH)_{2(s)} + 2e^- \leftrightarrow Cd_{(s)} + 2OH^-$$

La tension de ces accumulateurs est de 1,3 V.

La figure 12 issue de la référence [28] illustre le principe de fonctionnement de ces systèmes.

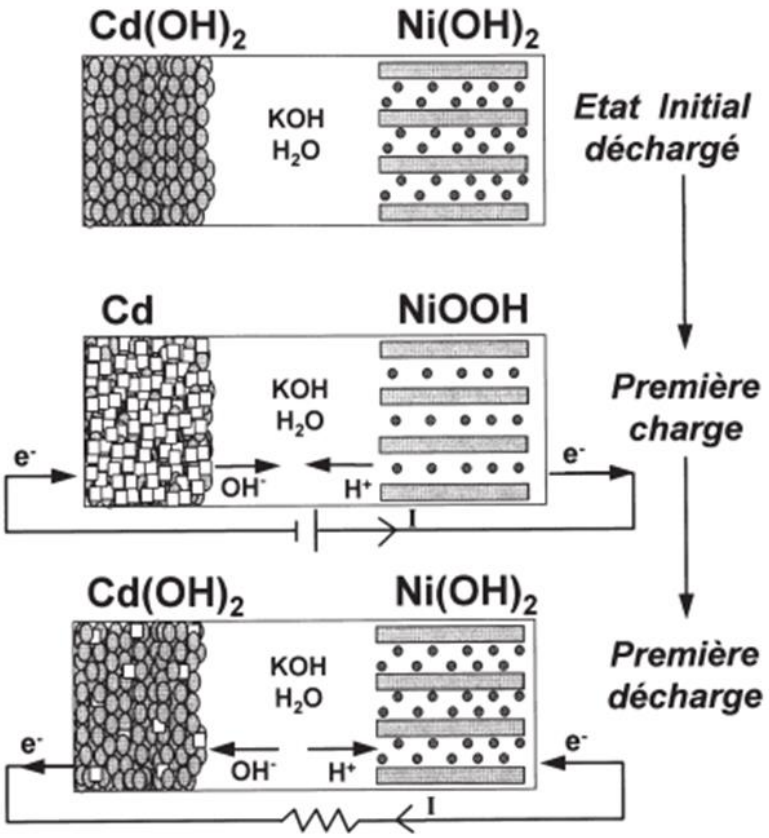


Figure 12 : *Principe de fonctionnement d'une batterie Ni-Cd [28]*

Ces batteries ont été commercialisées à partir de 1947. La densité d'énergie spécifique associée à ces systèmes est supérieure à celle des batteries au plomb qui se situe entre 45 et 65 Wh/Kg. Les batteries Ni-Cd ont été fortement utilisées à cette époque. Leur utilisation aujourd'hui est délaissée du fait de la toxicité associée au Cadmium.

Les batteries Nickel-Hydrogène développées peu après utilisent une électrode à dégagement de gaz qui produit de l'hydrogène lors du fonctionnement de la batterie.

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$$

Ces batteries ont été utilisées dans le domaine spatial et notamment pour les satellites [30] [31]. L'utilisation de l'hydrogène permet en effet des densités d'énergie massique supérieures à environ 80 Wh/Kg ainsi qu'une cyclabilité plus longue. Les utilisations en dehors du domaine spatial furent en revanche limitées du fait de la dangerosité de l'hydrogène. Elles sont aujourd'hui remplacées par les accumulateurs au lithium.

Les batteries Nickel-Zinc ont été reportées pour la première fois par Thomas Edison dans un brevet datant de 1901 [32].

$$Zn(OH)_{2(s)} + 2e^- \leftrightarrow Zn_{(s)} + 2OH^-$$

Elles ont ensuite été développées pour des applications industrielles à partir de 1932. Le principe de fonctionnement de ces accumulateurs est analogue à celui des batteries Ni-Cd. Le zinc présente en revanche un potentiel redox très négatif, une forte capacité massique, un faible coût lié à l'abondance du composé. De plus, il est non toxique et facilement recyclable. La tension nominale de la batterie est de 1,6 V [33]. Les propriétés des batteries Ni-Zn sont donc plus intéressantes vis-à-vis des batteries Ni-Cd mais présente en revanche un inconvénient majeur. En effet lors de la charge, le dépôt de zinc métallique n'est pas homogène et amène à la formation de dendrites. Ces dendrites croissent jusqu'à atteindre l'électrode positive et provoquent un court-circuit. La formation de dendrites de zinc a limité le développement à grande échelle des accumulateurs Ni-Zn. En revanche, un regain d'intérêt pour le sujet est apparu ces dernières années et les récents travaux ont permis d'améliorer la situation [34] [35].

Les dernières technologies en date sont les batteries Nickel-Métal Hydrure. Ces technologies ont été développées en 1975 par A. Percheron et J.H. Van Vucht. Elles ont ensuite été commercialisées en 1988 par Toshiba. L'électrode négative utilisée est un métal d'insertion capable d'échanger des protons avec l'électrolyte selon la réaction [36] :

$$M_{(s)} + xH_2O + xe^- \leftrightarrow MH_{x(s)} + xOH^-$$

La rupture de liaison chimique n'a alors lieu que dans l'électrolyte avec des réactions faisant intervenir un échange de proton intercalé dans le matériau des deux électrodes. Le métal utilisé peut-être du Vanadium, du Titane ou encore du Cobalt. Les batteries Nickel Métal Hydrure présentent des densités d'énergies de 80 Wh/kg (et 310 Wh/L) ainsi que des fortes puissances allant de 200 à1350 W/kg et une bonne cyclabilité (600 cycles). Les coûts des matériaux sont en revanche élevés.

Les batteries au nickel font office de transition entre les premiers systèmes au plomb et les systèmes Lithium-ion avancés qui exploitent totalement les connaissances scientifiques autour des matériaux et composés d'insertion.

1.2.3 Les batteries Lithium-ion :

A partir de 1960, on assiste à un intérêt croissant pour l'utilisation du Lithium dans les batteries. Les batteries Nickel Métal Hydrure décrites précédemment utilisent des techniques basées sur l'insertion d'un proton dans le matériau. Les technologies au Lithium utilisent le même principe mais appliqué cette fois-ci aux ions Lithium plutôt qu'aux protons. Le Lithium présente un grand nombre d'avantages. Ce métal est le plus léger avec une densité de 0,53 g/cm^3. Fortement électropositif, il permet d'atteindre des différences de potentiel entre 3 et 4 V. Ces deux propriétés permettent alors d'obtenir des densités massiques d'énergie plus grandes. Cependant, la stabilité du Lithium dans l'eau est mauvaise. De plus, la thermodynamique limite les applications électrochimiques dans l'eau à 1,23 V. En effet, au-delà de cette différence de potentiel l'eau est oxydée et réduite en oxygène et en hydrogène. Les électrolytes utilisés dans les batteries au Lithium sont alors généralement des électrolytes organiques, permettant d'atteindre les 3-4 V théoriques du Lithium.

En 1970, les premiers composés d'intercalations du lithium sont découverts (TiS_2, MoS_2). Ces découvertes ont amené au développement de batteries Lithium Métal en 1975. Dans ces systèmes l'électrode positive est un composé d'insertion dans lequel les ions Li^+ viennent s'insérer lors de la demi-réaction redox à cette électrode. L'électrode négative est une électrode de Lithium métallique, sur laquelle le Lithium sous forme ionique est électro-déposé puis consommé lors de la réaction inverse. Le problème principal de cette technique est l'apparition de dendrites de Lithium à l'électrode de Li métallique. Ces dendrites amènent à un court-circuit rapide de la batterie qui peut provoquer une explosion du système. De 1980 à 1989, des systèmes Li/MoS_2 ont été commercialisés par l'entreprise Moli Energy. Des incidents sont apparus sur des téléphones portables par explosion de ces batteries. Ces faits marquent la fin du développement de ces systèmes.

En 1980, les premiers concepts de batteries Lithium-ion sont posés. La figure 13 montre le schéma d'une telle batterie. L'électrode négative retenue est une électrode de Graphite qui est également un matériau d'insertion. Les ions Lithium s'insèrent donc dans l'électrode positive lors de la décharge, puis dans l'électrode de graphite durant la charge. Les demi-réactions considérées sont les suivantes :

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow LiCoO_2$$

$$LiC_6 \leftrightarrow Li^+ + C_6 + e^-$$

Il y a donc une alternance entre l'insertion des ions dans une électrode puis dans l'autre selon le sens de la réaction. La capacité théorique de ces batteries est alors directement liée à la quantité d'ions Lithium qu'il est possible d'insérer dans l'électrode. Sony commercialisa cette technologie en 1990.

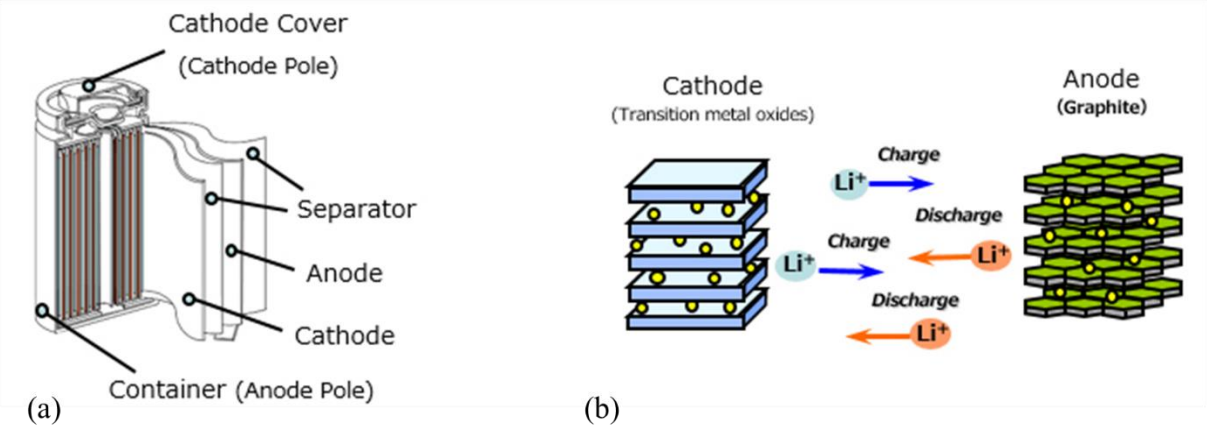


Figure 13 : *Batterie Lithium-ion* **(a)** *Vue éclatée* **(b)** *Schématisation des matériaux d'intercalation. Source : Industrial.panasonic.com*

Les années qui ont suivies, de nombreux nouveaux matériaux d'intercalations ont été découverts de manière à optimiser la technologie Lithium-ion. Une large gamme de matériau pour les électrodes positives et négatives a été développée. L'objectif de ces matériaux est de maximiser la capacité et la différence de potentiel. Il est alors possible de choisir la combinaison souhaitée entre les matériaux disponibles pour l'électrode positive et négative de manière à obtenir les propriétés voulues pour l'application. Il est à noter que le prix Nobel de chimie a été décerné en 2019 à John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour leurs travaux pionniers sur le Lithium-ion.

L'émergence des énergies renouvelables provoque un besoin toujours plus grand en densité d'énergie. De plus, le déploiement à grande échelle des véhicules électriques nécessite également des batteries ayant plus d'autonomie. Les technologies au Lithium sont aujourd'hui les plus utilisées mais sont difficilement compatibles avec ces considérations. Celles-ci sont utilisées dans les véhicules électriques qui peuvent atteindre 250 km d'autonomie [2]. L'exploitation du Lithium, cobalt et nickel provoque des problèmes environnementaux (extraction, batteries peu recyclées…) et éthiques. L'aspect de la sécurité est également remis en cause. En effet, dans les batteries Lithium-ion la présence d'un solvant organique

inflammable et d'une source d'oxygène provenant de la cathode présente potentiellement un facteur de risque incendie par l'utilisation de ces batteries.

Des solutions innovantes apparaissent depuis plusieurs années. Parmi ces technologies prometteuses on trouve l'utilisation de batteries métal-air et de batteries en flux.

1.2.4 Les batteries en flux :

Les batteries en flux sont des systèmes dans lesquels deux électrolytes sont séparés par une membrane [17]. A chacun des compartiments cathodique et anodique est placé un collecteur de courant. Les deux électrolytes sont reliés à leurs propres réservoirs et à une pompe qui permet la circulation de l'électrolyte entre le réservoir et le compartiment. La figure 14 illustre le fonctionnement des batteries à flux à partir de la référence [134].

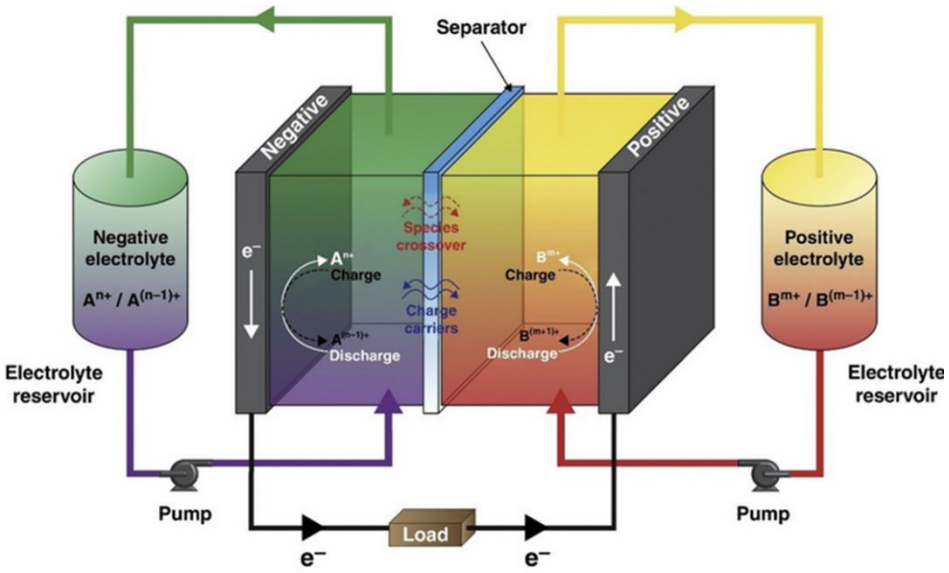


Figure 14 : *Principe de fonctionnement d'une batterie redox flow. [134]*

Les espèces utilisées dans ces systèmes sont des ions et de ce fait les couples redox ne sont pas solides. Il y a simplement présence d'échange d'électron modifiant le degré d'oxydation des ions en solution [37]. Le composant principal de ces systèmes est la membrane séparant les deux compartiments d'électrolyte. La membrane doit permettre le passage des ions n'intervenant pas dans les réactions aux électrodes pour assurer le passage du courant. En revanche, elle doit permettre d'éviter la contamination lente et le mélange lié au passage des espèces à travers les pores de celle-ci. Les travaux sur les membranes permettant la séparation

des électrolytes sont nombreux [19]. Les batteries en flux sont considérées comme appropriées à un développement à grande échelle du fait de leur conception modulaire et de leur adaptabilité à l'application considérée.

Depuis plusieurs dizaines d'années, les batteries redox flow (ie batteries en flux) sont développées à l'échelle industrielle. Plusieurs systèmes de batteries en flux ont montré des performances à l'échelle du MW. En revanche, les systèmes actuels ne sont pas encore assez performants pour un déploiement commercial à grande échelle [38]. Le principal verrou technologique associé à ces systèmes est l'augmentation de la densité de stockage d'énergie qui reste aujourd'hui assez faible en comparaison avec les systèmes au lithium [17].

Les espèces redox mises en jeu sont l'élément le plus important qui dicte les performances globales du système. La densité de stockage d'énergie dépend alors du potentiel redox des espèces et de leur solubilité. La tension de cellule est déterminée à partir des potentiels redox dans le compartiment cathodique et anodique ; tandis que la capacité dépend de la concentration effective. Cette dernière est définie comme étant la solubilité multipliée par le nombre de charge transférée pendant la réaction redox [39].

Le premier système moderne d'une batterie redox flow était un système Fer/Chrome développée par la NASA [40]. Les couples redox Fe^{2+}/Fe^{3+} et Cr^{2+}/Cr^{3+} utilisés sont présents dans les électrolytes cathodique et anodique. La tension de cellule est de 1,18 V.

$$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}\ (0{,}77\ V\ vs\ SHE)$$

$$Cr^{2+} \leftrightarrow Cr^{3+} + e^{-}\ (-0{,}41\ V\ vs\ SHE)$$

Le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} montre une bonne réversibilité et une cinétique rapide. En revanche, la cinétique lente associée au couple Cr^{2+}/Cr^{3+} demande généralement une température de fonctionnement élevée qui augmente significativement les coûts associés au développement du système [41]. De plus, le faible potentiel standard du couple Cr^{2+}/Cr^{3+} peut amener à une production d'hydrogène en parallèle des réactions souhaitées, ce qui limite l'efficacité Coulombique et la durée de vie. A cela s'ajoute les problèmes liés à la sécurité.

Les batteries en flow au Vanadium (VRB) ont été d'abord proposées en 1986 par Skyllas-Kazacos et al. [42]. Les couples redox utilisés sont les couples V^{2+}/V^{3+} et ${VO_2}^{+}/VO^{2+}$. L'avantage des VRB est alors d'utiliser le Vanadium comme élément commun pour l'anolyte et le catholyte représentant respectivement l'électrolyte de la demi-cellule anodique et cathodique. La tension de cellule est de 1,26 V dans une solution à 2M de H_2SO_4 [43].

L'utilisation d'un seul composé permet d'éviter les problèmes liés au mélange, la durée de vie de ces systèmes peut alors atteindre 20 ans [44].

$$VO_2{}^+ + 2H^+ + e^- \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O \ (1\ V\ vs\ SHE)$$

$$V^{3+} \leftrightarrow V^{3+} + e^- (-0{,}26\ V\ vs\ SHE)$$

Les VRB sont les batteries en flux ayant suscité le plus d'intérêt avec l'installation de certains démonstrateurs à l'échelle du MWh [45] [46] [47]. La concentration en Vanadium est autour de 2M en milieu acide et la densité d'énergie est autour de 30 $Wh{\cdot}L^{-1}$. Cette faible valeur en comparaison avec les systèmes rivaux comme les batteries Li-ion les rendent moins attractives. Il s'agit de la barrière principale pour une commercialisation à grande échelle de ces systèmes.

D'autres types de batteries en flux existent comme les batteries Zinc-Brome, Vanadium-Brome, ou encore les batteries en flux à base de complexes métalliques [37] [48]. De nombreuses innovations ont fait leur apparition. Citons par exemple la combinaison du Vanadium, des VRB et du fer des batteries en flux Fe/Cr. Des études récentes ont montré que l'utilisation de liquides ioniques dans les batteries en flux permet d'augmenter drastiquement la densité d'énergie qui atteint des valeurs 10 fois supérieures à celles des VRB [49].

Chacun de ces systèmes sont prometteurs et des applications industrielles de ces systèmes existent aujourd'hui. En revanche, il est toujours nécessaire d'augmenter la densité de stockage d'énergie offerte par ces technologies, de manière à renforcer leur déploiement à grande échelle.

1.3 Batteries Métal-air : état de l'art et verrous scientifiques

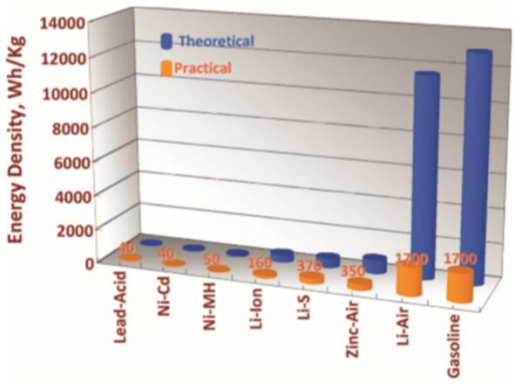
Les véhicules électriques fonctionnent généralement avec une batterie Lithium-ion. La densité d'énergie stockée par la batterie est alors d'environ 200 $Wh{\cdot}kg^{-1}$. La densité d'énergie théorique stockée par l'essence est de 12000 $Wh{\cdot}kg^{-1}$ et de 1700 $Wh{\cdot}kg^{-1}$ en pratique. L'autonomie des véhicules électrique est donc significativement inférieure à celle des véhicules à moteur thermique. Il est également nécessaire d'obtenir une puissance suffisante pour le démarrage et les applications nécessitant de forts couples mécaniques. Les véhicules hybrides permettent d'alterner le régime de fonctionnement entre moteur thermique et batterie électrique, optimisant

ainsi le fonctionnement du véhicule en fonction de la puissance demandée. Le déploiement à grande échelle de véhicules électrique demande donc l'utilisation d'une technologie plus performante que les systèmes Lithium-ion actuels. Le contexte de la transition énergétique présenté précédemment nécessite également d'augmenter la densité d'énergie des batteries.

Une autre application des batteries métal-air est le stockage d'énergie stationnaire, les batteries métal-air apparaissent comme de sérieuse alternative au batteries Lithium-ion pour les applications à haute densité d'énergie [23]. Ces batteries utilisent l'oxygène provenant du milieu extérieur comme réactant électrochimique. Les avantages sont alors d'avoir une source sans limite de réactant, d'alléger grandement le poids de la batterie et de laisser plus d'espace dans le système pour le stockage électrochimique à l'électrode métallique. Ces différents avantages donnent à ces technologies des densités d'énergie significativement importantes et plus de 10 fois supérieures au Li-ion. Les différents types de batteries métal-air dépendent de l'électrode métallique utilisée. La figure 15.a représente une comparaison des densités d'énergie de certaines batteries métal-air avec d'autres types de batteries. Les batteries Lithium-Air présentent une densité d'énergie largement supérieures aux autres systèmes mais fait toujours face à de nombreuses limitations technologiques [50]. Les batteries Zn-Air, Mg-Air, et Al-air reçoivent une attention croissante du fait de l'utilisation de matériaux abondants, peu coûteux et sécuritaires. Le tableau (b) de la figure 15 montre les caractéristiques des différentes batteries métal-air.

La technologie des piles métal-air non rechargeables existe depuis plusieurs dizaines d'années [51]. Les électrodes à diffusion de gaz sont généralement constituées de carbone poreux sur lequel est déposé un catalyseur [52]. A ces électrodes a lieu une réaction de réduction de l'oxygène (ORR).

(a)



(b)

Metal Oxygen	Cell Voltage (Volts)	Energy density (weight basis) (Wh/kg)	Energy density (volume basis) (Wh/L)
CaO	3.11	2972	9960
MgO	3.03	4032	14400
Li_2O_2	2.98	3487	8050
Li_2O	2.93	5252	10600
Al_2O_3	2.75	4332	17300
Na_2O	1.97	1703	3870
ZnO	1.68	1109	6220

Figure 15 : **(a)** *Densités d'énergie théorique de différentes technologies [57]* **(b)** *Caractéristiques des différents types de batteries métal-air [23]*

Une des difficultés pour rendre les systèmes rechargeables est de trouver des électrodes à dégagement de gaz bi-fonctionnelles permettant alors la charge et la décharge sans dégradation de l'électrode [53]. Les études portant sur les catalyseurs pour la réaction de réduction d'oxygène ont également permis d'améliorer les performances des électrodes [54].

Les récentes avancées scientifiques et techniques ont permis de transformer des systèmes comme les piles zinc-air en batteries rechargeables. Chaque système fait face à ses limitations scientifiques et techniques. Cette thèse porte sur l'amélioration des performances des batteries métal-air avec une attention sur les batteries Zinc-Air.

1.3.1 Les principaux types de batteries métal-air :

Parmi les batteries métal-air, les batteries Lithium-air suscitent un intérêt lié aux fortes performances de cette technologie. Cependant, l'utilisation du Lithium reste un inconvénient important à cette technologie. Il existe plusieurs types de batteries Li-air :

- Les batteries Li-air en électrolyte organique
- Les batteries Li-air en électrolyte aqueux
- Les batteries Li-air en électrolyte hybride
- Les batteries Li-air solides

La figure 16 montre la représentation schématique des différentes technologies de cellules Lithium-air rechargeables.

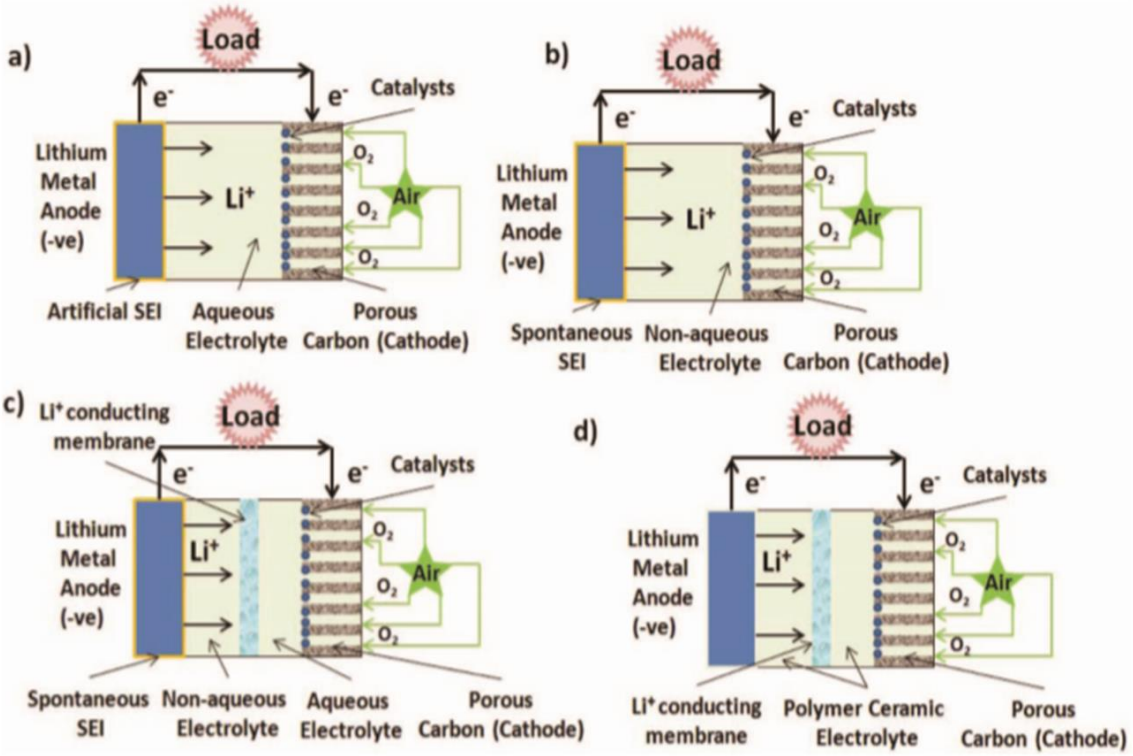


Figure 16 : *Schémas des différentes technologies de cellules Lithium-air rechargeables [23]* ***(a)*** *Electrolyte aqueux* **(b)** *Electrolyte organique* **(c)** *Cellule hybride* **(d)** *Electrolyte solide*

Pour chaque système, l'anode est composée de Lithium métallique. La réaction à l'électrode est la suivante [51] :

$$Li \leftrightarrow Li^+ + e^-$$

Dans le cas des électrolytes organiques, l'oxygène réduit donne lieu à un radical superoxyde qui est à l'origine de la dégradation irréversible de la cathode [55].

$$O_2 + e^- \rightarrow {O_2}^{\cdot -}$$

$${O_2}^{\cdot -} + Li^+ \rightarrow LiO_2$$

Dans le cas des électrolytes aqueux, la réaction de réduction de l'oxygène est la réaction bien connue de l'électrolyse de l'eau qui est utilisée dans les piles à combustibles en milieu basique [55] [56]. En revanche, l'électrode de Lithium métallique est dégradée par la corrosion [57].

Les systèmes hybrides séparent la cellule en deux compartiments séparés par une membrane prenant alors les avantages de chaque technologie et réduit les inconvénients liés à la dégradation des électrodes [58] [59].

Les batteries Lithium-air solide font également partie des technologies en développement permettant de s'affranchir de nombreux problèmes associés à l'utilisation d'un électrolyte liquide organique ou aqueux [60].

De manière générale, ces technologies souffrent encore de limitations technologiques. La décharge incomplète liée à la dégradation et à l'encrassement des pores de l'électrode de carbone poreuse par les produits de décharge, le manque de compréhension des effets des catalyseurs, la faible efficacité électrique liée aux fortes surtensions pendant la charge sont des exemples de limitations de cette technologie [23].

D'autres systèmes métal-air existent comme par exemple le système Magnésium-Air. Ces batteries sont composées d'une électrode de magnésium et d'une électrode à diffusion d'oxygène dans un électrolyte aqueux basique [61]. Ces batteries sont avantageuses pour leur faible coût et la valeur élevée du potentiel standard théorique du couple Mg/Mg^{2+} (-2,69 V vs SHE) qui procure à cette technologie une forte densité d'énergie. Les réactions aux électrodes sont les suivantes [23] :

$$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^{-} \ (-2{,}69\ V\ vs\ SHE)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \leftrightarrow 4OH^{-} \ (0{,}4\ V\ vs\ SHE)$$

Cette technologie est limitée par la forte polarisation qui a lieu à l'électrode de magnésium. En effet, l'électrode se corrode pendant la recharge de la cellule, donnant lieu à la formation d'oxyde et d'hydroxyde de Magnésium.

Cette formation de produits indésirables rend impossible l'exploitation actuelle des batteries Mg-Air. En revanche, des études récentes montrent que l'utilisation d'électrolyte organique permet de limiter la corrosion dans ces systèmes. Ceci peut être une piste pour transformer la pile Mg-Air en batteries rechargeable.

De plus, le potentiel d'utilisation de la cellule est supérieur à celui de la réaction d'évolution d'hydrogène (HER). Il y a alors une électrolyse de l'eau complète pendant la recharge. La réaction globale des produits secondaires est donc la suivante [61]:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Cette formation de produits indésirables rend difficile l'exploitation actuelle des batteries Magnésium-Air [62].

Il existe également d'autres types de batteries métal-air mais qui présentent, la difficulté repose sur la transformation des systèmes primaires non-rechargeables en systèmes rechargeables ayant une longue durée de vie. On peut citer par exemple les batteries Aluminium-air [63] qui fonctionnent sur le principe du remplacement de l'électrode d'Aluminium par une électrode neuve lorsque qu'elle est déchargée.

1.3.2 Les batteries Zinc-Air :

Parmi les batteries métal-air, les batteries au Zinc font partie des plus prometteuses pour répondre aux problématiques soulevées par le contexte énergétique actuel. Celles-ci présentent l'avantage de n'utiliser que le Zinc qui est un matériau abondant, sécuritaire et peu coûteux. Ces batteries présentent des performances très intéressantes ainsi que l'avantage d'être recyclables [64]. La densité d'énergie théorique des batteries Zinc-Air est de 1000 $Wh \cdot kg^{-1}$. Des systèmes industriels de batteries zinc-air commencent à voir le jour comme par exemple la société Nant Energy aux Etats-Unis ou ZnR Batteries en France.

Les batteries Zinc-Air sont composés d'une électrode à air qui permet la diffusion de l'oxygène dans la cellule électrochimique, d'une électrode de Zinc métallique et d'un séparateur, ainsi qu'un électrolyte alcalin [23]. La figure 17 représente une cellule industrielle ainsi qu'une vue schématique d'une cellule zinc-air à deux électrodes.

Les systèmes zinc-air primaires non-rechargeables existent depuis plusieurs dizaines d'années et sont industrialisés. La difficulté à rendre ces systèmes rechargeables vient des réactions électrochimiques qui ont lieu pendant la recharge de la cellule.

A l'électrode de Zinc, le Zinc métallique est oxydé en ions zincate durant la décharge. Lorsque l'électrolyte devient supersaturé en zincates, ces ions se décomposent en oxyde de Zinc. Pendant la charge, les ions zincates sont réduits en zinc métallique à l'électrode. L'électrode à air est composée de carbone poreux et de couche de PTFE déposés sur un collecteur de courant. Un catalyseur présent sur le carbone permet d'optimiser la vitesse de réaction durant la décharge. A cette électrode a lieu la réaction de réduction d'oxygène (ORR) durant la décharge, et la réaction inverse (OER) pendant la charge.

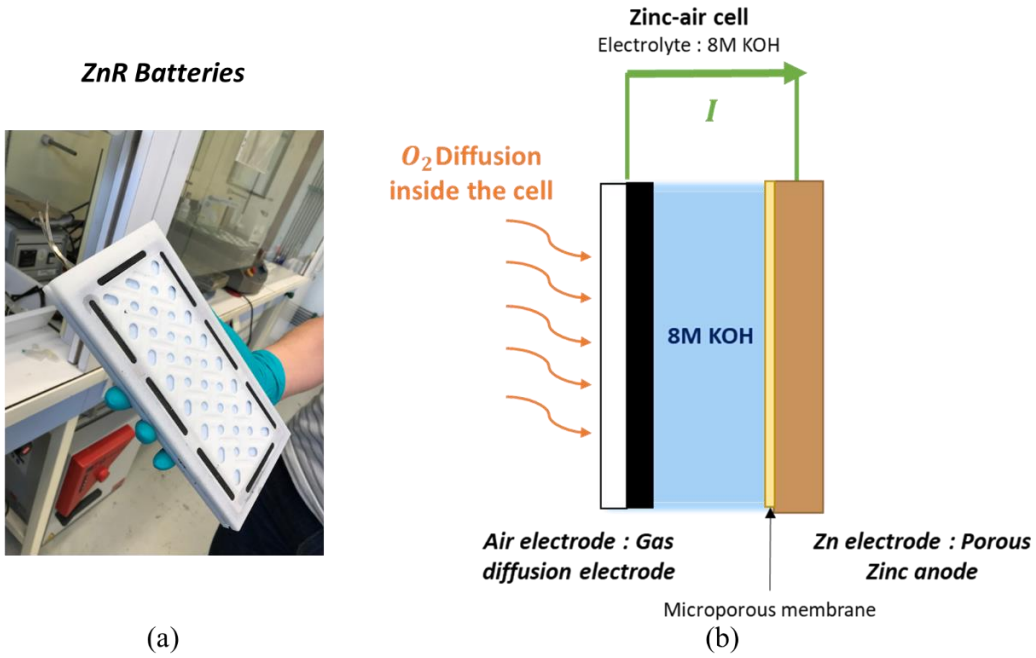


Figure 17 : **(a)** *Cellule industrielle développée par ZnR Batteries* **(b)** *Schéma d'une cellule Zinc-Air à deux électrodes*

Les réactions aux électrodes sont alors les suivantes :

$$\textbf{\textit{Electrode négative :}}\ Zn + 4OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_4{}^{2-} + 2e^-$$

$$Zn(OH)_4{}^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$$

$$\textbf{\textit{Electrode positive :}}\ O_2 + 4e^- + 2H_2O \leftrightarrow 4OH^-$$

Le principal inconvénient de cette technologie est sa faible durée de vie. En effet le processus de charge provoque une croissance de dendrites de Zinc lorsque le Zinc est régénéré à l'électrode. Cette déposition non-uniforme du métal provoque un court-circuit lorsque les dendrites atteignent l'électrode positive. Egalement, l'électrode à air qui est une structure fragile se dégrade lorsque la réaction d'évolution d'oxygène a lieu à sa surface. On peut également noter la dégradation du carbone et du catalyseur aux potentiels de charge élevés [23]. Cependant, les récentes études sur les batteries zinc-air ont permis de trouver des solutions pour limiter l'impact des dendrites et la dégradation de l'électrode à air [65] [66].

Différentes techniques permettent de limiter la croissance de dendrites à l'anode de zinc. La technique principale correspond à la réalisation d'électrodes poreuses de manière à obtenir une croissance dendritique dans les pores avant de croître en surface [67]. Ces électrodes sont généralement préparées à partir d'une solution aqueuse contenant de l'oxyde de zinc, une dispersion de Teflon, 1 à 10% en masse de cellulose, ainsi que des traces d'oxyde métallique.

Ces dernières permettent d'augmenter le potentiel de réaction d'évolution d'hydrogène et par conséquent d'éviter cette réaction parasite [66] [68]. La solution visqueuse est filtrée sous vide avant d'être compressée et séchée à l'air chaud. Les électrodes résultantes peuvent réaliser jusqu'à 500 cycles de charge/décharge. Il a également été montré que l'utilisation d'additifs organiques dans l'électrode ou l'électrolyte permet de diminuer la croissance et la propagation des dendrites [69] [70]. Ces additifs adsorbent les sites de croissance rapide et diminue l'inhomogénéité du dépôt de Zinc. Banik et al. [71] ont notamment montré que l'utilisation de polyéthylène-glycol (PEG) dans l'électrolyte pouvait réduire de manière significative la croissance de dendrites. Ces résultats sont en accord avec la modélisation proposée par les auteurs. Ces résultats obtenus par Banik et al. sont indiqués sur la figure 18.

Récemment, des électrodes optimisées permettant de réaliser 800 à 1500 cycles ont été développées par le S.C.P.S. en France. Ces électrodes ont été réalisées dans le but d'obtenir les meilleures performances en cyclage. Elles sont composées d'une mousse de cuivre comme collecteur de courant, remplie d'un mélange de précurseur de zinc, d'un conducteur électronique céramique (TiN) et d'un polymère liant. Le conducteur céramique permet également de retenir les ions zincates, ce qui permet une déposition plus homogène du zinc pendant la charge [72].

Il existe maintenant différents protocoles permettant de réaliser des électrodes de zinc poreuses permettant d'optimiser la structure et la durée de vie de l'électrode [73]. Les électrodes sont généralement recouvertes d'un séparateur permettant d'empêcher le contact électrique entre les électrodes et de rendre plus homogène la répartition du zinc déposé. Ces séparateurs généralement en polypropylène ou polyéthylène permettent alors de renforcer le rôle de la structure poreuse sur la durée de vie du système [66].

Il existe également d'autres techniques permettant de limiter la croissance dendritique comme par l'exemple l'utilisation de courants pulsés [34] [74] ou bien l'utilisation d'électrolyte en écoulement [75].

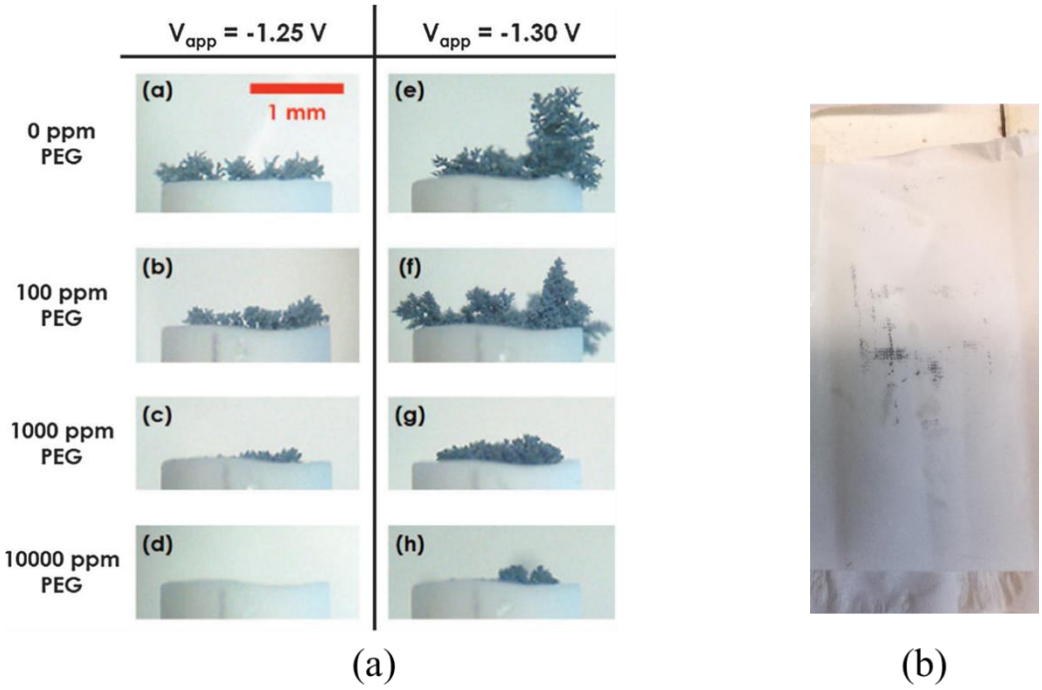


Figure 18 : (a) *Evolution de la croissance dendritique en présence d'additifs [66]* **(b)** *Photo d'un séparateur percé par la formation de dendrite*

La difficulté du côté de l'électrode à air est de trouver une électrode capable de réaliser les réactions d'OER et d'ORR de manière répétée sans dégradation de celle-ci. Il faut également trouver le catalyseur permettant d'augmenter l'activité de chaque réaction. Des catalyseurs Co2O3/carbone structurés sous formes de nanotubes et des catalyseurs Ni-Fe sont efficaces et stables dans les gammes de potentiels de charge et décharge [53]. Récemment, Cheng et al. [76] ont réalisés des électrodes à air obtenues à partir d'un catalyseur $NiS_x - FeO_y$ déposé sur une feuille de fibre de carbone. Ces électrodes ont montré de bonnes performances pour une utilisation dans les batteries Zinc-Air. Les avantages de cette méthode sont les faibles coûts et la facilité de réalisation. Il a été cependant observé une dégradation par les bulles de la structure fragile des électrodes à air lorsque la réaction d'évolution d'oxygène y a lieu de manière répétée [77].

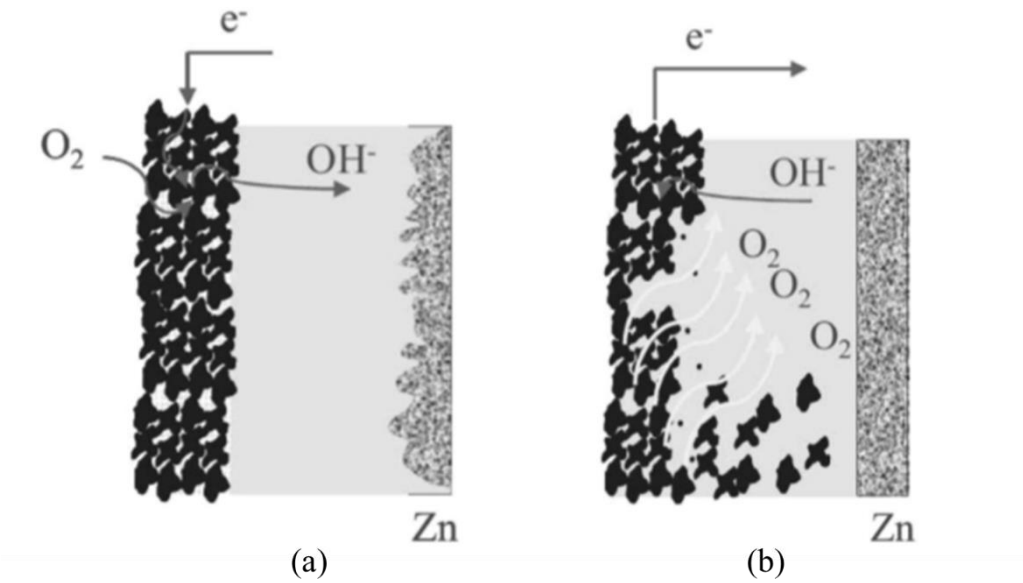


Figure 19 : *Illustration de la dégradation d'une électrode à air* ***(a)*** *Processus de décharge* ***(b)*** *Processus de charge [72]*

Cette dégradation diminue les performances de l'électrode et a pour origine la cassure mécanique de la couche de carbone poreux lorsque des bulles s'y forment [23] [78]. Ce mécanisme est illustré dans la figure 19. Il peut être évité par l'utilisation d'un système à 3 électrodes [72]. Dans ces systèmes, deux électrodes différentes sont utilisées pour l'OER et l'ORR. La réaction de réduction d'oxygène en décharge a lieu sur l'électrode à air, tandis qu'une électrode adaptée à la réaction d'évolution d'oxygène est utilisée durant la recharge du zinc (voir fig 20). Des études récentes ont permis de développer des électrodes performantes de manière durable pour la réaction d'évolution d'oxygène. Ces électrodes sont adaptées à une application dans des batteries métal-air sans augmentation importante du poids des cellules [79].

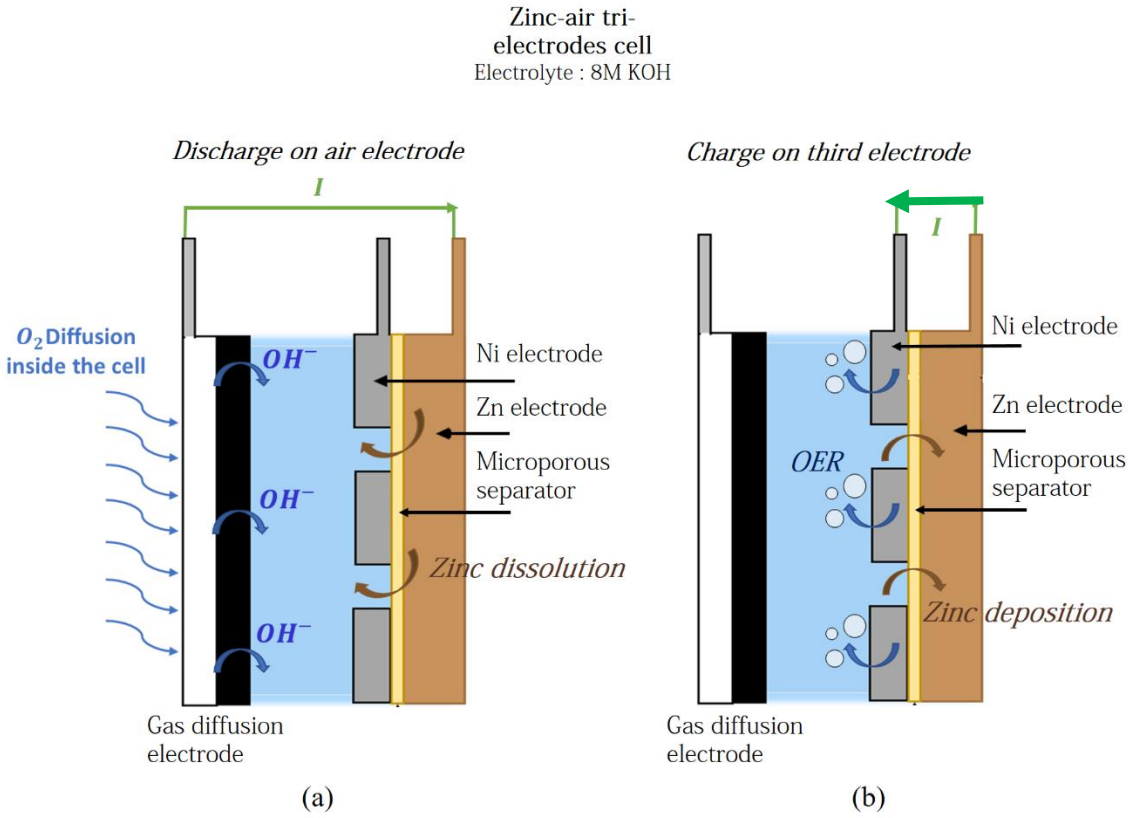


Figure 20 : *Montage Zinc-Air à 3 électrodes (3ème électrode en Nickel)* ***(a)*** *Processus de décharge* ***(b)*** *Processus de charge*

Les différents travaux sur les batteries zinc-air ont permis de lever les verrous scientifiques et techniques posés par les systèmes primaires non-rechargeables. Les études portant sur le choix et l'architecture des électrodes et du séparateur fournissent aujourd'hui à cette technologie une existence industrielle en Europe, en Chine et aux Etats-Unis [80] [81] [82]. En revanche, la problématique des dendrites n'est que partiellement résolue. La croissance de dendrites reste en effet problématique au bout d'un certain nombre de cycles malgré les optimisations apportées aux électrodes. Ce phénomène est aujourd'hui encore le phénomène limitant principalement la durée de vie des cellules. En revanche, des durées de vies raisonnables sont tout de même reportées dans la littérature dans des systèmes optimisés [73] [83].

La problématique de la réaction d'évolution d'oxygène est également partiellement résolue. La formation de bulles ne permet pas de charger à des courants suffisamment importants les cellules, rendant alors le processus de charge lent. La formation intense de bulles provoque la dégradation rapide de l'électrode à air. L'utilisation de systèmes à 3 électrodes permet d'éviter cette dégradation. Cependant, l'accumulation de bulles dans la cellule et à la surface de l'électrode limite toujours les charges rapides. Peu de travaux sur l'impact des bulles dans ce type de cellules sont disponibles. Wang et al. ont récemment montré que l'évacuation forcée

des bulles par écoulement de l'électrolyte permet d'éviter la coalescence et les augmentations fortes de surtension [84]. L'utilisation d'un écoulement d'électrolyte peut également permettre de modifier la forme des dendrites qui sont alors plus arrondies et atteignent l'électrode à air après plus de cycles [75]. Ces études récentes montrent que l'utilisation d'un écoulement d'électrolyte semble être une voie intéressante pour la levée des derniers verrous scientifiques et l'avenir des batteries zinc-air. De manière générale, l'utilisation de flux d'électrolyte dans les batteries métal-air est actuellement en début de développement et a été récemment recommandé pour le futur de ces systèmes par les spécialistes internationaux [78].

Ainsi, l'impact des bulles sur les cellules électrochimiques comportant une ou plusieurs électrodes à dégagement de gaz est actuellement débattu dans la littérature. Des cellules à électrolyse en écoulement existent depuis plusieurs années [85]. La conception des cellules à électrolyse doit présenter un gap suffisant entre les électrodes pour éviter des augmentations fortes de potentiel. Des études sur les gaps optimaux ainsi que sur la réalisation de cellules en écoulement montrent que l'évacuation des bulles permet dans certaines conditions de diminuer ces augmentations de potentiel [85] [86]. Certains auteurs ayant également étudié l'impact des bulles d'électrolyse sur les potentiels de cellule ne reportent pas d'effet de l'évacuation des bulles en régime d'écoulement turbulent [87]. La diminution du potentiel de cellule par l'évacuation des bulles semble dépendre des conditions d'écoulement et de la géométrie de la cellule. Récemment, ces études ont été transposées aux cellules Zinc-Air [84]. Wang et al. [84] reportent une diminution du potentiel de l'électrode à dégagement d'oxygène en régime d'écoulement d'électrolyte. Les cellules utilisés sont horizontales et les bulles formées sur la partie inférieure de l'électrode sont bloquées par celle-ci et ne peuvent alors pas s'évacuer par gravité. Il en résulte de nombreux phénomènes de coalescence et une augmentation forte du potentiel de l'électrode. L'application de l'écoulement d'électrolyte permet ici de garder une valeur de potentiel stable. Cette étude est la seule discutant l'utilisation du flux pour l'évacuation des bulles dans des batteries et non des électrolyseurs. La modélisation théorique de l'impact des bulles sur les potentiels d'électrode n'est aujourd'hui que peu établie. L'augmentation du potentiel peut-être traduite à travers une augmentation de la résistivité de la cellule dans son ensemble lors de la présence de bulles [85] [88]. L'augmentation du potentiel est essentiellement due au recouvrement de la surface de l'électrode par les bulles faisant varier sa densité de courant effective. Nouri-Khorasani et al. ont réalisé un modèle de la croissance des bulles d'oxygène prenant en compte le recouvrement de la surface de l'électrode.

Sur les quelques études à propos de cellules métal-air en écoulement, il n'existe aujourd'hui aucune étude sur la rentabilité énergétique de tels systèmes. L'apport énergétique apporté par l'écoulement lorsque celui-ci permet la diminution du potentiel de cellule n'est également pas discuté dans la littérature concernant les cellules à électrolyse.

Il est à noter également que parmi les quelques modèles développés, aucun ne permet de refléter les dynamiques d'évacuation naturelle ou forcée des bulles à travers l'étude du recouvrement de la surface.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur la problématique de recharge rapide de ces systèmes associée à la réaction d'évolution d'oxygène pendant la recharge. L'objectif est de réaliser une cellule zinc-air en écoulement d'électrolyte pour l'évacuation forcée des bulles. Les analyses expérimentales seront réalisées pour développer un modèle analytique et une simulation numérique. La rentabilité énergétique de l'écoulement sera détaillée et une optimisation de ces systèmes est présentée à la fin de ce mémoire.

Synthèse et conclusion

A travers ce chapitre, une analyse bibliographique a été présentée. Les besoins énergétiques de plus en plus grandissants, la raréfaction des énergies fossiles, leurs néfastes impacts environnementaux ainsi que la nécessité de réduire la production des gaz à effet de serre favorisent le développement des énergies renouvelables. Le caractère intermittent de ces dernières nécessite le stockage énergétique pour restituer ultérieurement l'énergie pour répondre aux besoins selon la demande instantanée.

Différentes technologies ont été développées. Le stockage par technologie mécanique, thermique ou par voie électrochimique a été développé. Parmi ces technologies de stockage d'énergie, les batteries font actuellement l'objet de recherches scientifiques avec des enjeux industriels à l'échelle mondiale. Elles présentent les avantages de répondre aux exigences de portabilité et modularité. Bien qu'elles aient des performances avantageuses, les batteries Lithium-ion majoritairement employées présentent des limitations notamment pour les grandes capacités de stockage. A cela s'ajoutent les problématiques liées à l'environnement et à la sécurité. Outre les problèmes énumérés précédemment, les batteries au lithium présentent des performances encore légèrement trop faibles pour permettre le déploiement à grande échelle avec un coût encore relativement élevé. Face à ces différentes problématiques, les activités de recherche dans ce domaine ont connu une croissance exponentielle. Ceci a permis de rendre certaines technologies métal-air primaires non rechargeables en batteries rechargeables. L'utilisation de l'oxygène atmosphérique permet à ces batteries d'être optimisées en termes de compacité. Ces avantages confèrent à ces technologies des densités de stockage theorique d'énergie jusqu'à 10 fois supérieures à celle des batteries lithium-ion. Cependant les batteries métal-air souffrent encore de limitations importantes bloquant leur développement industriel. Les batteries Zinc-Air sont en revanche aujourd'hui plus avancées et proches d'un déploiement à grande échelle par rapport aux autres systèmes métal-air. La start-up Znr Batteries, spin-off de EDF est un exemple d'entreprise développant des batteries Zinc-Air industrielles.

Cependant, les réactions inverses pendant la recharge sont responsables des limitations actuelles de cette technologie liées à la formation de dendrites provoquent un court-circuit. La deuxième difficulté concerne l'électrode à air qui se doit d'être bi-fonctionnelle pour assurer respectivement les réactions de réduction et d'évolution de l'oxygène. Des couches de PTFE et

de carbone poreux avec une couche de catalyseur stable sont alors utilisés pour assurer ces fonctions.

L'application de forts courants engendre une production et une accumulation forte de bulles dans la cellule, ce qui augmente fortement le potentiel et renforce l'inhomogénéité du dépôt de zinc métallique.

Les performances des batteries Zinc-Air pourrait alors être améliorées par l'évacuation des bulles produites. De récentes études sur des cellules Zinc-Air en écoulement ont montré que l'écoulement permet de stabiliser le potentiel électrique de la cellule et d'augmenter le nombre de cycles. De manière générale, l'utilisation du flux d'électrolyte semble être une technique intéressante pour la résolution des problématiques associées au développement des batteries métal-air.

L'étude bibliographique présentée dans ce premier chapitre a permis de situer l'intérêt scientifique, économique et industriel de la problématique posée.

Chapitre 2.

Effet de l'écoulement sur les électrodes productrices de phase gazeuse : Dispositifs et résultats Expérimentaux

Résumé :

Ce chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour mener les travaux dans le cadre de cette thèse. Les cellules millifluidiques conçues et réalisées au laboratoire par un procédé de fabrication additive 3D sont présentées. Une cellule à électrolyse ainsi qu'une cellule Zinc-Air en charge réalisées dans le cadre de ces recherches sont détaillées dans ce chapitre. Des cellules optiques, permettant la visualisation des électrodes sous microscope pendant le fonctionnement des cellules en flux sont également fabriquées au laboratoire. La caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique permet de confirmer les réactions ayant lieu aux électrodes et de mesurer les paramètres de cinétique électrochimique associés aux réactions. Ces paramètres seront utilisés pour la modélisation des phénomènes. La mise en écoulement de l'électrolyte apporte une diminution du potentiel électrique des électrodes à dégagement de gaz. Cette diminution dépend du débit et permet de réduire significativement les potentiels de cellule. Cette diminution de potentiel signifie alors une diminution de la puissance consommée pendant le processus de charge.

Ces résultats expérimentaux montrent le rôle de l'écoulement sur les tensions de cellule et confirment que l'utilisation du flux d'électrolyte est un bon moyen d'améliorer les propriétés des cellules Zinc-Air rechargeables ou des cellules à électrolyse. La dynamique de l'évolution du potentiel dépend de l'évolution de la surface active de l'électrode et donc des décrochages et de la croissance des bulles. Pour des fortes densités de courant, des phénomènes oscillants peuvent apparaître.

Une caractérisation optique est présentée dans ce chapitre pour mettre en évidence la formation et le développement des bulles. Les vidéos prises permettent d'observer les phénomènes de nucléation, de croissance, de coalescence et de décrochage. La distribution de la taille des bulles est évaluée pour différents courants et différents débits. Cette distribution a une forme bimodale indiquant deux types de population de bulles. Ces mesures montrent également l'évolution du rayon critique de décrochage qui décroît avec la densité de courant et le débit. Les bulles de petites tailles sont très nombreuses lorsque le courant augmente et leur départ de l'électrode provoque un flux de bulles entrainant avec elle les bulles de la population de grande taille. L'écoulement d'électrolyte diminue les rayons critiques de décrochage et le nombre de bulles sur l'électrode.

Les expériences sous microscope permettent de réaliser des mesures renseignant sur le comportement des électrodes qui vont servir pour alimenter le modèle global analytique ainsi que la simulation numérique.

Chapitre 2 :

Effet de l'écoulement sur les électrodes productrices de phase gazeuse : Dispositifs et résultats expérimentaux

Jusqu'ici le fonctionnement général d'une batterie Zinc-Air ainsi que les différentes problématiques associées à chacun de ses composants ont été abordés. Il en ressort à travers les études disponibles dans la littérature que la présence de phase gazeuse générée lors de la charge diminue les performances de la cellule [89].

La présence de bulles engendre en effet d'importantes surtensions à l'électrode de dégagement de gaz, empêchant la réalisation de recharge rapide à forts courants. Afin d'étudier et de remédier à ce problème, l'introduction d'un écoulement forcé a été privilégiée. Ainsi, ce chapitre présente tout d'abord la réalisation et l'étude de systèmes électrochimiques générateurs de gaz en régime d'écoulement millifluidique. Deux systèmes ont été étudiés. Le premier correspond à une cellule à électrolyse avec dégagement d'oxygène sur une électrode de platine et dégagement d'hydrogène sur une électrode de carbone. Dans ce cas, les bulles sont formées aux deux électrodes. Le deuxième système est relatif à une demi-cellule Zinc-Air avec dégagement d'oxygène sur une électrode de nickel et électrodéposition de zinc sur une électrode de zinc. Ce système reprend la configuration en charge des montages à 3 électrodes des batteries Zinc-Air discuté dans le chapitre précédent. L'introduction d'un écoulement forcé permet d'évacuer la phase gazeuse générée aux électrodes. L'analyse de l'effet de l'évacuation forcée de ces bulles est présentée dans ce chapitre ainsi que la mise en évidence de l'impact sur les performances énergétiques de ces systèmes Les mécanismes de formation de la phase gazeuse ainsi que l'observation microscopique des bulles générées sont ensuite étudiés. La prise en compte de deux populations de bulles observées permettra dans le chapitre 3 d'élaborer une approche analytique et une approche numérique pour modéliser les phénomènes mis en jeu.

2.1 Dispositifs millifluidiques

2.1.1 Conceptions millifluidiques et techniques d'usinage

La conception de cellules électrochimiques en flux doit permettre un écoulement homogène de l'électrolyte afin d'assurer une évacuation la plus homogène possible des bulles dans l'électrolyte ainsi que sur la surface de l'électrode. Le dimensionnement doit prendre en compte également un débit le plus bas possible afin de réduire la consommation énergétique engendrée par l'écoulement. Ainsi un choix technologique de fabrication doit être judicieux pour prendre en compte ces considérations d'optimisation. Les formes géométriques choisies pour l'écoulement sont donc importantes. En effet, certains designs peuvent présenter des pertes de charges mécaniques importantes conduisant à une augmentation de la consommation énergétique liée à l'écoulement. Des lignes de courant de flux préférentielles peuvent également apparaître. Ce type de situation exige alors une augmentation du débit pour pouvoir déloger et évacuer les bulles dans les zones plus isolées.

Les technologies de fabrication additives apparaissent comme de nouveaux moyens innovants de fabrication permettant la réalisation de pièce à partir de modèles CAO 3D sans nécessiter de programmes d'usinage. Contrairement à l'usinage classique qui se réalise par enlèvement de matière, la fabrication additive fonctionne à l'inverse par ajout de matière. Les modèles 3D sont directement fabriqués selon le modèle s'affranchissant ainsi toute les contraintes d'usinage liées au passage de l'outil. Les conséquences immédiates sont les possibilités d'usinage de pièces creuses (ou d'avoir une partie de la pièce à imprimer creuse) ainsi que la réalisation de géométries complexes pouvant éventuellement comporter des courbures importantes. Ces géométries ne peuvent pas toujours être réalisées par les moyens classiques, quand bien-même elles le seraient, une réflexion est nécessaire en amont pour programmer l'usinage. De plus, plusieurs pièces doivent souvent être fabriquées et assemblées entres-elles pour obtenir la forme souhaitée alors qu'elle peut être obtenue directement en une seule pièce par la fabrication additive.

Dans chaque cas, la fabrication est réalisée couche par couche, la pièce par superpositions successives de couches de faible épaisseur. Ces technologies sont de plus en plus répandues du fait de leurs nombreux avantages décrits ci-dessus. Les inconvénients de ces techniques restent

le choix parfois limité de matériaux (certains polymères et certains métaux) et la durée de fabrication qui peut être, selon la géométrie à imprimer, 5 à 100 fois supérieure aux procédés classiques de mise en forme (injection, extrusion, usinage…). Ce qui limite encore l'utilisation de la fabrication additive à un usage hors-production à grande échelle de pièces.

En prenant en compte les considérations précédentes, la technique choisie pour la réalisation des cellules en écoulement est la stéréolithographie (SLA) (présentée en figure 21). Cette technique utilise un laser UV pour de solidifier les zones qu'il balaye dans une résine liquide photosensible.

La fabrication additive permet la réalisation de cellules ayant des canaux de circulation d'électrolyte directement intégrés à la conception et à la réalisation de la pièce, s'affranchissant des contraintes d'usinage liées au passage de l'outil et offrant donc de nombreuses possibilités de géométries pour l'écoulement. Le choix de la fabrication additive est également motivé par la simplification des problèmes d'étanchéité.

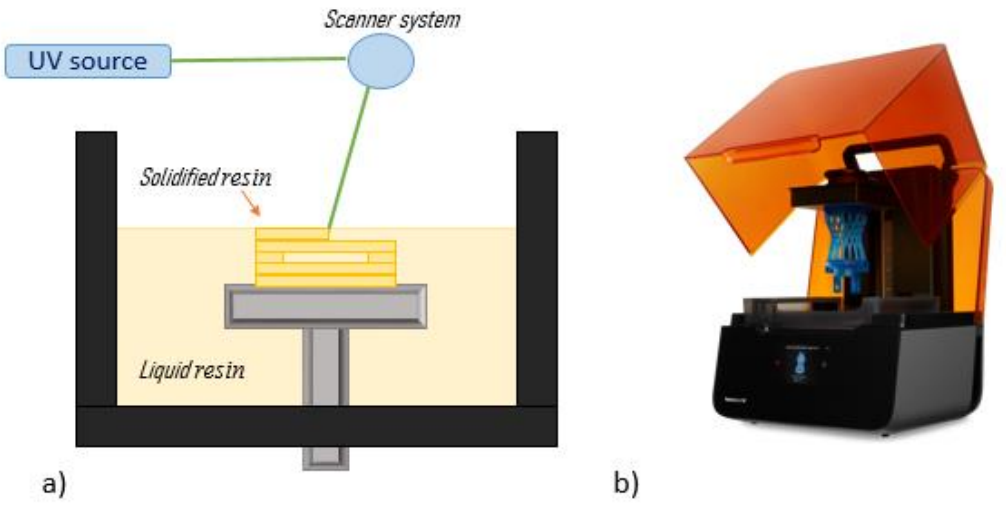


Figure 21 : (a) *Schéma de principe du procédé de stéréolithographie (SLA)* ***(b)*** *photographie d'une imprimante 3D par SLA (Formlabs, Form 2)*

La stéréolithographie permet la réalisation de pièces non-poreuses. Cependant, certains procédés de fabrication additive laissent aux pièces fabriquées une porosité résiduelle généralement liée à la solidification non homogène de la matière fondue. La possibilité de choisir différentes résines aux propriétés variées, notamment mécanique et thermiques, procure à cette technologie des applications variées comme dans la recherche, la santé, l'industrie, la joaillerie, et l'usage pour particulier. Il est à noter que ces résines sont chimiquement stables

avec les électrolytes basiques usuellement utilisés dans les cellules Zinc-air. La diversité de leur aspect permet également d'obtenir des pièces semi-transparentes. Les tolérances d'usinage associées à cette technique sont de l'ordre de 25 μm et sont tout à fait suffisantes pour répondre aux exigences des cellules réalisées dans le cadre de ces travaux de recherche.

2.1.2 Description et choix des composants : Cellule, électrolyte, électrodes et séparateur

Dans cette section, le choix des différents composants ainsi que les moyens de mesures sont présentés. Concernant la cellule, le choix de l'électrolyte, la cellule millifluidiques et les électrodes seront décrits avant de présenter les moyens de mesures optiques et électrochimiques.

Une batterie électrique se caractérise par un assemblage de cellules composées de deux couples oxydant-réducteur échangeant des électrons. L'association de deux électrodes, l'une positive et l'autre négative, constitue l'entité primaire d'une cellule électrochimique. Les deux électrodes baignent dans une solution électrolytique. La réaction entre l'électrolyte et les électrodes est à l'origine du déplacement des électrons et des ions dans la solution. Ainsi, l'électrolyte a pour fonction d'assurer la conduction ionique et, plus généralement, de participer à la réaction électrochimique.

2.1.2.a. Electrolyte :

Le rôle de l'électrolyte est d'agir en tant que conducteur pour faire circuler les ions entre les électrodes positives et négatives lorsque la batterie est en cours de charge ou de décharge. L'électrolyte doit assurer un transport rapide des ions et une stabilité chimique et électrochimique satisfaisante. Cependant, un regard doit être également porté sur les problèmes de sécurité qui résultent de l'instabilité thermique, de l'inflammabilité et de la possibilité de fuite. Les batteries Zinc-air présentent l'avantage d'utiliser des électrolytes aqueux, s'affranchissant ainsi des problématiques associées à l'emballement thermique.

L'électrolyte utilisé pour étudier l'effet de l'écoulement sur les potentiels d'électrode est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (8M). L'électrolyte est préparé en dissolvant des

granules d'hydroxyde de potassium commercial (Sigma-Aldrich) dans de l'eau distillée. La forte concentration en ions hydroxydes assure la forte conductivité de la solution. Dans le cas de la cellule Zinc-Air, des ions zincates sont ajoutés pour assurer l'électrodéposition de zinc à l'électrode de zinc. Ces électrolytes sont les plus utilisés dans les cellules à électrolyse en milieu basique et les batteries Zinc-Air [64].

2.1.2.b Cellules millifluidiques

L'introduction de cellules millifluidiques permet de chasser les bulles formées pendant la charge des cellules. Pour tester différentes conditions expérimentales deux cellules en flux sont réalisées (Zinc-Air et cellule à électrolyse) : Les cellules sont dessinées sur le logiciel de CAO *Catia*, l'export en format *.stl* permet l'impression directe des pièces dessinées. La figure 22 montre les cellules millifluidiques conçues.

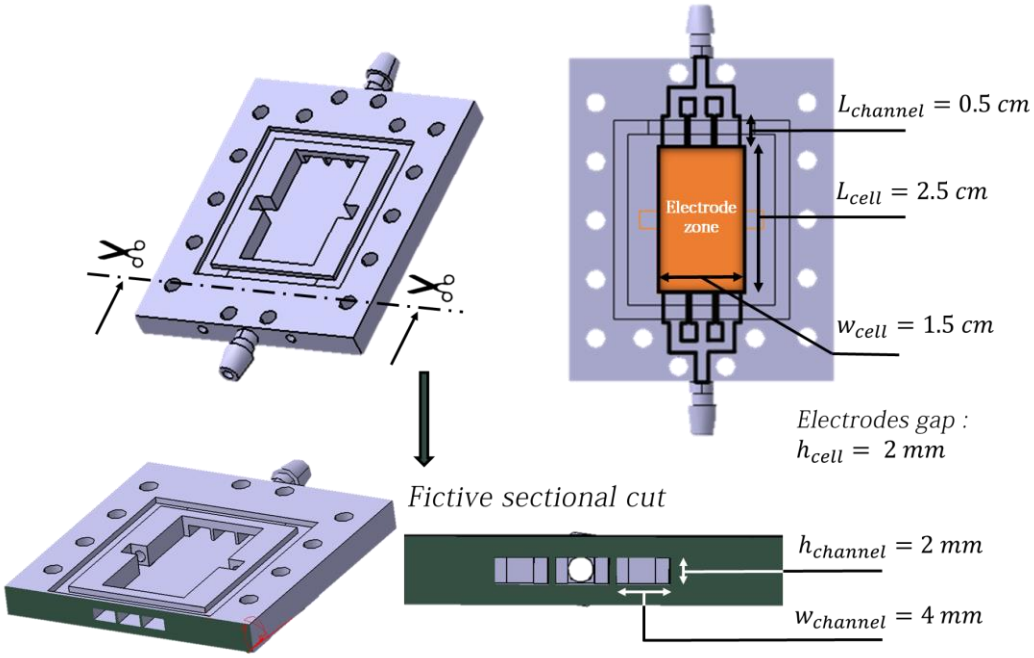


Figure 22 : *CAO des cellules millifluidiques réalisées et dimensions associées*

Pour chacune des deux cellules, le dessin est identique et l'impression est réalisée par stéréolithographie. L'imprimante *(Form 3, Formlabs)* permet de réaliser le réseau de canaux nécessaire pour la circulation de l'électrolyte et la résine utilisée est un mélange d'ester méthacryliques et d'un photoinitiateur (Clear photoreactive Resin for Formalbs 3D printers,

Formlabs). Les pièces résultantes sont chimiquement stables avec les ions hydroxydes à forte concentration. Comme indiqué sur la figure 22, l'entrée du système se divise en 3 canaux, chacun de ces canaux a une section de 2 mm x 4 mm ainsi qu'une longueur de 5mm. A la sortie, 3 canaux identiques à ceux de l'entrée convergent en un seul canal de sortie.

L'entrée et la sortie sont connectées à un réservoir d'électrolyte par des tuyaux en polymère ayant un rayon de 3 mm et une longueur de 30 cm. Ces tuyaux sont également chimiquement stables avec l'électrolyte (PharMed R BPT, Saint-Gobain). Les électrodes se trouvent entre la zone d'entrée et la zone de sortie (voir la zone orange sur la figure 22). L'électrolyte sans bulles provenant de la partie inférieure du réservoir est injecté dans l'entrée du système, tandis que l'électrolyte chargé en bulles d'oxygène provenant de la cellule est évacué par la sortie du système et injecté dans la partie supérieure du réservoir à l'aide d'une pompe péristaltique (VWR PP3300).

Les débits étudiés se situent entre 0 et 1.5 mL/s. Dans ces conditions, l'écoulement reste laminaire et aucune turbulence ne se produit. Cette affirmation s'appuie sur le calcul du nombre de Reynolds, qui est le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses :

$$Re = \rho \frac{Ue}{\eta_v} = \rho \frac{Q}{\eta_v L}$$

Où ρ est la densité du fluide, U la vitesse moyenne, e la distance entre les deux plaques, L la largeur des électrodes et Q le débit.

Avec $L = 1.5\ cm$, $\eta = 2.5\ 10^{-3}\ Pa \cdot s$, $\rho = 10^3\ kg/m^3$, le nombre de Reynolds varie entre 0 et 40 ce qui correspond à des écoulement laminaires.

2.1.2.c. Electrodes

Dans chacun des systèmes les électrodes sont fixées dans la zone entre l'entrée et la sortie du système. Dans le système Zinc-O_2 l'électrode négative est une plaque de zinc et la plaque positive à dégagement d'oxygène est une grille en nickel. Le tableau suivant montre les caractéristiques géométriques des électrodes :

Tableau 1 : *Dimensions des électrodes à dégagement de gaz étudiées*

Electrode :	Epaisseur (mm)	Longueur (cm)	Largeur (cm)	Diamètre du fil (mm)	Maille (µm)
Zinc (plaque)	0.25	2.5	1.5	-	-
Nickel (grille)	-	2.5	1.5	0.24	550
Platine (plaque)	0.25	2.5	1.5	-	-
Carbone (plaque)	0.25	2.5	1.5	-	-

Dans cette cellule en flux, l'électrode de zinc est recouverte d'une membrane non-sélective (Celgard 4001) d'une porosité de 41% et d'épaisseur 25 µm. Ce type de membrane est généralement utilisé dans les batteries zinc-air comme séparateur pour assurer une déposition homogène du zinc et ainsi rallonger le temps d'apparition des dendrites provoquant le court-circuit [83]. Un séparateur également dessiné sur *Catia* et imprimé par stéréolithographie fixe la distance entre les deux électrodes sans obstruer le passage de l'électrolyte en écoulement (e = 2 mm). Le séparateur imprimé est représenté en figure 23.b.

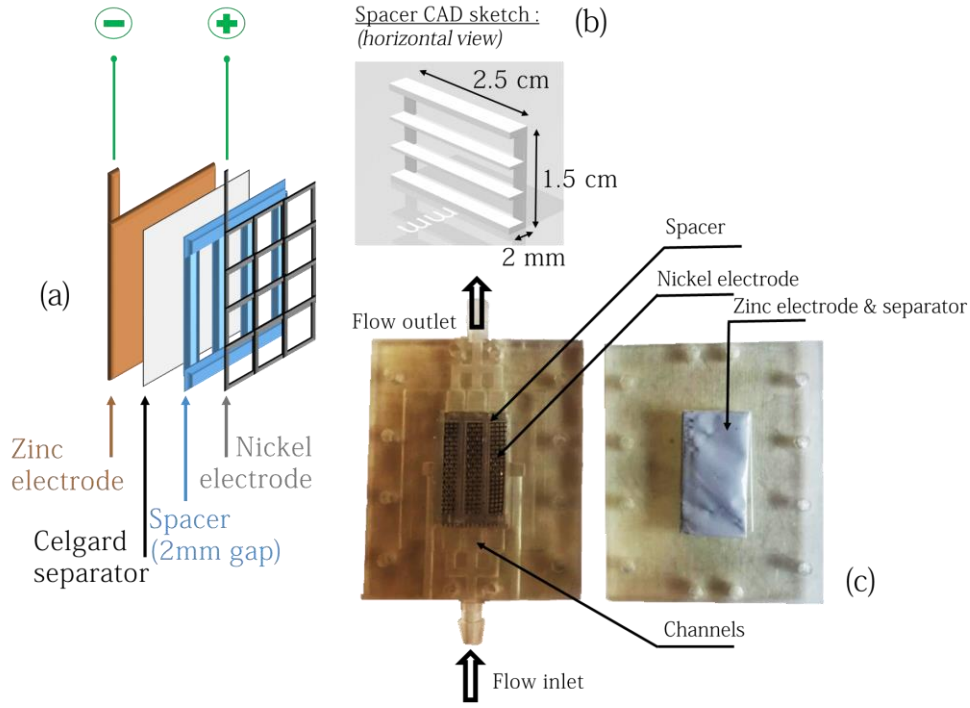


Figure 23 : **(a)** *Vue éclatée de la cellule Zinc-Air.* **(b)** *CAO et dimension du séparateur.* **(c)** *Photo légendée de la cellule Zinc-Air en écoulement*

Dans le cas de la cellule à électrolyse, les deux électrodes (Platine et Carbone) sont des plaques également de dimensions (2.5 cm x 1.5 m x 0.25 mm) (GoodFellow) dont la distance est également fixée par le séparateur imprimé par stéréolithographie.

La figure 23.a montre une vue éclatée de la cellule Zinc-Air, une photo de la cellule est également illustré en figure 23.c. Dans le cas de la cellule à électrolyse, les électrodes de Nickel et de Zinc sont respectivement remplacées par les électrodes de Platine et de Carbone.

2.2 Cinétique et moyens de mesures électrochimiques

Le fonctionnement des batteries repose sur des principes électrochimiques. Cette section présente alors les considérations électrochimiques importantes pour la caractérisation d'une batterie. Après la description théorique générale de la cinétique électrochimique, les différentes méthodes de caractérisation des batteries seront exposées. Les résultats expérimentaux de caractérisation électrochimique des cellules en écoulement d'électrolyte sont ensuite présentés.

2.2.1 Cinétique électrochimique

Lorsqu'un solide est au contact d'un fluide, il se forme une double couche électrochimique [90]. La première couche correspond à la charge de surface et est liée à l'adsorption d'ions en surface de l'objet du fait des interactions chimiques. La deuxième couche correspond aux ions attirés par la charge de surface du fait de la force de Coulomb. La taille de la double couche électronique est proche de la longueur de Debye. On définit le potentiel zeta noté ψ comme étant la différence de potentiel entre la surface du solide et le point de neutralité. Ce potentiel décroit en s'éloignant de la surface. La figure 24 représente la vue schématique de la formation d'une double couche électronique et l'évolution du potentiel zeta pour une plaque (a) et pour une particule solide (b).

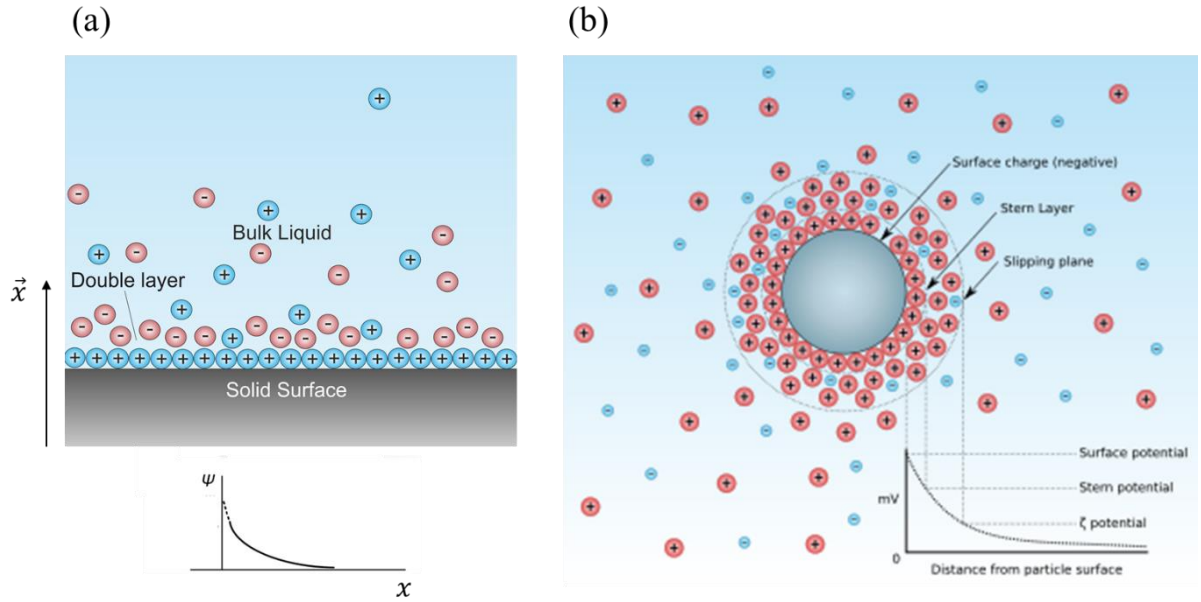


Figure 24 : *Double couche entre un solide et un liquide et évolution du potentiel* **(a)** *plaque solide* **(b)** *particule sphérique solide*

Lorsqu'une électrode est immergée dans un électrolyte et soumise au passage d'un courant, il y a alors formation d'une double couche électrochimique liée à l'apparition de charge en surface de l'électrode. Des ions présents dans l'électrolyte se placent alors proche de la surface chargée par le passage du courant, et forment la double couche. Les réactions électrochimiques se font alors à cette interface électrode/électrolyte [91].

Lorsque l'électrode est à l'équilibre et sans courant appliqué, des électrons sont simultanément acceptés et donnés par l'électrode, ceci fait alors apparaître des courants partiels d'oxydation et de réduction de signe opposé. Le courant global circulant à travers la double couche correspond à la somme de ces courants partiels et est noté I_0. Ce courant est appelé courant d'échange nul et est généralement de l'ordre du mA/cm² ou inférieur [92].

On peut considérer 3 phénomènes de transport au cours d'une réaction électrochimique :

- La diffusion liée au gradient de concentration induit par la réaction.
- La migration liée au mouvement d'ions en présence d'un champ électrique
- La convection qui traduit les mouvements globaux du fluide comme par exemple l'agitation mécanique.

La réaction est dite limitée par la diffusion si la vitesse de réaction est grande devant la vitesse de diffusion. Dans ce cas, le transfert de charge à l'électrode est rapide. La concentration locale en espèce redox est alors plus faible à l'approche de la surface de l'électrode siège de la réaction

électrochimique comme indiqué sur la figure 25. La concentration augmente lorsque l'on s'éloigne de la surface pour atteindre une valeur correspondant à la concentration globale de l'espèce en solution une fois que l'on se situe suffisamment loin de l'interface. Il y a alors un mouvement de diffusion lié à ce gradient de concentration. Les espèces qui réagissent à la surface alimentent en continu cette différence de concentration et les espèces en solution migrent alors vers l'interface pour équilibrer la concentration du système. Ce phénomène est illustré sur la figure 25 où δ_0 représente l'épaisseur de la couche de diffusion.

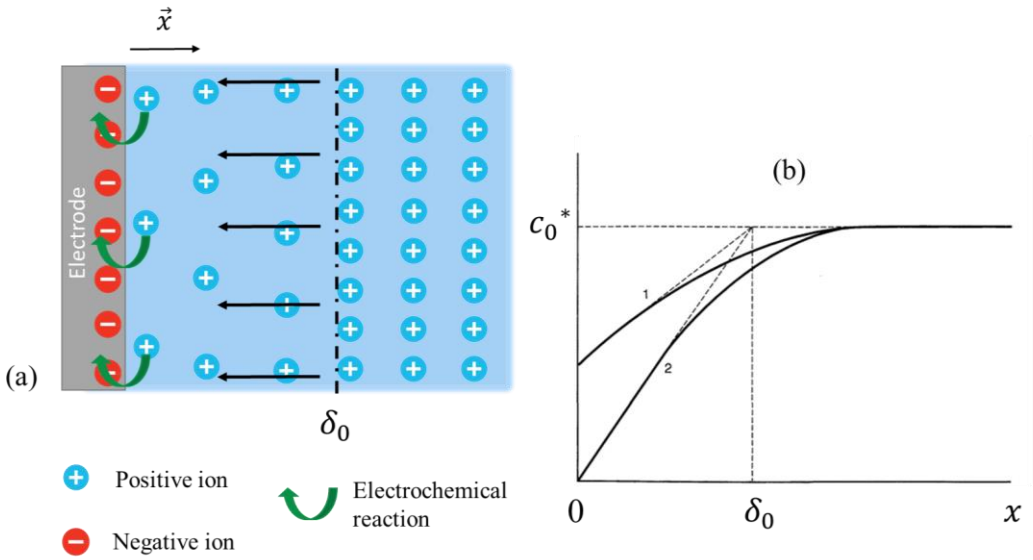


Figure 25 : **(a)** *Réaction électrochimique limitée par la diffusion* **(b)** *Evolution de la concentration locale*

Lorsqu'une réaction est limitée par la diffusion, elle présente un courant maximal appelé courant limite de diffusion. L'augmentation du potentiel électrique de l'électrode ne provoque alors pas d'augmentation du courant lorsque ce maximum est atteint. Augmenter la concentration en espèce réactive dans la solution permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion et d'augmenter le courant limite de diffusion. La convection peut également permettre de modifier la taille de la couche de diffusion et le courant limite [93].

Le flux de diffusion surfacique $\mathcal{J}$ est donné par la loi de Fick :

$$\mathcal{J}_{j_D} = -\mathcal{D}_{ij}\nabla c_j$$

Avec $\mathcal{D}_{ij}$ le coefficient de diffusion et c_j la concentration. Cette loi s'applique si l'on néglige le flux lié à la migration. Cette hypothèse est réalisée dans le cas où l'électrolyte contient un nombre important d'ions n'intervenant pas dans la réaction redox considérée. On appelle un tel

électrolyte « électrolyte support » et le mouvement par migration des espèces redox en solution peut alors être négligé [94].

La conservation de la matière donne la relation suivante :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{J}_j}{\partial x}$$

Et donc dans le cas d'un flux diffusif pur unidimensionnel la concentration s'exprime par :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\mathcal{D}_{ij} \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2}$$

On peut exprimer le flux surfacique de matière dans le système en prenant en compte la migration des ions ainsi que la convection éventuelle. L'expression complète du flux de matière est alors donnée par l'équation de Nernst-Planck :

$$\mathcal{J}_j = -\mathcal{D}_{ij} \nabla c_j - \frac{z_j F}{RT} \mathcal{D}_{ij} c_j \nabla \phi + c_j v$$

Le terme $\frac{z_j F}{RT} \mathcal{D}_{ij} c_j \nabla \phi$ représente la contribution de la migration. z_j représente la valence de l'ion considéré, R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday et ϕ le champ électrique. La contribution de la convection est comprise dans le terme additionnel $c_j v$, avec v la vitesse de déplacement du fluide.

Dans la plupart des cas, le flux total est unidimensionnel, et perpendiculaire à l'électrode.

On a alors :

$$\mathcal{J}_j(x) = -\mathcal{D}_{ij} \left(\frac{\partial c_j(x)}{\partial \mathrm{x}} \right) - \frac{z_j F}{RT} \mathcal{D}_{ij} c_j \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mathrm{x}} \right) + c_j(x) v(x)$$

Et on peut alors exprimer l'évolution de la concentration d'après la loi de conservation de la matière :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t}(x) = -\mathcal{D}_{ij} \left(\frac{\partial^2 c_j(x)}{\partial \mathrm{x}^2} \right) - \frac{z_j F}{RT} \mathcal{D}_{ij} c_j \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathrm{x}^2} \right) + \frac{\partial \big(c_j(x) v(x) \big)}{\partial x}$$

Le flux de matière s'exprime en $\mathrm{mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}}$ et est donc analogue à une densité de courant pour les espèces chargées. Lorsque l'on s'éloigne suffisamment de la surface l'électrode, le flux de

diffusion devient négligeable. Le flux de matière dans la solution, loin de la surface est donc gouverné par la migration des ions et la convection éventuelle.

Le potentiel de l'électrode suit la loi de Nernst [95] [91] :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{{C_O}^*}{{C_R}^*}\right)$$

Avec E^0 le potentiel à l'état standard. Les termes ${C_O}^*$ et ${C_R}^*$ représentent respectivement les concentrations en oxydant et en réducteur dans la solution. La différence de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre est appelée surtension et notée η :

$$\eta = E - E^0$$

On observe une dépendance de la densité de courant avec la surtension. Tafel a montré en 1905 que cette dépendance est exponentielle [96].

$$\eta = a + b\ ln(j)$$

L'approche du traitement d'une étape élémentaire de transfert de charge permet de donner naissance à la théorie de la cinétique interfaciale. Cette théorie a été développée par John Alfred Valentine Butler et Max Volmer [97]. Ce modèle est connu sous le nom de modèle de Butler-Volmer et permet de relier la surtension avec la densité de courant [91] :

$$j = j_0 \left\{ \frac{C_O(0,t)}{{C_O}^*} exp\left[\frac{\alpha_A zF}{RT}\eta\right] - \frac{C_R(0,t)}{{C_R}^*} exp\left[\frac{\alpha_C zF}{RT}\eta\right] \right\}$$

Avec j la densité de courant, $C_O(0,t)$ et $C_R(0,t)$ représentent respectivement les concentrations en oxydant et en réducteur à la surface de l'électrode, et ${C_O}^*$ et ${C_R}^*$ représentent respectivement les concentrations en oxydant et en réducteur dans la solution électrolytique. Les grandeurs α_A et α_C représentent les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique. Dans certains cas, notamment lorsque la diffusion n'est pas limitante et que les espèces redox sont présentes en forte concentration dans l'électrolyte, on peut faire l'approximation que les concentrations en surface et dans la solution sont identiques. L'expression précédente se simplifie alors à :

$$j = j_0 \left\{ exp\left[\frac{\alpha_A zF}{RT}\eta\right] - exp\left[\frac{\alpha_C zF}{RT}\eta\right] \right\}$$

Lorsque la surtension est suffisamment importante et donne lieu à un fort courant d'oxydation, le courant cathodique devient négligeable devant le courant anodique. De la même manière, les courants de réduction donnent lieu à une contribution négligeable du courant cathodique pour les surtensions suffisantes. Dans ces cas, l'expression précédente se simplifie à la loi empirique développée par Julius TAFEL en 1905.

$$\eta = a + b\ ln(j)$$

$$\eta = -\ln(j_0) + \frac{RT}{\alpha zF}\ ln(j)$$

Le tracé des courbes $j = f(E)$ permet de déterminer expérimentalement le coefficient de transfert de charge de la réaction α ainsi que la densité de courant d'échange nul j_0.

Lorsque la diffusion est limitante, on peut relier le courant par la loi de Butler-Volmer complète et calculer les concentrations à partir de la loi de Fick et de la conservation de la masse. Lorsque la diffusion ne limite pas la réaction, la loi simplifiée de Butler-Volmer suffit à décrire le système. La figure 26 représente des tracés de courbes $I = f(E)$ obtenues par calcul selon la relation de Butler-Volmer pour différentes valeurs de i_0. Le graph (a) représente deux cinétiques sans limitation diffusive. Le graphe (b) représente le même type de tracés pour un système qui serai limité par la diffusion. Les courbes atteignent des plateaux lorsque les surtensions sont importantes. Ce plateau fait référence au courant limite imposé par le transport de matière par diffusion.

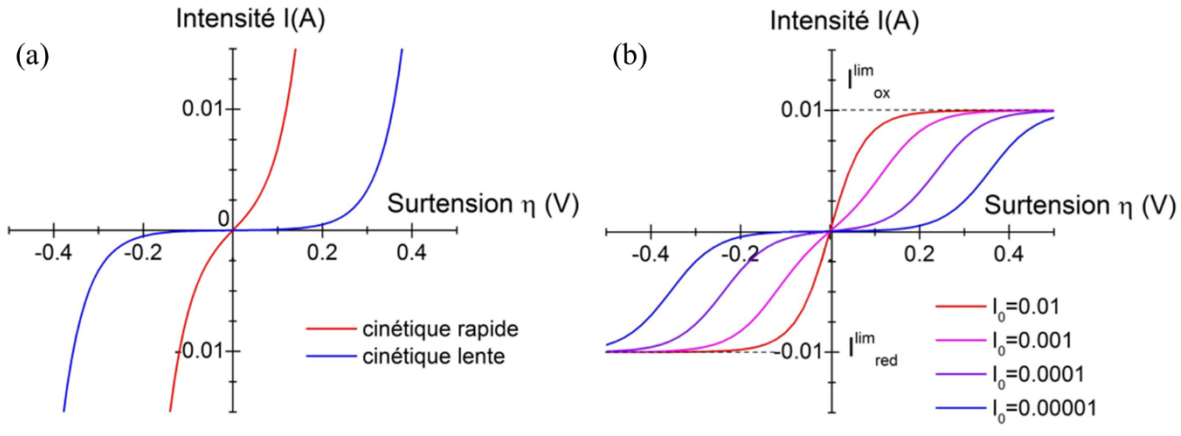


Figure 26 : *Courbes intensité-potentiel pour différentes cinétiques* **(a)** *la diffusion n'est pas limitante* **(b)** *réaction limitée par la diffusion*

2.2.2 Moyens de mesures électrochimiques :

Le potentiel électrique d'une électrode est toujours mesuré par rapport à un potentiel de référence. Il faut alors mesurer la différence de potentiel entre l'électrode étudiée et une électrode de référence qui ne présente pas de variations de potentiel au cours du temps. Les montages électrochimiques sont alors des montages à 3 électrodes. L'électrode de travail correspond à l'électrode étudiée, la contre-électrode permet le passage du courant tandis que l'électrode de référence permet la mesure du potentiel relative. Un schéma de principe est présenté en figure 27.

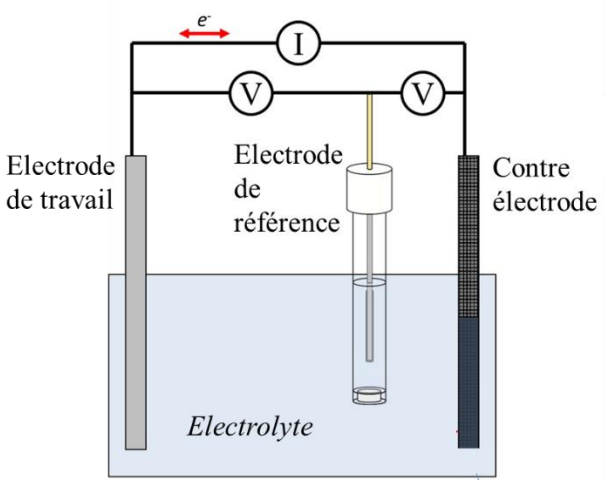


Figure 27 : *Montage à 3 électrodes pour les mesures électrochimiques*

Il existe différentes techniques de mesures électrochimiques. Les plus connues et répandues sont :

La Voltampérométrie cyclique, qui consiste à faire varier le potentiel à une certaine vitesse de balayage et à mesurer le courant résultant. Cette technique permet de visualiser des pics d'oxydations et de réductions caractéristiques des réactions électrochimiques qui ont lieu à l'électrode. L'obtention des courbes $i = f(E)$ permet la tracé des droites de Tafel, et donc de connaître les paramètres associés à la cinétique de réaction. Cette technique permet également de visualiser le comportement d'une électrode par le signal électrique mesuré (réaction limitée par la diffusion ou non, vitesse de réaction…). Cette technique est très utilisée dans différents domaines de la chimie. Il est à noter que la vitesse de balayage du potentiel est un paramètre influant sur le signal mesuré. Elle permet en plus des considérations précédentes de déterminer la stabilité des produits de réaction [98], la présence de produits intermédiaires au cours des

réactions redox [99], la cinétique du transfert de charge [100], la réversibilité d'une réaction et le coefficient de diffusion d'une espèce.

La chronoampérométrie : Cette technique de mesure consiste à appliquer une différence de potentiel fixe maintenue entre les deux électrodes tout au long de l'expérience. Le courant induit par cette différence de potentiel est alors mesuré.

La chronopotentiométrie : Cette technique est analogue à la précédente. Au lieu d'imposer le potentiel, c'est le courant circulant entre les deux électrodes qui est appliqué. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré. La réponse en potentiel peut dépendre de différents facteurs. Le courant appliqué en entrée du système peut être constant, mais il peut être imposé sous différentes formes comme une rampe ou marche répétitives par exemple.

Le comportement électrochimique de chacune des électrodes dans les deux systèmes est étudié par l'utilisation du potentiostat (CH Instrument). Des mesures de voltampérométries cycliques sont réalisées sur les électrodes à dégagement de gaz à une vitesse de scan de 50 mV/s. Une électrode de référence Ag/AgCl (KCl sat.) est utilisée pour les mesures du potentiel de l'électrode de travail.

Des mesures de chronopotentiométrie sont également réalisées en écoulement ainsi qu'en électrolyte statique. Les électrodes de travail sont les électrodes à dégagement d'oxygène des systèmes étudiés. Les débits utilisés varient entre 0 mL/s et 1.5 mL/s, ce qui correspond à des nombres de Reynolds entre 0 et 40. Chaque expérience en flux est réalisée en suivant un protocole bien défini.

- Premièrement, le courant est appliqué sans écoulement.
- Le potentiel de l'électrode est mesuré pendant 10 minutes,
- Le courant électrique est ensuite interrompu.
- Les bulles restantes sont évacuées en actionnant le flux d'électrolyte à Q = 1.5 mL/s pendant 10 secondes.

Cela permet de commencer une nouvelle expérience avec une surface d'électrode la plus propre possible. Il est possible qu'un faible nombre de petites bulles restent accrochées à la surface de l'électrode malgré l'utilisation du débit. Ce qui peut être une source de légers décalages entre les résultats théoriques comparés à ceux obtenus expérimentalement. Cet aspect sera discuté plus loin.

L'interruption du débit ou bien un changement de la valeur du débit de l'écoulement utilisé pour le nettoyage des bulles à la surface combiné à une nouvelle application du courant marque le début de l'expérience suivante. Les courants suivants sont étudiés : 3, 5, 7.5, 10, 20 mA/cm².

2.3 Résultats expérimentaux de l'effet du flux

On peut trouver dans la littérature des résultats sur des électrodes à dégagement de gaz soumises à un écoulement d'électrolyte. L'effet reporté diffère selon les auteurs et les conditions expérimentales. La majorité des auteurs reportent une diminution du potentiel électrique de l'électrode en régime d'écoulement [101] [89]. Cette diminution est liée à la variation de la surface active de l'électrode. En effet, les bulles recouvrent une part de la surface et modifient alors la densité de courant effective [102]. Cette diminution du potentiel peut également être considérée comme une diminution de la résistance globale du système [85].

Les études portant sur l'effet de l'écoulement d'électrolyte sur les potentiels sont généralement effectuées en régime laminaire. Il est à noter que Zhang et al. ne reportent pas d'effet significatif de l'écoulement d'électrolyte sur le potentiel dans des conditions d'écoulement turbulent [87].

Cette section présente la caractérisation électrochimique expérimentale des électrodes. Cette caractérisation est obtenue par voltampérométries cycliques, les résultats expérimentaux obtenus par chronopotentiométrie sur les cellules en flux seront ensuite discutés.

2.3.1 Cinétique électrochimique des électrodes à dégagement de gaz étudiées:

Les résultats de voltampérométries cycliques sont présentés dans la figure 28. Ces expériences sont réalisées sans écoulement d'électrolyte. Le graphe (a) correspond à l'électrode de platine. Dans ce cas, la réaction d'oxydation des ions hydroxydes en dioxygène et la réaction de réduction de l'eau en ions hydroxyde sont visibles.

La réaction d'oxydation démarre autour de 0.6 V vs Ag/AgCl. Pour les plus grandes surtensions, la densité de courant suit la loi de Tafel :

$$j = j_0 e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}}$$

Le graphique (b) représente le cas de l'électrode de nickel où des pics d'oxydation et de réduction autres que ceux du solvant sont visibles. Un premier pic est visible autour de 0.5V vs Ag/AgCl. Ce pic est caractéristique du changement d'état d'oxydation de la grille de Ni(II) à Ni(III), selon la réaction suivante [103] :

$$\beta - Ni(OH_2) + OH^- \rightarrow \beta - NiOOH + H_2O + e^-$$

Le courant d'oxydation augmente à un potentiel proche de 0.6 V vs Ag/AgCl. Cette augmentation est attribuée la réaction de production d'oxygène. Le courant suit également la loi de Tafel pour les surtensions suffisantes (>25 mV).

Le graphique (c) de la figure 28 relatif à l'électrode de carbone montre également différents courant anodiques et cathodiques. Ceux-ci sont attribués en partie à l'oxydation et à la réduction du carbone en surface. Des groupes carboxyles se forment à la surface de l'électrode pour les courants positifs. Cette oxydation peut amener à la dégradation de l'électrode du fait de la dissolution de la couche d'oxyde en surface lorsque celle-ci devient hydrophile par l'ajout de groupes carboxyles. Aux courants négatifs, les groupes OH et OOH sont réduits et il n'y a alors pas de formation d'hydroxydes durant la réaction de production d'hydrogène à l'électrode de carbone [104] [105].

Le graphique (d) de la figure 28 montre les tracés du logarithme népérien du courant en fonction de la surtension par rapport au potentiel E^0 de la réaction associée.

Ces tracés permettent d'obtenir les droites de Tafel correspondantes :

$$\ln(I) = \frac{\alpha n F}{RT} \Delta \mathrm{E} + \ln(I_0)$$

Avec

$$\Delta E = \eta = E - E^0$$

On peut alors extraire les paramètres I_0 et α qui serviront à alimenter la modélisation présentée à la suite de ce chapitre.

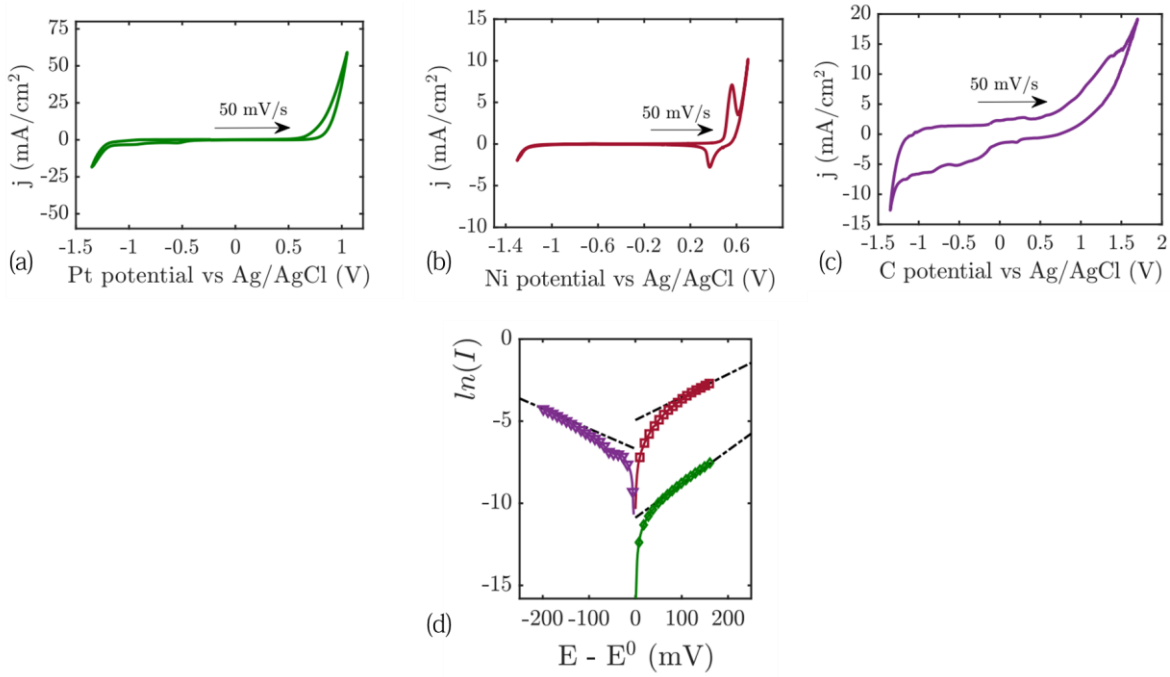


Figure 28 : *Voltampérométrie cyclique expérimentale des électrodes à dégagement de gaz (scan = 50 mV/s)* **(a)** *Platine* **(b)** *Nickel* **(c)** *Carbone* **(d)** *Tracés de Tafel associés*

Le tableau suivant montre les valeurs de I_0 et α pour les différentes réactions aux électrodes étudiées :

Tableau 2 : *Valeurs des paramètres de Tafel pour les différentes électrodes étudiées*

Électrode	Platine (OER)	Nickel (OER)	Carbone (HER)
I_0 (A)	$1{,}03\ 10^{-3}$	$7{,}2\ 10^{-3}$	$1{,}25\ 10^{-3}$
α	0,060	0,088	0,156

2.3.2 Conséquence du flux sur les potentiels électriques :

D'après les lois fondamentales de la cinétique électrochimique, il est possible de prédire l'effet du recouvrement de la surface de l'électrode par les bulles. La relation de Butler-Volmer qui relie la densité de courant $j(t) = \frac{I}{S(t)}$ à la surtension de l'électrode est la suivante :

$$j(t) = j_0 \left(e^{\frac{\alpha n F}{RT}\eta(t)} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT}\eta(t)} \right)$$

La relation de Butler-Volmer prédit donc une augmentation de la surtension d'une électrode lorsque sa surface active S(t) diminue :

$$\eta(t) = \frac{RTln\left(\frac{IS_0}{I_0S(t)}\right)}{\alpha nF}$$

L'apparition de bulles à la surface d'une électrode provoque en effet une augmentation de la surtension.

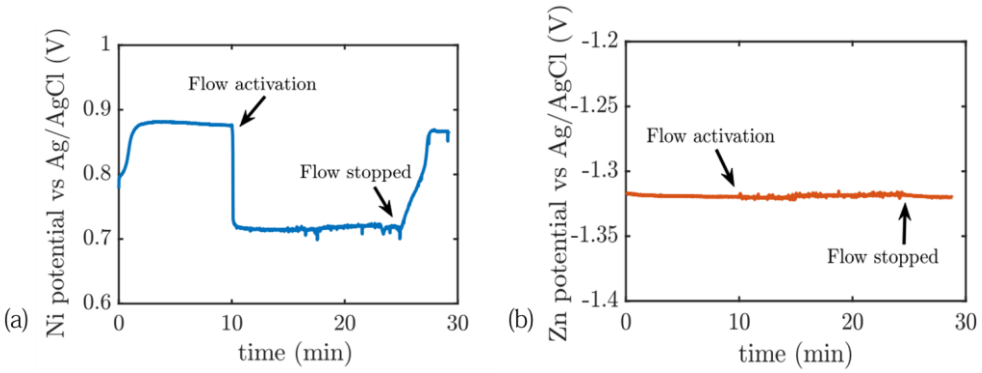


Figure 29 : *Mise en évidence de l'effet de l'écoulement sur des électrodes de taille industrielle. Chronopotentiométrie réalisée à j = 3 mA/cm² & Q = 1.5 mL/s* **(a)** *Electrode de Nickel (dégagement d'oxygène).* **(b)** *Contre-électrode de Zinc (électrodéposition de Zinc)*

La figure 29 montre un exemple de chronopotentiométrie à l'électrode de Nickel et de Zinc de taille industrielle. Cette figure met en évidence l'effet de l'écoulement sur le potentiel. Dans cette expérience, le courant imposé est de 3 mA/cm². Un écoulement à un débit de 1,5 mL/s est activé au bout d'un certain temps et engendre une diminution du potentiel de l'électrode génératrice de bulles. Le phénomène inverse est observé lorsque le flux s'arrête. A l'électrode de zinc qui ne génère pas de phase gazeuse à sa surface, ce phénomène n'est pas observé. Ces variations de potentiels traduisent l'évacuation forcée des bulles par l'écoulement d'électrolyte. Ces résultats préliminaires ont permis de confirmer que l'écoulement d'électrolyte permet la diminution de potentiel de l'électrode à dégagement de gaz utilisée dans les cellules Zinc-Air développées par EDF R&D.

2.3.2.a. Mesures de la tension électriques des cellules étudiées

Dans cette section, l'analyse des tensions au niveau des cellules est présentée.. Pour cela, les tensions de cellules des deux systèmes présentés dans la section 2.1.2 sont mesurées pour différents débits et en fonction de la densité de courant appliquée. Les résultats sont présentés en figure 30. Le graphe (a) de cette figure correspond à la cellule à électrolyse et le graphe (b) est relatif à la cellule Zinc-Air. Les tensions de la cellule correspondent à la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans les deux cas, l'effet du débit entraine une diminution de la tension de cellule. Pour un débit de 1.5 mL/s, cette diminution atteint environ 160 mV pour le Zinc-air et environ 340 mV pour la cellule Platine-Carbone à électrolyse.

Pour les courants inférieurs à 2 mA/cm², l'écoulement a très peu d'effet sur la tension de cellule. En effet, à ces densités de courant la vitesse de production de bulles reste faible. On peut également noter que la diminution de la tension est plus importante pour la cellule à électrolyse du fait que celle-ci présente deux réactions de dégagement de gaz.

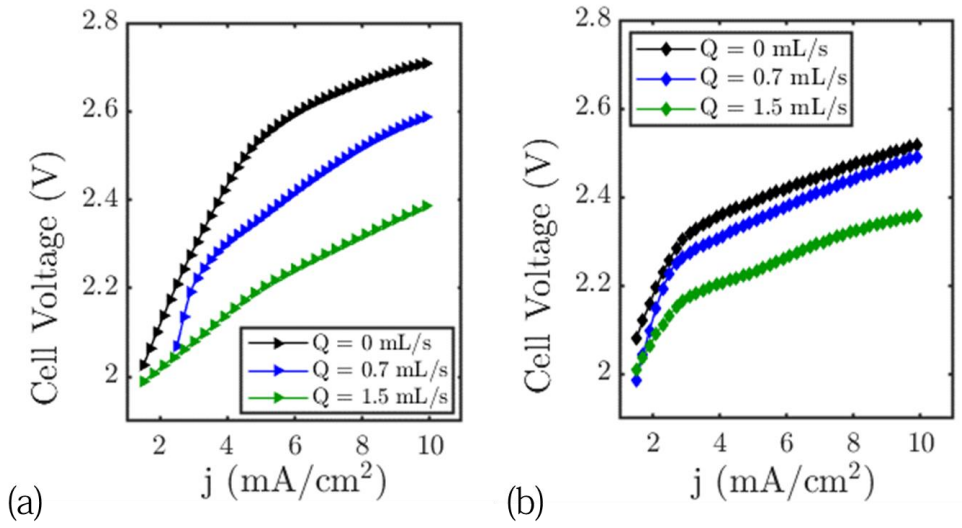


Figure 30 : *Mesure de la tension de cellule en fonction de la densité de courant appliquée pour différents débits* **(a)** *Cellule à électrolyse* **(b)** *Cellule Zinc-Air*

Ces résultats expérimentaux montrent le rôle de l'écoulement sur les tensions de cellule et confirment que l'utilisation du flux d'électrolyte est un bon moyen d'améliorer les propriétés des cellules Zinc-Air rechargeables ou des cellules à électrolyse.

2.3.2.b. Influence du débit sur les potentiels électriques des électrodes

La figure 31 montre l'évolution expérimentale du potentiel électrique à chaque électrode de nos systèmes pour différents débits à j = 3 mA/cm². Les graphes (a), (b), (c) et (d) de cette figure correspondent respectivement à l'électrode de carbone, l'électrode de platine, l'électrode de nickel et l'électrode de zinc. Les courbes de ces graphes sont obtenues pour trois valeurs de débits (0, 0.7 et 1.5 mL/s). Ces résultats sont obtenus en suivant le protocole expérimental détaillé dans la section précédente.

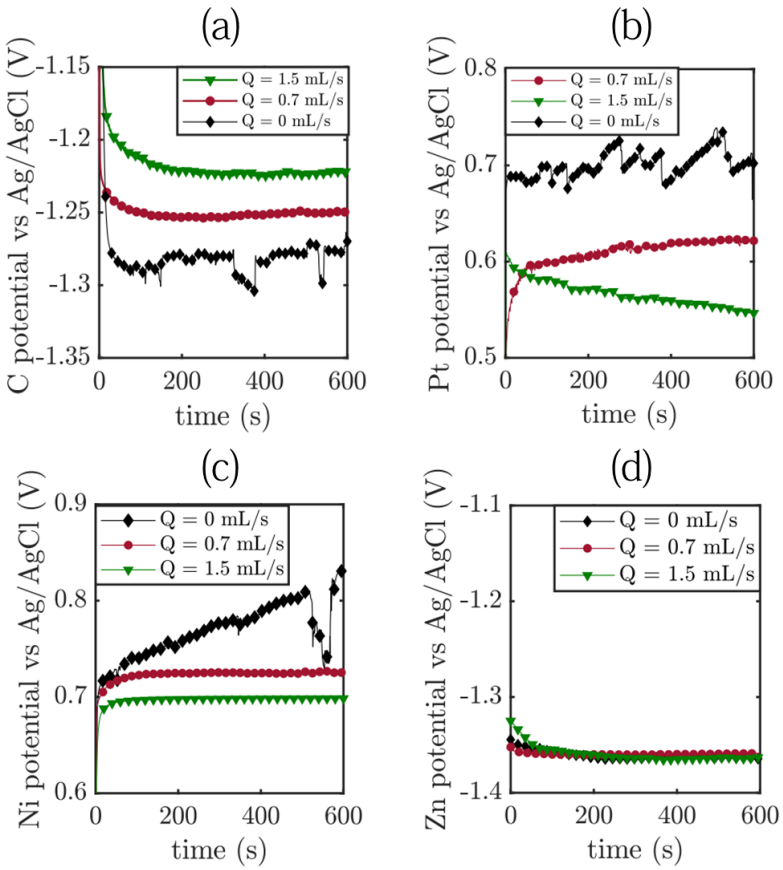


Figure 31 : *Mesures expérimentales du potentiel électrique en fonction du temps pour différents débits à j = 3 mA/cm²* **(a)** *carbone,* **(b)** *platine* **(c)** *nickel,* **(d)** *zinc*

On observe pour chaque type d'électrode à dégagement de gaz une diminution du potentiel de l'électrode lorsque l'électrolyte est en écoulement. Cette diminution est liée à l'évacuation des bulles en surface. Il est à noter que l'électrode de zinc, à laquelle a lieu uniquement la réduction des ions $Zn(OH)_4^{2-}$ en zinc métal, ne présente pas de variation significative de potentiel avec le débit. La diminution du potentiel est plus importante lorsque le débit augmente. Chacune des électrodes présente une dynamique propre de l'évolution du potentiel qui est dépendante de l'évacuation naturelle et forcée des bulles à la surface. Ces différences peuvent dépendre de

l'état de surface et de la géométrie de l'électrode ainsi que de la nature de l'électrode (Ni, C et Pt) et des bulles formées (O_2 et H_2).

Ces différentes évolutions du potentiel seront comparées avec le modèle théorique qui sera présenté dans le chapitre consacré à la modélisation.

2.3.2.b. Influence du courant sur les potentiels électriques des électrodes à dégagement de gaz :

L'effet de l'écoulement peut maintenant être étudié à différents courants dans le but d'effectuer une première analyse du procédé d'évacuation des bulles. Chaque électrode est analysée séparément.

Electrode de Nickel (OER)

La figure 32 illustre les résultats de chronopotentiométrie à différentes densités de courant à l'électrode de nickel. Ces graphiques permettent de comparer la configuration statique (Q= 0 mL/s) et celle en écoulement (Q=1.5 mL/s) de l'électrolyte. Les graphes (a), (b) et (c) correspondent respectivement à des densités de courant de 3, 5 et 20 mA/cm^2. Pour cette électrode à laquelle des bulles de dioxygène sont générées, le potentiel diminue avec le débit. L'écart entre le potentiel mesuré utilisant l'électrolyte en régime statique et celui mesuré pour l'électrolyte en écoulement varie entre 50 et 120 mV selon le courant.

Il est à noter que bien que cette différence de potentiel soit significative, le procédé ne permet pas l'évacuation de la totalité des bulles. En effet le potentiel théorique de l'électrode calculé à partir des paramètres extraits des courbes de Tafel est légèrement inférieur au potentiel mesuré en écoulement. Aux faibles densités de courant (j = 3 mA/cm^2), le potentiel théorique est selon l'équation de Butler-Volmer égal à 0.67 V vs Ag/AgCl. Le potentiel mesuré en écoulement atteint 0.7 V vs Ag/AgCl. La surtension liée à la présence de bulles en surface est alors de 30 mV. Elle est en revanche de 130 mV en électrolyte statique. En augmentant la densité de courant, la surtension liée aux bulles en écoulement augmente. Une évacuation totale des bulles à la surface de l'électrode devrait donner théoriquement un potentiel autour de 0.8 V (vs Ag/AgCl). La valeur mesurée dans notre système en flux est de 0,95 V (vs Ag/AgCl) et oscille entre 0,85 et 1,05 V en électrolyte statique. Ces différences, entre le calcul et la mesure, sont probablement liées à la présence des bulles bloquées localement avec des tailles encore trop

petites pour être emportées par le flux. Elles peuvent également être bloquées dans une zone dans laquelle la vitesse d'entrainement de l'électrolyte est plus faible (typiquement dans les coins inférieurs de la cellule). La géométrie de l'électrode peut également avoir un rôle. En effet, l'utilisation d'une grille modifie la dynamique d'évacuation des bulles.

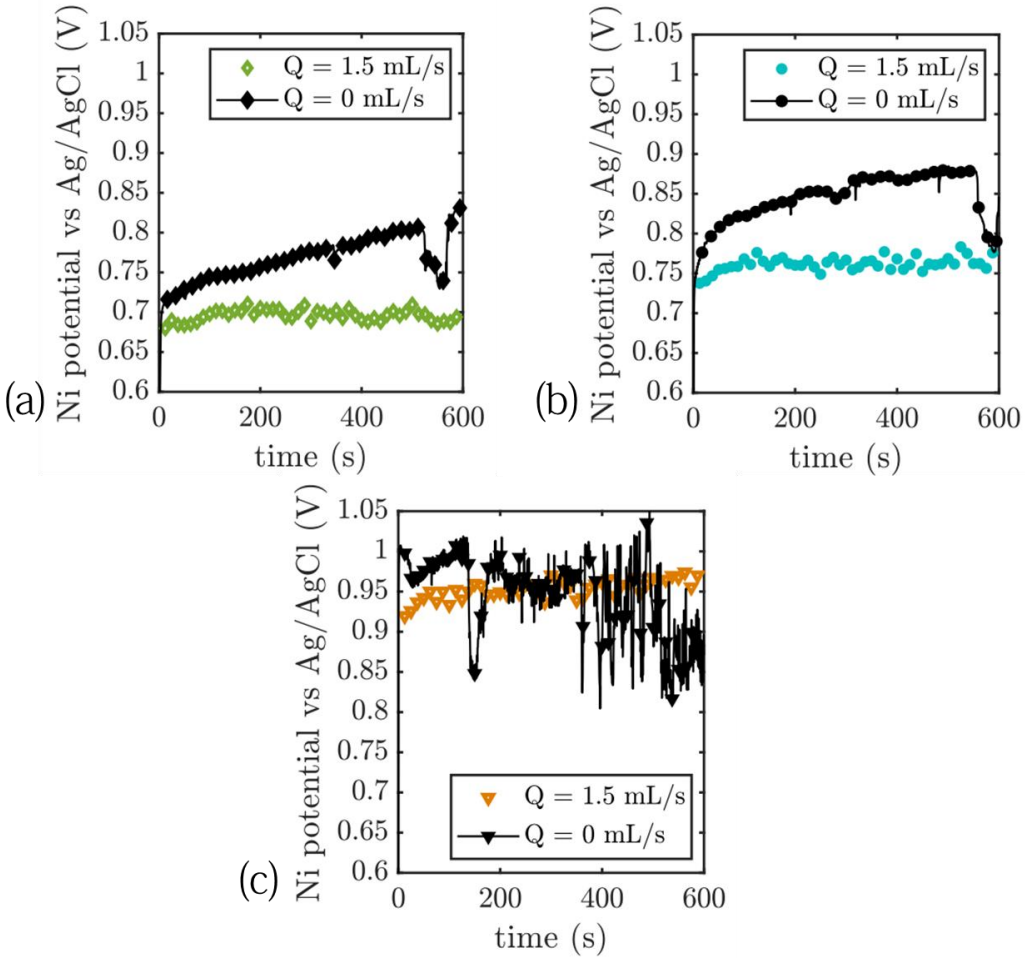


Figure 32 : Chronopotentiométrie expérimentale à l'électrode de nickel avec électrolyte statique (courbes noires) et avec flux (courbes en couleur) **(a)** j = 3 mA/cm² **(b)** j = 5 mA/cm² **(c)** j = 20 mA/cm²

Nous remarquons que la mesure du potentiel en électrolyte statique est fortement bruitée pour les fortes densités de courant. En revanche, un signal plus lisse est mesuré lorsque l'électrode est soumise à un écoulement de l'électrolyte. Ces oscillations peuvent atteindre 150 mV pour une densité de courant de 20 mA/cm² et peuvent être attribuées au décrochage par évacuation naturelle de grandes bulles de la surface de l'électrode [106]. Elles témoignent d'une accumulation importante de bulles dans la cellule, rendant alors très instable la surface active de l'électrode.

Electrode de Platine (OER)

De la même manière que pour l'électrode de nickel, la figure 33 montre l'évolution du potentiel de l'électrode de platine en régime statique de l'électrolyte et en régime d'écoulement. Les graphes (a), (b) et (c) sont obtenus pour respectivement des densités de courant de 3, 10 et 20 mA/cm^2. Comme dans la sous-section précédente, le potentiel en écoulement mesuré est inférieur au potentiel en électrolyte statique. Cette diminution peut atteindre de 150 mV.

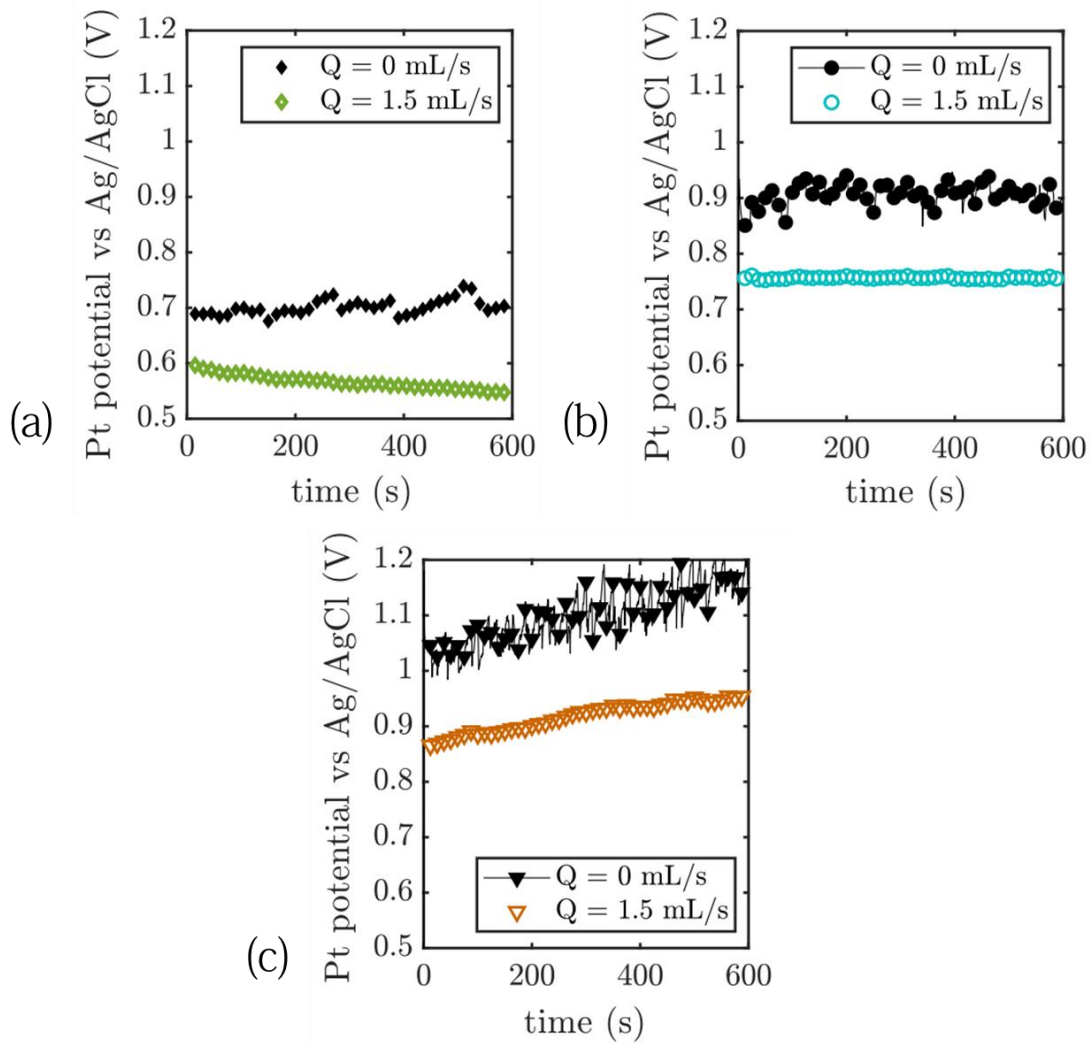


Figure 33 : *Chronopotentiométrie expérimentale à l'électrode de Platine avec électrolyte statique (courbes noir) et avec flux (courbes en couleur)* **(a)** *j = 3 mA/cm²* **(b)** *j = 10 mA/cm²* ***(c)*** *j = 20 mA/cm²*

Pour une densité de courant de 3 mA/cm² le potentiel passe de 0.7 V (vs Ag/AgCl) en électrolyte statique à 0.55 V (vs Ag/AgCl) lorsque électrolyte est en écoulement. La valeur calculée par la relation de Butler-Volmer à partir des paramètres de Tafel est sensiblement la même. L'impact des bulles en surface semble être plus limité lorsque la quasi-totalité des bulles d'oxygène sont

évacuées. Les bulles résiduelles n'entraînent pas de façon significative de masquage de la surface et restent par conséquent sans effet marqué sur le potentiel de l'électrode.

Une augmentation de la densité de courant provoque ici aussi une diminution de l'efficacité du procédé. Pour une densité de courant de 20 mA/cm², le potentiel mesuré est environ 0.95 V alors qu'une surface d'électrode non masquée par les bulles devrait avoir un potentiel théorique autour de 0.75 V vs (Ag/AgCl). Cependant, le procédé garde son intérêt car le potentiel mesuré en électrolyte statique est supérieur à 1.15 V (vs Ag/AgCl). Les fluctuations du potentiel liées l'instabilité du nombre de bulles en surface en électrolyte statique aux fortes densités de courant sont inférieures à 0.1 V (pour une densité de courant de 20 mA/cm^2). Elles sont de plus faibles amplitudes comparées à celles obtenues sur la grille de nickel. Ceci est dû probablement à la nature du matériau, à l'état de surface et à la configuration géométrique des électrodes qui modifient la dynamique d'évacuation naturelle des bulles. Notons également que pour les faibles densités de courant, les mesures décroissent lentement pour atteindre un plateau en variant entre 0.6 V et 0.55 V vs Ag/AgCl. Cette diminution progressive du potentiel peut être liée à la présence de bulles résiduelles de petites tailles sur l'électrode. Ces dernières peuvent être évacuées par le débit une fois une taille suffisante est atteinte.

Electrode de Carbone (HER)

La figure 34 illustre l'évolution expérimentale du potentiel de l'électrode de Carbone en fonction du temps pour différentes densités de courant en régime statique et en écoulement forcé de l'électrolyte. A l'électrode de carbone a lieu une réaction de dégagement d'hydrogène.

L'électrode de Carbone présente un comportement similaire aux autres électrodes à dégagement de gaz décrites dans les sous-sections précédentes. La formation d'hydrogène se fait à des potentiels négatifs (vs Ag/AgCl) et la valeur absolue de la différence de potentiel entre l'électrode de carbone et la référence diminue en écoulement. Aux faibles densités de courant (j = 3 mA/cm²) le potentiel mesuré est de -1,23 V (vs Ag/AgCl) en écoulement et de -1,29 V (vs Ag/AgCl) en électrolyte statique. La valeur théorique de potentiel pour une interface électrode/électrolyte en absence de bulles est de -1,20 V (vs Ag/AgCl). L'écart de 30 mV entre la mesure en écoulement et le calcul basé sur les mesures des grandeurs associées à la cinétique électrochimique (courbes de Tafel) laisse supposer ici aussi la présence de bulles résiduelles non évacuées par l'écoulement d'électrolyte. Le procédé perd également en efficacité sur cette électrode. Pour j = 20 mA/cm², le potentiel calculé de l'électrode en prenant en compte la totalité

de la surface active (S(t) = S_0) est de -1,34 V vs Ag/AgCl. Les valeurs mesurées en régime statique se situent autour de -1.66 V et sont de -1,47 V pour Q = 1,5 mL/s.

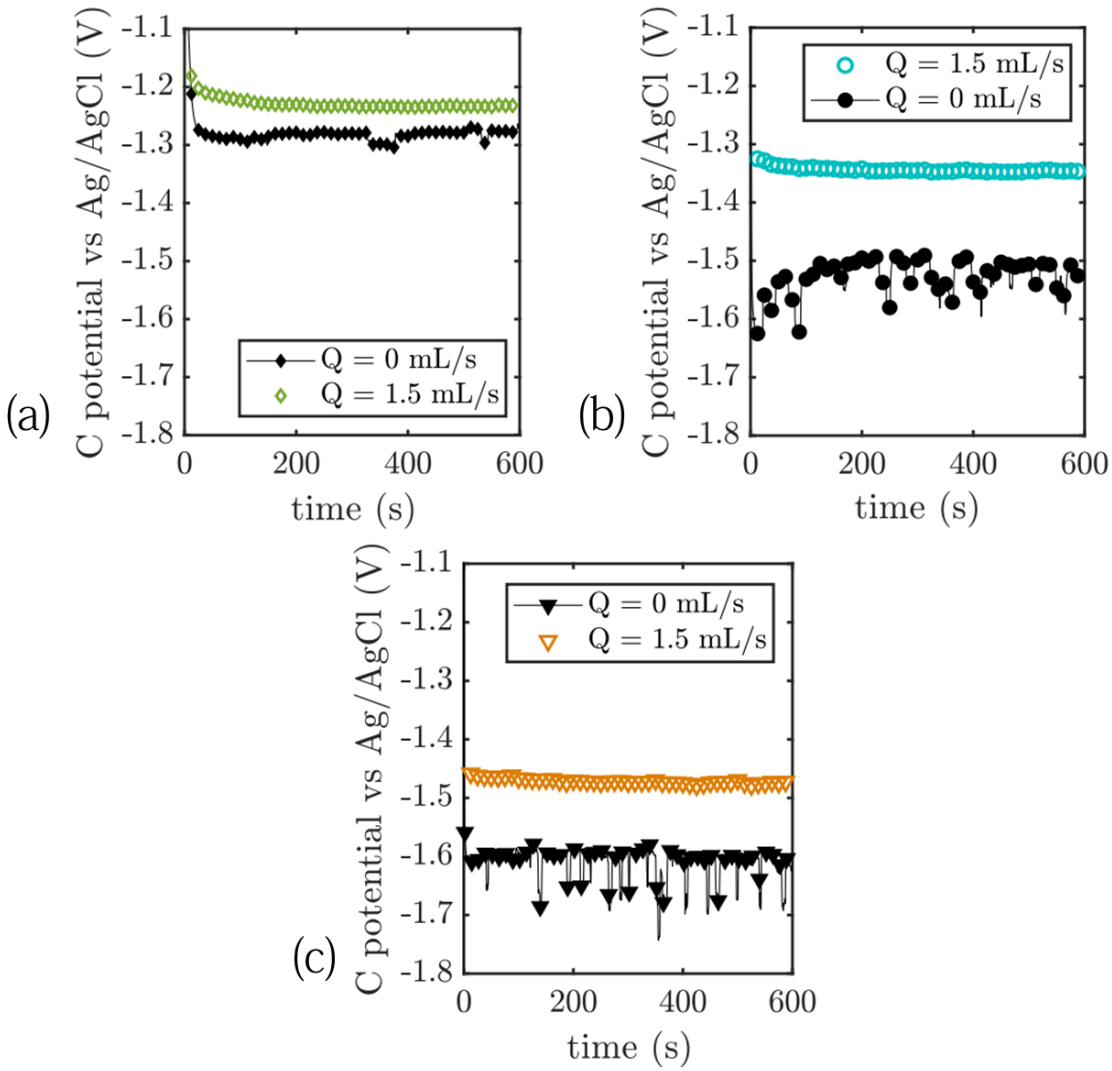


Figure 34 : *Chronopotentiométrie expérimentale à l'électrode de Carbone avec électrolyte statique (courbes noires) et en flux (courbes en couleur)* **(a)** *j = 3 mA/cm²* **(b)** *j = 10 mA/cm²* ***(c)*** *j = 20 mA/cm²*

A cette électrode, la diminution du potentiel par l'écoulement peut atteindre plus de 170 mV. L'amplitude des fluctuations à fort courant en électrolyte statique est proche de 100 mV.

Ces différentes analyses expérimentales nous renseignent sur le comportement des électrodes en écoulement et sur l'efficacité du flux d'électrolyte. Le procédé permet une réduction significative du potentiel des électrodes liée à l'évacuation des bulles en surface. Les dynamiques d'évacuation forcée et naturelle sont dépendantes de plusieurs paramètres comme la nature de l'électrode, de l'état de surface de l'électrode et de sa géométrie. L'augmentation du débit permet de réduire d'avantage le potentiel mesuré, jusqu'à atteindre la limite théorique de potentiel en absence de bulles (pour $S(t) = S_0$). L'augmentation du courant provoque une

perte de l'efficacité du procédé du fait de la plus importante quantité de bulles produites par unité de temps. Lorsque le courant est trop important, des phénomènes oscillatoires s'observent et sont liés à l'instabilité de la surface active de l'électrode provoquée par la production trop intense de bulles.

2.4 Caractérisation par microscopie optique

Après avoir observé les comportements électrochimiques engendrés par les bulles, des mesures optiques sont réalisées. L'objectif de ces mesures est d'obtenir des informations sur le comportement des bulles générées aux électrodes. Les mécanismes de nucléation, de croissance, d'évacuation et de coalescence des bulles doivent donc être observés dans des conditions similaires aux conditions de fonctionnement des cellules. Les informations obtenues permettent une meilleure appréhension de la problématique et seront utilisées pour alimenter la modélisation analytique des phénomènes qui sera présentée dans le chapitre dédié au développement du modèle analytique et la simulation numérique.

2.4.1. Dispositif expérimental pour la microscopie optique :

Pour mettre en évidence les caractéristiques dimensionnelles de la phase gazeuse, les mesures optiques sont réalisées sur un microscope à transmission. Les cellules présentées précédemment et obtenues par stéréolithographie sont semi-transparentes. Celles-ci laissent donc passer suffisamment la lumière émise par l'appareil. En revanche elles ne sont pas assez transparentes pour permettre la visualisation directe de l'intérieur des cellules à travers les objectifs de microscope. Des cellules préparées pour une utilisation sous microscope sont alors réalisées. Celles-ci sont composées d'une demi-cellule millifluidique sur laquelle est collée une lame de verre. L'étanchéité est réalisé par l'utilisation de résine Epoxy commerciale. Ces cellules comportent alors la partie des cellules millifluidiques contenant les canaux de circulation d'électrolyte, du séparateur vu précédemment, et d'une lame de verre sur laquelle est déposée l'électrode étudiée. Il est alors possible d'observer l'électrode à dégagement de gaz considérée pendant l'application du courant et du débit d'électrolyte. La figure 35.a montre une vue

schématique de la cellule utilisée. Dans le cas de la cellule à électrolyse les électrodes sont simplement remplacées par les électrodes de Carbone et de Platine. La photo de la figure 35.b représente une cellule en fonctionnement sous microscope.

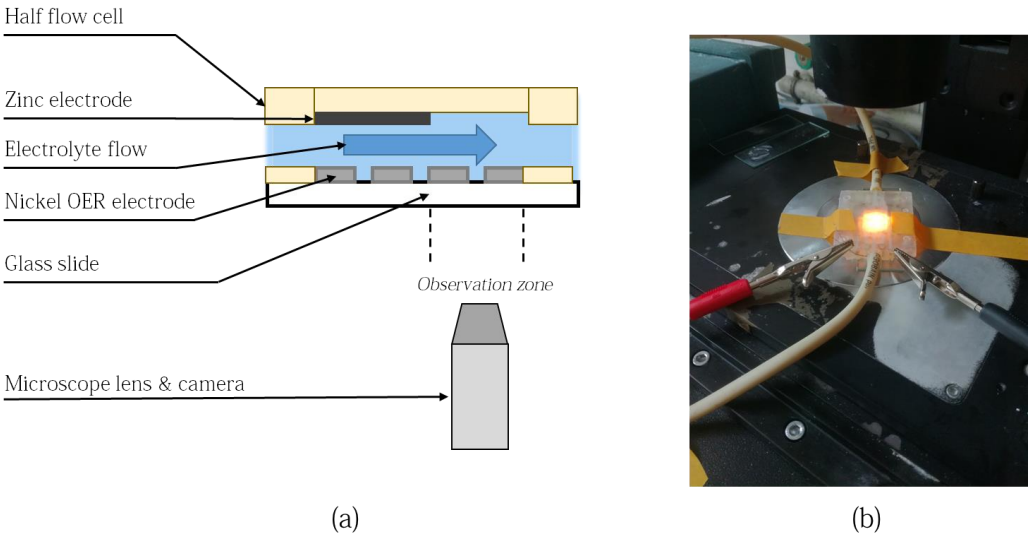


Figure 35 : *Dispositif de mesure pour microscopie optique.* **(a)** *Vue schématique légendée de la cellule Zinc-Air utilisée pour la caractérisation optique.* **(b)** *Photo d'une cellule en fonctionnement sous microscope.*

Les cellules permettant la réalisation des mesures de caractérisation optique sous microscope sont maintenues à la distance focale de l'objectif. Le microscope est connecté à une caméra de microscope digital (Dinolite, grossissement x10, 10 frames par secondes). Les électrodes positives utilisées sont les électrodes à dégagement d'oxygène. La grille de Nickel est alors l'électrode de travail dans la configuration Zinc-Air et la plaque de platine l'est dans la configuration électrolyse. Les contres électrodes utilisées sont les mêmes que dans les cellules en écoulement présentées ci-dessus (ie l'électrode de zinc dans la configuration zinc-air et l'électrode de carbone dans la configuration électrolyse). Celles-ci sont en revanche de plus petite taille pour leur permettre un positionnement adapté, de manière à ne pas obstruer la visualisation des bulles à l'électrode étudiée. La grille de nickel permet par sa géométrie une caractérisation complète de la formation et de l'évacuation des bulles. Les observations sont en revanche limitées à la mesure des tailles de bulles après leur départ de l'électrode dans le cas de la cellule à électrolyse, pour laquelle il n'est pas possible de visualiser précisément le lieu de formation des bulles du fait de la géométrie (plaques) des électrodes.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous exposons tout d'abord le processus de formation de la phase gazeuse.

2.4.2 Description théorique de la génération de bulles :

2.4.2.a. Nucléation

L'étude de la nucléation et de la croissance de bulles dans un système électrochimique présente des points similaires à la nucléation de bulles par transfert thermique. Dans chaque cas, il s'agit de génération d'une phase gazeuse locale dans un liquide au contact d'un solide. En thermique, il y a présence de bulles par changement de phase d'un liquide au contact d'une plaque solide soumis à une élévation de température à une pression donnée. De façon similaire, dans un système électrochimique il s'agit alors de l'électrode solide en contact avec l'électrolyte et les bulles de gaz se forment à l'interface par voie électrochimique. Dans le cas des batteries métal-air, la nucléation de la phase gazeuse est liée à la supersaturation en oxygène de l'électrolyte [107].

La nucléation des bulles est un phénomène complexe qui a fait l'objet de nombreuses études durant la fin du siècle dernier. Young et al. ont décrit la théorie assez complète des comportements en milieux biphasiques [108]. Nous nous intéressons dans cette section à la nucléation de bulles dans un système électrochimique dans lequel l'électrolyte devient supersaturé en oxygène.

Considérons d'abord le cas idéal d'un liquide isolé et parfaitement homogène. Lorsque le liquide devient supersaturé, la nucléation de la phase gazeuse est également homogène. La nucléation a lieu aux emplacements où la concentration en oxygène devient supérieure à la limite de supersaturation.

Considérons maintenant le même système en présence d'une plaque comportant une cavité microscopique et d'une impureté dans le liquide. Dans ce cas, l'oxygène dissout est alors légèrement plus concentré dans la cavité ainsi qu'au contact de l'impureté du fait des interactions moléculaires. La nucléation a alors lieu sur ces sites préférentiels [107].

L'étude de l'état de surface des solides montre que ces imperfections sont communes à la plupart des objets physiques. Ces lieux de nucléations sont alors communs à tous les systèmes

biphasiques. Chaque objet solide dans le système présente un état de surface imparfait, comportant alors des cavités et des variations de surface nano et microscopiques dans lesquels la nucléation a préférentiellement lieu. Des procédés comme le polissage mécanique peuvent permettre de diminuer la rugosité de l'objet et ainsi minimiser la taille et le nombre d'imperfections de surface [109]. La figure 36 illustre les cas d'une nucléation homogène et hétérogène.

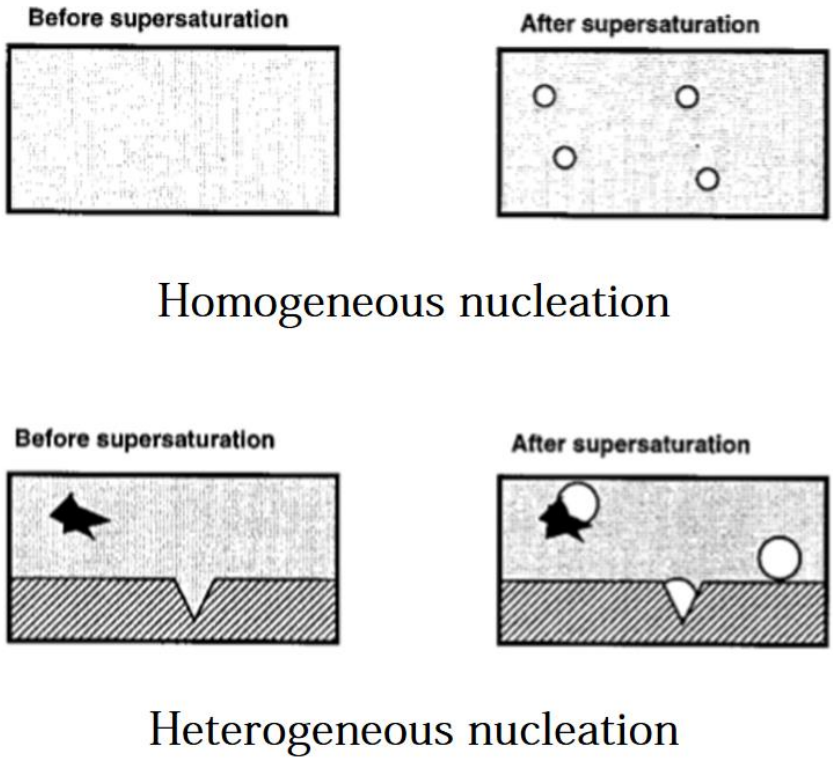


Figure 36 : *Nucléation homogène et hétérogène de bulles par supersaturation de gaz. D'après S.F Jones et al.*

L'application du courant dans un système électrochimique, où l'électrode sous forme de plaque est immergée dans l'électrolyte liquide, va alors déclencher des réactions électrochimiques entrainant la formation d'une phase gazeuse à la surface de l'électrode. Si l'électrolyte n'est pas saturé en oxygène dissous, l'oxygène produit rentre alors en solution. Il est à noter que la solubilité de l'oxygène dans les électrolytes aqueux est faible [110]. Dans ce cas, le maximum de solubilité est alors atteint rapidement [111].

L'oxygène dissout est alors majoritairement présent proche de l'électrode et se diffuse dans l'électrolyte. La diffusion de l'oxygène dissous est plus lente que sa formation même aux faibles courants [112]. Si l'on considère une électrode homogène parfaitement plane et sans impuretés, la nucléation aura donc lieu à la surface de l'électrode sans zones préférentielles. En revanche,

dans le cas réel où l'électrode présente des imperfections de surface, l'oxygène dissout va alors s'accumuler rapidement dans les cavités qui seront alors les sites préférentiels de nucléation. La figure 37 illustre les phénomènes de nucléation sur une électrode présentant des imperfections de surface.

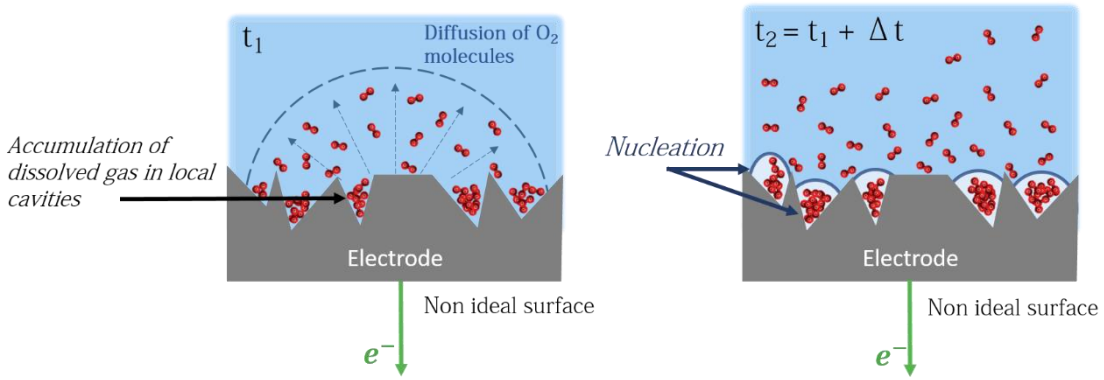


Figure 37 : Nucléation de bulles électrochimiques sur une électrode avec imperfection de l'état de surface

Les phénomènes de nucléation sont modélisés selon une approche thermodynamique. Ces modèles se basent sur le calcul de l'énergie libre du système et de la barrière énergétique à franchir pour qu'il y ait nucléation de bulle [113]. Ces modèles permettent de calculer théoriquement les rayons de nucléation et sont utilisés notamment dans les modélisations des comportements biphasiques en écoulement [114].

Récemment, des simulations à l'échelle moléculaire de changements de phase de l'eau sur une plaque solide ont été effectuées par W. Xu et al. [115]. Ces simulations, basées sur la même approche thermodynamique, décrivent les phénomènes de nucléations sur des sites préférentiels à l'échelle atomique.

2.3.2.b Equilibre mécanique d'une bulle isolée sur une paroi

Après la nucléation, la bulle formée va croître progressivement. Attachée sur une paroi solide (ici notre électrode), elle est soumise à plusieurs forces [116] :

- La poussée d'Archimède
- Les forces de tension de surface
- Les forces de pression de contact

La figure 38 montre les différentes forces auxquelles est soumise une bulle.

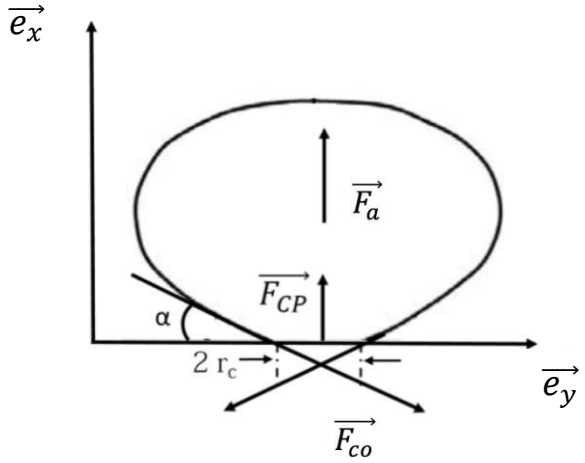


Figure 38 : Equilibre statique d'une bulle générée à une électrode

La poussée d'Archimède est proportionnelle au cube du rayon et elle est dirigée vers la surface libre. Elle tend à décrocher la bulle de l'électrode.

$$\overrightarrow{F_a} = (\rho_l - \rho_g) Vol_b \vec{g}$$

Avec ρ_l et ρ_g respectivement la masse volumique du liquide et de la bulle de gaz. Vol_b est le volume de la bulle.

Les forces de tension de surface permettent le maintien de la bulle au contact de la paroi. Ces forces agissent à l'interface triple solide/liquide/gaz et maintiennent le pied de la bulle en contact avec la paroi. Elles ont pour origine la différence d'énergie à l'interface triple. Les forces de tension de surface sont alors les forces qui permettent le maintien du système dans sa configuration minimisant son énergie. Elles s'expriment en fonction du l'angle de contact local ϕ.

$$\overrightarrow{F_{co}} = -\int_0^{\pi} 2\, r_c\, \gamma\, \vec{\tau}(\phi)\, d\phi$$

Avec r_c le rayon de la cavité, $\vec{\tau}$ le vecteur unitaire tangent au pied de la bulle (voir fig. 38) et γ la tension superficielle de l'interface liquide/gaz. Dans le cas où l'angle de contact est constant tout au long de l'interface triple, l'expression de forces de tension de surface selon la composante $\overrightarrow{e_y}$ devient [117] :

$$\overrightarrow{F_{co}} = -2\pi r_c \gamma \sin(\alpha) \overrightarrow{e_y}$$

Les forces de pression de contact sont quant à elles dues aux différences de pression entre le fluide et l'intérieur de la bulle. Ces différences de pression est appelée pression de Laplace [118]. La résultante des forces de pression de contact s'exprime par [119] :

$$\overrightarrow{F_{CP}} = \iint (P_l - P_b)\vec{n}\, dS_{co}$$

Avec S_{co} la surface de contact entre la paroi et la bulle, $\vec{n}$ le vecteur unitaire normal à un élément de surface infinitésimal dS_{co}. P_l et P_b représentent respectivement la pression dans le liquide et dans le gaz. D'après [119] :

$$\overrightarrow{F_{CP}} \simeq \frac{2\,\gamma\,\pi\,{r_c}^2}{r_b}\overrightarrow{e_y}$$

Avec r_b le rayon équivalent de la bulle.

Finalement l'équilibre statique donne :

$$\overrightarrow{F_a} + \overrightarrow{F_{co}} + \overrightarrow{F_{CP}} = \vec{0}$$

$$(\rho_l - \rho_b)\frac{4}{3}\pi {r_b}^3 g - 2\pi r_c \gamma \sin(\alpha) + \frac{2\gamma\pi {r_c}^2}{r_b} = 0$$

Lorsque la bulle croit, elle finit par atteindre un rayon critique à partir duquel la poussée d'Archimède n'est plus compensée par les forces de tension de surface. La bulle est alors décrochée de l'électrode et remonte perpendiculairement vers la surface. Diminuer la tension de surface de l'électrolyte par l'ajout de surfactants va alors diminuer les forces de tension de surface, favorisant le décrochage des bulles. Cependant, les forces de pression de contact qui agissent en faveur du décrochage des bulles sont également proportionnelles à la tension de surface et seront diminuées. De plus, la présence de surfactants bloque la coalescence des bulles et les stabilise, donnant alors lieu à l'obtention d'une mousse composée d'oxygène et d'électrolyte. En effet, la coalescence est très fréquente au cours d'une réaction de dégagement de gaz et permet aux bulles de croitre rapidement. Lorsque la coalescence est limitée les bulles ne peuvent alors pas croître aussi rapidement qu'en l'absence de surfactants en solution.

Le mouvement de remontée d'une bulle ayant atteint un rayon suffisant pour se décrocher de l'électrode dépend de la poussée d'Archimède et des forces visqueuses $\overrightarrow{F_v}$. D'après la loi de Stokes la force de frottements visqueux pour une sphère de rayon r est donnée par :

$$\overrightarrow{F_v} = -6\pi\,\eta_v\, r\,\overrightarrow{v}$$

Avec η_v la viscosité dynamique du fluide et $\vec{v}$ la vitesse de la bulle.

L'équilibre dynamique donne alors :

$$\overrightarrow{F_a} + \overrightarrow{F_v} = m\vec{a}$$

$$(\rho_l - \rho_b)Vol_b g - 6\pi\, \eta_v\, r_b\, v = \rho_b Vol_b \frac{dv}{dt}$$

A l'état stationnaire $\frac{dv}{dt} = 0$ et on a donc :

$$v_{lim} = \frac{2(\rho_l - \rho_b){r_b}^2 g}{9\, \eta_v}$$

La résolution de l'équation différentielle donne l'évolution de la vitesse de remontée de la bulle :

$$v(y) = \frac{2(\rho_l - \rho_b){r_b}^2 g}{9\, \eta_v\, r}\left(1 - e^{\frac{-9\, \eta_v}{2\rho_b {r_b}^2}t}\right)$$

La vitesse de remontée dépend donc des masses volumiques, du rayon et de la viscosité du fluide. Lorsqu'un nombre important de bulles remonte à la surface ou bien lorsque le fluide est en mouvement (par exemple en écoulement d'électrolyte), on peut ajouter une force de convection à l'équilibre dynamique et statique.

2.3.2.c Croissance des bulles au contact d'une électrode

L'utilisation de systèmes électrochimiques observés par la caméra de microscope permet la visualisation de bulles isolées. Ces systèmes expérimentaux rendent possible la mesure de la taille des bulles au cours du temps. Westwater et al. [120] ont montrés une croissance proportionnelle au temps sur la période suivant la nucléation. La cinétique décrite par Scriven [121] pour de temps plus longs rend compte d'une évolution contrôlée par la diffusion ($r \propto t^{1/2}$). Enfin Verhaart et al. [122] décrivent un rayon proportionnel à la racine cubique du temps ($r \propto t^{1/3}$) en utilisant une micro-électrode de 100 µm de diamètre. Janssen [123] suggère alors que cette évolution particulière s'applique uniquement lorsque la bulle générée est grande devant la taille de l'électrode.

Brandon et al. ont réalisé une étude utilisant également une micro-électrode. Ces travaux ont permis de généraliser les précédentes observations et montrent que la croissance d'une bulle générée électrochimiquement par une loi de la forme [124] :

$$r(t) = \lambda\, t^{x}$$

Avec λ le coefficient de croissance, principalement dépendant de la densité de courant, et x le « coefficient de temps ». L'évolution du rayon est alors obtenue par régression linéaire des données expérimentales. Le rayon de la bulle augmente selon plusieurs régimes. Les premiers s'appliquent aux temps courts et aux faibles rayons. Aux temps longs les rayons sont plus élevés et les valeurs de x diminuent pour atteindre une valeur stationnaire de $0{,}33$ qui confirment les résultats précédents de Verhaart et *al.* et les suggestions de Janssen. Les valeurs de λ calculée par le modèle concorde avec la loi de Faraday. En effet la loi de Faraday est définie par :

$$Vol(t) = \frac{Vol_m I}{zF} t$$

Avec Vol le volume de gaz formé, Vol_m le volume molaire, I le courant appliqué, z la valence de l'espèce transformée et F la constante de Faraday. D'après la loi des gaz parfaits, cette expression peut également s'écrire sous la forme :

$$Vol(t) = \frac{R\ T\ I}{zFP} t$$

Ce qui revient à écrire pour une sphère :

$$r(t) = \left(\frac{3RTI}{4\pi zFP}\right)^{0{,}33} t^{0{,}33}$$

$$\lambda = \left(\frac{3RTI}{4\pi zFP}\right)^{0{,}33}$$

L'utilisation de systèmes sous microgravité permet l'étude de la croissance des bulles jusqu'à des rayons relativement important. Dans ces systèmes les effets de la poussée d'Archimède sont négligeables et seules les forces de pression de contact et de tension de surface agissent sur les bulles. Sakuma et al. ont utilisé de tels systèmes [112] pour modéliser les phénomènes physiques associés à chaque régime de croissance. Les densités de courant appliqué varient entre 100 et 400 mA/cm².

La première phase de croissance opère juste après la nucléation de la bulle. L'évolution du diamètre suit le modèle de Rayleigh [125] :

$$d(t) = \left(\frac{2K\delta_c}{3\rho}\right)^{0,5} t$$

Le coefficient de temps est égal à l'unité et le coefficient de croissance dépend de la constante de Henry $\boldsymbol{K}$, du degré de supersaturation $\boldsymbol{\delta_c}$ et de la masse volumique de l'électrolyte $\boldsymbol{\rho}$.

La figure 39 illustre la première phase dominée par l'absorption de l'oxygène dissout par le site de nucléation.

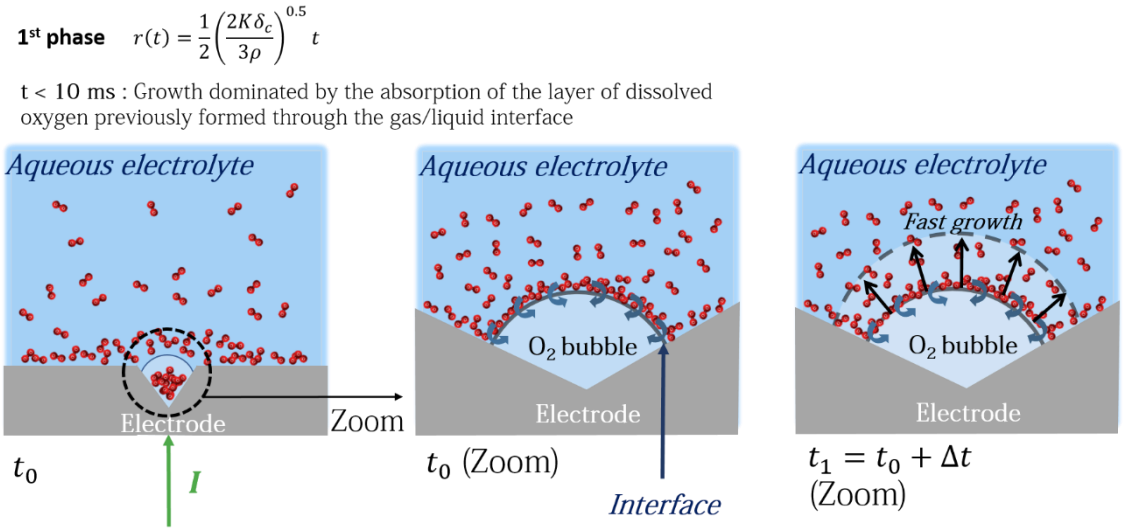


Figure 39 : *Première phase de croissance d'un bulle d'oxygène formée sur une électrode : absorption de la couche de supersaturation*

Au moment de la nucléation de bulles d'oxygène dans un électrolyte d'hydroxyde de potassium concentré (ce qui est le cas des batteries Zinc-Air) la taille initiale des bulles est située entre 10 et 30 µm de diamètre. Cette valeur initiale dépend de la mouillabilité de l'électrode. Les valeurs plus élevées de diamètre initial apparaissent pour les angles de contact élevé et donc les surfaces hydrophobes. Les surfaces hydrophiles diminuent l'angle de contact et la taille initiale de nucléation [112].

Après la nucléation, une couche d'oxygène dissous apparaît autour de la bulle générée. Cette couche à l'interface de la bulle provient de l'oxygène préalablement formé et dissous dans l'électrolyte. La croissance de la bulle est alors dominée par l'absorption de l'oxygène dissous à travers l'interface gaz/liquide, comme représenté en figure 40. Le rayon est proportionnel au temps, le coefficient de temps x est égal à 1 pour chaque type de surface étudiées par Sakuma et al. [112] (hydrophiles et hydrophobes). En revanche, le coefficient de croissance λ varie selon la nature de la surface. Le degré de supersaturation est influencé par la mouillabilité. En effet l'énergie de surface utilisée pour réaliser une interface gaz/solide hétérogène cause une

variation du degré de supersaturation. Les calculs réalisés par Sakuma et al. montrent bien un degré de supersaturation légèrement plus élevé sur les surfaces hydrophiles [112] [126].

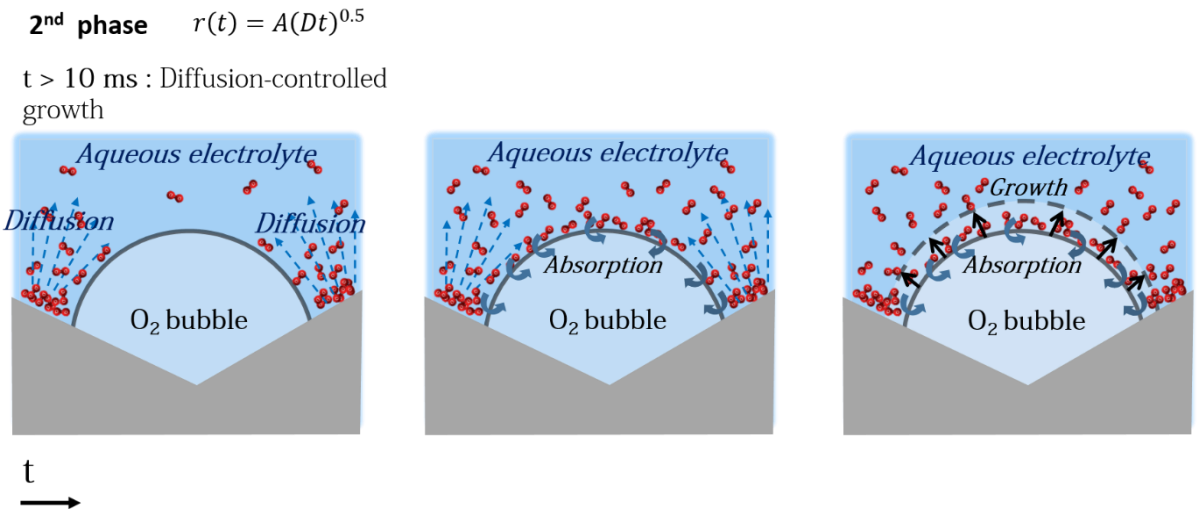


Figure 40 : Deuxième phase de croissance d'une bulle d'oxygène formée à la surface d'une électrode : croissance contrôlée par la diffusion d'oxygène

La croissance des bulles entre dans une deuxième phase qui démarre entre 0.2 et 1 s après la nucléation. Ce temps de transition entre la première et la deuxième phase dépend de la vitesse à laquelle est absorbée la couche de gaz dissous. Le coefficient de temps décroît pour atteindre une valeur autour 0.5 pendant la phase 2. A ce stade, la couche de gaz dissous autour de la bulle est absorbée et la croissance de la bulle est régie par la diffusion de l'oxygène dissous formé à l'électrode. L'oxygène formé diffuse et est absorbé par la bulle à travers l'interface liquide/gaz.

$$d(t) = A(Dt)^{0,5}$$

Cette équation est analogue à une équation de croissance de phase sphérique contrôlée par la diffusion dans un fluide infini [121].

Lorsque le diamètre de la bulle dépasse celui de l'électrode, les molécules de gaz formées peuvent directement entrer dans la bulle. Une légère perte par diffusion dans la solution est mesurée par les auteurs.

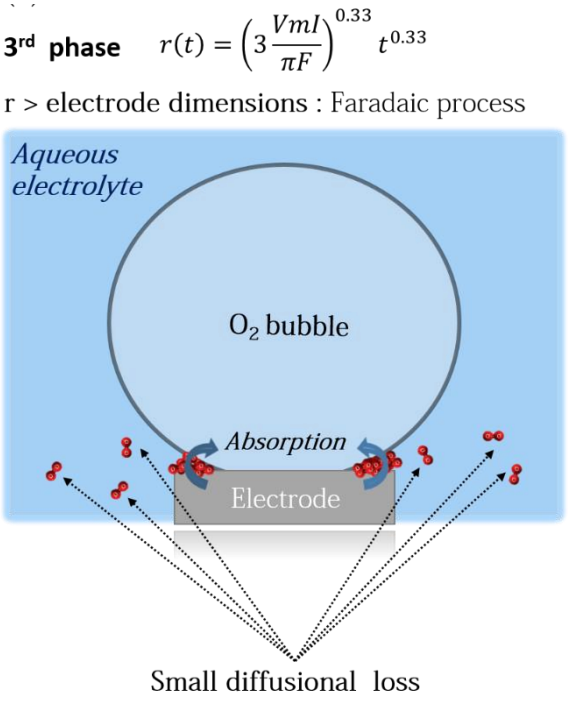


Figure 41*: Troisième phase de croissance d'une bulle d'oxygène formée au contact d'une électrode : effet Faradique*

La figure 41 représente l'évolution de la bulle durant cette phase. L'efficacité du procédé de croissance est étudiée à travers le rapport entre le nombre de charge consommée pour la croissance de la bulle et la quantité totale de charge :

$$f_G = \frac{N_G}{N_T}$$

Avec N_G le nombre de charge consommée pour la croissance du volume de la bulle et N_T la quantité totale de charge.

Lors des deux premières phases, f_G augmente fortement pour atteindre un plateau légèrement inférieur à 1 pendant la 3e phase. Cet état stationnaire est atteint après 0.5-1 s selon les électrodes.

Durant cette dernière phase, le volume augmente linéairement avec le temps comme prédit par la loi de Faraday.

$$r(t) = \left(\frac{3Vol_m I}{4\pi zF}\right)^{0,33} t^{0,33}$$

Les valeurs de f_G à l'équilibre dépendent de la mouillabilité des électrodes. Les surfaces hydrophobes présentent des valeurs proches de 0.95, tandis que les surfaces hydrophiles présentent une efficacité du procédé de croissance autour de 0.85. L'évolution des rayons de

bulles et de l'efficacité mesurés par Sakuma et al. [112] sont reportés respectivement sur la graphe (a) et (b) de la figure 42.b.

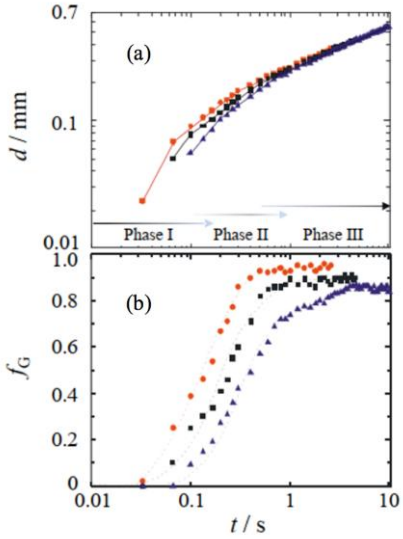


Figure 42 : **(a)** *Évolution du rayon d'une bulle d'oxygène générée* **(b)** *Efficacité du processus de croissance par différentes électrodes selon les trois phases*

Dans des conditions normales de gravité, la bulle est décrochée de l'électrode lorsque son volume est suffisant pour que la poussée d'Archimède soit supérieure aux forces de tension de surface.

Les phénomènes de coalescence qui apparaissent sur les électrodes à dégagement de gaz soumises à de forts courants accélèrent grandement la croissance des bulles. Chaque bulle individuelle suit les processus d'évolution décrits précédemment jusqu'à coalescer avec une autre bulle à son contact [84].

2.4.3 Mesures par microscopie optique :

La caractérisation optique par microscopie permet de visualiser la dynamique de formation des bulles et leurs caractéristiques. Dans le but de corréler les signaux mesurés et les mécanismes de formation et d'évacuation des bulles, des expériences sont réalisées sous microscope en utilisant les cellules adaptées décrites dans la section expérimentale 2.4.1. Ces mesures sont plus facilement réalisables sur la grille de nickel qui permet le passage de la lumière à travers les mailles de la grille. En revanche, elles sont plus difficiles à mettre en œuvre sur la plaque de platine et de carbone car ces électrodes sont pleines et opaques. Ainsi, des mesures détaillées seront présentées sur la grille de nickel. Pour les autres électrodes, les mesures seront restreintes à la quantification du rayon critique permettant de caractériser la taille de détachement des bulles de la surface.

2.4.3.a Influence de la densité de courant à débit nul :

Ce paragraphe concerne des expériences en absence d'écoulement. Des vidéos et images des électrodes soumises à différents courants sont réalisées. Nous observons sur chaque électrode des comportements similaires, plus discernable sur l'électrode de nickel. La figure 45 présente des images prises au niveau de la grille de l'électrode nickel pour différentes valeurs de la densité de courant. Les images (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement à des densités de courant de 0.5 mA/cm², 1 mA/cm², 3 mA/cm² et 10 mA/cm².

Pour les densités de courant inférieures à 1 mA/cm², des bulles se forment et grandissent lentement. Généralement, une maille de la grille du nickel est le siège de nucléation et de croissance deux à trois bulles. Elles réapparaissent sensiblement au même endroit lorsque se répète l'expérience après avoir stoppé l'application du courant électrique et évacué les bulles par injection d'électrolyte. Ces bulles grandissent, se rencontrent et coalescent pour finalement occuper une maille entière. Quand deux bulles occupant deux mailles voisines se rencontrent et coalesce, la bulle résultante quitte l'électrode sous l'action de la poussée d'Archimède. Les forces de tension de surfaces ne sont plus suffisantes pour la maintenir sur la grille.

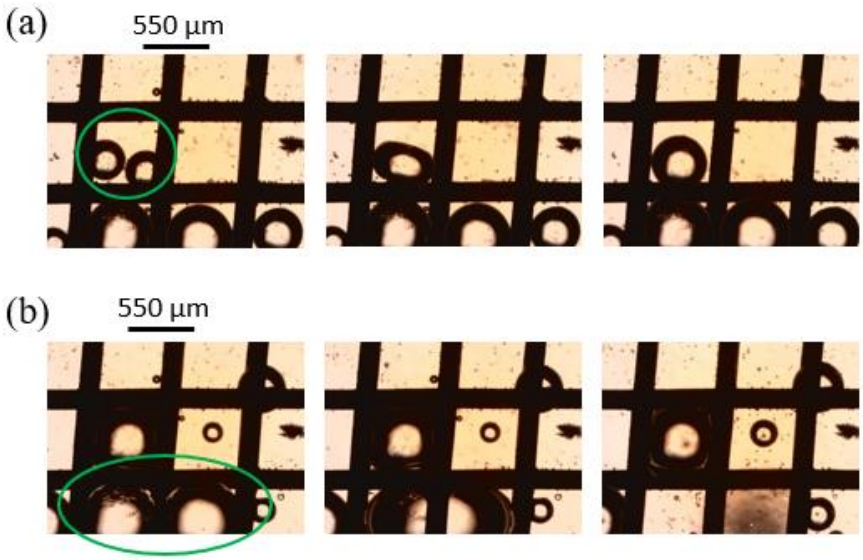


Figure 43 : **(a)** *Coalescence de deux bulles à la grille de Nickel avec j = 1 mA/cm²* **(a)** *sur la même maille* **(b)** *sur des mailles voisines*

Ce phénomène est montré en Figure 43. Pour ces faibles densités de courant, la valeur moyenne du rayon des bulles quittant l'électrode est de l'ordre de 550 µm. Après le départ d'une grande bulle, une nouvelle se forme sur le même site de nucléation. Le nombre de bulles sur la surface de l'électrode reste très limité à ces densités de courant.

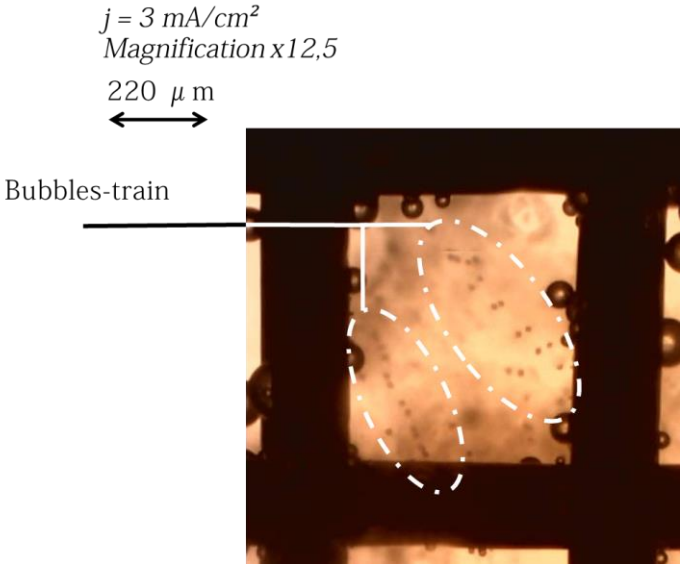


Figure 44 : *Apparition de trains de bulles à l'électrode de Nickel pour j = 3 mA/cm² et Q = 0 mL/s*

Pour les densités de courant de l'ordre de 1 mA/cm², une seconde population de bulles de plus faible rayon apparaît. Ces petites bulles quittent l'électrode très rapidement malgré leur taille et n'ont pas le temps de croître. Ces bulles sont formées à différents sites actifs autres que ceux

de la première population. Celles-ci sont moins retenues par la grille à cause probablement des différences locales d'état de surface. La grille présente des inhomogénéités de surface et possiblement des inhomogénéités d'épaisseur de la couche d'hydroxyde de nickel. Les petites bulles n'ont à ce stade pas d'impact sur les grandes qui suivent la même évolution qu'aux courants inférieurs.

A partir de 3 mA/cm², le nombre de petites bulles augmente. Leur départ de la grille et les recirculations hydrodynamiques qui les accompagnent favorisent le détachement des grandes bulles. Le rayon critique moyen de détachement des grandes bulles décroît de 550 µm pour j = 1 mA/cm² à 105 µm pour j = 3 mA/cm². Quand une petite bulle quitte l'électrode, une nouvelle se forme en un court instant (< 1s) et quitte l'électrode à son tour. Les petites bulles forment ainsi un filet de bulles appelé dans la littérature « Bubble-train ». Elles sont séparées par une distance donnée et se dirigent verticalement vers la surface libre. Ces trains de bulles sont visibles dans la figure 44.

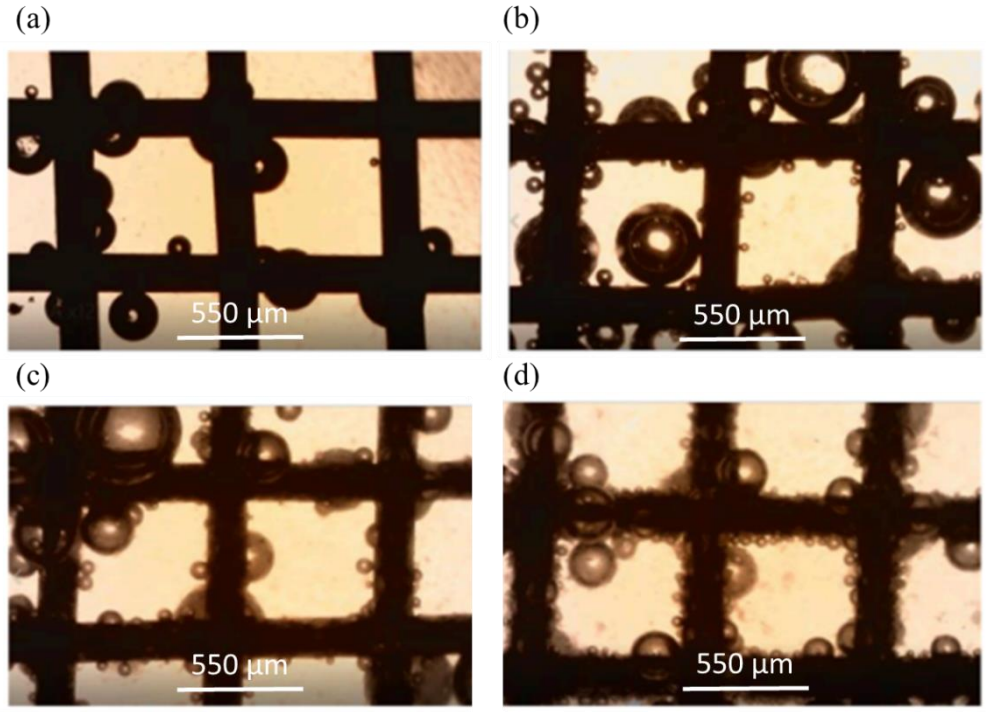


Figure 45 : *Photo de la surface de l'électrode de nickel par microscope (x12.5) pour Q = 0 mL/s* **(a)** *j = 0.5 mA/cm²* **(b)** *j = 1 mA/cm²* **(c)** *j = 3 mA/cm²* **(d)** *j = 10 mA/cm²*

En augmentant la densité de courant de 5 à 20 mA/cm², la production de petites bulles devient de plus en plus intense, diminuant le rayon critique des grandes. En effet, leur croissance rapide est majoritairement due aux nombreux évènements de coalescence et leur durée de vie sur la

grille devient de ce fait plus courte. Pour une densité de courant de 20 mA/cm², le rayon critique des grandes bulles atteint 70,2 µm.

Les mêmes comportements sont observés sur la plaque de platine et de carbone. Comme précisé auparavant, l'accès à l'observation est moins évident à cause de l'opacité des électrodes. Par conséquent, les observations sont accessibles uniquement aux bordures des électrodes.

La figure 46 représente le tracé de la distribution de tailles des bulles sur l'électrode à différentes densités de courant. Pour les mesures des rayons, un logiciel de traitement d'image est utilisé. La distribution est évaluée par analyse statistique de 100 bulles pour chaque densité de courant.

On admet donc un taux d'erreur défini par :

$$\varepsilon_{\%} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 10\%$$

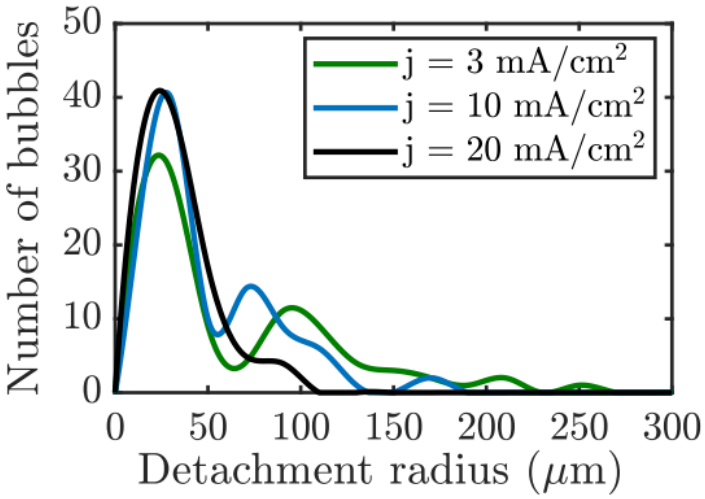


Figure 46 : Distribution des rayons de détachement de bulles à l'électrode de nickel pour différentes densités de courant à débit nul

La distribution de tailles montre plusieurs pics avec un effet d'amortissement selon la taille des bulles. Les deux premiers pics sont dominants. Le premier pic correspond à une population de bulles avec un rayon de l'ordre de 30 µm pour les différentes valeurs de la densité de courant. La deuxième population est entre 70 µm et 100 µm. On note que le rayon pour la deuxième population diminue avec la densité de courant. La distribution de tailles confirme les descriptions précédentes. La distribution est bimodale. D'autres expériences sur l'électrolyse de l'eau montrent les mêmes résultats [127]. Ces résultats décrits par Chandran et al. montrent

que la distribution est bimodale lors des 10 premières minutes après l'initialisation du courant et évolue vers une distribution logarithmique normale quand l'état stationnaire est atteint, ce qui peut prendre plus de deux heures. Les petites bulles sous forme de filet (« bubbles-train ») sont également observées et leur taille mesurée dans cette étude.

Nous observons que le nombre de petites bulles augmente avec le courant et atteint ensuite un plateau. La taille moyenne des grandes bulles décroît quand la densité de courant augmente. Les bulles de petites tailles ne montrent pas de dépendance de leur rayon critique avec la densité de courant

Il n'est pas possible d'acquérir des données similaires et de tracer une distribution de taille propre pour les électrodes de platine et de carbone, en revanche nous pouvons également visualiser la présence de deux populations de bulles pour des densités de courants supérieures à 1 mA/cm².

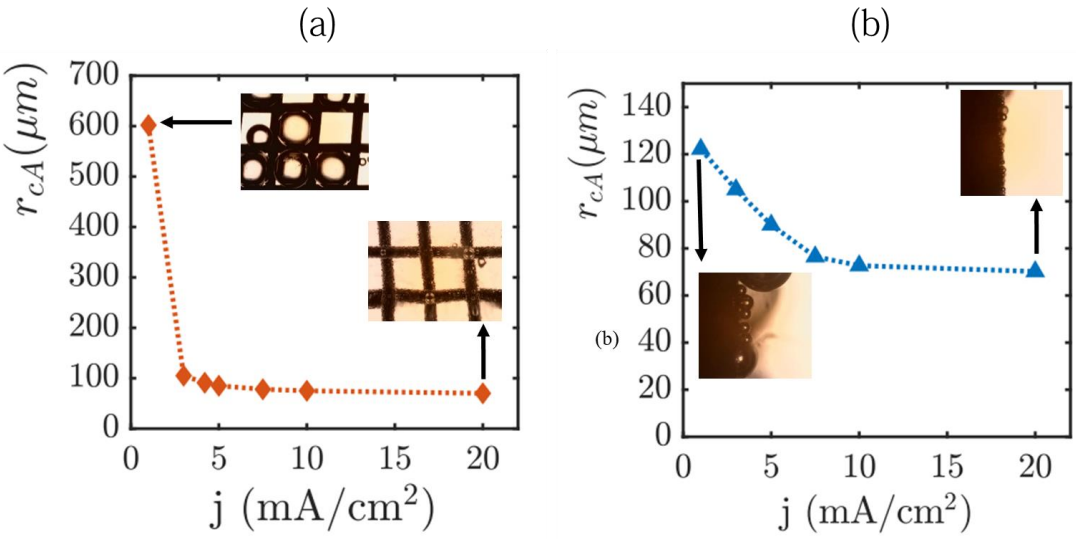


Figure 47 : *Mesures du rayon critique de détachement des bulles d'oxygène issues de la population A (grande taille) en fonction de la densité de courant* **(a)** *électrode de nickel* **(b)** *électrode de platine*

La figure 47 montre les résultats de mesure du rayon critique moyen de décrochage des grandes bulles à chaque électrode en fonction de la densité de courant pour le platine et le nickel. Dans les deux cas, le rayon critique de décrochage décroit pour tendre vers une valeur limite. La diminution du rayon critique montre l'impact de la remontée des petites bulles sur l'évacuation naturelle des grandes. Le flux de remontée des bulles peut être visible macroscopiquement et favorisent le décrochage des grandes bulles. La différence principale entre l'électrode de platine et de carbone par rapport à l'électrode de nickel est l'observation de bulles de très grande tailles (600 µm) pour les densités de courant inférieures à 1 mA/cm² sur l'électrode de nickel. Ceci est

lié à la géométrie de la grille. En effet, à ces faibles densités de courant les bulles de grande taille ne sont pas assez perturbées par le flux de bulles de petites tailles remontant à la surface. On peut alors voir comme indiqué sur la figure 47.a des bulles atteignant la taille d'une maille de la grille après avoir coalescé avec une grande bulle voisine. La ligne de contact est alors très grande, maximisant les forces de tension de surface. Aux plaques de platine et de carbone, les bulles de grande taille n'ont pas accès à des lignes de contact suffisamment grandes pour maintenir les forces de tension de surface assez grande pour les retenir sur l'électrode.

A l'électrode de platine, les petites bulles ont une taille moyenne de 30 μm. Le rayon des grandes bulles diminue avec la densité de courant de 122 à 70 μm. A l'électrode de carbone, la taille critique des bulles d'hydrogène est plus faible. Les plus petites ont un rayon de 15 μm et les plus grandes ont un rayon d'environ 45 μm. La taille de ces dernières ne varie pas de manière significative avec la densité de courant.

2.4.3.b Influence du débit :

Différents débits d'écoulement sont appliqués pour les différentes densités de courants étudiées. Le débit varie entre 0,75 mL/s et 3 mL/s. La figure 48 représente des images obtenues au microscope de la cellule en fonctionnement à j = 3 mA/cm² pour différents débits. L'écoulement d'électrolyte réduit de manière importante le nombre de grandes bulles à la surface de l'électrode. Le mouvement de convection associé à l'écoulement s'additionne au mouvement créé par le flux naturel de remontée des bulles. Les grandes bulles sont alors en grande partie évacuées. Cependant, certaines grandes bulles peuvent rester attachées à l'électrode. Ces bulles correspondent à des bulles localisées dans des lieux où la vitesse d'écoulement est plus faible, comme par exemples dans les coins inférieurs de la cellule. Il peut également s'agir d'endroits présentant des recirculations locales ou encore des zones de la grille que l'écoulement d'électrolyte n'atteint que difficilement.

Pour des débits supérieurs à 0,75 mL/s, la population de petites bulles est clairement prédominante et les grandes bulles ne représentent plus qu'une faible part du nombre de bulles sur la grille.

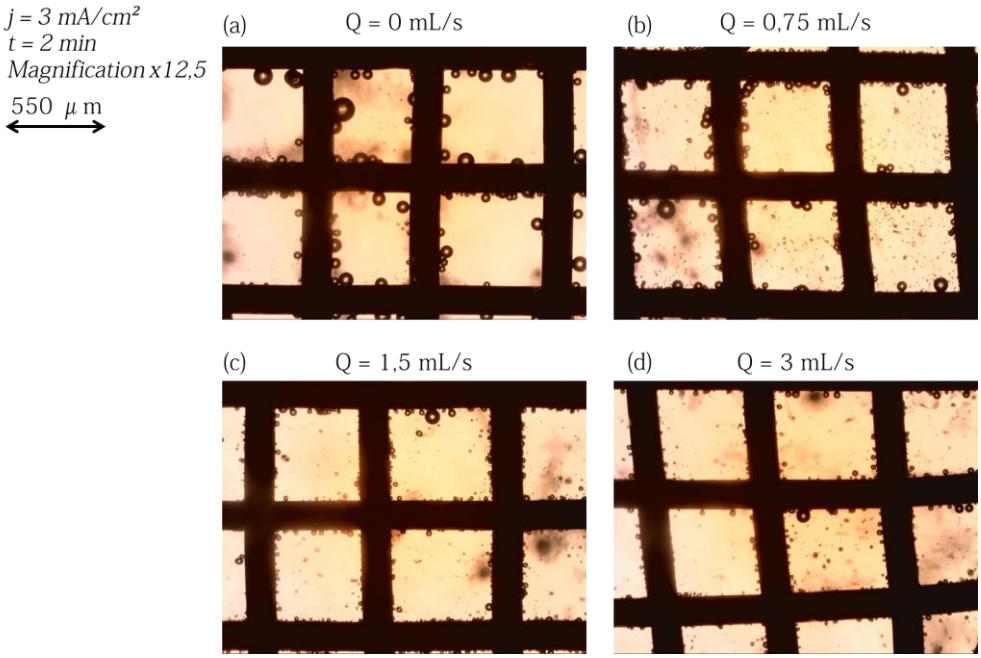


Figure 48 : *Images de la surface de l'électrode pour j = 3 mA/cm² pour différents débits à grossissement X12,5* **(a)** *0 mL/s.* **(b)** *0,75 mL/s.* **(c)** *1,5 mL/s. (d) 3 mL/s.*

Des images à plus fort grossissement peuvent être obtenues pour visualiser l'influence de l'écoulement sur les petites bulles. La figure 49 représente des images à différents débits pour j = 3 mA/cm² en utilisant un objectif de grossissement X40. L'écoulement diminue également le nombre de petites bulles à la surface de l'électrode.

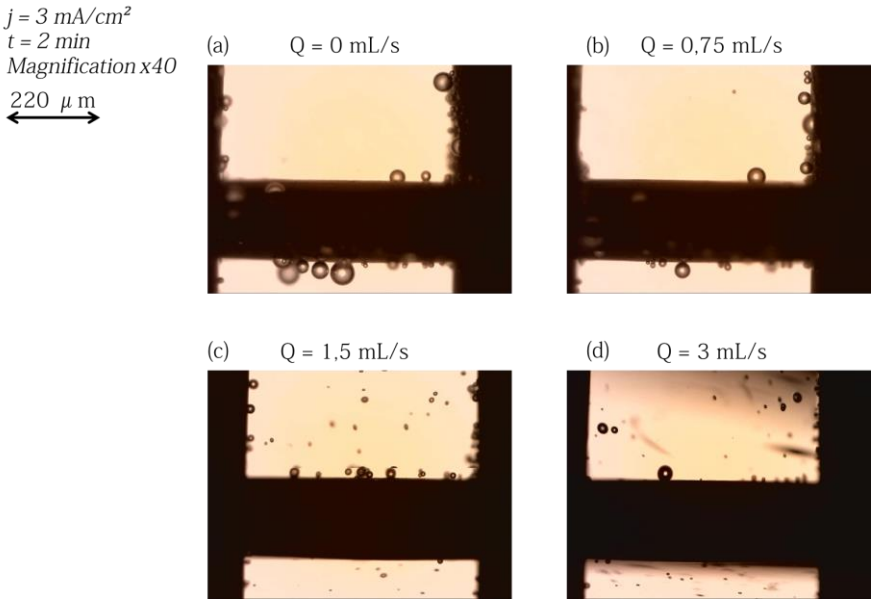


Figure 49 : *Images de la surface de l'électrode pour j = 3 mA/cm² pour différents débits à grossissement X40.* **(a)** *0 mL/s.* **(b)** *0,75 mL/s.* **(c)** *1,5 mL/s. (d) 3 mL/s.*

A partir de ces images et des vidéos réalisées, l'évolution de la distribution en taille des bulles sur la grille de Nickel avec le débit est évaluée. La figure 50 représente le tracé de ces distributions. Ces distributions sont ici aussi réalisées à partir de la mesure de taille de 100 bulles.

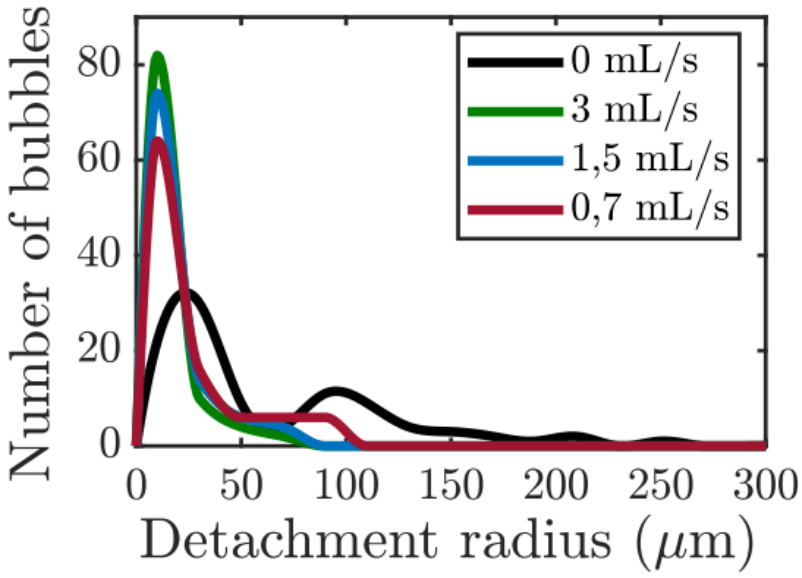


Figure 50 : *Evolution de la distribution en taille des bulles sur l'électrode de nickel avec le débit d'écoulement pour 100 bulles mesurées. j = 3 mA/cm²*

L'écoulement d'électrolyte réduit le nombre de grandes bulles. En revanche, Le nombre de petites bulles estimées pour un échantillon de 100 bulles augmente. Ainsi, la part des petites bulles est de plus en plus grande lorsque le débit augmente. L'écoulement permet ainsi l'évacuation forcée des grandes bulles et diminue leur rayon critique. On remarque que l'augmentation du débit fait tendre la distribution vers une distribution uni-modale.

L'influence du débit d'écoulement sur le rayon critique est également mesurée. Ces mesures, réalisées sur la grille de Nickel, sont présentées sur la figure 51.

La dépendance du rayon critique avec le débit d'écoulement est également mesurée. Ces mesures sont réalisables sur la grille de Nickel, les résultats sont présentés en figure 51.

Le graphe (a) de la figure 51 représente l'évolution du rayon critique des grandes bulles en fonction du débit. On observe une diminution du rayon critique lorsque le débit augmente. A faible courant, le flux naturel de remontée des bulles est faible et l'écoulement permet alors des réductions relativement importantes de rayons critiques. L'augmentation du courant diminue le rayon critique. Au-delà de 10 mA/cm², l'influence de la densité de courant sur le rayon critique est très négligeable. Dans ce cas, seule l'augmentation du débit permet sa diminution.

Comme observé dans la sous-section précédente, le rayon critique des bulles de petites tailles n'est pas dépendant de la densité de courant. On observe en revanche une diminution de celui-ci avec l'augmentation du débit. Le rayon critique moyen est de 30 µm à débit nul et diminue pour atteindre une valeur de 20 µm pour un débit de 3 mL/s.

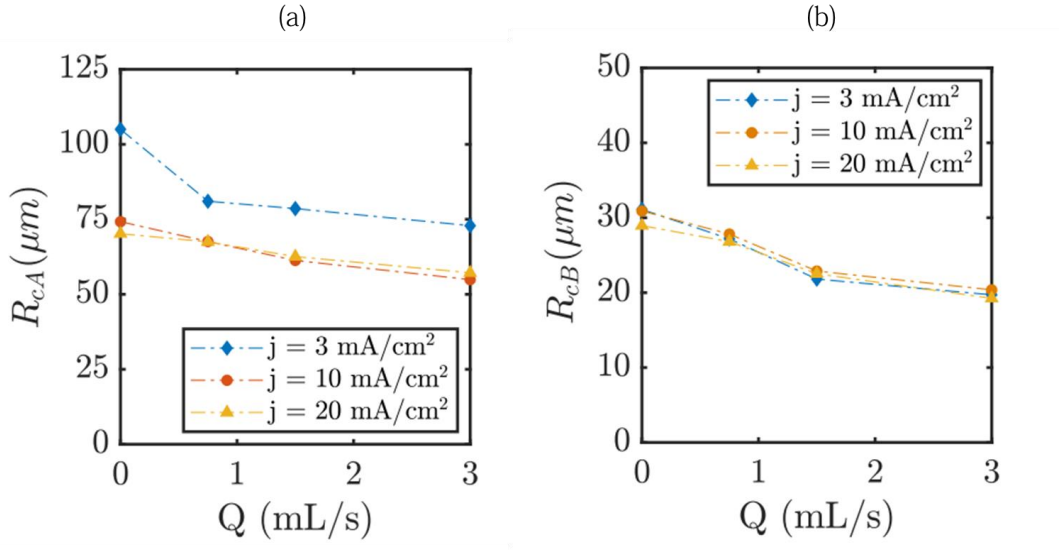


Figure 51 : *Dépendance du rayon critique moyen des deux populations de bulles avec le débit d'écoulement de l'électrolyte pour la grille de Nickel.* **(a)** *Grandes bulles (pop A).* **(b)** *Petites bulles (pop B)*

L'écoulement de l'électrolyte permet finalement de diminuer de manière significative le nombre de bulles à la surface de l'électrode. La majorité des bulles issues de la population de grande taille sont évacuées, malgré le fait que certaines restent bloquées dans des zones difficilement atteignable par le flux. Le rayon critique de ces bulles localisées diminue avec l'augmentation du débit. Les bulles issues de la population de petite taille diminuent en nombre sur la surface de l'électrode et leur rayon critique diminue également avec le débit.

Ces analyses du rayon critique et de la distribution de la taille des bulles vont permettre d'alimenter le modèle analytique de l'évacuation naturelle des bulles présenté dans le chapitre dédié à la modélisation du comportement dynamique.

Synthèse et conclusion :

Ce chapitre décrit la réalisation de cellules millifluidiques permettant un écoulement forcé de l'électrolyte dans des systèmes électrochimiques générateurs de phase gazeuse. Une cellule à électrolyse ainsi qu'une demi-cellule Zinc-air ont été réalisées et étudiés. Les technologies de fabrication additive et notamment de la stéréolithographie ont permis de s'affranchir des difficultés de conception et de réalisation associés à l'écoulement.

Une caractérisation électrochimique des trois types d'électrode a été obtenue par des scans voltampérométrie. Le tracé de Tafel a permis d'extraire les caractéristiques électrochimiques de chacune des électrodes.

Une description des techniques et des moyens de mesure a été exposée dans ce chapitre. Les résultats expérimentaux de chronopotentiométrie montrent une diminution du potentiel électrique des électrodes à dégagement de gaz lorsque l'électrolyte est mis en écoulement. Cette diminution est liée au décrochage des bulles attachées à la surface des électrodes. Le potentiel qui obéit à la relation de Butler-Volmer diminue lorsque la surface active de l'électrode S(t) diminue par la présence de bulles. Les résultats sont obtenus sur deux électrodes à dégagement d'oxygène et une électrode à dégagement d'hydrogène. Le procédé présente une efficacité plus faible à l'électrode de Nickel. Cette différence notable semble majoritairement liée à la forme géométrique de l'électrode de Nickel sous forme de grille qui garde localement des bulles accrochées à sa surface. Ces différences peuvent également être liées à des différences dans la nature du matériau en contact avec l'électrolyte et les bulles, mais également par des différences de l'état de surface.

La production trop importante de bulles provoque une accumulation en surface qui entraine des oscillations de potentiel dont les amplitudes augmentent avec la densité de courant. Ces oscillations sont caractéristiques de phénomènes de coalescence nombreux rendant la surface active de l'électrode très instable à cause des décrochages brutaux de grandes bulles. Les oscillations deviennent très importantes pour des densités de courant proches de 50 mA/cm² et peuvent évoluer de façon chaotique.

La caractérisation optique par microscopie montre le caractère bimodal de la distribution en taille des bulles formées. Ces mesures montrent également l'évolution du rayon critique de décrochage qui décroît avec la densité de courant. Les bulles de petites tailles sont très

nombreuses lorsque le courant augmente et leur départ de l'électrode provoque un flux de bulles entrainant avec elle les bulles de la population de grande taille. La nucléation des bulles a lieu sur des sites actifs définis. Le nombre de sites actifs évolue avec la densité de courant. L'écoulement d'électrolyte réduit le nombre de bulles en surface et diminue les rayons critiques moyens des deux populations de bulles. L'augmentation du débit fait tendre la distribution vers une distribution uni-modale.

Chapitre 3. Modélisation analytique et simulation numérique du procédé

Résumé :

Ce chapitre se concentre sur la modélisation des phénomènes étudiés. Le modèle proposé dans ce chapitre prend en compte la production des bulles, leur évacuation par décrochage et par entrainement grâce à l'écoulement de l'électrolyte. Le modèle est validé par comparaison aux données expérimentales en utilisant la méthode des moindres carrés pour déterminer les paramètres du modèle. Les dynamiques d'évacuation des bulles sont fortement influencées par la nature, l'état de surface et la géométrie de l'électrode. L'évolution des constantes de temps et leur dépendance aux différentes grandeurs mises en jeu est détaillée en régime statique de l'électrolyte et en régime d'écoulement. Une discussion sur la cohérence du modèle avec les données expérimentales est également présentée. Le modèle proposé ne permet pas de décrire les instabilités observées expérimentalement lorsque la densité de courant est importante à cause de l'accumulation de bulles à la surface de l'électrode. Cependant, le modèle évalue bien la valeur moyenne autour de ces instabilités.

Une analyse paramétrique du modèle analytique est présentée dans ce chapitre pour les trois types d'électrodes faisant l'objet des travaux de cette thèse. La dynamique du nombre de bulles est évaluée pour les deux types de populations. Les bulles de petite taille présentent une constante de temps beaucoup plus faible que celle des bulles de grande taille. L'évolution temporelle du nombre de bulles devient rapide au fur et mesure que la densité de courant augmente. Il en est de même lorsque le débit de l'électrolyte augmente.

L'influence de la taille des bulles est également présentée en régime statique de l'électrolyte afin d'étudier la possibilité d'extrapoler à d'autres systèmes pouvant présenter des tailles différentes. Lorsque la taille des bulles est plus faible, la dynamique devient également rapide. La relation entre le taux de surface active et la surtension due à la présence des bulles est exposée. La surface active augmente avec le débit. La surtension liée à la présence de bulles diminue lorsque la surface active augmente et s'annule lorsque la surface active atteint la surface totale de l'électrode.

Ces différentes analyses montrent finalement que l'évolution du potentiel en régime statique dépend de l'évacuation naturelle des bulles et des propriétés catalytiques de l'électrode. Tandis qu'en régime d'écoulement, les conditions de flux gouvernent majoritairement l'évolution de la surface active et du potentiel de l'électrode.

Chapitre 3 :

Modélisation analytique et simulation numérique du procédé

Ce chapitre est consacré au développement d'un modèle qui régit l'évolution du potentiel à l'électrode en prenant en compte la présence des bulles et l'effet d'un écoulement de l'électrolyte. La dynamique de formation des bulles est proposée. L'évolution du nombre de bulles des deux populations est prise en compte pour évaluer l'évolution du potentiel à l'électrode. Dans un premier temps, la validation du modèle est proposée en utilisant la méthode des moindre carré pour ajuster les paramètres du modèle permettant de décrire l'évolution dynamique des potentiels à l'électrode avec et sans présence d'un écoulement de l'électrolyte. Dans un deuxième temps, une analyse paramétrique du modèle est effectuée pour caractériser les différentes possibilités de comportement par rapport à différentes caractéristiques comme la taille des bulles. Le modèle analytique ne permet pas de prédire le comportement oscillatoire observé expérimentalement à fort courant. Néanmoins, le modèle analytique permet de prédire les valeurs moyennes autour de ces oscillations.

3.1 Modélisation analytique

Dans cette section un modèle analytique basé sur une approche phénoménologique est proposé en se basant sur les mécanismes observés. Ce modèle qui décrit l'effet du flux sur l'évacuation des bulles de la surface d'une électrode nécessite l'estimation des paramètres associés. Afin de valider ce modèle, Ces paramètres d'ajustement sont définis, calculés et analysés, et permettent de réaliser des calculs théoriques pour les comparer aux résultats expérimentaux.

3.1.1 Principe et hypothèses de modélisation

L'évacuation des bulles augmente la surface effective de l'électrode et le potentiel de l'électrode est ainsi diminué. Étant donné le caractère bimodal de la taille des bulles, deux populations de bulles sont implantées dans le calcul de la surface effective de l'électrode. On note la population A comme représentant les bulles de grandes tailles, et population B la population des bulles de petites tailles. Cette hypothèse est basée sur les observations au microscope présentées dans la section précédente. L'originalité du modèle est de prendre en compte les dynamiques d'écoulement, ce qui n'est pas le cas des modèles proposés dans la littérature.

On note $Nb_A(t)$ et $Nb_B(t)$ le nombre de bulles de taille r_a et r_b accrochées à la surface de l'électrode.

Pour simplifier le problème, les hypothèses suivantes sont stipulées :

- la taille des bulles de chaque population est constante,
- le rayon des bulles est considéré comme étant le rayon critique de décrochage mesuré expérimentalement. Ce rayon critique dépend de la densité de courant et du débit.
- les bulles apparaissent à un rayon donné r_a ou r_b sur la surface et quittent la surface après un certain temps caractéristique,
- la coalescence ou le mûrissement d'Ostwald ne sont pas considérés,
- le volume d'oxygène produit augmentant le nombre de bulles suit la loi de Faraday et est donc proportionnel au courant I

L'évolution du nombre de bulles sur la surface est gouvernée par trois processus :

- Les bulles sont produites par un processus Faradique. On considère donc que le nombre de bulles produit par unité de temps est une fonction ne dépendant que de la densité de courant. On note $\alpha_a(I)$ cette fonction pour les bulles de rayon r_a et $\alpha_b(I)$ pour les bulles de rayon r_b.
- La probabilité de départ d'une bulle de la surface est une fonction ne dépendant que de la densité de courant. On note $-\beta_a(I)Nb_A$ le nombre de bulles de type A quittant l'électrode par unité de temps, et $-\beta_b(I)Nb_B$ le nombre de bulles de type B quittant

l'électrode par unité de temps. Par soucis de simplicité, on ne considèrera pas ici que le départ de la surface est accéléré lorsque la densité de courant augmente. Cela nécessiterait l'inclusion de termes dépendant de ${Nb_A}^2$ ou ${Nb_B}^2$. Cette dépendance sera alors incluse dans la variation des paramètres numériques d'évacuation de bulles (β et γ) avec la densité de courant.

– On considère que l'écoulement augmente la fréquence de départ des bulles et que cette augmentation est proportionnelle au débit volumique. On note $-\gamma_a(I)\ Q\ Nb_A$ le nombre de bulles de type A quittant l'électrode sous l'effet du débit par unité de temps, et $-\gamma_b(I)QNb_B$ le nombre de bulles de type B quittant l'électrode sous l'effet du débit par unité de temps.

On peut souligner que l'hypothèse selon laquelle ces différents paramètres dépendent du courant I et non de la densité locale de courant j est une approximation moyenne de champ qui est à la base de ce modèle. On rappelle qu'au fur et à mesure que la surface effective diminue par la présence de bulles, la valeur de la densité de courant locale augmente avec le temps pendant les expériences de chronopotentiométrie. On négligera ces variations de second ordre dans le modèle.

Avec les considérations précédentes, le bilan du nombre de bulles à la surface de l'électrode entre l'instant t+dt et l'instant t s'obtient par :

$$[Nb_A(t+dt) - Nb_A(t)] = production\ faradique - bulles\ décrochées\ naturellement - bulles\ entrainées\ par\ l'\ écoulement$$

$$[Nb_A(t+dt) - Nb_A(t)] = \alpha_a(I)\ dt - \beta_a(I)Nb_A dt - \gamma_a(I)QNb_A\ dt$$

De la même manière, le bilan effectué pour la population B aboutit à :

$$[Nb_B(t+dt) - Nb_B(t)] = \alpha_b(I)\ dt - \beta_b(I)Nb_B dt - \gamma_b(I)QNb_B\ dt$$

Ce qui aboutit au système d'équations différentielles qui régit l'évolution dynamique des bulles A et B dans lequel la conservation du nombre de bulles est exprimée par :

$$\frac{dNb_A(t)}{dt} = \alpha_a(I) - \beta_a(I)Nb_A - \gamma_a(I)QNb_A$$

$$\frac{dNb_B(t)}{dt} = \alpha_b(I) - \beta_b(I)Nb_B - \gamma_b(I)QNb_B$$

$\alpha_a(I)$ et $\alpha_b(I)$ sont des paramètres de productions de bulles. La production du volume d'oxygène V_{O2} entre les instants t+dt et t est :

$$\left[Vol_{O_2}(t+dt) - Vol_{O_2}(t)\right] = \alpha_a(I) Vol_A dt + \alpha_b(I) Vol_B dt$$

Ce qui aboutit à l'équation différentielle relative à la vitesse de production de l'oxygène :

$$\frac{dVol_{O_2}(t)}{dt} = \alpha_a(I) Vol_A + \alpha_b(I) Vol_B$$

La production de l'oxygène étant faradique, la loi d'évolution du volume est :

$$\frac{dVol_{O_2}(t)}{dt} = \frac{Vol_m I}{4F}$$

On aboutit finalement à :

$$\frac{dVol_{O_2}(t)}{dt} = \frac{Vol_m I}{4F} = \alpha_a(I) Vol_A + \alpha_b(I) Vol_B$$

F est la constante de Faraday, Vol_A et Vol_B sont respectivement les volumes des bulles de type A et B. On obtient le système d'équation suivant :

$$\frac{dNb_A(t)}{dt} = \alpha_a(I) - \beta_a(I) Nb_A - \gamma_a(I) Q Nb_A$$

$$\frac{dNb_B(t)}{dt} = \alpha_b(I) - \beta_b(I) Nb_B - \gamma_b(I) Q Nb_B$$

$$\alpha_b(I) = \frac{(Vol_m I - \alpha_a(I) F Vol_A)}{4F Vol_B}$$

Ce système d'équation nous permet de calculer la surface effective de l'électrode $S(t)$ au cours du temps par soustraction des surfaces masquées par les bulles de la surface totale de l'électrode :

$$S(t) = S_0 - Nb_A(t) S_A - Nb_B(t) S_B$$

Où S_A et S_B sont respectivement les surfaces de recouvrement d'une bulle de population A et B.

On peut finalement calculer l'évolution du potentiel selon la loi de Butler-Volmer en prenant en compte l'évolution de la surface :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{IS_0}{I_0 S(t)}\right)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{S_0}{S(t)}\right) + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

I_0 et α_0 sont déduits des tracés de Tafel. On peut noter que pendant les expériences de Voltampérométrie cyclique, la vitesse de scan est assez élevée pour éviter un impact des bulles sur la mesure lors des 1ers cycles. Cependant à débit d'électrolyte nul l'électrode présente une diminution du courant au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Cette diminution du courant est liée au masquage de la surface de l'électrode par les bulles qui s'accumulent au cours de cycles. En écoulement, l'électrode présente une évolution stable au cours des cycles, le courant mesuré reste sensiblement le même sans évolution significative.

3.1.2 Estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés

Le modèle présenté possède 5 paramètres indépendants : $\alpha_b(I)$, $\beta_a(I)$, $\beta_b(I)$, $\gamma_a(I)$, $\gamma_b(I)$. Le sixième paramètre α_a est proportionnel à α_b. Ces paramètres sont calculés en utilisant une méthode des moindres carrés, à laquelle s'ajoute un algorithme mathématique permettant d'optimiser la méthode.

Chacune des équations présentés précédemment sont nécessaires au calcul de la surface effective qui sont définies dans l'algorithme de calcul. La méthode des moindres carrés permet de comparer les données expérimentales à notre modèle mathématique en minimisant les écarts quadratiques entre le modèle et les résultats expérimentaux [128].

Son principe général repose sur la détermination des paramètres d'un modèle théorique composé d'une famille de fonctions $f_i(x_i, \theta_i)$ de variables x_i indexées par des paramètres θ_i. La méthode des moindres carrées cherche à trouver l'ensemble θ des paramètres θ_i permettant de reproduire au mieux les données expérimentales. Pour cela on minimise la somme quadratique des écarts des mesures aux prédictions du modèle défini par l'ensemble de fonctions $f_i(x_i, \theta_i)$. Pour N mesures y_i, cela revient à minimiser l'écart quadratique entre les mesures et la fonction :

$$Eq(\theta) = \sum_{i=1}^{N} [y_i - f(x_i, \theta)]^2$$

Lorsque les paramètres calculés ont un sens physique, cette procédure d'ajustement donne alors une estimation indirecte des paramètres.

Selon la méthode de calcul, les paramètres trouvés peuvent ne pas être les paramètres les plus optimaux. En effet un grand nombre de calculs sont effectués à partir des paramètres θ_0, et le programme s'arrête une fois qu'une valeur de $Eq(\theta)$ minimale a été trouvé et que les calculs suivants donne des valeurs systématiquement supérieures à cette valeur. Il s'agit d'un minimum local si d'autres paramètres peuvent donner une valeur de $Eq(\theta)$ plus faible que celle trouvée. La méthode de calcul utilisé est celle décrite par [129].

Il est possible de choisir un nombre maximum d'itérations, permettant de tester de plus grandes gammes de paramètres. Cependant, dans de nombreux cas, malgré une augmentation du nombre d'itérations, le solveur ne peut pas sortir du minimum local trop espacé d'un autre minimum. On peut pour cela ajouter manuellement une perturbation aux paramètres θ. La valeur minimale calculée par le solveur et les paramètres associés sont sauvegardés et les paramètres trouvés sont modifiés par une perturbation linéaire de type $\theta \rightarrow K\theta + B$ avec K et B les paramètres de perturbations choisis. Le solveur est alors relancé dans une gamme de paramètres différents. Si la valeur de $Eq(\theta)$ trouvée est toujours la même, K et B augmentent, et la perturbation est alors augmentée d'une valeur X choisi pour relancer le solveur. L'opération continue jusqu'à trouver une valeur de $Eq(\theta)$ inférieure à un seuil φ défini.

Cette perturbation s'écrit selon l'algorithme suivant :

1. $\theta = \theta_0$
2. $[Eq(\theta), \theta] = Solveur(\theta, f_i(x_i, \theta), Datas)$ (*Programme de calcul par la méthode des moindres carrés)*
3. $Results(1) = [Eq(\theta), \theta]$
4. $i = 1$
5. While $Eq(\theta) > \varphi$
    i. $i = i + 1$
    ii. $\theta \rightarrow K\theta + B$
    iii. $[Eq(\theta), \theta] = Solveur(\theta, f_i(x_i, \theta), Datas)$
    iv. $Results(i) = [Eq(\theta), \theta]$

v. If $Results(i) = Results(i-1)$

$[K, B] = [K, B] + X$

Else

End If

6. End while
7. End

Le fonctionnement de la méthode est illustré en figure 52.

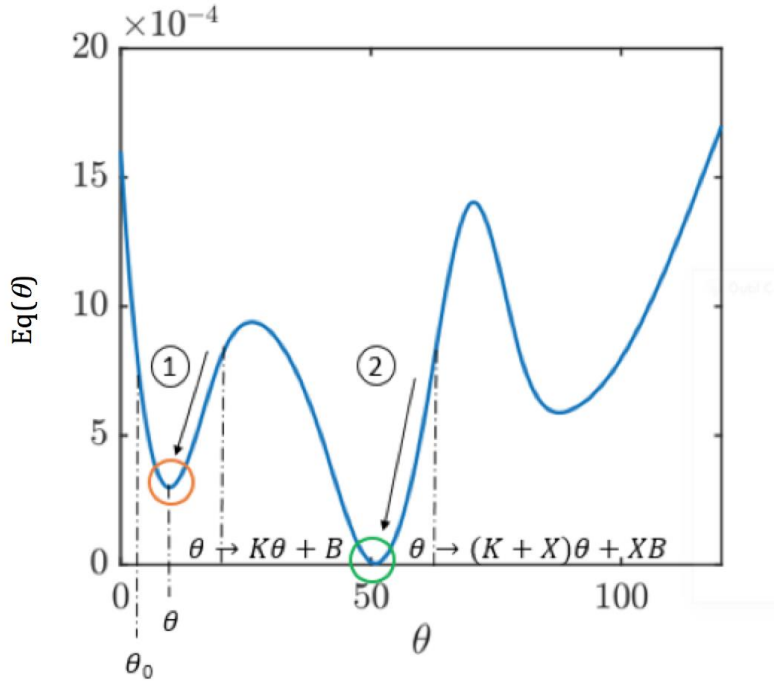


Figure 52 : Schéma de principe de l'algorithme permettant de sortir d'un minimum local pour la méthode des moindres carrés

Dans la zone n°1, un paramètre initial θ_0 est choisi. A partir de ce paramètre, une valeur θ est calculée par la méthode des moindres carrés correspondant au minimum de $Eq(\theta)$ trouvé par l'algorithme. Cependant, il s'agit ici d'un minimum local. Une perturbation $\theta \rightarrow K\theta + B$ est alors appliquée sans permettre un éloignement suffisant du minimum local et l'algorithme retrouve la valeur θ calculée précédemment. Le calcul retrouvant la première valeur est symbolisé par la flèche. Le calcul passe donc à l'étape de l'augmentation de la perturbation appliquée représenté par la zone 2 de la figure 52. Cette nouvelle perturbation permet de s'éloigner suffisamment du premier minimum local. Une nouvelle valeur de θ est calculée et correspond au minimum réel de la courbe représentée.

Il existe des solveurs globaux avec des logiciels à part entière permettant des résolutions numériques poussées pour analyser de grands nombres de minimums et d'implanter différents types de conditions linéaires et non linéaires sur la résolution numérique.

3.1.3 Validation du modèle avec les paramètres estimés

Les figures 53, 54 et 55 présentent les résultats de modélisation comparés avec les résultats expérimentaux de chronopotentriométries pour respectivement l'électrode de Nickel, de Platine et de Carbone.

Les résultats théoriques sont obtenus à partir du système d'équations présenté précédemment. Les paramètres du modèle sont estimés par la méthode des moindres carrés. On peut remarquer une assez bonne adéquation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Ces figures permettent la validation du modèle proposé.

Pour les fortes densités de courant, le potentiel présente des instabilités autour d'une valeur moyenne. Bien que le modèle proposé estime cette valeur moyenne, celui-ci ne permet pas de prédire ces instabilités. En effet, lorsque l'accumulation de bulles dans la cellule est trop importante, la surface active de l'électrode devient instable entrainant des oscillations du potentiel. Ceci est dû à la présence de nombreux évènements de coalescence et de décrochage brutaux de bulles. Le régime d'évolution de la surface active rend alors compte de mécanismes différents de ceux considérés pour la modélisation présentée. Lorsque la densité de courant est supérieure à 20 mA/cm², cette nouvelle évolution peut montrer des caractéristiques intrinsèques aux systèmes oscillants comme une fréquence propre et une amplitude constante dans le temps. La présence d'une fréquence propre s'observe temporairement, l'évolution de la surface passe généralement ensuite à une évolution chaotique pendant un certain temps, avant de retourner vers un nouvel équilibre sinusoïdal temporaire. Le modèle proposé ne permet pas la prédiction d'un tel comportement oscillatoire.

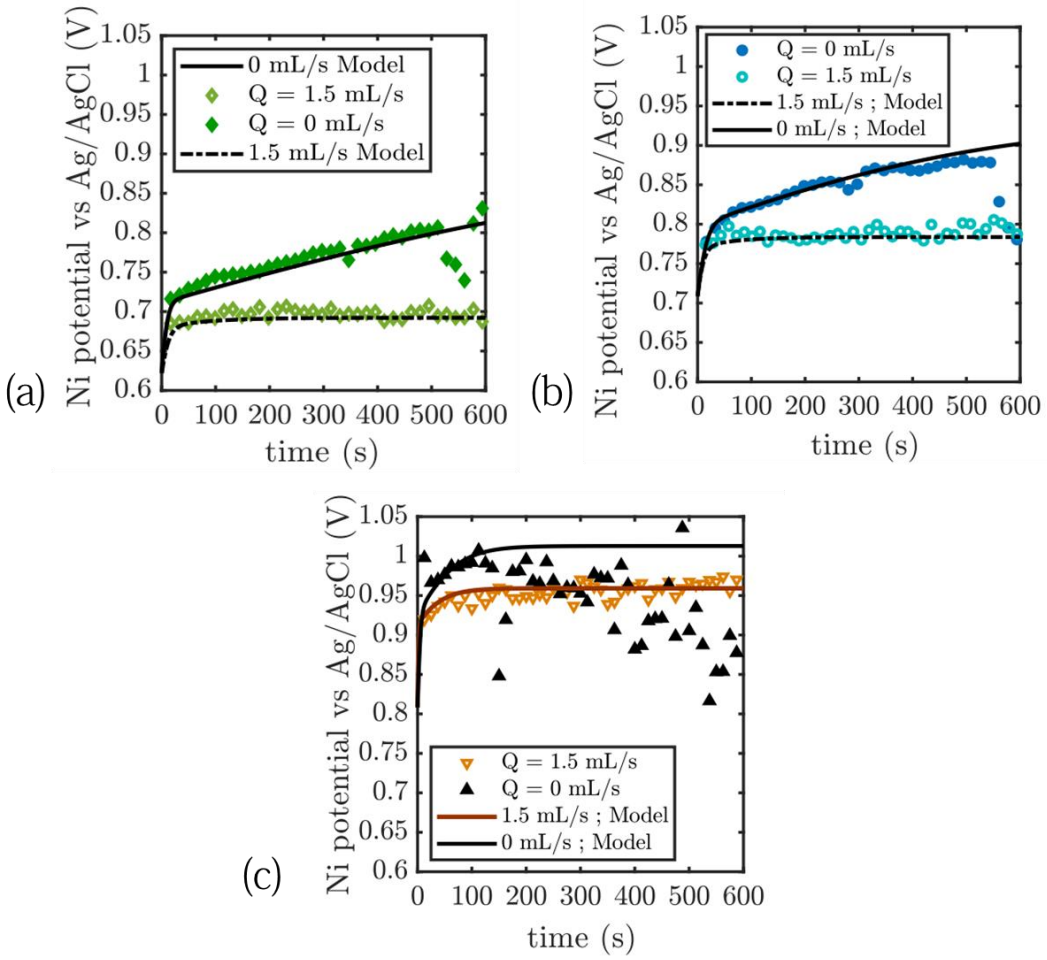


Figure 53 : *Comparaison des résultats de modélisation avec les résultats expérimentaux à l'électrode de Nickel* **(a)** *j = 3 mA/cm²* ***(b)*** *j = 5 mA/cm²* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

À l'électrode de nickel ces accumulations de bulles s'observent pour des densités de courant supérieures à 10 mA/cm². Pour j = 10 mA/cm², on observe l'apparition d'oscillations régulières et stables. Les oscillations deviennent irrégulières dès 20 mA/cm². Dans la cellule à électrolyse on peut observer ces oscillations dont l'amplitude augmente avec la densité de courant mais reste relativement faible (100 mV pour j = 20 mA/cm²). Les oscillations importantes apparaissent pour des valeurs supérieures à 50 mA/cm² pour les électrodes de Platine et de Carbone. Dans ce cas, le modèle prédit la valeur moyenne stationnaire et non les instabilités. Lorsque l'on met l'électrolyte en circulation fluidique, le potentiel diminue et atténue fortement les oscillations. L'écoulement de l'électrolyte prolonge la zone stable à des densités de courant légèrement supérieures où le modèle corroborent les expériences sans oscillations.

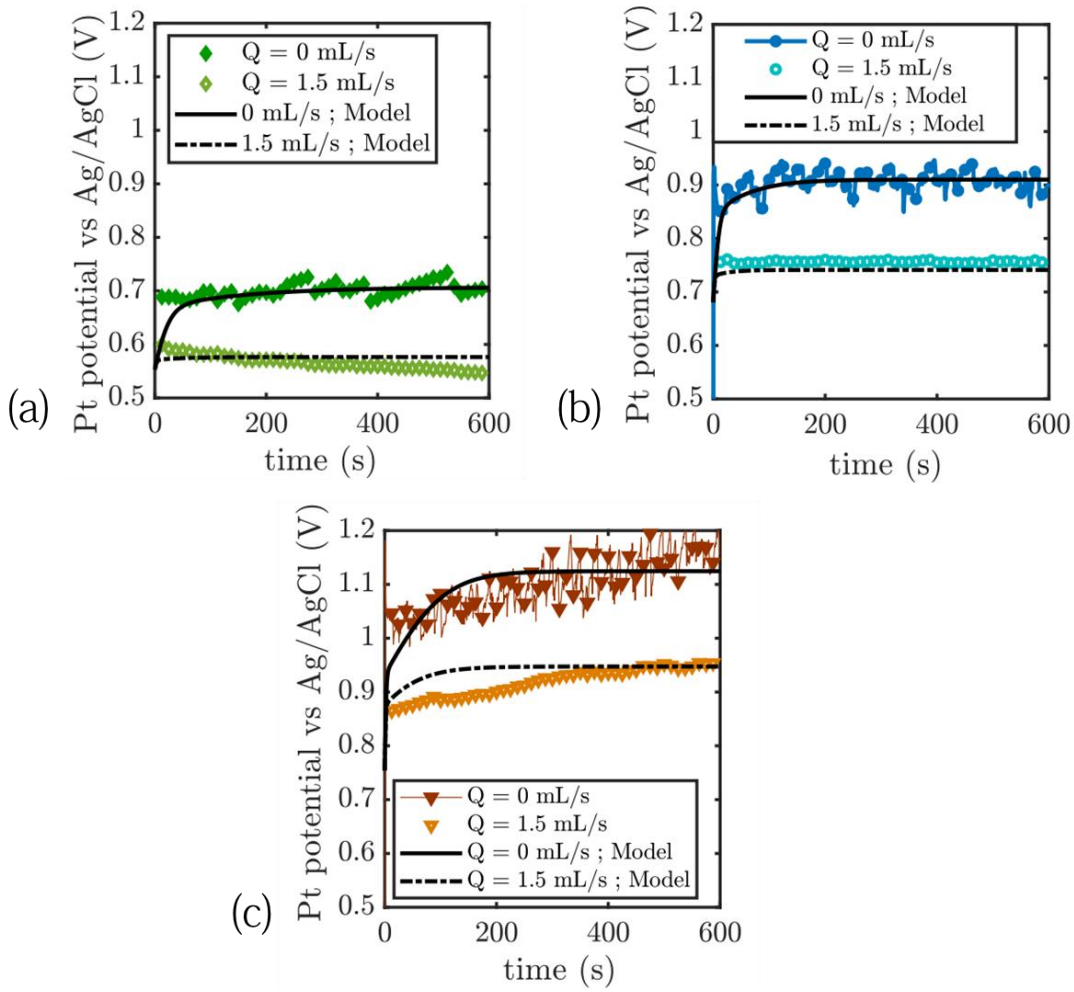


Figure 54 : *Comparaison des résultats de modélisation avec les résultats expérimentaux à l'électrode de Platine* **(a)** j *= 3 mA/cm²* **(b)** j *= 10 mA/cm²* **(c)** j *= 20 mA/cm²*

Les tableaux 3 à 5 regroupent les valeurs des paramètres phénoménologiques du modèle en fonction de la densité de courant pour les 3 électrodes étudiées. Pour les trois cas, les paramètres α_a et α_b sont des fonctions linéaires de la densité de courant $\alpha_a(I)$ et $\alpha_b(I)$ sont proportionnels à I et vérifient l'équation de l'évolution du volume d'oxygène formé. On rappelle que $\alpha_a(I)$ n'est pas un paramètre d'ajustement, sa valeur est directement calculée à partir du système d'équation. Une fois $\alpha_b(I)$ estimé.

$\alpha_b(I)$ est supérieur à $\alpha_a(I)$ car le nombre de petites bulles est largement supérieur au nombre de grandes bulles comme observé dans la section 3.3.

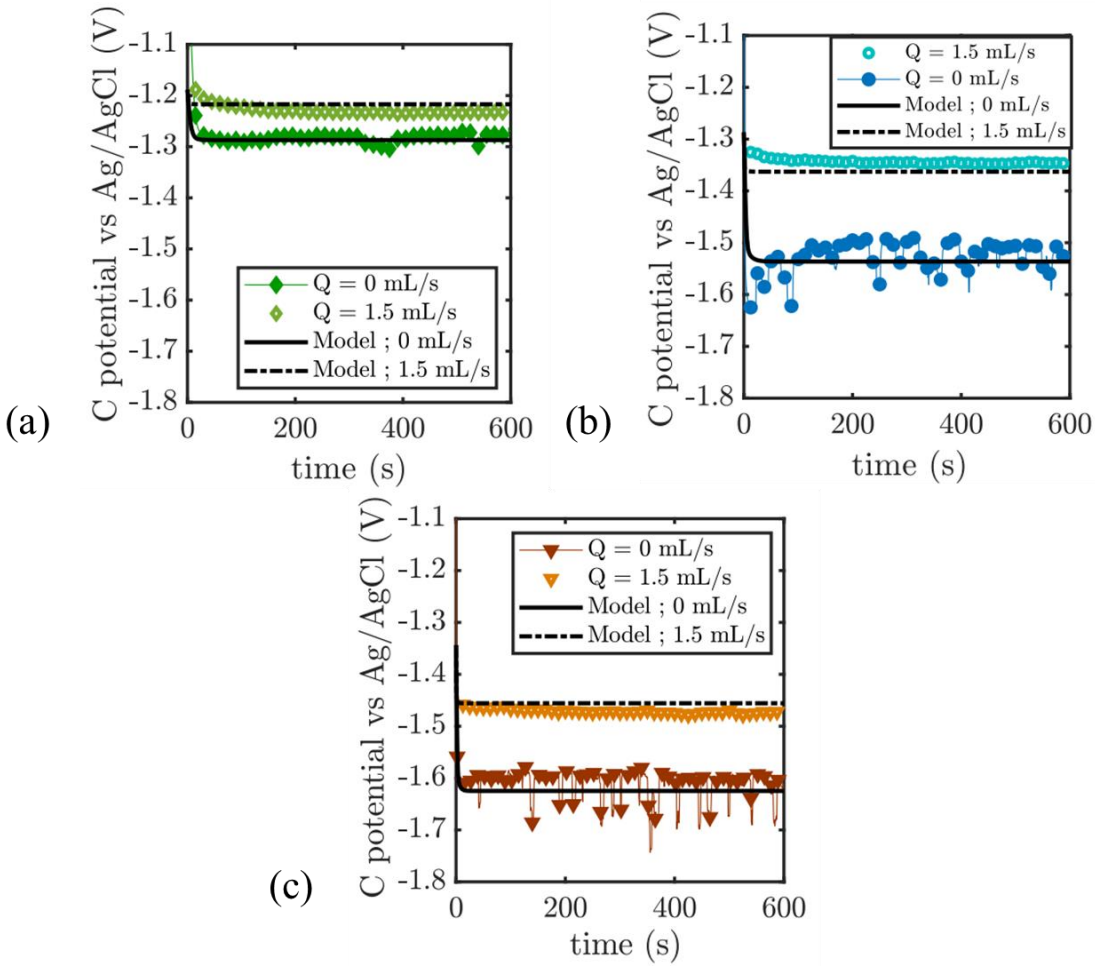


Figure 55 : *Comparaison des résultats de modélisation avec les résultats expérimentaux à l'électrode de Carbone* **(a)** *j = -3 mA/cm²* **(b)** *j = -10 mA/cm²* **(c)** *j = -20 mA/cm²*

$\beta_b(I)$ est supérieur à $\beta_a(I)$. Notons que la valeur de β dépend de deux paramètres qui sont la fréquence de production des bulles et la probabilité de départ d'une bulle de la surface. On peut écrire $\beta = \frac{1}{T_p+T_r}$, avec T_p le temps de production d'une bulle et T_r le temps durant lequel la bulle reste attachée à l'électrode. Les bulles de grand rayon ont un temps T_p plus grand que les bulles de faible rayon.

De manière surprenante, les bulles de grand rayon restent attachées plus longtemps à la surface. Ce qui peut sembler contradictoire. À débit nul, deux forces agissent sur les bulles qui sont la poussée d'Archimède qui tend à détacher les bulles de la surface et les forces de tension de surface qui participent à l'adhésion des bulles sur l'électrode. La poussée d'Archimède varie avec le cube du rayon des bulles tandis que les forces de tension de surface varient avec le carré du rayon. Les grandes bulles devraient donc rester accrochées à la surface un temps plus court que les petites. Nous observons au microscope et à travers les expériences de

chronopotentiométrie et la modélisation associée que ce n'est pas le cas. Cela signifie que les petites bulles sont nucléées sur des sites actifs dans lesquels les forces d'adhésion sont plus faibles que dans les sites de nucléation des grandes bulles.

Tableau 3 : *Paramètres numériques issues de la modélisation pour l'électrode de Nickel.*

j (mA/cm²)	Q (mL/s)	r_{ca} (µm)	r_{cb} (µm)	α_a	α_b	β_a	β_b	γ_a	γ_b
3	0	105	30	11.74	9570	0.00257	0.0628	0	0
	1.5	78	22	28.04	24910	0.0034	0.0864	6109	17194
5	0	85	30	25.83	16204	0.0041	0.1069	0	0
	1.5	66	21	55.40	47242	0.0052	0.1527	7282	17857
10	0	75	30	58.03	32912	0.0085	0.2138	0	0
	1.5	61	21	106	95953	0.0104	0.3054	7831	17857
20	0	70	30	132	65488	0.0248	0.3825	0	0
	1.5	61	21	196	190930	0.0283	0.5464	7831	17857

Tableau 4 : *Paramètres numériques issues de la modélisation pour l'électrode de Platine.*

j (mA/cm²)	Q (mL/s)	r_{ca} (µm)	r_{cb} (µm)	α_a	α_b	β_a	β_b	γ_a	γ_b
3	0	108	30	6.7	54828	0.0067	0.0700	0	0
	1.5		22	16.0	13905	0.0090	0.0955	9163	204550
5	0	90	30	12.4	9282	0.0073	0.1000	0	0
	1.5	66	21	31.0	27062	0.0100	0.1429	10923	214290
10	0	72	30	37.0	18719	0.0192	0.2000	0	0
	1.5	61	21	61.0	54570	0.0226	0.2857	11748	214290
20	0	70	30	75.0	37514	0.0221	0.3900	0	0
	1.5	61	21	114	109370	0.0254	0.5571	11748	214290

Tableau 5 : *Paramètres numériques issues de la modélisation pour l'électrode de Carbone.*

j (mA/cm²)	Q (mL/s)	r_{ca} (µm)	r_{cb} (µm)	α_a	α_b	β_a	β_b	γ_a	γ_b
3	0	45	15	85,58	90121	0,0815	0,2716	0	0
	1.5	30	10	288	304110	0.1220	0.4073	11999	399980
5	0	45	15	119	150817	0.0931	0.3621	0	0
	1.5	30	10	404	508932	0.1396	0.5431	11999	399980
10	0	45	15	171	303483	0.1144	0.6725	0	0
	1.5	30	10	577	1024102	0.1716	1.0087	11999	399980
20	0	45	15	342	606966	0.2560	1.3192	0	0
	1.5	30	10	1155	2048204	0.3841	1.9787	11999	399980

Les valeurs de $\gamma_a(I)$ sont plus faibles que celles de $\gamma_b(I)$. La force de trainée du liquide exercé sur une bulle augmente avec le carré du rayon de la bulle et devrait être plus grande pour les bulles de grand rayon [130]. Cependant, les mesures optiques montrent la formation de bubble-trains de petites bulles. La force de trainée dans ces filets de bulles est supérieure aux forces de trainées proches de la surface. Cela explique la diminution de γ avec la taille des bulles. Les valeurs de γ ne dépendent pas de la densité de courant. Cela vient du fait que la force de trainée n'est pas liée à la fréquence de production des bulles.

Comme mentionné précédemment, les trois électrodes testées présentent des paramètres de fit similaires. En revanche on remarque une différence des paramètres γ, qui sont plus faibles sur la grille de nickel. Ceci qui suggère que l'effet de l'écoulement est plus modéré sur la grille de nickel que sur les plaques de carbone et de platine. Cela peut être dû à la géométrie de l'électrode qui peut bloquer des bulles dans le maillage de la grille. Les paramètres γ sont directement liés à l'efficacité énergétique du procédé. Des valeurs élevées de γ_a et γ_b indiquent un plus grand impact de l'écoulement sur l'évacuation des bulles en surface. Le procédé est plus efficace et apporte un gain énergétique supérieur sur les plaques de carbone et de platine que sur la grille de nickel. Les résultats expérimentaux de la figure 53 illustrent cette efficacité plus faible sur la grille de nickel notamment aux hautes densités de courant. A j = 20 mA/cm², la différence de potentiel entre l'expérience à électrolyte statique et celle en écoulement est d'environ 60 mV, contre 150 à 200 mV pour les électrodes de carbone et de platine. L'aspect énergétique est présenté dans le chapitre suivant.

3.2 Analyse paramétrique et extrapolation du modèle

Cette section expose sur l'analyse paramétrique du modèle analytique présenté précédemment. Cette analyse permet de fournir une étude complète du système mathématique proposé. Pour cela une extrapolation des paramètres est réalisée. Celle-ci permet de modéliser le comportement des électrodes pour différents débits et dans la gamme de courant d'utilisation des systèmes. Cette analyse permet également de mettre en évidence les limites du procédé.

Il est à noter que cette analyse complète du modèle analytique est utilisée pour alimenter une simulation numérique du phénomène qui sera décrite dans le chapitre suivant. Le modèle

analytique proposé ne prend pas en compte les mécanismes en lien avec les instabilités observées à fort courant. Le recours à la simulation numérique permet de visualiser ces phénomènes. C'est la raison pour laquelle, l'extrapolation des paramètres est réalisée pour alimenter la résolution numérique du problème. Cet aspect sera discuté dans la section réservée à la résolution numérique dans le chapitre suivant.

L'analyse des constantes de temps présentées renseigne sur l'évolution des différentes grandeurs associées à la modélisation et permet ainsi une meilleure appréhension des phénomènes physiques observés. La relation entre le taux de surface active et la surtension aux électrodes est ensuite présentée.

3.2.1 Influence de la densité de courant sur les constantes de temps à débit nul :

On rappelle que la population A représente les bulles de grands rayons et la population B les bulles de faibles rayons

En se basant sur les résultats expérimentaux, l'étude se limitera à des densités de courant inférieurs à 50 mA/cm² pour les électrodes de Platine et de Carbone dans la cellule à électrolyse. Dans cette zone d'étude, le système ne présente pas de fortes instabilités et le modèle a une très bonne fiabilité pour prédire le comportement du procédé. L'apparition d'instabilités est mesurée à des densités de courant inférieure pour l'électrode de Nickel dans la demi-cellule Zinc-air. Le domaine de fiabilité y est réduit aux densités de courants inférieures ou égales à 20 mA/cm². Les calculs en écoulement sont considérés comme valides pour des densités de courant inférieures à 50 mA/cm² pour chaque électrode.

Le nombre de bulles produites par unité de temps est nettement plus important pour les bulles de la population B (bulles de petites tailles). Ces bulles représentent la majorité des bulles présentes à la surface de l'électrode. Les observations au microscope présentées dans le chapitre précédent confirment cette différence importante entre les valeurs de α des deux populations. La formation d'hydrogène est deux fois plus rapide que la formation d'oxygène et les bulles d'hydrogène sont également plus petites en taille. La valeur du paramètre α est donc supérieure à l'électrode de Carbone génératrice d'hydrogène.

Lorsque l'on augmente le courant, le volume de gaz produit par unité de temps est plus important accélérant ainsi les phénomènes de coalescence et de croissance des bulles. Ce qui provoque ainsi une évacuation naturelle plus rapide. Ceci explique l'évolution croissante des paramètres β. Les observations au microscope montrent également cette évacuation de bulles beaucoup plus rapide à fort courant.

Les différences des valeurs de β obtenues pour les différentes électrodes s'expliquent de la même manière que les différences observés sur les paramètres α. Les valeurs supérieures de β à l'électrode à dégagement d'hydrogène sont dues à la différence en taille et en vitesse de formation des bulles d'hydrogène par rapport aux bulles d'oxygène.

Pour comprendre l'impact du paramètre β sur le système, rappelons la définition du nombre de bulles à la surface de l'électrode dans ce modèle :

$$\frac{\partial Nb_{A,B}}{\partial t} = \alpha_{A,B} - \beta_{A,B} Nb_{A,B} - \gamma_{A,B} Q Nb_{A,B}$$

Pour un débit nul, le nombre de bulles quittant la surface de l'électrode par unité de temps est égal au nombre de bulles produites pas unité de temps à l'état stationnaire. Dans ce cas, on a :

$$\beta_{A,B} Nb_{A,B} = \alpha_{A,B}$$

Pour un débit Q non nul, on a en régime stationnaire :

$$Nb_{A,B}(\beta_{A,B} + \gamma_{A,B} Q) = \alpha_{A,B}$$

On s'intéresse alors au nombre de bulles bloquées sur l'électrode Nb.

Les valeurs quantitatives des nombres de bulles calculées par le modèle admettent un certain taux d'erreur difficilement quantifiable, lié aux différentes hypothèses et les valeurs calculées doivent par conséquent être interprétées à titre comparatif. Il est possible de comparer leur évolution avec la densité de courant pour les différentes électrodes.

La résolution des équations sur le nombre de bulles donnent la relation entre les nombre de bulles sur l'électrode et les différents paramètres :

$$Nb_{A,B} = \frac{\alpha_{A,B}}{\beta_{A,B} + \gamma_{A,B} Q}\left(1 - e^{-(\beta_{A,B} + \gamma_{A,B} Q)t}\right)$$

A débit nul la constante de temps est donc définie par :

$$\tau = \frac{1}{\beta_{A,B}}$$

Les figures 56.a et 56.b représentent l'évolution temporelle du nombre de bulles à la surface de la l'électrode de Platine pour différentes valeurs de la densité de courant. Le graphique (a) et (b) de cette figure correspondent respectivement aux populations de grande et de petite taille.

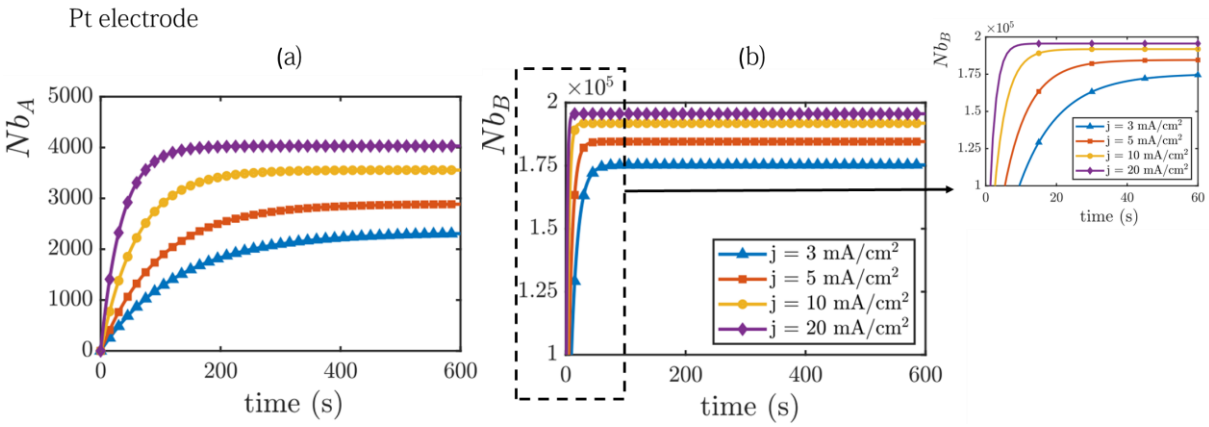


Figure 56 : *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Platine*** *soumise à différentes densité de courant à débit d'électrolyte nul* **(a)** *population A (grands rayons),* **(b)** *population B (faibles rayons)*

On remarque que les bulles de petites tailles présentent une constante de temps beaucoup plus faible. L'équilibre pour la population de petites bulles est alors atteint plus rapidement.

Les figures 57 et 58 représentent le tracé des nombres de bulles de chaque population aux différentes densités de courant pour respectivement les électrodes de nickel et de carbone. Les comportements observés sont similaires à chaque électrode Les bulles de petites tailles présentent toujours une constante de temps plus faible. On remarque que le nombre de grandes bulles de grande taille à l'état stationnaire décroit avec l'augmentation du courant pour la grille de Nickel. L'augmentation du courant intensifie le flux de remontée naturelle des bulles, diminuant alors le nombre et le rayon de décrochage des bulles de grandes tailles. Ce résultat de modélisation traduit ce phénomène observé expérimentalement.

L'augmentation du courant augmente également la vitesse de production des bulles. Le nombre de bulles sur l'électrode dépend alors de la vitesse de production ainsi que des décrochages naturels $Nb_{A,B}(t = t_\infty) = \frac{\alpha_{A,B}}{\beta_{A,B}}$. A la grille de Nickel à dégagement d'oxygène, le nombre de grandes bulles est plus important à faible courant qu'à l'électrode de platine à dégagement d'oxygène. Ce phénomène est également observé expérimentalement. Le flux naturel de remontée des bulles à un impact plus fort sur l'évacuation naturelle des bulles à la grille de Nickel. Ces phénomènes sont alors traduits par une augmentation forte du paramètre β_A avec le courant pour cette électrode. Ainsi, cette évolution permet alors de modéliser le fait que le nombre de grandes bulles sur l'électrode diminue lorsque le courant augmente.

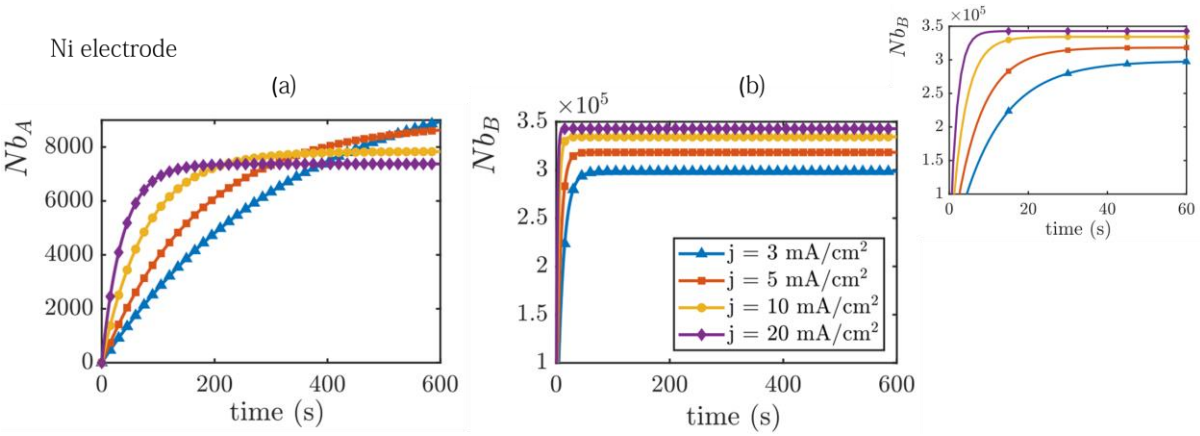


Figure 57 : *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Nickel*** *soumise à différentes densité de courant* **(a)** *la population A (grands rayons),* **(b)** *la population B (faibles rayons)*

Ces phénomènes peuvent également opérer aux électrodes de platine et de carbone, ceux-ci sont en revanche plus limités et le nombre de grandes bulles sur l'électrode augmente avec le courant. Cette différence avec l'électrode de nickel semble liée à la géométrie spécifique de celle-ci.

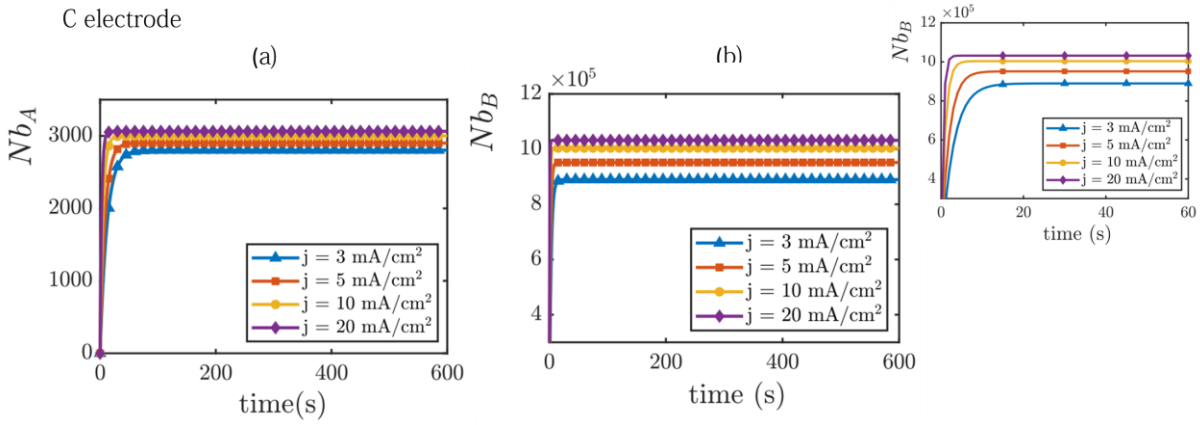


Figure 58 *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Carbone*** *soumise à différentes densité de courant pour* **(a)** *la population A (grands rayons),* **(b)** *la population B (faibles rayons)*

Sans écoulement d'électrolyte le nombre de bulles de petite taille aux électrodes à dégagement d'oxygène atteint l'équilibre pour des temps compris entre 10 s et 1 minute selon le courant.

Quant aux bulles de grande taille, l''équilibre est atteint plus lentement. Le temps d'équilibre de cette population est compris entre 100 s et plus de 10 minutes selon le courant.

A l'électrode de carbone à dégagement d'hydrogène, l'équilibre est compris entre 5 et 20 secondes pour les bulles de grandes tailles. Pour la population de faibles rayons, il est atteint pour des valeurs de temps inférieures à 20 secondes. Les bulles d'hydrogène étant plus petites,

les paramètres $\beta_{A,B}$ y sont plus élevés et l'équilibre est atteint rapidement à l'électrode de carbone.

Dans chaque cas, les constantes de temps sont décroissantes avec l'augmentation du courant. L'évolution de la constante de temps à débit nul avec le courant est représentée en figure 59 pour chaque électrode.

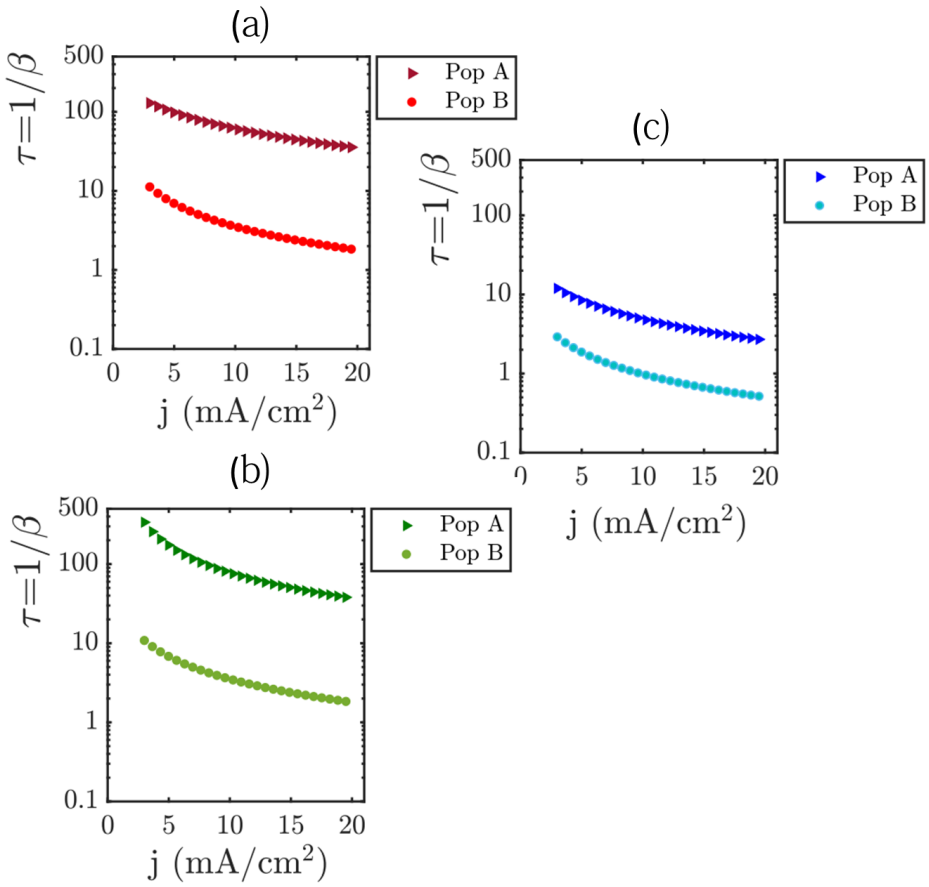


Figure 59 : *Evolution de la constante de temps à débit nul en fonction de la densité de courant.* **(a)** *Platine* **(b)** *Nickel* **(c)** *Carbone*

On y voit l'augmentation importante de la constante de temps de la population A lorsque le courant diminue à la grille de nickel.

Les bulles de petites tailles présentent une constante de temps à débit nul plus faible dans tous les cas. On observe également des constantes de temps largement plus faibles à l'électrode de carbone où a lieu la réaction de dégagement d'hydrogène. Ces bulles d'hydrogène sont également de plus petites tailles que les bulles d'oxygène. La dépendance des constantes de temps avec le rayon est détaillée dans la sous-section suivante.

3.2.2 Dépendance des constantes de temps avec le rayon :

Une population de bulles de petite taille va impliquer une valeur de α plus élevée du fait de la conservation du volume de gaz formé (α étant le nombre de bulles produites par unité de temps). L'hydrogène est également produit deux fois plus rapidement que l'oxygène augmentant encore de manière supplémentaire la valeur de α à l'électrode de Carbone

Des bulles de petites tailles ont tendance à engendrer des valeurs de β élevées du fait qu'il y ait alors plus de bulles quittant la surface par unité de temps. Les bulles de faibles rayons critiques atteignent ce rayon de décrochage plus rapidement. Ces systèmes présentent donc des constantes de temps plus faibles.

Cet impact de la taille des bulles sur la dynamique d'un système donné peut-être représenté en faisant apparaître le rayon dans l'équation définissant α qui est le nombre de bulles produites par unité de temps :

$$\frac{Vol_m I}{4F} = \alpha_A(I) Vol_A + \alpha_B(I) Vol_B$$

$$\frac{Vol_m I}{4F} = \alpha_A(I) \frac{4}{3}\pi {r_A}^3 + \alpha_B(I) \frac{4}{3}\pi {r_B}^3$$

$$\alpha_B(I) = \frac{(Vol_m I - 4\,F\,\alpha_A(I)\,Vol_A)}{4\,F\,Vol_B} = \frac{(Vol_m I - 4\,\alpha_A(I) F Vol_A)}{\frac{16}{3}\pi F {r_B}^3}$$

Et de la même manière,

$$\alpha_A(I) = \frac{(Vol_m I - 4\,\alpha_B(I) F Vol_A)}{\frac{16}{3}\pi F {r_A}^3}$$

La dépendance des paramètres α avec l'inverse du volume individuel d'une bulle de la population considérée rend α dépendant avec l'inverse du rayon au cube.

$$\alpha_{A,B} \propto \frac{1}{{r_{A,B}}^3}$$

Les paramètres β n'ont pas d'équation les définissant et sont calculés à partir de la méthode des moindres carrés. L'extrapolation des valeurs calculées donne une relation linéaire à la densité de courant.

Cependant, β apparaît dans l'expression du nombre de bulles :

$$N_{b_{A,B}}(t) = \frac{\alpha_{A,B}}{\beta_{A,B}}\left(1 - e^{-\beta_{A,B}t}\right)$$

$$S(t) = S_0 - S_A N_{b_A}(t) - S_B N_{b_B}(t)$$

$$S(t) - S_0 = S_A \frac{\alpha_a}{\beta_a}\left(1 - e^{-\beta_a t}\right) - S_B \frac{\alpha_b}{\beta_b}\left(1 - e^{-\beta_b t}\right)$$

Avec S_A et S_B les surfaces masquées respectivement par une bulle de population A et une bulle de population B. Le modèle considère ces surfaces comme proportionnelles au carré du rayon par une valeur notée A.

$$S(t) - S_0 = A{r_A}^2 \frac{\alpha_a}{\beta_a}\left(1 - e^{-\beta_a t}\right) - A{r_B}^2 \frac{\alpha_b}{\beta_b}\left(1 - e^{-\beta_b t}\right)$$

Les paramètres α sont proportionnels à l'inverse du cube du rayon des bulles. On peut donc écrire :

$$S(t) - S_0 = A{r_A}^2 \frac{C_A(I)}{{r_A}^3 \beta_a}\left(1 - e^{-\beta_a t}\right) - A{r_B}^2 \frac{C_B(I)}{{r_B}^3 \beta_b}\left(1 - e^{-\beta_b t}\right)$$

Avec $C_{A,B}(I)$ des constantes de proportionnalités. On a donc :

$$S(t) - S_0 = A \frac{C_A(I)}{r_A \beta_a}\left(1 - e^{-\beta_a t}\right) - A \frac{C_B(I)}{r_B \beta_b}\left(1 - e^{-\beta_b t}\right)$$

On voit dans cette expression qu'un changement dans le rayon critique des bulles pour une même surface modélisée engendrera une modification des paramètres $\beta_{a,b}$ qui sont proportionnels à l'inverse du rayon critique pour une surface donnée d'après l'expression précédente.

Cet exemple est illustré en figure 60 qui représente la comparaison théorique pour des rayons critiques de décrochage à $\frac{r_{A,B}}{5}$ et $5r_{A,B}$. Lorsque le rayon des bulles est divisé par cinq, le temps d'équilibre passe de 200 secondes à 40 secondes.

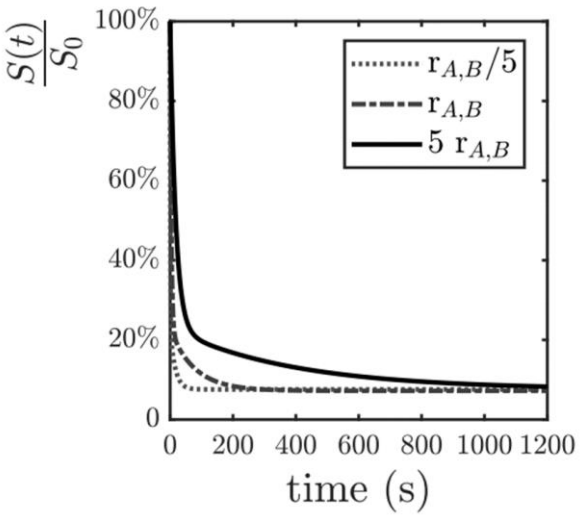


Figure 60 : *Evolution théorique du taux de surface active en fonction du temps à l'électrode de Nickel pour différents rayons critiques*

L'élévation des rayons par un facteur de cinq augmente le temps d'équilibre à 20 minutes. On peut observer la présence des constantes de temps associées à chaque population sur cette courbe. La dynamique de ces systèmes dépend alors des caractéristiques dimensionnelles des bulles générées. Plus la taille des bulles est petite plus le système est rapide.

3.2.3 Dépendance des constantes de temps avec le débit d'électrolyte :

On peut maintenant étudier les comportements simulés par le modèle en régime d'écoulement.

On rappelle ici l'expression du nombre de bulles sur l'électrode :

$$Nb_{A,B} = \frac{\alpha_{A,B}}{\beta_{A,B} + \gamma_{A,B} Q}\left(1 - e^{-(\beta_{A,B} + \gamma_{A,B} Q)t}\right)$$

Les constantes de temps sont alors définies par :

$$\begin{cases} \tau_A = \dfrac{1}{\beta_a + \gamma_a\, Q} \\ \tau_B = \dfrac{1}{\beta_b + \gamma_b\, Q} \end{cases}$$

Les valeurs de γ sont indépendantes de la cinétique électrochimique. On observe en revanche des valeurs de $\gamma_{a,b}$ plus faibles à la grille de nickel. Ce qui laisse supposer que le procédé d'évacuation des bulles par le flux est moins efficace sur cette électrode.

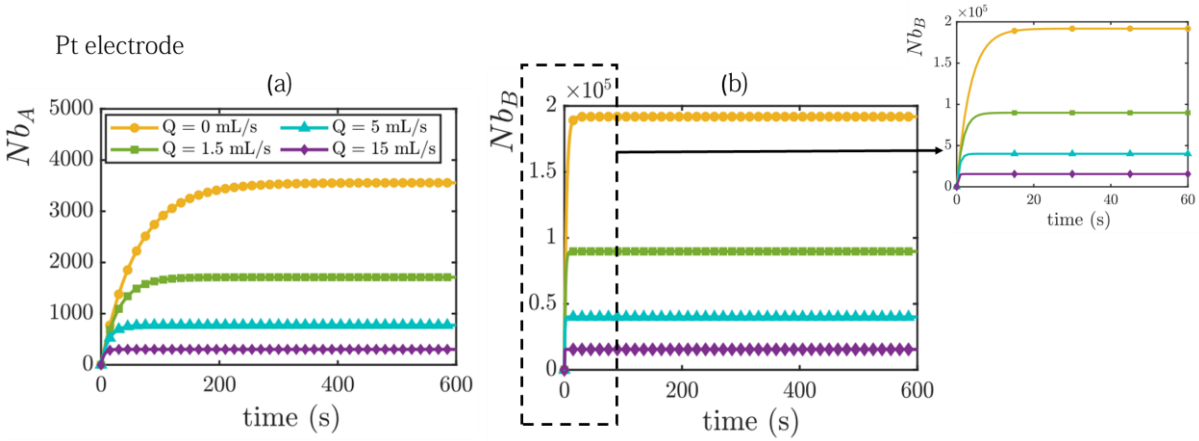


Figure 61 : *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Platine*** *pour j = 10 mA/cm² et différents débits d'électrolyte* **(a)** *population A (grands rayons),* **(b)** *population B (faibles rayons)*

Comme évoqué précédemment, les mesures expérimentales du potentiel montrent une réduction de la surtension plus faible à l'électrode de Nickel pour les fortes densités de courant. Cette différence peut provenir de la différence de géométrie de cette électrode. Certaines zones de la grille pouvant être difficilement atteignables par le profil d'écoulement. Les valeurs plus fortes de $\gamma_{A,B}$ à l'électrode de Carbone qu'à l'électrode de Platine dans la cellule à électrolyse sont dues à la différence en taille et en nombre entre les bulles d'oxygène et d'hydrogène. La figure 61 représente l'évolution des nombres de bulles à la surface de l'électrode de Platine pour différents débits d'écoulement de l'électrolyte et pour j = 10 mA/cm². On s'aperçoit que l'application du débit d'électrolyte $Q = 1.5\ mL/s$ réduit le nombre de bulles sur l'électrode et diminue également les constantes de temps propres à chaque population de bulles.

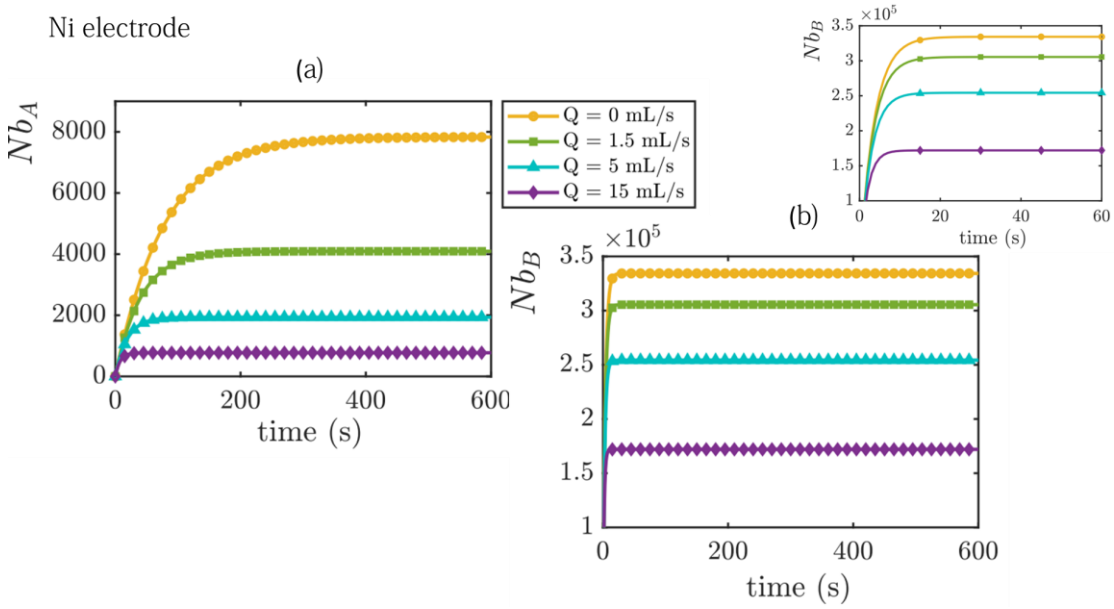


Figure 62 : *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Nickel*** *pour j = 10 mA/cm² et différents débits d'électrolyte* **(a)** *population A (grands rayons),* **(b)** *population B (faibles rayons)*

Les résultats de modélisation aux électrodes de Nickel et de Carbone sont illustrés par les figures 62 et 63. Les comportements observés sont les mêmes qu'à l'électrode de Platine. On y remarque cependant la moins bonne efficacité de l'écoulement pour l'évacuation des petites bulles (majoritaires sur l'électrode) à l'électrode de Nickel.

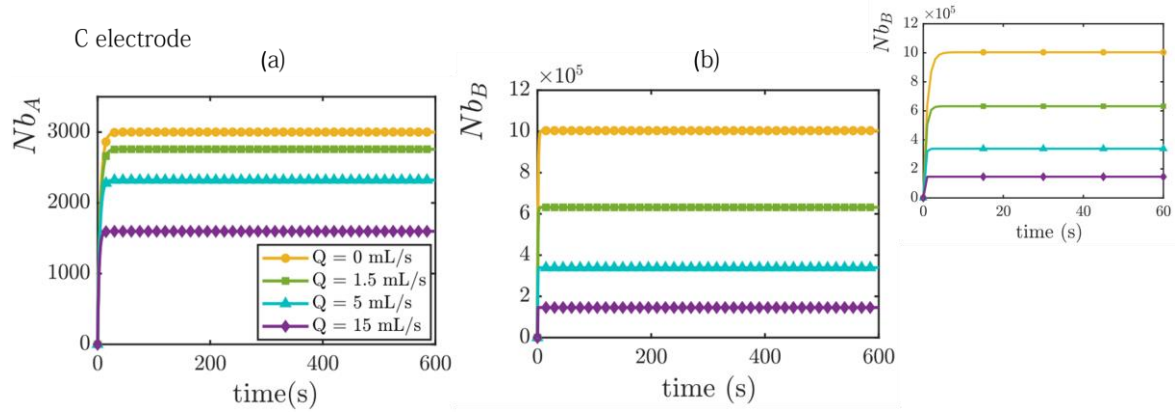


Figure 63 : *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Carbone*** *pour j = 10 mA/cm² et différents débits d'électrolyte* **(a)** *population A (grands rayons),* **(b)** *population B (faibles rayons)*

Le modèle considère deux populations de bulles comme deux systèmes indépendants ayant une constante de temps propre. La figure 64 montre l'évolution de la surface active rapportée à la surface totale de l'électrode de Nickel en fonction du temps pour j = 3 mA/cm². Ces graphes montrent la contribution de chaque population de bulles sur la surface active de l'électrode et permet de visualiser la superposition des deux constantes de temps. La population B (faibles

rayons) ayant des constantes de temps nettement plus faibles, l'équilibre global du système est majoritairement influencé par la population A (grands rayons). On peut ainsi considérer τ_A comme équivalent à la constante de temps globale du système complet.

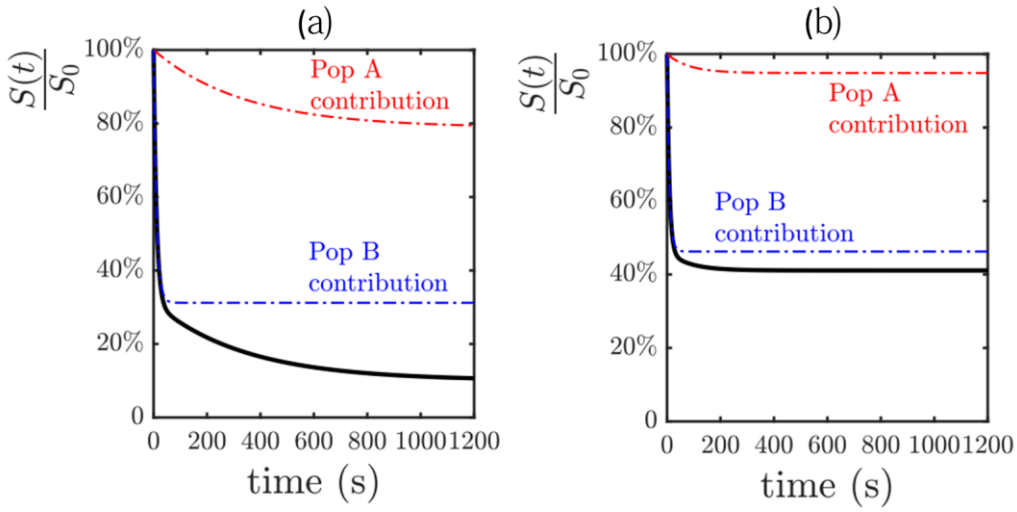


Figure 64: *Evolution temporelle du taux de surface active à l'électrode de Nickel pour j = 3 mA/cm².*
(a) *Q = 0 mL/s* **(b)** *Q = 1,5 mL/s*

La figure 65 montre l'évolution de la constante de temps globale du système avec le débit et le courant pour les trois types d'électrode.

L'évacuation forcée des bulles par l'écoulement permet de réduire de manière importante les constantes de temps. Cette diminution est moins importante à l'électrode de Carbone pour laquelle les constantes de temps à débit nul sont déjà faibles.

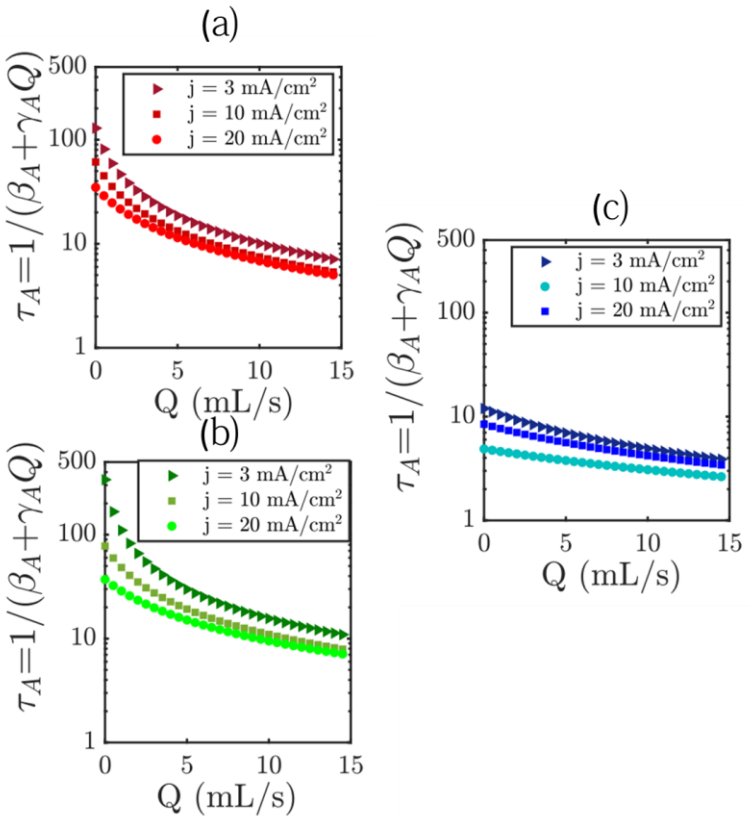


Figure 65 : *Constante de temps globale pour chacune des électrodes en fonction du débit* **(a)** *Platine* ***(b)*** *Nickel* ***(c)*** *Carbone*

Pour les débits et les courants suffisamment importants, la constante de temps devient majoritairement influencée par la valeur de débit d'écoulement.

3.2.3 Relation entre taux de surface active et surtension liée à la présence de bulles

Le flux qui permet l'évacuation forcée des bulles accélère la mise à l'équilibre du système tout en réduisant le nombre de bulles à la surface de l'électrode. La taille de l'interface électrode-électrolyte est ainsi augmentée. Malgré l'évacuation par le flux, un nombre non négligeable de bulles restent à la surface de l'électrode pour certains débits d'écoulement d'électrolyte (figures 61, 62 et 63), et notamment à la grille de Nickel.

La surface n'est pas totalement débarrassée des bulles. Ce phénomène est également visible sur la surface active calculée en écoulement sur la figure 64 et de par les caractérisations optiques expérimentales du chapitre précédent. En revanche, l'écoulement permet tout de même une augmentation non négligeable de la surface active de l'électrode. Ce qui entraine une

diminution de la surtension liée à la présence de bulles en surface et apporte ainsi un gain énergétique significatif.

Pour étudier l'utilité d'augmenter le débit, on peut utiliser la figure 66 qui représente la surtension provoquée à l'électrode en fonction du rapport de surface active à la surface initiale. Cette surtension liée aux bulles présentes à la surface de l'électrode est donnée par :

$$\eta_b(t) = \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{S_0}{S(t)}\right)$$

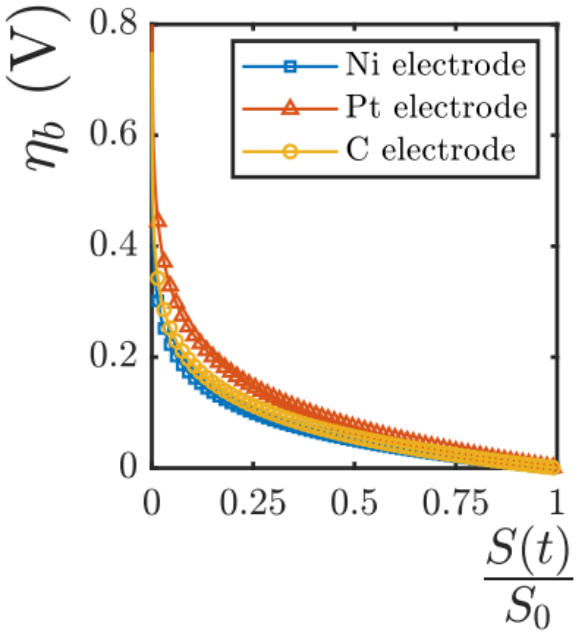


Figure 66 : Surtension théorique en fonction du rapport de surface active pour les différentes électrodes

La surtension augmente fortement lorsque le rapport de surface devient inférieur environ 10%. L'augmentation de la surtension provoquée par les bulles dépend du coefficient de transfert de charge α_0 et donc des propriétés électrochimiques de l'électrode. Cette dépendance ne devient significative que pour les faibles taux de surface active et donc de fortes densités de courant effectives.

Les analyses présentées dans cette section de ce chapitre montrent la cohérence des résultats de modélisation avec les observations expérimentales. L'analyse des différents paramètres numériques montre une cohérence du comportement du système d'un point de vue théorique et expérimental en s'appuyant sur les caractérisations optiques et électrochimiques.

L’utilisation de débits relativement faibles peut laisser des bulles à la surface de l’électrode. Cela peut cependant être bénéfique énergétiquement. En effet l’augmentation de la surtension liée aux bulles devient significativement forte pour les surfaces majoritairement recouverte par les bulles ($S(t)/S_0 < 10\%$). Une augmentation du débit dans l’idée d’obtenir une surface moins recouverte augmente fortement les pertes visqueuses et le gain énergétique apporté par l’écoulement peut-être dans certaines conditions inférieur au coût énergétique de l’écoulement.

Ces résultats montrent la nécessité d’approfondir l’analyse énergétique du procédé afin de trouver le compromis qui permet une optimisation énergétique. Cet aspect sera abordé dans le chapitre consacré à l’optimisation énergétique.

Synthèse et conclusion

Un modèle qui régit l'évolution du potentiel à l'électrode en prenant en compte la production électrochimique des bulles et l'effet d'un écoulement de l'électrolyte a été développé dans ce chapitre. L'évolution du nombre de bulles des deux populations a été prise en compte pour évaluer l'évolution du potentiel à l'électrode. Dans un premier temps, le modèle a été validé en utilisant la méthode des moindre carré pour ajuster les paramètres du modèle permettant de décrire l'évolution dynamique des potentiels à l'électrode avec et sans présence d'un écoulement de l'électrolyte. Dans un deuxième temps, une analyse paramétrique du modèle a été effectuée pour caractériser les différentes possibilités de comportement par rapport à différentes caractéristiques. Le modèle analytique ne permet pas de prédire le comportement oscillatoire observé expérimentalement à fort courant. Néanmoins, le modèle analytique permet de prédire les valeurs moyennes autour de ces oscillations.
L'analyse des constantes de temps à débit nul a montré leur dépendance avec le rayon critique de la population de bulles considérée. Le recouvrement de la surface de l'électrode par les bulles atteint l'équilibre stationnaire plus rapidement pour des bulles de faible rayon de décrochage. En régime d'écoulement, les constantes de temps sont modifiées et majoritairement influencées par le débit d'écoulement. En régime statique ou en régime d'écoulement les constantes de temps diminuent avec l'augmentation de la densité de courant. Cette diminution est liée à la production plus intense et au décrochage de bulles plus rapide qui l'accompagne.

Ce modèle, qui considère deux populations de bulles, présente deux constantes de temps associées à chaque population. La population ayant de grands rayons provoque un recouvrement plus faible de la surface car ces bulles sont moins nombreuses. Les constantes de temps sont plus élevées. La population ayant de petits rayons représente la majorité des bulles en surface et a donc un impact majoritaire sur le recouvrement de la surface et les surtensions associées.

Cette analyse montre également la dépendance de la surtension liée à la présence de bulles en surface avec la nature de l'électrode. En effet cette surtension dépend du recouvrement de la surface, ainsi que de la valeur du coefficient de transfert utilisé pour la réaction considérée. Les trois électrodes étudiées présentent de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis des réactions étudiées. Il y a peu de différences de surtension entre les électrodes étudiées pour une surface donnée. Des différences plus notables de surtension apparaissent pour des

recouvrements important de la surface de l'électrode, lorsque celle-ci n'a plus que 10% ou moins de sa surface en contact avec l'électrolyte et donc des densités de courant effectives plus importantes.

La seconde analyse qui porte sur l'efficacité de l'écoulement pour l'enlèvement des bulles en surface permet de mettre en évidence la diminution de l'aptitude du procédé à l'enlèvement des bulles lorsque le courant augmente. On peut également visualiser dans cette analyse la moins bonne efficacité de l'écoulement à la grille de Nickel.

Cette analyse se base sur les prédictions du modèle à l'état stationnaire. Ces prédictions sont validées expérimentalement pour plusieurs débits et des densités de courant allant de 3 à 20 mA/cm². La surtension calculée qui dépend du recouvrement de la surface par les bulles est majoritairement liée au coefficient de transfert α_0 lorsque l'électrolyte est en régime statique. En effet, en absence d'écoulement les surfaces actives des électrodes représentent moins de 10% de la surface totale pour les densités de courant étudiées (entre 3 et 20 mA/cm²), et les densités de courant effectives sont donc multipliées par 10. Pour ces faibles taux de surface active, la surtension et fortement influencée par le coefficient de transfert α_0 utilisé et donc propriétés électrochimiques de l'électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement de gaz considérée. En régime d'écoulement, les bulles sont décrochées de la surface par entrainement fluidique de l'électrolyte. La surtension est majoritairement dépendante de la capacité de l'écoulement au décrochage des bulles en surface.

Chapitre 4.

Simulation numérique des phénomènes

Résumé :

Ce chapitre permet de compléter le chapitre précédent par une approche différente. Après un exposé sur les échelles de numérisation et les conséquences sur la taille de la mémoire de stockage ainsi que le temps de calcul, le choix s'est porté sur une échelle macroscopique pour discrétiser les électrodes étudiées. Ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes par méthode numérique en utilisant des logiciels open source. Cette méthode permet de prendre en compte les phénomènes à l'échelle locale par un maillage obtenu par triangulation de Delaunay. La distribution des rayons de décrochages des bulles suit la densité de probabilité de la loi Normale. Le caractère bimodal de la taille des bulles observé expérimentalement est introduit dans la simulation par la séparation des sites actifs en deux types. Le premier type correspond aux sites actifs donnant naissance aux bulles de grande taille et les autres sites produisent des bulles à petite taille. La loi de distribution des tailles de bulles correspond à une superposition de deux lois normales. Chacune est définie par sa propre valeur moyenne et son propre écart type. L'ajustement des valeurs moyennes et des écarts-types permet de corroborer les résultats de simulation et expérimentaux.
La simulation est en bon accord avec l'expérience pour les densités de courant étudiées. Les écarts-types sont fixés de manière à faire correspondre le potentiel issu de la simulation et le potentiel mesuré. Lorsque le courant est augmenté dans l'algorithme de simulation, les rayons critiques évoluent conformément aux résultats expérimentaux obtenus par les mesures optiques présentées précédemment.
La simulation numérique permet de prévoir les oscillations. A fort courant, ces oscillations deviennent importantes et les simulations numériques permettent quasiment de les mettre en évidence alors que le modèle analytique prédit les valeurs moyennes sans oscillations.
Cette approche numérique permet de reproduire approximativement les phénomènes instables. La prise en compte des mécanismes de coalescence pourrait permettre de reproduire de manière plus fidèle les comportements oscillatoires. Il serait également intéressant de poursuivre cette simulation dans le but de trouver une relation entre le débit et les paramètres de probabilité de décrochage des bulles.
La simulation permet alors d'étendre les possibilités de calculs de surface à ces densités de courant plus élevées.

Chapitre 4

Simulation numérique des phénomènes

Le modèle analytique présenté dans le chapitre précédent ne permet pas de prédire les instabilités observées lorsque les fortes densités de courant sont appliquées au système. Ce modèle analytique est basé sur une approche globale qui suppose une uniformité spatiale des grandeurs. Le recours à la simulation numérique permet de calculer les grandeurs de façon localisée. Ce chapitre présente une approche différente de la modélisation analytique par la simulation numérique. La réalisation d'une telle simulation nécessite un choix d'hypothèses ainsi qu'un dimensionnement du maillage adéquat. Le principe de fonctionnement et la méthode de maillage utilisée seront décrits dans un premier temps, et les résultats de simulation seront ensuite discutés.

4.1 Temps de calcul, mémoire nécessaire et choix de la méthode

Des travaux de simulation moléculaire de la nucléation dans les milieux diphasiques sont disponibles dans la littérature [115]. Ces simulations sont effectuées pour des temps proches des constantes de temps associées au phénomène de nucléation, et les distances considérées sont de l'ordre de quelques centaines d'Angstrom. En effet, les tailles et le temps considérés dans les études sur la nucléation d'une phase dans une autre sont faibles et les maillages d'éléments finis doivent alors présenter des dimensions de l'ordre de grandeur de l'atome considéré. Ces maillages très fins limitent alors les calculs à des espaces réduits ainsi qu'à des temps courts pour éviter un temps de calcul trop long. Ces problématiques associées au temps de calcul sont courantes dans les simulations à l'échelle moléculaire. Si l'on considère 1 cm^3 d'un gaz parfait monoatomique dans les conditions normales de température et de pression, le nombre d'éléments atomique à prendre en compte pour une description atomique complète du système est alors :

$$N = \frac{PV}{RT} = 2.5\ 10^{20}$$

L'ensemble des données représentant l'état du système à un temps donné correspond alors aux positions et aux vitesses des N atomes. La mémoire M nécessaire à l'enregistrement des données peut-être estimée par [131] :

$$M \simeq \frac{N \ln(N)}{2 \ln(2)}$$

Pour 1 cm^3, la mémoire M est alors égale à 10^{10} To. Le nombre de données est alors bien trop important pour pouvoir réaliser des simulations à ces échelles et les simulations moléculaires sont alors souvent restreintes aux petits volumes et aux temps courts.

Pour l'étude des phénomènes à l'échelle macroscopique, la connaissance exacte des données propres à chaque atome ou molécule de la simulation n'est pas nécessaire pour la résolution du problème dans la plupart des cas. Les simulations numériques à l'échelle macroscopique utilisent alors un descriptif issu de la physique Newtonienne appliquée aux méthodes de résolution par éléments finis.

En revanche, lorsque le problème considéré ne peut être décrit de manière précise par la physique Newtonienne (pour cause de l'apparition de phénomènes chaotiques ou considérés comme aléatoires par exemple), ou bien lorsque la simulation s'intéresse elle-même directement à des phénomènes atomiques ou moléculaires, l'approche macroscopique n'est alors plus possible.

Certaines simulations peuvent tout de même se réaliser à l'échelle atomique par l'utilisation d'ordinateur ayant une grande puissance de calcul, tout en restreignant l'espace et le temps de calcul.

La physique statistique permet également une approche différente de l'approche classique. Elle se base sur une l'utilisation de concepts probabilistes, justifiés par le grand nombre d'atomes ou de molécules présents dans le volume considéré.

Dans le cas de l'étude du recouvrement de la surface active d'une électrode à dégagement de gaz, l'étude porte sur les variations de propriété macroscopique (potentiel électrique de l'électrode) liées à des variations de surface ayant pour origine le recouvrement individuel de chaque bulle à l'échelle microscopique. Les phénomènes de coalescence ainsi que les décrochages de bulles de la surface sont très présents et peuvent-être considérés comme

aléatoires. La problématique associe alors des phénomènes microscopiques aléatoires à une conséquence sur une propriété macroscopique de l'électrode. Notons que ces considérations de coalescences et de décrochages aléatoires ne pouvaient pas être prises en compte par la modélisation analytique présentée précédemment.

La simulation atomique basée sur les simulations de nucléation déjà existante dans la littérature serait inefficace du fait de la durée des temps de calculs qui serait beaucoup trop long pour étudier le phénomène. Le choix retenu est alors d'effectuer un maillage par élément fini différent de ceux utilisés en simulation moléculaire. Les molécules des phases gazeuses et liquides ne sont pas prises en compte dans le maillage qui s'effectuera directement sur l'électrode. Les éléments finis représentent alors directement les sites actifs de nucléation de bulles. On peut alors associer une bulle à chaque élément du maillage. Chaque bulle est située sur un élément de maillage et le rayon de la bulle augmente au cours du temps en fonction du courant appliqué sur la surface étudiée.

Cette simplification réduit grandement le temps de calcul qui dépend du nombre d'éléments de maillage et donc du nombre de sites actifs considérés dans la modélisation. L'utilisation d'un maillage des sites actifs se traduit numériquement par le stockage d'un nombre beaucoup moins importants de données. La donnée principale stockée est une matrice correspondant au rayon de chaque bulle associée à son élément de maillage. Le nombre d'éléments de maillage est alors un paramètre de simulation. Plus il est proche du nombre réel de sites actifs sur l'électrode et plus la simulation sera réaliste. Les valeurs des nombres de bulles calculées par le modèle analytique permettent de se donner une idée du nombre de sites actifs et d'alimenter ainsi la simulation numérique.

Le nombre précis de sites actifs est difficile à déterminer. En revanche, l'utilisation de maillages suffisamment fins permet d'obtenir des résultats de simulation en accord avec l'expérience pour des temps de calculs situés entre 20 secondes et 1 minute.

Cette approche par la simulation numérique ne dispose pas d'équation continue de la surface active. Le calcul de la surface est effectué pour chaque pas d'une discrétisation temporelle et pour chaque élément de maillage de la discrétisation spatiale. Le décrochage des bulles y est considéré comme un évènement aléatoire suivant une loi de probabilité dépendant du rayon de la bulle. Cette approche différente présente l'avantage de s'affranchir de l'hypothèse forte du modèle analytique qui considère les rayons de bulles fixes et leur nombre comme étant variable. On peut ainsi par la simulation numérique, avoir un accès direct à la matrice regroupant les

rayons de bulles associés à un site actif pour chaque incrément de temps. Un autre avantage de cette méthode est alors de pouvoir inspecter les résultats de calculs en tout point de la surface modélisée. Ce qui donne alors des informations sur les comportements locaux à l'électrode.

4.2 Méthode de maillage et algorithme de simulation :

La méthode de maillage utilisée par le programme de simulation numérique est une triangulation de Delaunay. Cette triangulation est habituellement utilisée pour les maillages d'éléments et se veut robuste et efficace pour des domaines 3D relativement complexes [132].

La triangulation de Delaunay d'un ensemble $\mathcal{P}l$ de points du plan est une triangulation $DT(\mathcal{P}l)$ tel qu'aucun point de $\mathcal{P}$ n'est à l'intérieur du cercle circonscrit d'un des triangles de $DT(\mathcal{P}l)$. Le maillage volumique est alors analogue à cette définition. Aucune sphère de l'espace défini n'est circonscrite à l'intérieur d'un des tétraèdres du maillage volumique.

Il existe aujourd'hui des logiciels de programmation en open-source permettant d'exploiter les triangulations de Delaunay à partir d'une succession d'images binaires en coupe représentant l'objet à mailler dans le volume. Le programme utilisé pour la triangulation est un programme en open-source nommé *Iso2Mesh*, et développé par Qianqian Fang [133].

Un des avantages du logiciel *Iso2Mesh* est l'obtention directe du maillage volumique à partir de la succession d'images binarisées. Ces types d'images sont souvent obtenus à partir de scanner ou tomographies à rayons X. Le logiciel permet donc de relier directement les images obtenues au maillage associé, offrant alors un intérêt dans le domaine de la santé. Il permet de manière plus générale d'obtenir des maillages de structures complexes caractérisées par tomographie à rayons X comme des matériaux froissées ou des mousses.

Différents maillage d'électrodes peuvent alors être obtenus par cette méthode. La figure 67 représente le maillage de différents types de géométries d'électrodes.

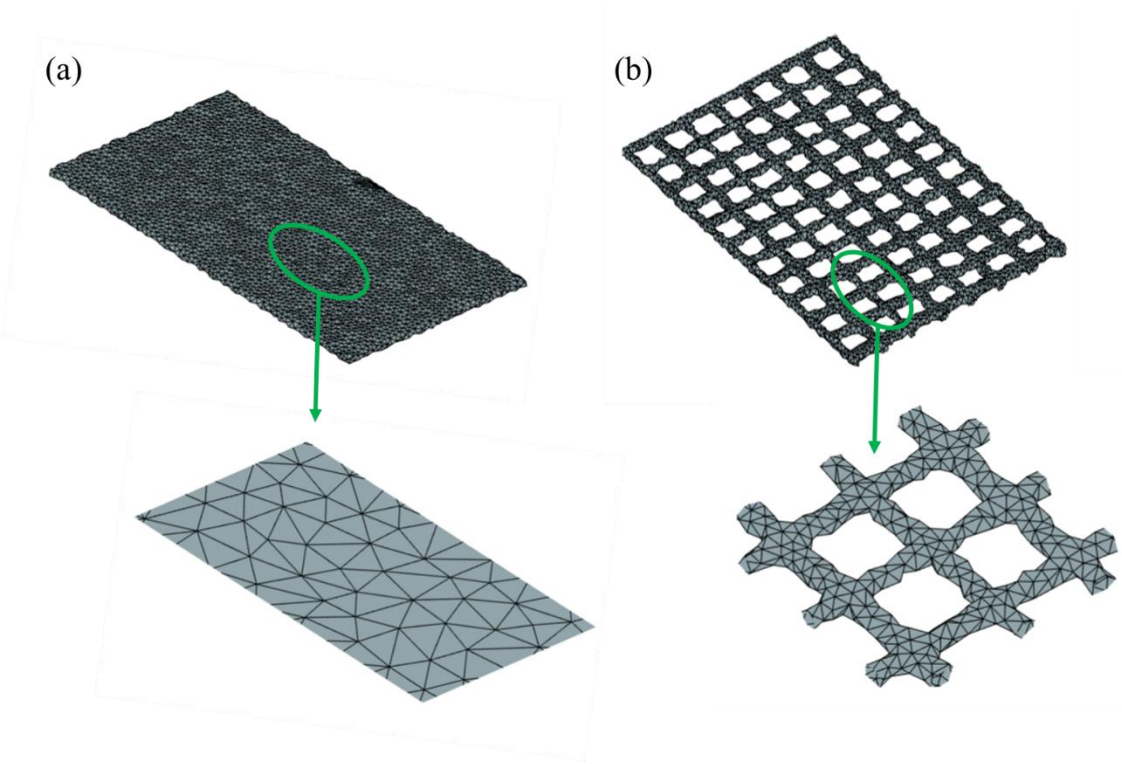


Figure 67 : *Maillage surfacique par triangulation de Delaunay* ***(a)*** *Plaque* ***(b)*** *Grille*

Le principe de fonctionnement de la simulation a été abordé dans la sous-section précédente. Sa principale caractéristique la définissant est sa particularité à étudier le problème à travers le maillage de la surface de l'électrode et la création probabiliste de sites actifs. Le décrochage des bulles, influant l'évolution de la surface peut alors prendre une dimension probabiliste étant donné le grand nombre de sites actifs considérés.

La loi de probabilité utilisée est la fonction de répartition d'une loi Normale. Le choix de l'utilisation d'une loi Normale est motivé par le fait que ces lois sont adaptées à la modélisation de phénomènes naturels issus de plusieurs évènements aléatoires.

$$r \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma)$$

La répartition des rayons de décrochages suit alors la densité de probabilité de la loi Normale définie par :

$$f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

Cette répartition prend une forme gaussienne centrée sur la valeur moyenne μ et d'écart-type σ.

Pour une bulle de rayon r, la probabilité de décrochage à chaque incrément de temps est définie par la fonction de répartition de la loi Normale :

$$Pr(r) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\left(erf\left(\frac{r-\mu}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right)$$

La moyenne μ correspond alors au rayon critique moyen des bulles.

$$\mu = r_c$$

On peut alors faire varier les paramètres μ et σ de manière à obtenir des résultats de simulation en concordance avec les résultats expérimentaux. La valeur de μ est définie comme étant le rayon critique moyen qui a été mesuré expérimentalement, et sigma est ajusté de manière à obtenir des résultats reproduisant les comportements et la dynamique observée expérimentalement.

Le paramètre d'entrée est la densité de courant, les sites actifs sont modélisés par le maillage de l'électrode. La surface totale de l'électrode est calculée au 1er incrément de temps :

$$S_{tot} = \sum S_i$$

Avec S_i la surface de l'élément i, calculée à partir des coordonnées des nœuds de maillage de l'élément. Les courants locaux I_i circulant dans chaque élément i sont calculés :

$$I_i = j\, S_i$$

On peut à partir de la connaissance des courants locaux, calculer, le volume d'oxygène formé sur chaque maille qui suit une évolution Faradique.

De la même manière que pour le modèle analytique :

$$\frac{dVol_{O_{2_i}}(t)}{dt} = \frac{Vol_m I_i}{nF}$$

On connait alors le volume de gaz formé sur chaque site actif. Ce qui permet de déduire le rayon de bulle associé à chaque élément i :

$$r_i = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\frac{dVol_{O_{2_i}}(t)}{dt}}$$

On peut maintenant calculer la probabilité de décrochage en tout point de la discrétisation :

$$P_i(r_i) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\left(erf\left(\frac{r_i - r_c}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right)$$

Un test de probabilité est alors effectué par la génération de nombres aléatoires que l'on appellera K_i, compris entre 0 et 1 pour chaque élément de maillage. Les bulles se décrochant de l'électrode sont alors associées aux éléments de maillage remplissant la condition suivante :

$$K_i < P_i(r_i)$$

Les volumes d'oxygènes et les rayons de bulles sont remis à 0 pour les sites actifs ayant validé le test probabiliste de décrochage de la bulle.

On peut maintenant calculer à nouveau la surface active totale de l'électrode pour l'incrément de temps considéré. La surface masquée par une bulle est considérée comme étant proportionnelle au carré du rayon, on peut alors recalculer la surface active des éléments et la surface active totale :

$$S_i \leftarrow S_i - S_{m_i}$$

$$S_{tot} = \sum S_i$$

Et on peut alors évaluer la surtension et le potentiel de l'électrode par la relation de Butler-Volmer :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{IS_0}{I_0 S(t)}\right)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{S_0}{S(t)}\right) + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Ce calcul du potentiel termine l'incrément de temps considéré, l'algorithme effectue une boucle et recommence à nouveau les calculs pour le pas de temps suivant, en reprenant le calcul des courants locaux qui sont modifiés par la présence de bulles.

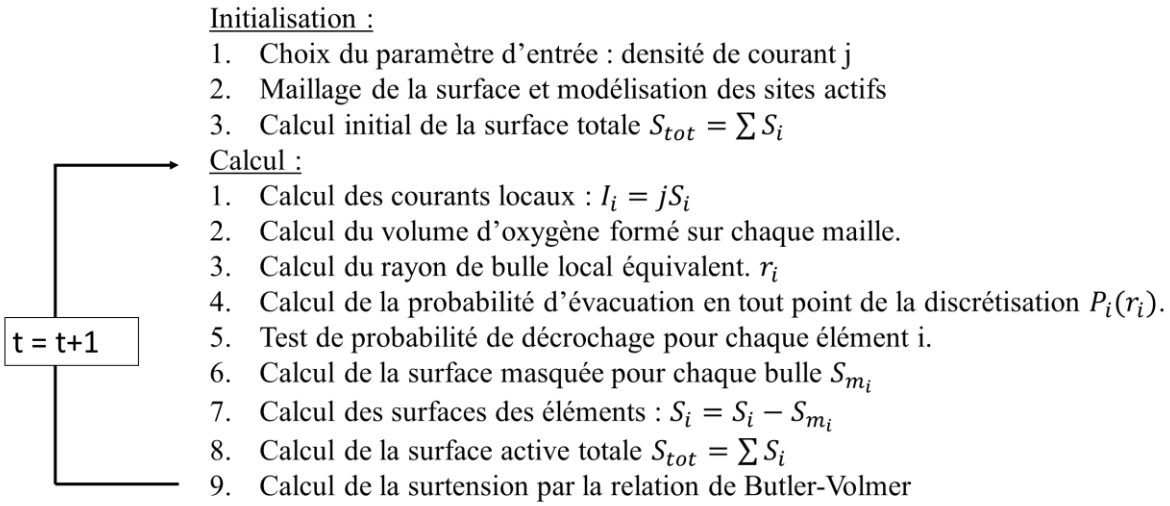
Le caractère bimodal des bulles observé expérimentalement est introduit dans la simulation par la séparation des sites actifs en deux types. Le premier type correspond aux sites actifs donnant naissance aux bulles de la population A, les autres sites produisent des bulles de la population B. La loi de distribution des tailles de bulles correspond donc à une superposition de deux lois normales. Chacune est définie par sa propre valeur moyenne et son propre écart type.

Pour ce faire, une part bien définie des éléments de maillage est considéré comme de type A. Cette part est déterminée à partir des résultats de modélisation analytique. En effet, le rapport des paramètres représentant le nombre de bulles produites par unité de temps $\frac{\alpha_a}{\alpha_b+\alpha_a}$ donne la part de bulles de type A produite par rapport au nombre total de bulles produites.

Le calcul effectué par la suite considère alors deux lois de probabilités, ayant des moyennes (et donc des rayons critiques) et d'écarts-types différents. Les sites actifs d'une population sont associés à la probabilité de décrochage intrinsèque à cette population.

L'écoulement de l'électrolyte modifie la loi de probabilité de décrochage. Les rayons critiques sont diminués et les écarts-types de la loi sont modifiés par l'application du débit.

L'algorithme de calcul est le suivant :



4.3 Résultats de simulation :

L'algorithme présenté permet d'obtenir des résultats en accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs de la moyenne de la loi Normale sont basées sur les mesures de rayons critiques réalisées par microscopie optique. Les valeurs d'écarts-types sont ajustées de sorte à obtenir des résultats cohérents avec les signaux mesurés.

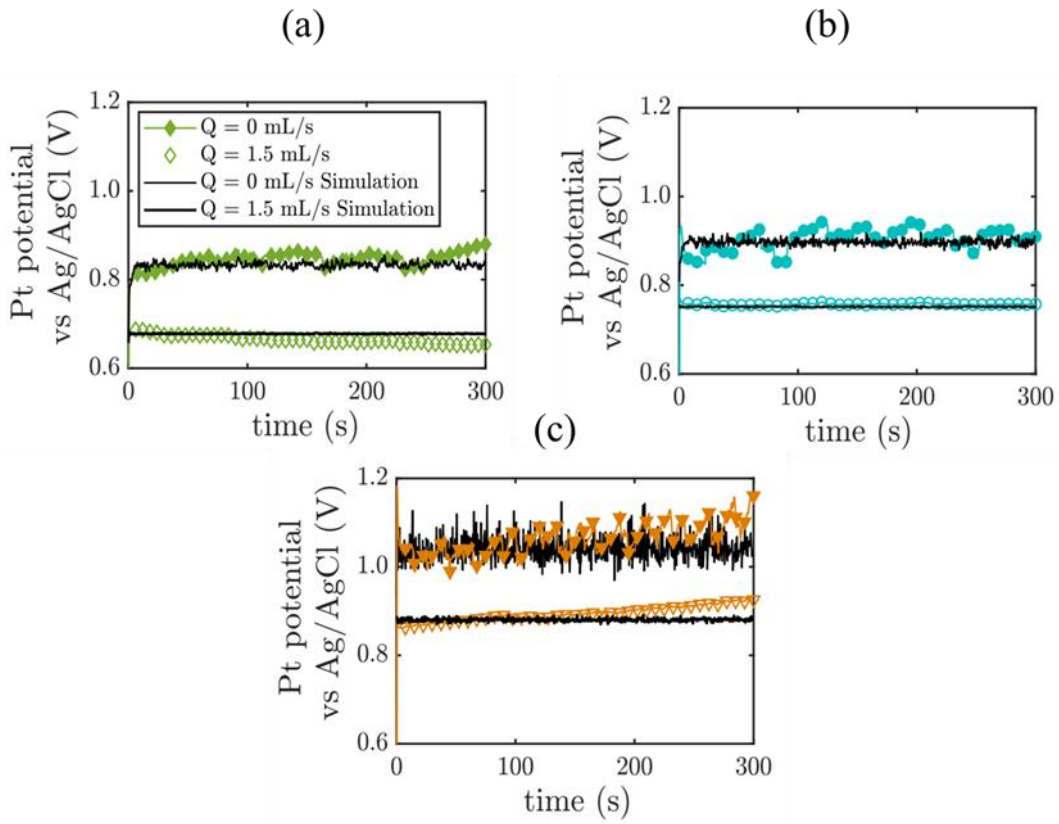


Figure 68 : *Comparaison des résultats de simulation numérique avec les résultats expérimentaux de chronopotentiommétrie à l'électrode de Platine pour* ***(a)*** *j=5 mA/cm²* ***(b)*** *j=10 mA/cm²* ***(c)*** *j=20 mA/cm²*

La figure 68 représente l'évolution temporelle du potentiel à l'électrode de Platine pour un débit nul et un débit à 1.5 mL/s. Cette figure montre la comparaison entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux. Les graphiques (a), (b) et (c) sont obtenus respectivement pour des densités de courant de 5, 10 et 20 mA/cm^2.

On voit que la simulation est en accord avec l'expérience pour les densités de courant étudiées. Pour j = 5 mA/cm², les écarts-types sont fixés de manière à faire correspondre le potentiel issu de la simulation et le potentiel mesuré. Lorsque le courant est augmenté dans l'algorithme de

simulation, les rayons critiques évoluent de conformément aux résultats expérimentaux obtenus par les mesures optiques présentées précédemment.

Les résultats de simulation sont alors en concordance avec les résultats expérimentaux sans modification des écarts-types. La dynamique d'évacuation des bulles est alors globalement constante tandis que la vitesse de croissance augmente. Pour j = 20 mA/cm² les écarts-types doivent être ajustés à nouveau pour obtenir un résultat en adéquation avec la mesure. Les écarts-types sont légèrement augmentés à cette densité de courant, ce qui présume alors une répartition plus large des rayons critiques. En effet, les observations au microscope discutées dans le chapitre consacré aux résultats expérimentaux ont montré que les évènements de coalescence deviennent extrêmement fréquents à cette densité de courant et entrainent une répartition de rayons critiques légèrement plus espacée. L'ajustement des écarts-types permet alors de prendre en compte de manière indirecte les effets de la coalescence sur la répartition des rayons critiques pour le calcul de surface.

Le calcul local est un des avantages principaux de la simulation numérique qui permet de reproduire les phénomènes oscillatoires liés au décrochage de bulles. En revanche, les mécanismes de coalescence ne sont pas pris en compte dans la croissance des bulles et les oscillations obtenues restent légèrement différentes de celles mesurées expérimentalement. Les modifications de la surface active liée à des évènements de coalescence ainsi que les décrochages de grandes bulles issues de la coalescence ne sont alors pas considérés par leurs mécanismes. C'est à travers l'approche probabiliste de leurs effets que ces phénomènes sont interviennent dans la simulation. L'amplitude des oscillations augmente avec le courant et la simulation numérique montre les mêmes amplitudes que celles obtenues expérimentalement pour j = 20 mA/cm².

En régime d'écoulement d'électrolyte, les paramètres des lois de probabilités sont ajustés. Comme évoqué précédemment, l'application du flux diminue le rayon critique des deux populations et fait tendre la répartition vers une loi normale monomodale. Les deux populations de bulles s'évacuent alors à des rayons similaires et proches de 20 μm. Les rayons critiques en flux sont considérés constants avec le courant et ne dépendent que du débit. Du fait de l'évacuation d'un grand nombre de bulles par le flux, la coalescence des bulles est moins fréquente avec l'électrolyte en écoulement qu'avec l'électrolyte en régime statique. Les écarts-types des deux populations sont également diminués de manière à simuler cette répartition plus centrée des rayons d'évacuation liée à la diminution du nombre d'évènements de coalescence.

On remarque que les résultats en régime d'écoulement permettent de lisser le signal calculé. Ceci est également observé expérimentalement. En effet, l'écoulement permet de limiter les variations instables de la surface liées aux décrochages aléatoires de bulles observés en régime statique.

Les lois de probabilité sont représentées sur la figure 69 pour l'électrode de Platine. Le graphique (a) représente l'évolution de la loi de probabilité de décrochage des bulles de la population A pour différentes densités de courant. On peut y observer la diminution du rayon critique de cette population avec l'augmentation de la densité de courant. Pour un rayon donné, la probabilité augmente lorsque la densité de courant augmente. Le graphique (b) représente la loi de probabilité de la population A à l'électrode de Platine, soumise à une densité de courant de 10 mA/cm², en régime statique ainsi qu'en régime d'écoulement d'électrolyte. Lorsque l'électrolyte est soumis à un écoulement le rayon critique et l'écart-type sont diminués.

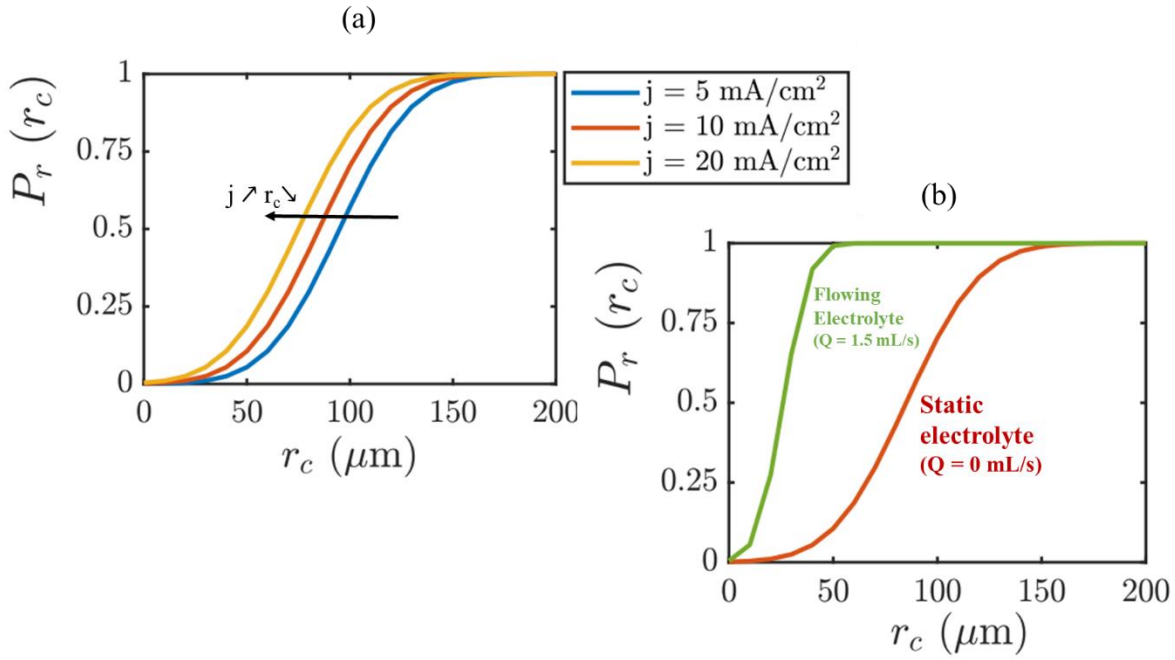


Figure 69 : Evolution de la probabilité de décrochage à l'électrode de Platine en fonction du rayon critique **(a)** électrolyte statique pour différentes densités de courant ***(b)*** électrolyte en régime d'écoulement

On rappelle que le rayon critique de la population B ne varie pas avec le courant. Le graphe (a) de la figure 69 représente la loi de probabilité associée à chaque population pour l'électrode de Platine à j = 10 mA/cm². On y observe le plus faible rayon critique de la population B ainsi qu'un écart-type différent pour les deux populations. La population A présente une distribution

de rayons critiques moins centrée et cette différence d'écart-type est donc liée aux différences de répartition des rayons critiques des deux populations.

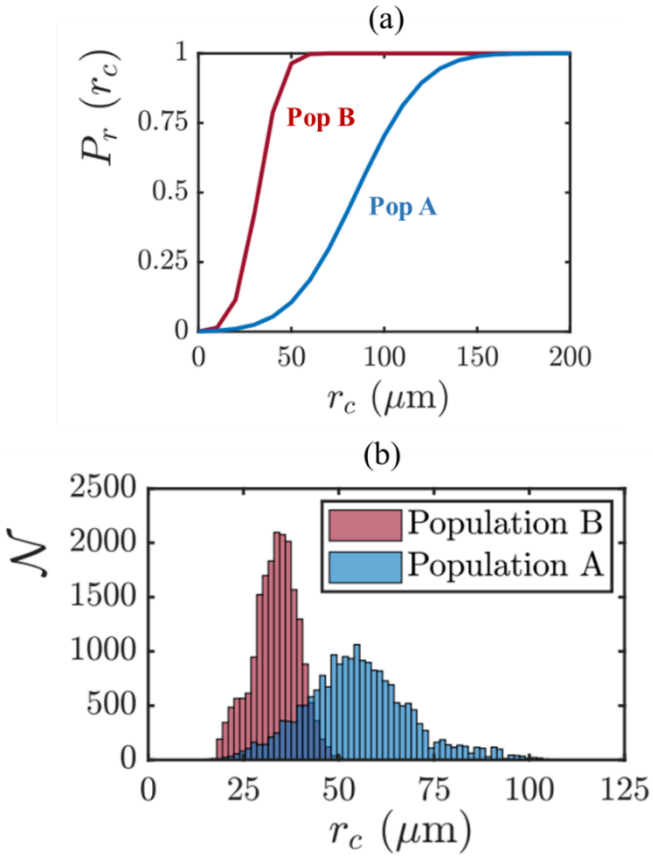


Figure 70 : (a) *Probabilité de décrochage des deux populations en fonction du rayon critique pour l'électrode de Platine à j = 10 mA/cm². **(b)** Distribution des rayons critiques de simulation pour chaque population sur des échantillons de 20 000 bulles*

Le graphe (b) de la figure 70 montre la distribution des rayons critiques de chaque population pour des échantillons de 20 000 bulles issues de la simulation numérique. On y retrouve la forme de la distribution mesurée expérimentalement. Ces répartitions gaussiennes correspondent bien à des répartitions issues d'une loi Normale.

L'étude du phénomène par la simulation numérique est alors cohérente avec les résultats de modélisation analytique et avec les données expérimentales. Cette approche différente présente l'avantage de prendre en considération la croissance des bulles ainsi que d'étudier localement leurs décrochage. On peut alors obtenir des distributions de tailles et de rayons critiques issues de la simulation.

Cette approche numérique permet de reproduire approximativement les phénomènes oscillatoires. La prise en compte des mécanismes de la coalescence pourrait permettre de

reproduire de manière plus fidèle les comportements oscillatoires. Il serait également intéressant de poursuivre cette simulation dans le but de trouver une relation entre le débit et les paramètres de probabilité de décrochage des bulles. Cette relation permettrait alors une analyse complète des prédictions de simulation analogue à l'analyse du modèle analytique en vue de l'optimisation du procédé.

La simulation numérique permet également de reproduire relativement les comportements instables des électrodes aux densités de courant trop élevées. A ces densités de courant, le modèle analytique détermine les valeurs moyennes mais ne permet pas la prédiction des phénomènes oscillatoires liés au recouvrement très important de la surface à ces densités de courant.

Synthèse et conclusion

La réalisation d'une simulation numérique a permis d'étudier localement les phénomènes aux électrodes. Le maillage spatial est réalisé par triangulation de Delaunay. Les décrochages de bulles dépendent d'une loi de probabilité. La distribution des rayons critique suit ainsi la densité de probabilité d'une loi Normale. Pour un rayon donné, la probabilité augmente lorsque la densité de courant augmente. Il en est de même lorsque le débit augmente.

La simulation réalisée a pris en compte la forme bimodale de la répartition de taille des bulles conformément aux observations expérimentalement. Les sites actifs ont été séparés en deux pour chacune des deux populations de bulles. La loi de distribution des tailles de bulles correspond à une superposition de deux lois normales. Chacune est définie par sa propre valeur moyenne et son propre écart type. L'ajustement des valeurs moyennes et des écarts-types a permis de faire correspondre les résultats de simulation à ceux obtenus expérimentalement. Les modifications de la surface active liée à des évènements de coalescence ainsi que les décrochages de grandes bulles issues de la coalescence n'ont pas été considérées par leurs mécanismes. C'est à travers l'approche probabiliste de leurs effets que ces phénomènes ont été introduits dans la simulation.

L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'évaluer des distributions de tailles de bulles permettant le meilleur accord avec l'expérience. La simulation permet également d'observer la présence des oscillations liées aux décrochages de bulles qui ne sont pas prise ne compte par le modèle analytique présenté dans le chapitre 3.

Les phénomènes instables ont été approximativement reproduits par cette approche numérique. Une des pistes qui permettrait de reproduire de manière plus fidèle les comportements oscillatoires est la prise en compte des mécanismes de coalescence. Il serait également intéressant de poursuivre cette simulation dans le but de trouver une relation entre le débit et les paramètres de probabilité de décrochage des bulles.

Chapitre 5.

Analyse et optimisation Énergétique du procédé

Résumé :
Ce chapitre est consacré à l'analyse énergétique du procédé. L'analyse des prédictions du modèle à l'état stationnaire permet de mettre en évidence la perte d'efficacité du procédé lorsque le courant devient trop important. Le modèle analytique permet de décrire totalement la rentabilité énergétique du procédé. L'évolution du gain énergétique avec le débit et le courant est décrite. Ce qui permet de définir une gamme de débit pour laquelle le rendement est positif, ainsi que de définir un débit d'écoulement optimal.
La génération de bulles par voie électrochimique induit une surtension au niveau des électrodes et réduit le rendement énergétique du procédé. Afin de répondre à cette problématique, la mise en circulation forcée de l'électrolyte permet d'évacuer ces bulles pour que le système puisse retrouver son efficacité. Cependant, la mise en circulation est soumise également à des pertes de charges hydrauliques. Ainsi, cette méthode fait face au dilemme de concilier d'un côté l'évacuation des bulles pour améliorer la performance électrique et de l'autre minimiser la compensation des pertes de charges hydrauliques.
Pour ce faire, le gain en puissance électrique et la puissance à compenser pour les pertes de charges sont exprimés en fonction du débit de l'électrolyte. L'augmentation de la viscosité du mélange électrolyte-phase gazeuse lorsque la production de bulles devient importante est prise en compte dans le calcul du rendement énergétique. Les pertes de charges sont également mesurées à l'aide d'un dispositif expérimental monté au laboratoire. Les résultats expérimentaux sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par simulation.
L'augmentation du débit pour palier à l'augmentation du courant entraine une variation des pertes de charges hydrauliques qui évoluent de manière quadratique avec le débit. Le choix d'un débit optimal est alors motivé par ces considérations. De ce fait, le débit nécessaire à une évacuation totale des bulles n'est pas forcément le débit permettant le gain énergétique électrique le plus important. Le choix d'un débit intermédiaire, laissant des bulles à la surface mais optimisant le rapport entre le gain obtenu par l'enlèvement des bulles et les pertes de charges est alors judicieux. Cette analyse conduit au calcul des débits optimaux et des gains de puissance associés.
L'évolution du gain en puissance net en fonction du débit de l'électrolyte présente une valeur maximale. Le débit correspondant à cette valeur maximale représente le débit optimum qui concilie le gain en puissance électrique et la compensation des pertes de puissances hydrauliques. L'évolution du débit optimal de l'électrolyte en fonction de la densité de courant est explorée pour les deux types d'électrode. Le débit optimal de l'écoulement de l'électrolyte est quasiment le même que ce soit pour la cellule zinc-air que la cellule à électrolyse.
La géométrie des cellules a été explorée pour réduire intrinsèquement les pertes hydrauliques Ce qui permet d'optimiser doublement le gain net en puissance. Des cellules à géométries d'écoulement à entrée et sortie triangulaires sont réalisées. Une simulation numérique utilisant le logiciel Fluent a permis de comparer les champs de vitesse. Les cellules à entrée/sortie triangulaire présentent des pertes de charge plus faibles lorsque l'électrolyte est en écoulement. Les profils de vitesse y sont également plus homogènes permettant ainsi de grandes diminutions du potentiel de l'électrode à dégagement de gaz. L'évacuation naturelle et forcée des bulles est plus efficace dans ces cellules. Le courant de charge peut alors être augmenté, accélérant ainsi les processus de charge.

Chapitre 5

Analyse et optimisation Énergétique du procédé

Lorsque le courant appliqué devient trop important, le débit d'électrolyte appliqué peut ne plus être suffisant pour permettre une évacuation efficace. L'augmentation du débit pour palier à l'augmentation du courant présente ses limites liées aux pertes de charges hydrauliques qui évoluent de manière quadratique avec le carré du débit. Le choix d'un débit optimal est alors motivé par ces considérations, auxquelles s'ajoute le fait que le débit nécessaire à une évacuation totale des bulles n'est pas toujours le débit permettant le gain énergétique le plus important. En effet, pour atteindre des surfaces actives proches de la surface totale, un débit conséquent est généralement requis. Le choix d'un débit intermédiaire, laissant des bulles à la surface mais optimisant le rapport entre le gain provoqué par l'enlèvement des bulles et les pertes de charges et alors plus judicieux. L'analyse des prédictions du modèle en régime permanents pris à des temps supérieurs à 5τ permet de visualiser clairement l'évolution de la perte d'efficacité de l'écoulement. Cette analyse conduit au calcul des débits optimaux et des gains de puissance associés.

5.1 Gain énergétique

Les données présentées précédemment montrent une diminution significative des surtensions aux électrodes à dégagement de gaz dans les systèmes en écoulement. Pour compenser ces surtensions une augmentation de la puissance de charge est nécessaire. Les performances énergétiques électriques des cellules sont par conséquent améliorées. Les cellules nécessitent une puissance de charge plus basse. Dans ce chapitre, le gain énergétique est étudié au regard des pertes de charges hydrauliques liées à l'écoulement de l'électrolyte.

5.1.1 Effet de l'écoulement sur les performances énergétiques

La puissance électrique consommée par une cellule en charge est définie par :

$$\mathcal{P}_{cell} = V_{cell} I$$

Avec V_{cell} le potentiel électrique de la cellule et I le courant imposé. L'énergie consommée En peut s'exprimer par :

$$\mathcal{P} = \frac{dEn}{dt}$$

$$En_{cell} = \int V_{cell} I \, dt$$

Lorsque la puissance $\mathcal{P}_{cell}$ est constante ou représente une valeur moyenne, l'énergie s'exprime en fonction du temps :

$$En_{cell} = t \, \mathcal{P}_{cell}$$

La diminution du potentiel ΔV apportée par l'écoulement de l'électrolyte se traduit donc par le gain de puissance (une diminution de puissance consommé) suivant :

$$\mathcal{P}_{gain} = \Delta V I$$

$$\Delta V = V_{statique} - V_{écoulement}$$

Avec $V_{statique}$ et $V_{écoulement}$ les potentiels de cellules respectifs des systèmes avec électrolyte statique et en écoulement.

On remarque immédiatement que la diminution du potentiel de l'électrode en écoulement amène à une puissance consommée en charge plus faible et par conséquent une plus faible consommation énergétique sur le temps de charge. Une autre conséquence de ce gain énergétique en écoulement est la possibilité pour une consommation énergétique de charge donnée, d'augmenter le courant I du processus de charge en flux. Les cellules en flux sont alors chargées plus rapidement que les cellules en électrolyte statique pour une consommation énergétique identique.

5.1.2 Pertes de charges et simulation numérique d'écoulement

5.1.2.a Calcul théorique des pertes de charges :

Pour quantifier correctement le gain de puissance net apporté par l'écoulement, il est nécessaire de calculer la puissance requise pour assurer l'écoulement de l'électrolyte dans le système. Cette puissance hydraulique $\mathcal{P}_h$ peut être estimée en additionnant les contributions des pertes de charge dans la cellule, dans les canaux d'entrée et de sortie du système et dans les tuyaux du dispositif.

$$\mathcal{P}_h = \Delta P\, Q$$

Pour un liquide Newtonien en écoulement laminaire, la relation entre les pertes de charge et le débit est linéaire :

$$\Delta P = \mathcal{A} Q$$

Pour un nombre de Reynolds inférieur à 100 (Re varie entre 0 et 40 dans nos conditions), ces contributions sont données dans une section rectangulaire par :

$$\Delta P = \frac{12\eta L}{h^3 w}\, Q$$

$$\mathcal{P}_h = \frac{12\eta L}{h^3 w} Q^2$$

Avec η la viscosité de l'électrolyte, L la longueur du canal d'écoulement, h la longueur de la section transversale (ie l'épaisseur du canal) et w la largeur de la section transversale. Pour une section circulaire on a :

$$\mathcal{P}_h = \frac{8\eta L}{r^4} Q^2$$

Avec r le rayon et L la longueur d'écoulement.

De manière générale on a pour des nombres de Reynolds inférieurs à 100 :

$$\mathcal{P}_h = \mathcal{A} Q^2$$

Avec $\mathcal{A}$ dépendant de la géométrie d'écoulement.

En découpant virtuellement chaque section rectangulaires et circulaires on peut effectuer le calcul individuellement dans la cellule, dans chaque section des canaux d'entrée / sortie du système ainsi que dans les tuyaux.

Le tableau 6 résume les valeurs de $\mathcal{A}$ pour les différents éléments à travers lesquels l'électrolyte est mis en circulation hydraulique.

Tableau 6 : *Paramètre $\mathcal{A}$ pour les différents guides hydrauliques*

	Cellule	Canaux entrée/sortie	Tuyau
$\mathcal{A}$ (Pa.s.m^{-3})	1.17 10^6	1.37 10^8	7.41 10^6

Le tuyau est de rayon de 3 mm et de longueur 30 cm. Cette analyse montre que les pertes visqueuses sont majoritairement liées à l'écoulement dans les canaux de petites sections du système. On obtient $\mathcal{P}_h \approx 0.2\ mW$ pour un débit $Q = 1.5\ mL/s$ et $\mathcal{P}_h \simeq 20\ \mu W$ pour un débit $Q = 0.75\ mL/s$. Le gain de puissance apporté par l'écoulement est de l'ordre de 10 mW pour des réductions de potentiels de 200 mV. Ces valeurs rendent alors compte de puissances hydrauliques faibles devant le gain apporté par l'écoulement. La conception du système doit éviter les trop petites sections d'écoulement pour réduire les pertes visqueuses tout en conservant un champ de vitesse suffisant pour l'évacuation des bulles.

Ces calculs théoriques ne prennent en revanche pas en compte les changements de directions dans les coudes des canaux. De manière à obtenir des résultats plus précis, une simulation numérique de l'écoulement est réalisée sur le logiciel *Fluent*. Cette simulation est basée sur la résolution des équations de Navier-Stokes par la méthode des éléments finis.

5.1.3.b Simulation numérique d'écoulement :

Les résultats de simulation numérique d'écoulement sont présentés en figure 71.

L'image (a) de la figure 71 représente les champs de vitesse et l'image (b) est relative au champ de pression. Le graphe (c) montre des profils de vitesse à l'entrée, au milieu et à la sortie du système.

Le profil de vitesse gagne en homogénéité le long de l'axe d'écoulement. Le débit d'entrée se concentre majoritairement dans le canal central qui se situe dans l'axe de l'injection de

l'électrolyte. Ce qui donne un profil de vitesse dont l'homogénéité évolue suivant l'axe d'écoulement (axe $\vec{x}$). Le champ de vitesse n'est pas totalement homogène dans la cellule mais reste tout de même suffisant pour l'évacuation des bulles. Quant à la pression, elle est importante à l'entrée et à la sortie et qui contribue aux pertes de charges hydrauliques.

D'autres conceptions sont possibles pour une meilleure homogénéité du champ de vitesse mais peuvent également augmenter les pertes de pression. Ainsi, l'efficacité du procédé est une compétition entre l'homogénéité du champ de vitesse, l'intensité de ce champ et les pertes visqueuses globales dans le système.

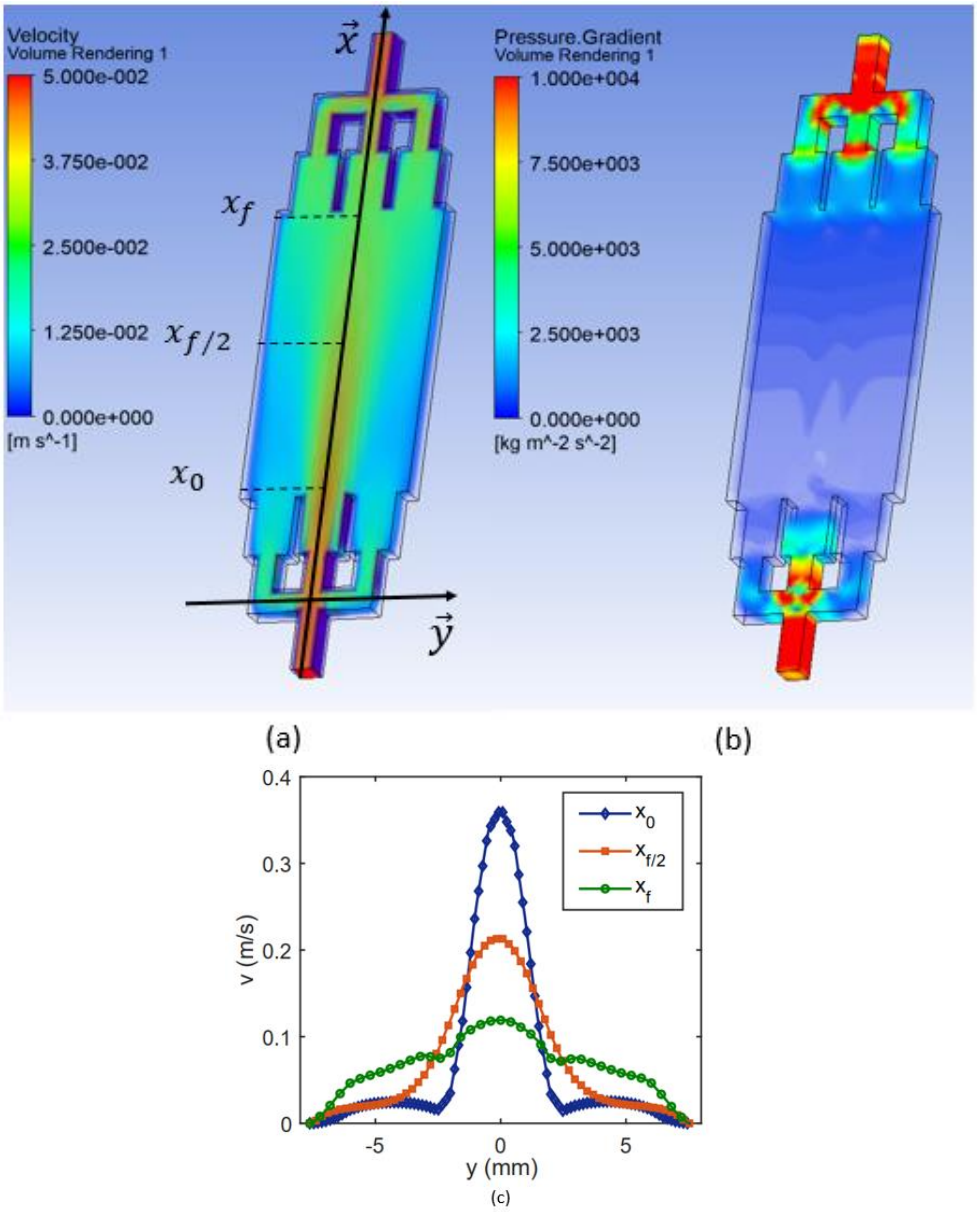


Figure 71 : Simulation numérique d'écoulement (a) Champ de vitesse (b) Gradient de pression (c) Profils de vitesse à différentes positions x pour une profondeur

La simulation numérique de la dynamique d'écoulement donne dans notre système une valeur de $\mathcal{P}_h$ proche de 0.37 mW pour Q = 1.5 mL/s. Cette différence entre le calcul et la simulation vient majoritairement de la répartition du débit dans les canaux qui n'est pas prise en compte dans le calcul analytique où l'on considère une répartition homogène du débit dans les différentes sections. Cette répartition du débit est précisément calculée par la simulation numérique. On peut ainsi retrouver la valeur de pertes calculée par la simulation en faisant le calcul théorique à nouveau en prenant en compte le champ de vitesse dans le système. D'autres imprécisions plus minimes peuvent apparaître dans le calcul analytique. Celles-ci viennent des pertes de charges associées aux changements de directions (coudes, séparation des canaux) et aux changements brutaux de section. Ces pertes sont généralement approximées empiriquement et elles sont prises en compte par la simulation numérique.

5.1.3.c Effet de la viscosité de mélange :

En utilisant les calculs présentés dans la partie modélisation, une analyse plus précise peut être réalisée. En effet, la présence de bulles dans la cellule modifie la viscosité de l'électrolyte qui est maintenant un mélange d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. La viscosité de tels systèmes est une viscosité de mélange que l'on peut calculer à partir de la fraction de gaz contenue dans le mélange et de la viscosité initiale du liquide :

$$\eta_v(\phi) = \frac{\eta_{vs}}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^2}$$

Avec η_{vs} la viscosité initiale du liquide, ϕ_g la fraction de gaz contenue dans le mélange. Le temps de passage d'une bulle dans la cellule est défini par :

$$tp = \frac{LS}{Q}$$

Avec L la longueur de l'écoulement dans la cellule (égale à la longueur de l'électrode), S la section d'écoulement et Q le débit volumique. A partir du temps de passage et des paramètres du modèle dépendant de la loi de Faraday, on peut approximer le volume d'oxygène présent dans le mélange à l'état stationnaire par :

$$Vol_{O_2} = \tau(\alpha_a Vol_A + \alpha_b Vol_B) = \frac{V_m I}{nF}$$

$$\phi = \frac{Vol_{O_2}}{Vol_{cell}}$$

Pour un débit de 1.5 mL/s, la vitesse moyenne est d'environ 5 cm/s et le temps de passage est donc d'une demi-seconde. L'évacuation rapide engendrée permet de garder une fraction volumique de gaz faible. Ce qui provoque, pour les deux cellules étudiées, une augmentation d'environ 2% de la viscosité pour j = 20 mA/cm². Les pertes hydrauliques augmentent également de 2%. Cette légère augmentation n'affecte pas de manière significative le rendement énergétique du procédé.

5.1.3 Dispositif de mesure des pertes de charges et résultats expérimentaux :

De manière à vérifier les résultats théoriques et de simulation, un dispositif expérimental permettant de mesurer la dépendance entre les pertes de pression et le débit est réalisé. Un contrôleur de pression permet d'injecter l'électrolyte dans la cellule à pression imposée. Le débit massique d'électrolyte sortant est alors mesuré. La figure 72.a représente une vue schématique du dispositif expérimental. Ce type de dispositif doit être soumis à un étalonnage pour pouvoir effectuer une mesure correcte. Il est en effet nécessaire de mesurer dans un premier temps les pertes des charges dans la seringue et les connectiques situées entre la seringue et l'entrée de la cellule. Cet étalonnage se fait donc simplement en réalisant des mesures de débit à pression imposée en enlevant la cellule du dispositif.

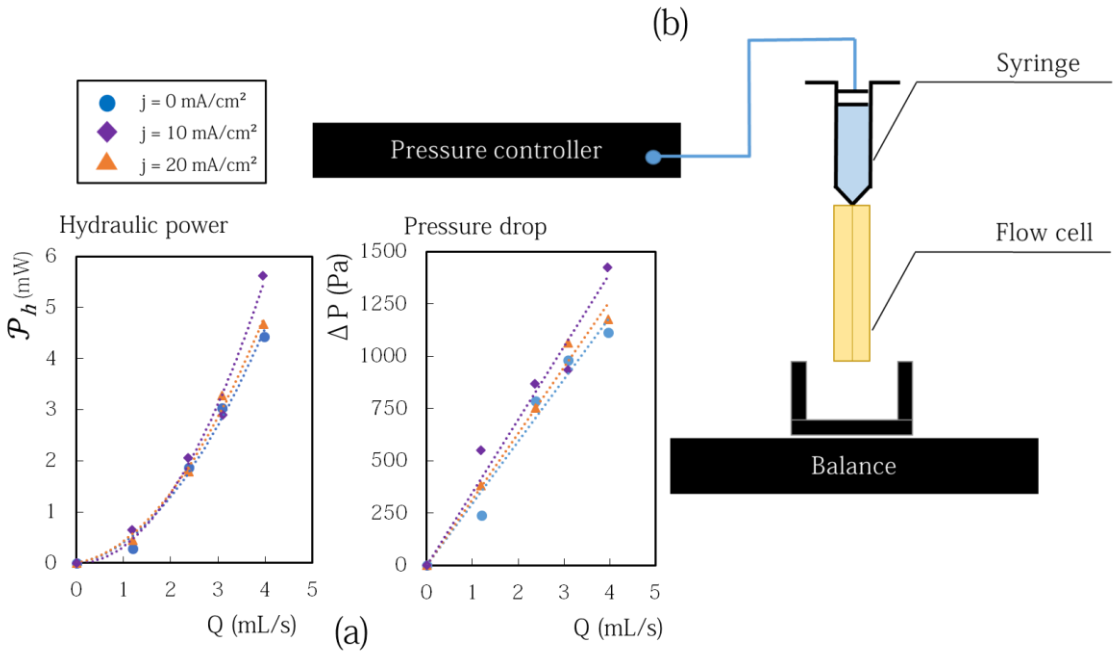


Figure 72 : **(a)** *Résultats expérimentaux de la mesure des pertes de charge.* **(b)** *Schéma légendé du dispositif expérimental*

Les résultats de mesures des pertes de charge dans la cellule sont reportés en figure 72.a. Les mesures montrent peu d'influence du courant pour les conditions expérimentales étudiés. A ces densités de courant, la fraction de gaz présente dans la cellule en écoulement reste relativement faible comme vu précédemment. L'augmentation de la viscosité liée à la présence de bulles reste alors peu influente sur les pertes de charges dans la cellule. Les valeurs de puissance calculée à partir des mesures sont du même ordre de grandeur que celles issues de la simulation numérique. Le gain de puissance apporté par l'écoulement reste environ 10 fois supérieur. Nous mesurons tout de même un écart entre la simulation et la mesure. Les valeurs mesurées pour le débit Q = 1,5 mL/s se situent autour de 0,7 mW pour les différentes densités de courant étudiées. Ces valeurs sont approximativement deux fois supérieures à celles calculées par la simulation. Cet écart peut provenir du fait que la simulation considère un alignement géométrique parfait des différents éléments dans la cellule, ce qui peut ne pas être le cas dans la pratique. Les incertitudes de mesures liées à l'opérateur lors de la mesure du temps d'injection peuvent également être sources de légers écarts avec le résultat théorique.

Ces analyses montrent que le procédé présente une réalité économique dans les conditions présentées dans ce chapitre. Cette réalité économique nécessite de choisir judicieusement les géométries d'écoulement (canaux, tuyaux) et les débits utilisés pour minimiser les pertes de charge hydrauliques.

Une analyse complète des paramètres numériques est présentée dans la section suivante. Celle-ci permet de définir un débit optimal, afin de mettre en évidence les limites du procédé liées aux pertes d'énergie.

5.2 Optimisation énergétique du procédé

Les différents paramètres et les grandeurs associées au système d'équations du modèle analytique évoluent de manière cohérente avec les données observées. Cette première analyse laisse entrevoir la nécessité de choisir des débits adaptés pour une optimisation énergétique.

On rappelle ici que la modélisation analytique présenté montre des limites de validité pour des densités de courant supérieures à 20 mA/cm² pour la demi-cellule Zinc-air et à 50 mA/cm² pour la cellule à électrolyse. Cocmme évoqué précédemment, ces limites sont associées à l'accumulation de bulles dans la cellule, qui conduit à un changement de régime d'évacuation naturelle liés aux variations locales de pression et de volume. La coalescence de bulles y est beaucoup plus fréquente et amène à des changements brutaux de surface active de l'électrode. Les résultats pour des densités supérieures à 20 mA/cm² à l'électrode de Nickel présentés ici concernent les valeurs moyennes autour des oscillations.

Comme évoqué dans les précédents chapitres, l'analyse de la surface active et le potentiel l'écoulement perd de son efficacité pour l'évacuation forcée des bulles lorsque la densité de courant augmente. Ce constat a été relevé à travers les différentes courbes de la surface active et de potentiel de l'électrode de Nickel.

5.2.1 Evolution de l'efficacité du procédé à l'état stationnaire

Pour visualiser cette perte d'efficacité de l'écoulement avec la densité de courant, on s'intéresse à l'évolution de l'état stationnaire avec la densité de courant et le débit d'écoulement. Pour ce faire, les résultats de calculs du modèle analytique sont utilisés. Les nombres de bulles de la population A et B sur la surface des électrodes étudiées à l'état stationnaire sont respectivement

notés $Nb_A(t = t_\infty)$ et $Nb_B(t = t_\infty)$. Le nombre total de bulles en surface à l'équilibre est noté $Nb_{tot}(t = t_\infty)$

$$Nb_{tot}(t = t_\infty) = Nb_A(t = t_\infty) + Nb_B(t = t_\infty)$$

Ce nombre est majoritairement dominé par la population B qui est environ 100 fois plus important que celui de la population A.

Les graphes (a), (b), et (c) de la figure 73 représentent l'évolution de $Nb_{tot}(t = t_\infty)$ avec la densité de respectivement à l'électrode de platine, de carbone et de nickel. On voit que le nombre de bulles à la surface de l'électrode tend vers une limite à débit nul. Le nombre total de bulles en surface tend vers la même limite en écoulement. Cependant, cette limite est atteinte pour des densités de courant supérieures. A ces densités de courant trop élevées, l'évolution de la surface active est instable et difficilement prédictible.

Les graphiques (d), (e) et (f) représentent l'évolution du nombre total des bulles à cette électrode en fonction du débit. Le nombre de bulles décroit en fonction du débit.

En comparant les résultats à débit nul et en écoulement sur les graphes (a), (b) et (c) de la figure 73, on voit que l'utilisation du débit présente donc une diminution de son efficacité lorsque la densité de courant augmente. Pour le débit d'écoulement Q = 15 mL/s, la diminution de l'efficacité du flux est beaucoup moins importante. En revanche ce débit correspond à la situation décrite précédemment, dans laquelle le débit est surdimensionné et un enlèvement aussi important de bulles ne provoque pas de gain significatif par rapport au débit Q = 1,5 mL/s. L'augmentation des pertes hydrauliques qui accompagnent ce débit 10 fois supérieur rend le bilan de puissance net négatif (la puissance nécessaire au circuit hydraulique est alors supérieure à la diminution de puissance électrique apportée) et finalement le procédé serait inefficace.

Pour l'électrode de platine dans la cellule à électrolyse, l'aptitude du procédé à maintenir la surface en contact avec l'électrolyte diminue dans la gamme d'applications possibles ($j \leq 50\ mA/cm^2$). Pour un débit $\mathrm{Q} = 1{,}5\ \mathrm{mL/s}$, cette diminution devient significative pour les densités de courant supérieures à 20 mA/cm². Le procédé permet à ce débit un enlèvement important de bulles pour les courants inférieurs à 20 mA/cm².

Quant à l'électrode de carbone à dégagement d'hydrogène, celle-ci produit des bulles plus petites que les bulles d'oxygène et deux fois plus nombreuses d'après la cinétique

électrochimique dans la cellule à électrolyse. Les paramètres de flux ne sont donc pas directement comparables. On peut en revanche visualiser l'évolution de l'efficacité du flux à travers cette étude de l'état stationnaire.

L'électrode de Carbone présente des évolutions similaires à celles observées précédemment. On y visualise une efficacité de l'écoulement similaire à celle de l'électrode de Platine. L'écoulement perd en efficacité dans la gamme d'utilisation de la cellule. En comparant ces résultats de modélisation avec ceux obtenus à l'électrode de Platine, on voit une légère différence. La perte d'efficacité de l'écoulement semble être légèrement moins marquée à l'électrode de Carbone.

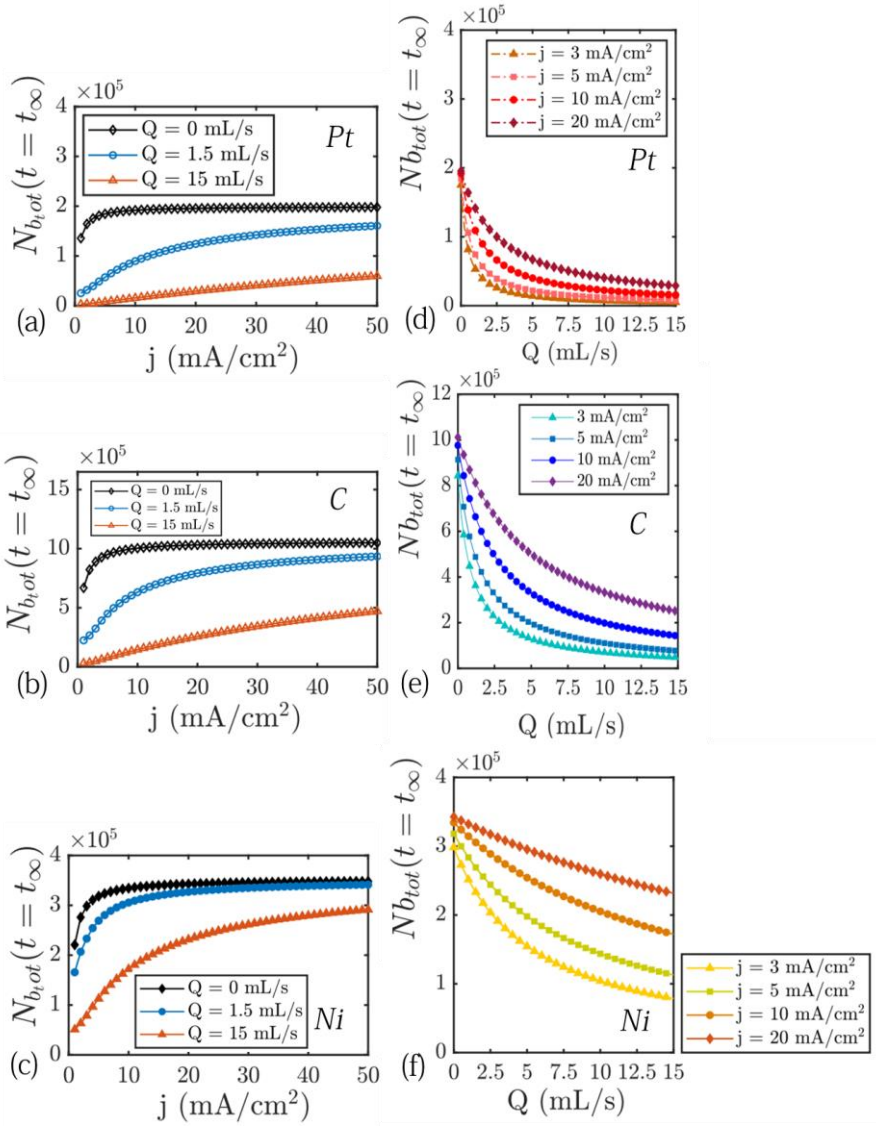


Figure 73 : *Nombre de bulles stationnaire en surface en fonction de la densité de courant pour différents débits d'écoulement pour* **(a)** *Electrode de platine.* **(b)** *Electrode de carbone.* **(c)** *Electrode de nickel. Nombre de bulles stationnaire en surface en fonction débit d'écoulement pour différentes densités de courant pour* **(d)** *Electrode de platine.* **(e)** *Electrode de carbone.* **(f)** *Electrode de nickel*

La courbe (c) de la figure 73 montre l'évolution du nombre de bulles en surface avec la densité de courant pour l'électrode de Nickel dans la cellule zinc-air en charge. L'évolution du nombre de bulles à l'électrode de Nickel tend ici aussi vers une limite pour les densités de courant supérieures à 10 mA/cm² à débit nul. On remarque cependant une perte de l'efficacité de l'écoulement plus significative qu'aux autres électrodes. A Q = 1.5 mL/s, la diminution de l'efficacité du flux devient importante au-delà de 10 mA/cm². Les valeurs calculées des nombres de bulles de petite taille en surface atteignent des valeurs similaires aux valeurs calculées à débit nul pour des densités de courant supérieures à 20 mA/cm². Les résultats de modélisation pour un débit 10 fois plus élevé montrent également une perte d'efficacité notable qui tend vers la même limite.

Les résultats de modélisation aux densités supérieures à 20 mA/cm² ne prennent pas en compte l'évolution instable de la surface active et l'accumulation de bulles dans la cellule provoquée par l'augmentation de la densité de courant, ils ne sont donc pas traducteur des phénomènes apparaissant à ces densités de courant à cette électrode. En revanche, on peut observer le comportement qu'aurait une électrode soumise à ces fortes densités de courant dans une cellule permettant d'éviter l'accumulation de bulles.

Du fait de l'accumulation trop importante de bulles en surface qui rend impossible l'enregistrement d'un signal propre, la gamme d'application à débit nul de cette cellule est limitée aux densités de courant inférieures à 20 mA/cm². Le procédé perd en efficacité dans cette gamme d'application mais permet tout de même d'obtenir une diminution de la puissance consommée en charge pour des débits d'écoulement adaptés. L'écoulement permettant d'éviter l'accumulation de bulles dans le volume, a également pour conséquence d'augmenter la gamme de courant d'application possible.

Le graphique (d) de la figure 73 représente la dépendance des nombres de bulles en surface à l'électrode de Platine à l'état stationnaire avec le débit d'écoulement. On y observe l'augmentation du nombre de bulles avec l'augmentation du courant pour un débit donné. On y voit la dépendance du nombre de bulles en surface avec l'inverse du débit comme présenté dans les équations définissant le modèle.

Le graphe (e) de cette figure montre la dépendance du nombre de bulles en surface avec le débit pour l'électrode de carbone. Les comportements observés sont similaires à ceux observés à l'électrode de platine.

La courbe (f) de la figure 73 représente la dépendance de $Nb_{tot}(t = t_\infty)$ avec le débit d'écoulement pour l'électrode de Nickel. La moins bonne efficacité de l'écoulement par rapport aux courbes (d) et (e) de la figure 73 représentant les comportements calculés à l'électrode de Platine et de Carbone y est mise en évidence. A l'électrode de Nickel, l'écoulement nécessite des débits élevés pour obtenir une diminution du nombre de bulles similaire à celle calculée à l'électrode de Platine.

5.2.2 Surface active et surtension à l'état stationnaire

Les limites du procédé sont mises en évidence à travers les courbes des nombres de bulles en surface à l'état stationnaire présentés dans la sous-section précédente. Il a également été vu précédemment que l'impact des bulles sur la surtension qui dépend de la surface couverte par celles-ci et des propriétés électrochimiques de l'électrode. En effet, l'impact des bulles sur la surtension est proportionnel au coefficient de transfert de charge. Les électrodes peuvent alors présenter des valeurs de surtension légèrement différentes pour une même couverture de la surface par les bulles.

La figure 74 représente l'évolution théorique calculée du taux de surface en contact avec l'électrolyte pour les différentes électrodes étudiées. Les densités de courant représentées sont comprises entre 1 et 50 mA/cm², évoluant par pas de 5 mA/cm².

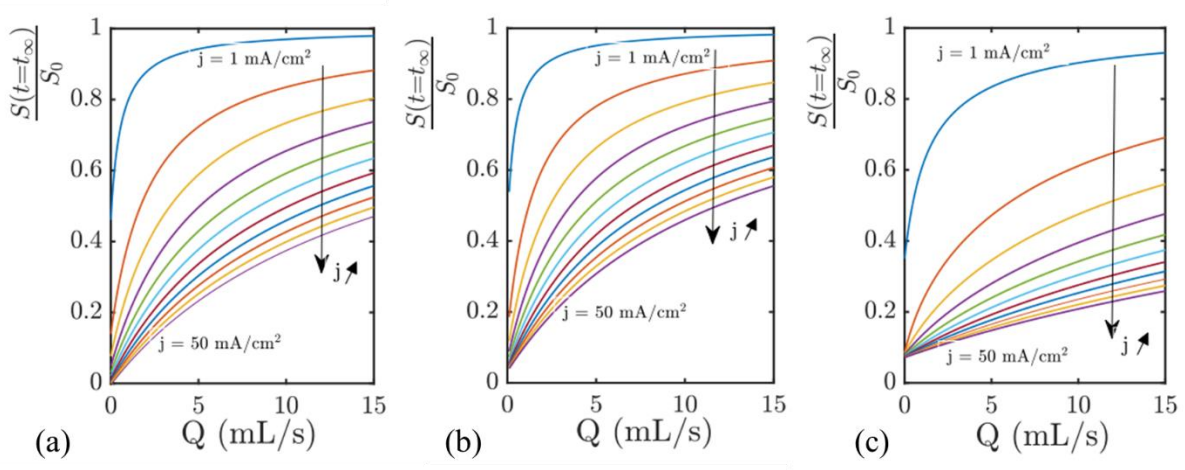


Figure 74 : *Taux de surface active en fonction du débit pour des densités de courant allant de 1 à 50 mA/cm² par pas de 5 mA/cm² **(a)** Platine ; **(b)** Carbone ; **(c)** Nickel*

Les surfaces modélisées aux électrodes de Platine et de Carbone sont moins masquées par les bulles et on y voit l'effet moins performant de l'écoulement sur la grille de Nickel. Pour un même débit, les surfaces atteintes à l'équilibre sont donc plus élevées dans la cellule à électrolyse.

Les surtensions correspondantes aux surfaces actives présentées ci-dessus sont reportées sur la figure 75. L'évolution de la surtension décroît avec le débit. On voit également l'effet plus faible de l'écoulement sur la diminution de la surtension à l'électrode de Nickel. On note que les surtensions à faibles débits voir à débit nul sont plus élevées à l'électrode de Platine. Celle-ci présente la même couverture de surface que l'électrode de Carbone et cette différence vient du léger écart de coefficient de transfert de charge mesuré sur des électrodes. En effet, la réaction de production d'hydrogène à l'électrode de carbone présente une valeur de coefficient de transfert de charge mesuré légèrement supérieure.

On rappelle que la relation entre la surtension et le taux de surface active suit une fonction logarithmique inverse.

La différence de surtension pour une surface active donnée est alors plus marquée pour les très faibles valeurs de surface active. Ce qui est cohérent avec les différences de surtension à faible débit entre chacune des électrodes.

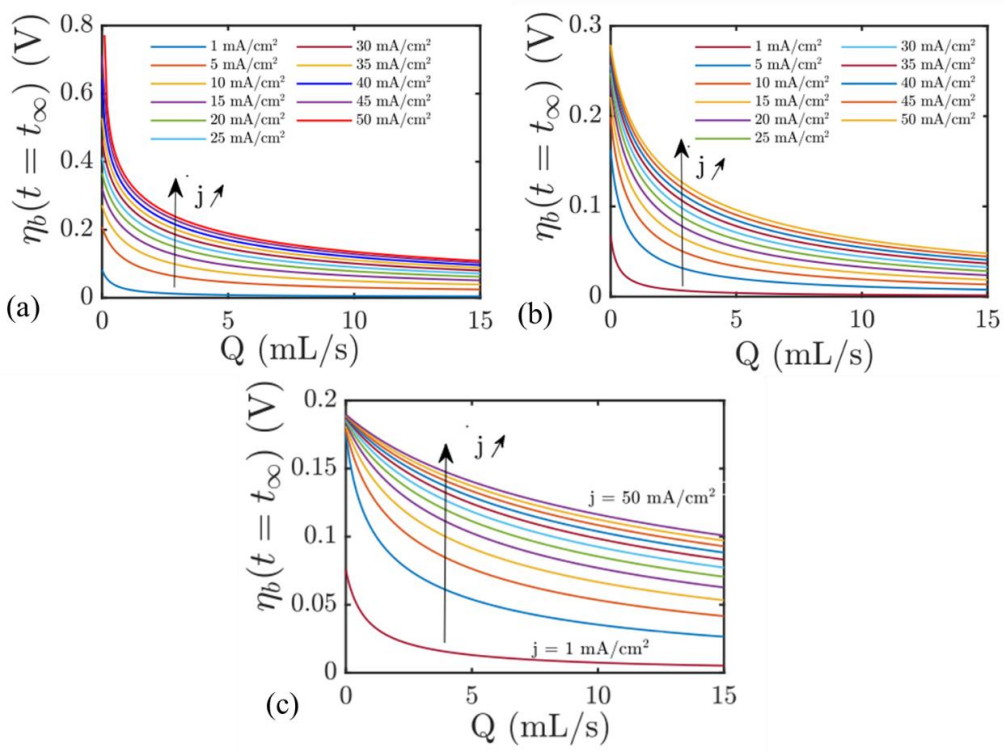


Figure 75: *Taux de la surtension en fonction du débit allant de 1 à 50 mA/cm² par pas de 5 mA/cm². **(a)** Platine ; **(b)** Carbone ; **(c)** Nickel*

L'électrode de Nickel présente les surtensions de bulles les plus faibles pour les faibles débits comme pour le régime statique de l'électrolyte. Ses propriétés catalytiques pour la réaction considérée permettent de limiter la surtension provoquée par la présence de bulles en surface. C'est également le cas de l'électrode de Platine, cependant la légère différence dans la valeur du coefficient de transfert de charge peut engendre des différences plus notables de surtension lorsque la surface est proche de 0.

La surtension en régime d'écoulement est fortement diminuée pour les électrodes de Platine et de Carbone, tandis que l'effet de l'écoulement est plus limité à l'électrode de Nickel. Ceci est lié à la moins bonne efficacité de l'écoulement pour un débit donné à cette électrode. La grille de Nickel est alors la plus adaptée à débit nul. En revanche, la moins bonne efficacité de l'enlèvement e bulles par le flux à cette électrode rend le procédé plus performant sur les autres électrodes étudiées. Il est en revanche tout de même possible de diminuer la surtension de 200 mV à cette électrode.

Ces résultats de modélisation permettent de visualiser les comportements des différentes électrodes. Il est à noter qu'à débit nul, la surface est majoritairement couverte par les bulles et que la surface active et approche alors 0. Comme la surtension dépend de la surface active, elle peut être fortement influencée par le coefficient de transfert de charge. En régime d'écoulement, la surtension dépend majoritairement de l'efficacité d'enlèvement de bulles à la surface de l'électrode.

Cette étude des prédictions du modèle à l'état stationnaire permet d'évaluer les surfaces actives et les surtensions nécessaires pour explorer l'analyse énergétique du procédé. La sous-section suivante se consacre à la caractérisation du procédé par l'étude de l'optimisation fluidique par le choix du débit optimal.

5.2.3 Calcul du débit optimal et rendement du procédé

L'analyse détaillée de la modélisation permet maintenant de réaliser une étude du rendement énergétique du procédé. Il a été vu au cours de ce chapitre et dans notamment cette section que le choix du débit optimal est influencé par le coût énergétique associé à cet écoulement et à la densité de courant appliquée. Selon les différentes électrodes, ce choix sera différent et influencé par l'efficacité de l'écoulement. Le chapitre précédent proposait une analyse du

rendement énergétique du procédé pour un exemple expérimental qui soulève la nécessité d'analyse du dimensionnement et les points de fonctionnement d'un tel procédé. Pour ce faire, le gain énergétique apporté par la mise en circulation de l'électrolyte selon le débit et la densité de courant est quantifié pour chaque électrode.

On rappelle que le gain de puissance brut associé à la diminution de la surtension est égal à :

$$\mathcal{P}_{gain} = \eta_b(t = t_\infty)I$$

Avec $\eta_b(t = t_\infty)$ la surtension liée à la présence de bulles en surface à l'état stationnaire et I le courant appliqué. Ce gain correspond à la diminution de la puissance consommée lors de la charge de la demi-cellule Zinc-air et lors du fonctionnement de la cellule à électrolyse.

La puissance consommée par l'écoulement a été évoquée précédemment par le biais de simulation numérique et de calculs théoriques. On rappelle que cette puissance hydraulique prend la forme suivante :

$$\mathcal{P}_h = \mathcal{A}Q^2$$

Avec $\mathcal{A}$ dépendant de la géométrie d'écoulement.

Le gain net de puissance défini par :

$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$

A partir des résultats de modélisation présentés, on peut calculer l'évolution du gain de puissance associé à la diminution de la surtension et l'évolution de la puissance hydraulique consommée par l'écoulement. Les résultats présentés ici sont validés expérimentalement pour des densités de courant comprises entre 3 et 20 mA/cm².

La figure 76 représente l'évolution de la puissance en fonction du débit de l'électrolyte pour le cas de la cellule Zinc-Air en charge.

Le graphique (a) montre les courbes du gain brut de puissance électrique pour différentes valeurs de la densité de courant ainsi que la puissance hydraulique liée aux pertes de charges. La puissance brutE économisée par l'utilisation du débit augmente avec la densité de courant du fait de sa proportionnalité avec le courant appliqué. Quant à la puissance hydraulique, elle dépend de façon quadratique du débit de l'électrolyte. Le gain de puissance augmente avec le débit. Cette augmentation s'atténue pour les débits élevés. Cette atténuation illustre la relation entre taux de surface active et surtension liée aux bulles. En effet, la surtension reste

relativement faible lorsque la surface active est supérieure à 30% de la surface des électrodes étudiées. L'augmentation du débit pour ces surfaces ne provoque alors pas de diminution importante de la surtension. En revanche, l'augmentation de la puissance consommée par l'écoulement devient importante lorsque le débit augmente.

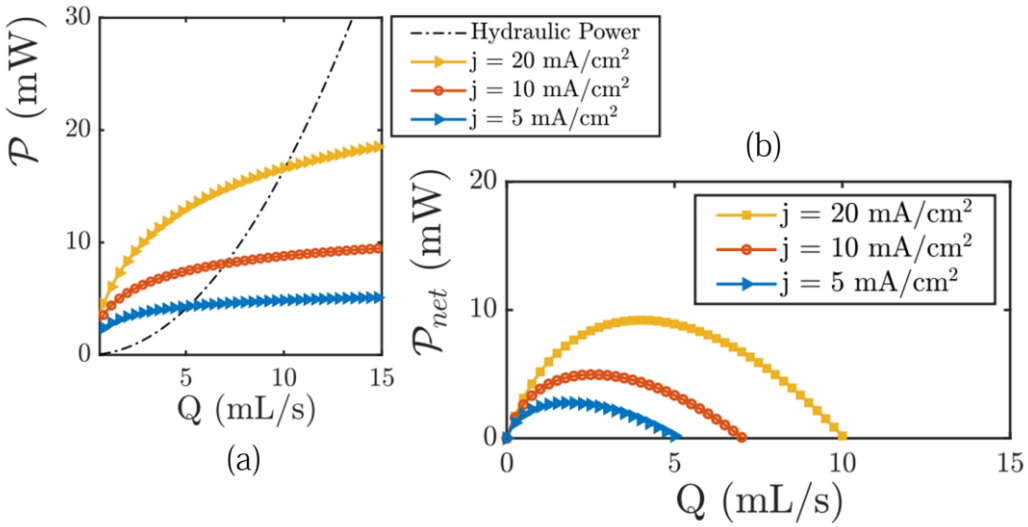


Figure 76 : *Puissance en fonction du débit de l'électrolyte pour la cellule zinc-air en charge* **(a)** *Puissance brute et Puissance hydraulique* **(b)** *Gain de puissance net.*

Les points de croisement entre la courbe de l'évolution de la puissance hydraulique, représentée en pointillées, et les courbes de gain brut de puissance correspondent au rendement nul. Le gain en puissance électrique apporté par l'évacuation des bulles compense les pertes de charges. Pour obtenir une rentabilité énergétique, les courbes du gain de puissance brut doivent se situer au-dessus de la courbe représentant la puissance hydraulique. Le débit optimal correspond au débit maximisant la différence entre $\mathcal{P}_{gain}$ et $\mathcal{P}_h$.

Cette différence qui définit le gain net de puissance est représentée sur le graphique (b) de la figure 76. Le débit optimal correspond au maximum et s'obtient lorsque :

$$\frac{d\mathcal{P}_{net}}{dQ} = 0$$

De la même manière, la figure 77 représente les puissances associées au procédé pour la cellule à électrolyse contenant les électrodes de Carbone et de Platine.

Le gain net de puissance dans cette cellule est supérieur à ceux dans la cellule Zinc-Air. Ceci s'explique par la présence de deux réactions à dégagement de gaz dans la cellule à électrolyse. La moins bonne efficacité de l'écoulement à la grille de Nickel participe également à l'obtention de gains en puissance plus faibles dans la cellule-zinc air par rapport à la cellule à électrolyse.

Pour chaque configuration, le débit expérimental (Q = 1,5 mL/s) dont il a été question dans le premier chapitre est proche du débit optimal. Pour j = 20 mA/cm² le débit peut être augmenté de sorte à obtenir un gain de puissance légèrement supérieur.

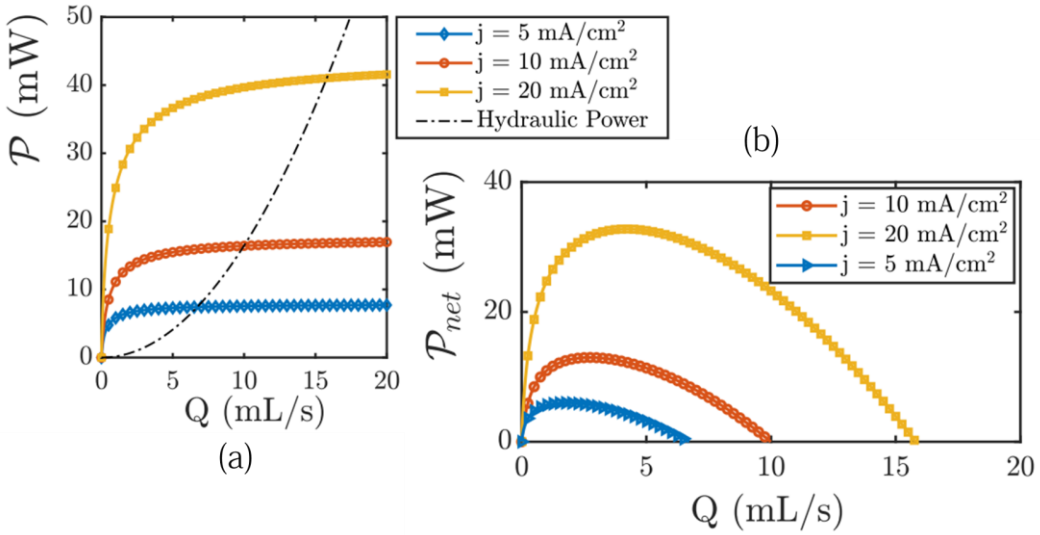


Figure 77 : *Puissance en fonction du débit de l'électrolyte pour la cellule à électrolyse* **(a)** *Puissance brute et Puissance hydraulique* **(b)** *Gain de puissance net.*

Le modèle peut également effectuer des prédictions sur les gains de puissance à des densités de courant supérieures à 20 mA/cm². Dans le cas de la cellule à électrolyse, la limite de validité des résultats est fixée à 50 mA/cm². Au-delà de cette densité de courant, la limite de validité du modèle à débit nul est franchie. Il n'est alors plus possible d'obtenir un signal propre à débit nul et donc de définir convenablement un gain de puissance apporté par l'écoulement. Les prédictions du modèle ne pourront pas prendre en compte les instabilités. Cependant, les prédictions peuvent représenter plutôt les valeurs moyennes autours de ces oscillations. L'écoulement permet en revanche la réalisation expérimentale de ces densités de courant supérieures à 50 mA/cm², augmentant la gamme d'utilisation de la cellule. Pour la demi-cellule Zinc-air les phénomènes associés aux limites du modèle apparaissent à débit nul dès 20 mA/cm². L'écoulement permet ici aussi d'augmenter la gamme de courant de charge de la cellule.

La figure 78 représente les prédictions du modèle à des densités de courant supérieures pour les électrodes de Platine et de Carbone dans la cellule à électrolyse. Les courbes représentées par les triangles jaunes correspondent au résultat pour j = 20 mA/cm² qui a été vérifié expérimentalement.

Ces résultats montrent des gains de puissance conséquents pour les fortes densités de courant. Les densités de courant présentées dans cette figure amène à une surface active très faible. Ceci

est lié ici encore aux fortes surtensions lorsque la surface active est proche d'une valeur nulle. Le dernier chapitre de ce document porte sur l'optimisation expérimentale du procédé et s'attardera sur l'obtention d'importants gains de puissance à fort courant.

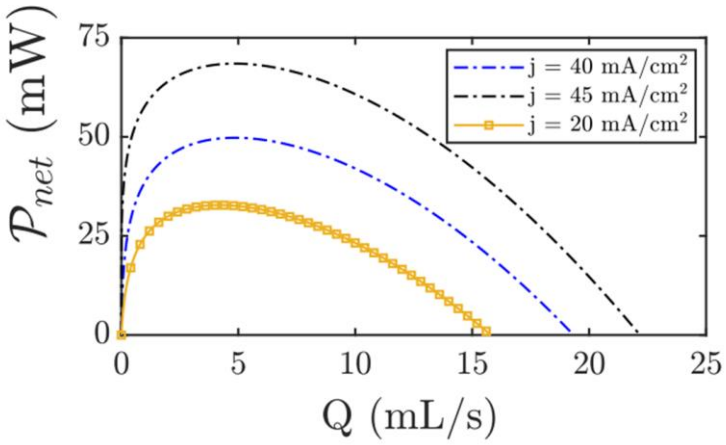


Figure 78 : *Gain net de puissance calculé en fonction du débit de l'électrolyte pour des densités de courant supérieures à j = 20 mA/cm²*

Les courbes représentant le gain de puissance net permettent d'obtenir le débit optimal pour chaque densité de courant étudiée. L'évolution du débit optimal est représentée par le graphique (a) de la Figure 79. Les différences dans l'aptitude de l'écoulement à l'enlèvement des bulles ont un impact léger sur le débit optimal. En revanche, le gain de puissance net sera plus influencé par ces différences d'efficacité.

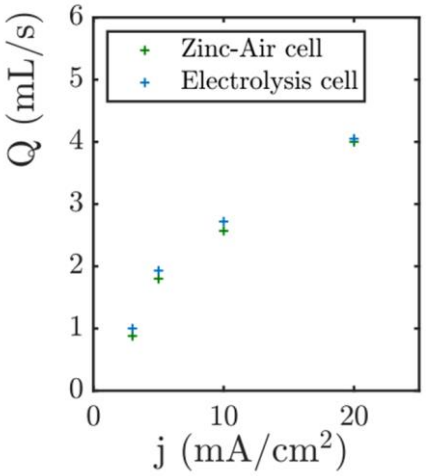


Figure 79 : *Débit optimal en fonction de la densité de courant*

Les différents points abordés dans cette section permettent de connaître les conditions nécessaires à un état optimal du procédé, ainsi que de quantifier l'apport énergétique associé.

L'apport d'un écoulement pour améliorer les performances des cellules doit compenser les pertes hydrauliques par optimisation du débit de l'électrolyte. Il peut être également judicieux de réduire intrinsèquement les pertes hydrauliques par des géométries de cellule. Ce qui permet d'optimiser doublement le gain net en puissance. La section suivante présente l'optimisation géométrique.

5.3 Optimisation géométrique de l'écoulement :

Il a été vu dans la sous-section précédente que le modèle analytique permet de définir des conditions de débit optimal dans une géométrie donnée. L'optimisation du procédé peut également se faire par des changements géométriques permettant d'améliorer l'efficacité de l'écoulement. Les pertes de charge ainsi que l'homogénéité et l'intensité du champ de vitesse sont les éléments importants à prendre en compte pour améliorer le procédé d'écoulement d'électrolyte. Nous nous intéresserons dans cette section à l'étude expérimentale de cellules à la géométrie optimisée, dont le choix est motivé par des résultats de simulation d'écoulement ainsi que des résultats expérimentaux de pertes de charges.

5.3.1 Choix de la géométrie par la simulation numérique d'écoulement :

La simulation numérique réalisée sous *Fluent* et présentée précédemment permet d'étudier de manière rapide une géométrie d'écoulement, sans avoir à réaliser un dispositif expérimental. L'avantage est de pouvoir comparer les caractéristiques théoriques de l'écoulement, et ainsi motiver un choix de réalisation pour les essais expérimentaux.

L'injection par différents canaux étudiée tout au long du deuxième chapitre montre une inhomogénéité de la répartition du débit d'électrolyte dans les canaux. Cette mauvaise répartition engendre un écoulement dont la vitesse n'est pas totalement homogène. Le canal central situé dans l'axe constitue la contribution principale de l'écoulement. Des géométries

permettant une répartition équitable dans les canaux sont possibles mais peuvent augmenter de manière significative les pertes de charges.

L'utilisation d'un seul canal d'injection en forme de triangle est utilisée dans les techniques microfluidiques et peut être adapté au procédé. Les résultats de simulation de la géométrie par canaux d'injections et ceux d'une géométrie à injection triangulaire sont comparés. Des résultats de simulation pour Q = 1,5 mL/s sont présentés en figure 80. La cartographie (a) de cette figure montre champ de vitesse pour une géométrie à 6 canaux et la cartographie (b) illustre le champ de vitesse d'une cellule à canaux triangulaires.

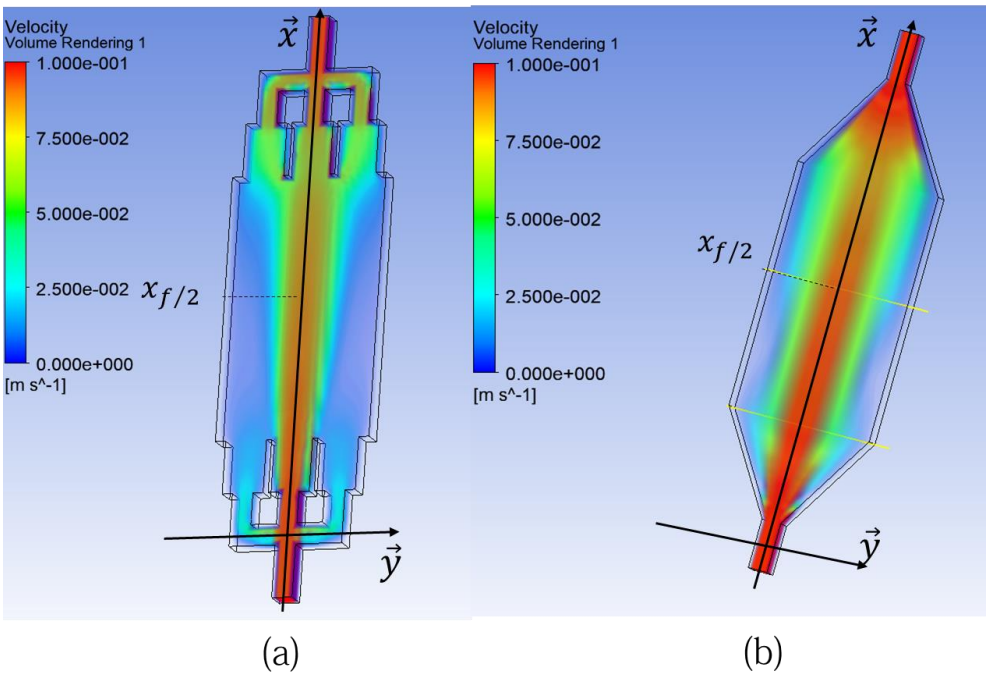


Figure 80 : *Profils de vitesses d'écoulement simulée pour Q = 1,5 mL/s.* **(a)** *cellule à 6 canaux d'écoulement.* **(b)** *Cellule à canaux triangulaires*

La cellule à canaux triangulaires présente une meilleure répartition de l'écoulement par rapport à celle à six canaux. Cette géométrie peut alors sembler intéressante. La meilleure homogénéité du champ de vitesse doit pouvoir permettre l'évacuation des bulles qui restent bloquées malgré l'écoulement dans le cas de la cellule à canaux d'écoulement. En effet, la géométrie à canaux montre des zones dans lesquels la vitesse d'écoulement est diminuée.

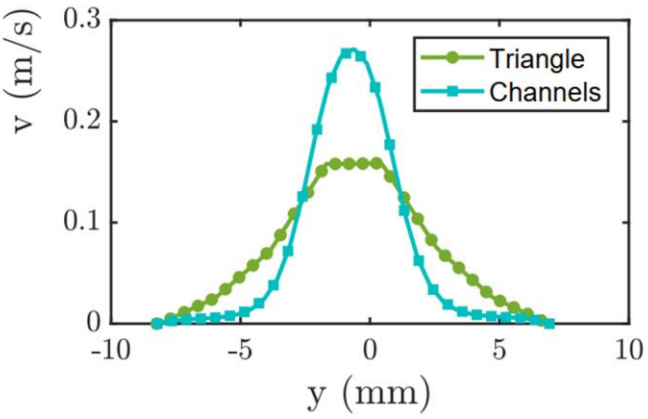


Figure 81 : *Profils de vitesse calculés dans les deux géométries étudiées pour x = xf/2 et z = z/2*

Les profils de vitesse au centre de la cellule sont représentés en figure 81. On peut visualiser plus précisément la meilleure homogénéité du profil de vitesse de la géométrie triangulaire. Celle-ci élargie les possibilités d'entrainer les bulles sur des zones plus étendues.

Il est à noter que le fait d'avoir une vitesse supérieure au centre pour la cellule à 6 canaux d'écoulement n'est pas nécessairement bénéfique. En effet, l'écoulement semble pouvoir chasser les bulles pour des vitesses inférieures à celle du pic observé. L'écart des maximums de vitesse entre les deux géométries n'est alors pas défavorable pour la cellule à géométrie triangulaire. La meilleure répartition du débit est en revanche un avantage à prendre en compte pour chasser un maximum de bulles sur la surface.

5.3.2 Comparaison des résultats expérimentaux des pertes de charge sur les différentes géométries :

Pour compléter et vérifier les résultats obtenus par la simulation numérique, des mesures des pertes de charge sont réalisés sur la géométrie d'écoulement à l'injection triangulaire. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit précédemment dans ce chapitre. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats de simulation. La figure 82 présente la puissance hydraulique en fonction du débit pour les deux configurations géométriques.

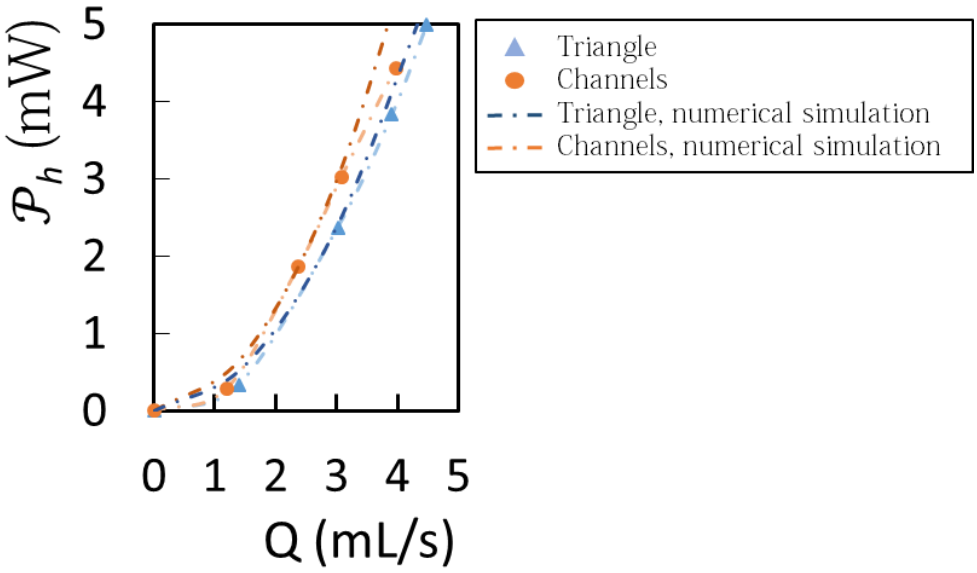


Figure 82: *Résultats expérimentaux et de simulation de la puissance nécessaire à l'écoulement d'électrolyte en fonction du débit pour les deux géométries étudiées*

Ces résultats montrent une diminution des pertes de charges dans la cellule à injection triangulaire. Les résultats expérimentaux sont légèrement supérieurs à la simulation numérique. L'alignement géométrique des différents composants dans les cellules est considéré comme parfait par la simulation. Ces écarts peuvent alors venir de cette considération et des incertitudes de mesures. Dans chaque cas, la géométrie triangulaire montre des puissances hydrauliques inférieures à la géométrie à 6 canaux d'écoulement. L'ordre de grandeur de la puissance hydraulique est inférieur à la puissance gagnée par l'évacuation des bulles.

5.3.3 Résultats expérimentaux de chronopotentiométrie sur les cellules à canaux d'écoulement triangulaires :

Dans le but d'étudier l'évacuation naturelle et forcée de bulles dans la nouvelle géométrie d'écoulement, les expériences de chronopotentiométrie sur les électrodes à dégagement d'oxygène présentées dans le chapitre 2 sont réalisées à nouveau sur ces systèmes. Les configurations de cellule Zinc-Air en charge et de cellule à électrolyse sont reprises. La prochaine sous-section décrit une étude comparative de la géométrie triangulaire et de la géométrie à 6 canaux.

Nous rappelons que la géométrie d'écoulement par canaux rectangulaires d'injection présente une limite d'utilisation liée à l'accumulation de bulles. Cette limite liée à des décrochages nombreux de bulles de grandes tailles rendent la surface active de l'électrode instable et conduit à des mesures de potentiel oscillatoires de fortes amplitudes. En l'absence d'écoulement d'électrolyte, cette limite d'utilisation de la cellule se situe entre 10 et 20 mA/cm² selon l'électrode utilisée. L'écoulement d'électrolyte dans cette cellule permet d'éviter ces comportements oscillatoires et de diminuer le potentiel de l'électrode à dégagement de gaz. Celui-ci perd cependant en efficacité pour des densités de courant supérieures à 10 mA/cm².

Les résultats présentés dans cette sous-section permettent d'étudier les limites d'utilisation ainsi que l'efficacité de l'écoulement dans la cellule à injection triangulaire.

5.3.3.a Electrode de Platine :

Les résultats obtenus sur l'électrode de Platine en utilisant la géométrie d'écoulement par injection triangulaire sont présentés en figure 83.

Nous observons que l'écoulement d'électrolyte permet une réduction importante du potentiel de l'électrode. Le potentiel mesuré en régime d'écoulement est décroissant pour les densités de courants comprises entre 3 et 20 mA/cm². Cette décroissance témoigne de l'évacuation de bulles résiduelles et montre que l'écoulement reste efficace aux fortes densités de courant. À j = 20 mA/cm², la diminution de potentiel de l'électrode atteint 300 mV. Ce gain de potentiel est deux fois plus important que sur la géométrie à 6 canaux rectangulaires.

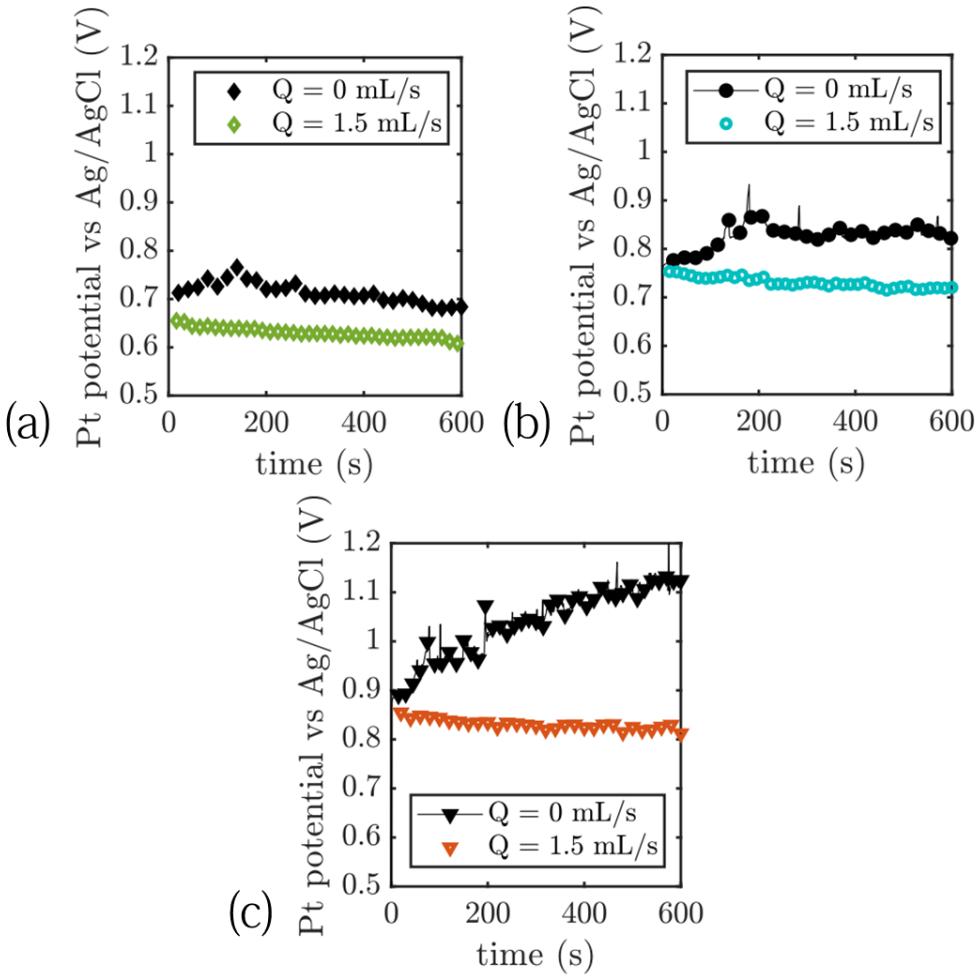


***Figure 83** : Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Platine pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle.* **(a)** *j = 3 mA/cm².* **(b)** *j = 10 mA/cm².* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

Les comportements oscillatoires à débit nul sont plus limités sur cette géométrie d'écoulement. L'amplitude des oscillations à j = 20 mA/cm² est d'environ 50 mV (celles-ci sont de 200 mV à cette densité de courant sur la géométrie à canaux rectangulaires d'écoulement, voir chapitre 2). L'évolution des potentiels à débit nul semblent donc montrer une meilleure évacuation naturelle dans la cellule à canaux triangulaires.

L'amélioration de l'évacuation naturelle se vérifie à des densités de courant supérieures. Les résultats obtenus pour une densité de courant de 50 mA/cm² sont présentés en figure 84. On y observe une augmentation très forte du potentiel lorsque le débit est nul. Le potentiel atteint plus de 3 V après 10 minutes d'expérience. On remarque cependant que les oscillations restent limitées, ceci suggère que cette géométrie de cellule est favorable pour éviter l'accumulation de bulles dans la cellule à débit nul. L'espace offert par le canal triangulaire supérieur permet aux bulles de monter naturellement en dehors de la cellule. La diminution linéaire de la section peut également accélérer légèrement le flux de remontée naturelle des bulles.

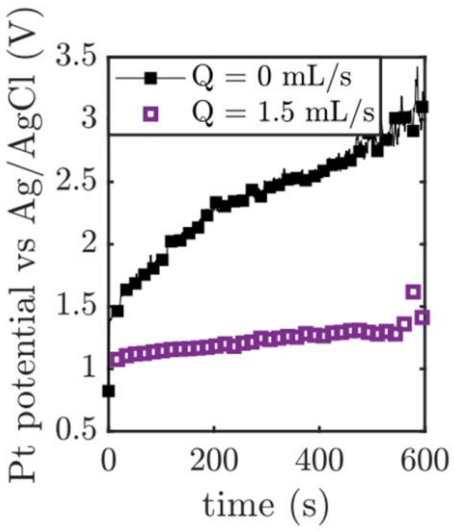


Figure 84 : *Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Platine pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle. j = 50 mA/cm²*

Le potentiel mesuré pour Q = 1,5 mL/s montre une croissance lente. L'écoulement d'électrolyte à ce débit présente alors une efficacité légèrement plus faible. et certaines bulles s'accumulent tout de même sur la surface. La diminution de potentiel est très importante du fait des surtensions fortes qui apparaissent à débit nul à cette densité de courant. L'écoulement permet une diminution de 2.5 V. Cette diminution représente un gain en puissance de 125 mW/cm² soit plus de 50% de la puissance de fonctionnement de la cellule à cette densité de courant.

5.3.3.a Electrode de Nickel :

Il a été vu dans les chapitres précédents que l'écoulement est moins efficace à la grille de Nickel. En effet la géométrie de l'électrode, contrairement à une géométrie plane, ne permet pas un balayage efficace de la surface de l'électrode par l'écoulement d'électrolyte.

Les résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Nickel dans la cellule à la géométrie d'écoulement par injection triangulaire sont représentés en figure 85.

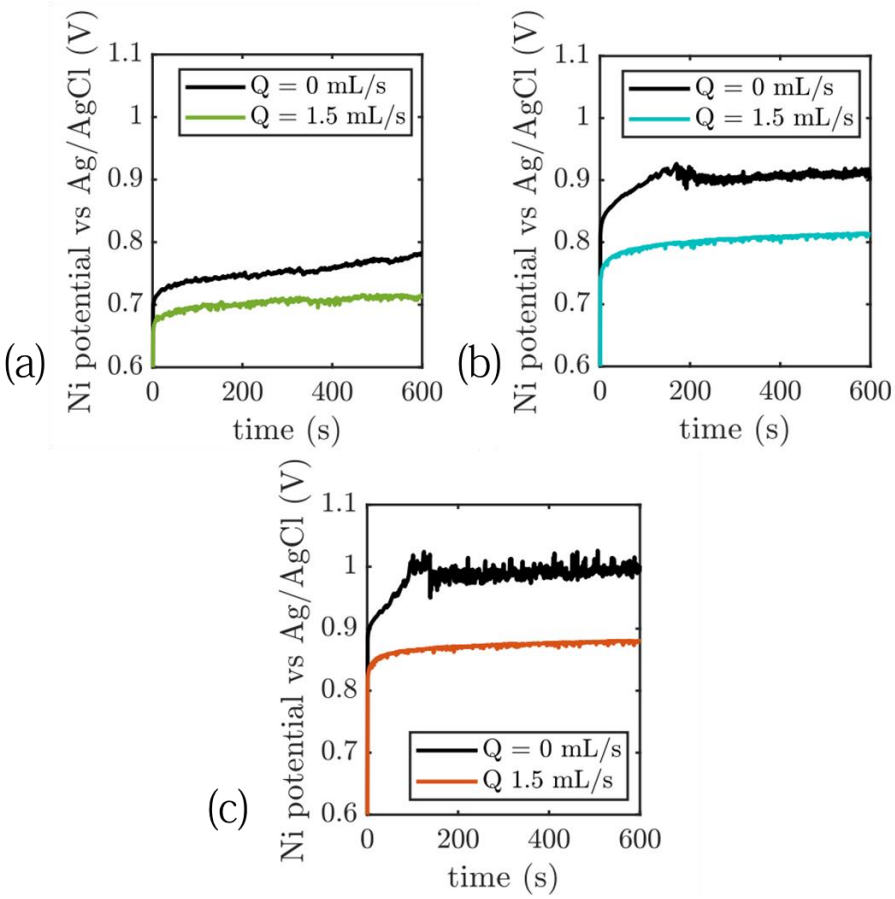


Figure 85 : *Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Nickel pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle.* **(a)** *j = 3 mA/cm².* **(b)** *j = 10 mA/cm².* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

L'écoulement d'électrolyte permet une diminution importante des potentiels de charge de la cellule. Cette diminution est du même ordre de grandeur que dans la géométrie par canaux rectangulaires pour les faibles densités de courant. À partir de 10 mA/cm² l'écoulement permet de maintenir une diminution du potentiel de l'électrode de plus de 100 mV. Ces diminutions de potentiels sont plus faibles sur la géométrie par canaux rectangulaires, pour laquelle l'écoulement perd en efficacité dès 10 mA/cm² (Voir Chapitre 2). La meilleure efficacité de l'écoulement dans la géométrie triangulaire et alors confirmée.

Les potentiels mesurés en écoulement montrent une légère croissance reflétant alors le fait que certaines bulles ne peuvent être évacuées par le flux. Cette croissance ne s'observe pas sur la plaque de Platine. Les bulles localisées à certains endroits de la grille, comme par exemple dans les coins d'une maille, sont plus difficile à atteindre par le flux. Il peut alors y avoir des zones de la surface pour lesquelles l'écoulement est inefficace. Celui-ci présente en revanche un effet important sur le potentiel de la cellule.

Nous rappelons que sur la géométrie à canaux rectangulaires étudiée dans le chapitre 2, les oscillations apparaissent dès 10 mA/cm², et deviennent très instables et de fortes amplitudes à j = 20 mA/cm². Cette cellule est donc limitée à une utilisation jusque 10 mA/cm² à débit nul.

Les résultats en figure 85.b et 85.c montrent le potentiel à des densités de courant au delà du seuil décrit précédemment pour la grille de Nickel. A débit nul, les oscillations sont beaucoup plus faible en comparaison avec celles obtenues avec la géométrie à canaux rectangulaires. Ce qui révèle l'effet du changement de géométrie sur l'accumulation de bulles dans la cellule à débit nul. Les amplitudes de ces oscillations sont de 20 mV et 50 mV pour respectivement j = 10 mA/cm² et j = 20 mA/cm². Le potentiel oscille autour d'une valeur stationnaire de 0.9 V et 1 V pour respectivement j = 10 mA/cm² et j = 20 mA/cm².

Les résultats obtenus sur l'électrode de Nickel à plus haute densité de courant (j = 50 mA/cm²) dans cette configuration géométrique sont présentés en figure 86.

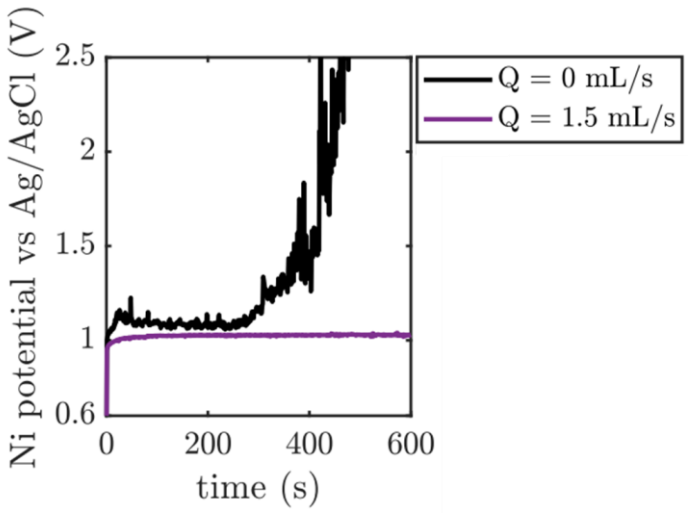


Figure 86 : *Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Nickel pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle. j = 50 mA/cm²*

A cette densité de courant, le potentiel de l'électrode à débit d'électrolyte nul présente des instabilités fortes à partir d'un certain temps. Celui-ci croît alors très fortement de manière asymptotique tout en présentant des oscillations pouvant atteindre 1V. Cette forte densité de courant provoque donc une accumulation de bulles dans la cellule lorsque l'électrolyte n'est pas mis en mouvement. En régime d'écoulement, le potentiel mesuré est stable et se situe autour de 1 V.

Ce dernier résultat permet de définir le courant maximal d'utilisation de la cellule à débit nul. Ce courant est augmenté par rapport à la géométrie par canaux rectangulaire. Les fortes instabilités de potentiel apparaissent à 50 mA/cm² pour la cellule à canal triangulaire et pour

des densités de courant supérieures à 10 mA/cm² pour la cellule à canaux rectangulaires. La gamme de courant d'utilisation de la cellule est alors étendue dans cette configuration également. Des mesures relativement stables de potentiel y sont possibles jusque 20 mA/cm².

L'écoulement d'électrolyte dans la cellule à la géométrie optimisée permet de diminuer la puissance consommée en charge de manière plus efficace que dans la géométrie à 6 canaux rectangulaires. Cette diminution reste significative pour les fortes densités de courant. Ces géométries améliorent également la remontée naturelle des bulles et évite ainsi l'accumulation de bulles dans la cellule. Ces systèmes peuvent alors fonctionner à débit nul à des densités de courant supérieures à 20 mA/cm² dans le cas du Platine et jusque 20 mA/cm² dans le cas de la grille de Nickel. La géométrie initiale présentée dans le chapitre 2 montre une évolution très instable du potentiel des électrodes à ces densités de courant. La gamme de courants d'utilisation de la cellule en l'absence d'écoulement est alors augmentée. Les fortes densités de courants amènent à d'importantes surtensions pouvant atteindre 3 V à j = 50 mA/cm². L'écoulement de l'électrolyte permet de stabiliser le potentiel et d'éviter l'apparition de ces fortes surtensions.

5.3.4 Etude comparative des géométries par le calcul de la surface active et de la surtension de bulles :

L'analyse des résultats précédents permet de montrer l'utilité de la géométrie triangulaire. Il est possible de mener une étude comparative des deux géométries présentées dans ce document. Cette étude est réalisée en calculant la surface de l'électrode à partir des résultats expérimentaux obtenus et du système d'équations présentées dans le chapitre de modélisation. L'électrode considérée pour cette étude sera l'électrode de platine de manière à obtenir des résultats comparatifs sur une électrode dont la géométrie est plane.

Nous rappelons l'équation régissant l'évolution du potentiel de l'électrode à dégagement de gaz considérée :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{S_0}{S(t)}\right) + \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

La surtension liée à la présence de bulles en surface est alors définie par :

$$\eta_b = \frac{RT}{n\alpha_0 F} ln\left(\frac{S_0}{S(t)}\right)$$

Et la surface active de l'électrode est reliée au potentiel mesuré par :

$$S(t) = \frac{IS_0}{I_0} exp\left[\frac{-RT}{\alpha nF}(E - E^0)\right]$$

5.3.4.a Comparaison de l'évacuation naturelle et forcée par le calcul de surface :

L'évolution de la surface de l'électrode de platine est calculée pour les différentes géométries de cellule et pour différentes densités de courant, les résultats sont représentés en figure 87.

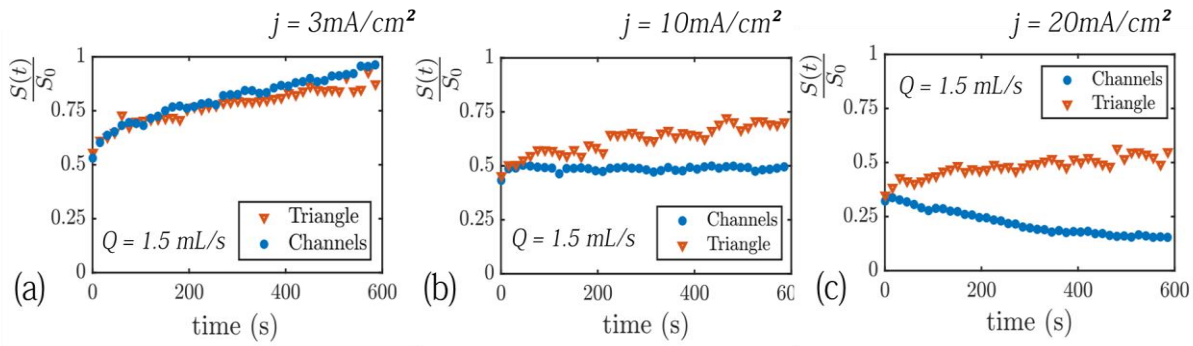


Figure 87 :*Evolution du taux de surface active de l'électrode de Platine en écoulement d'électrolyte pour les deux géométries étudiées.* **(a)** *j = 3 mA/cm².* **(b)** *j = 10 mA/cm².* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

Ces graphes permettent de visualiser l'évolution de l'évacuation forcée des bulles. Pour j = 3 mA/cm², l'évolution de la surface calculée est similaire pour les différentes géométries. A cette faible densité de courant, la vitesse de production des bulles reste faible et l'écoulement d'électrolyte permet une évacuation efficace des bulles pour les deux géométries considérée.

L'augmentation du courant diminue l'efficacité de l'écoulement pour chaque géométrie. La cellule à 6 canaux présente des taux de surface active en écoulement plus faibles, notamment à 20 mA/cm² où l'écoulement ne parvient plus à maintenir un taux de surface active fixe. A cette densité de courant, le taux de surface active calculée pour la cellule à 6 canaux diminue au cours du temps et atteint des valeurs proches de 12%. La cellule à la géométrie triangulaire permet en

revanche de maintenir des taux de surface active supérieurs à 50% pour chaque densité de courant représentée.

La figure 88 représente l'évolution du taux de surface active de l'électrode à débit nul pour les différentes densités de courants étudiées.

L'évolution de l'évacuation naturelle dans les deux géométries de cellule peut être étudiée à travers ces courbes.

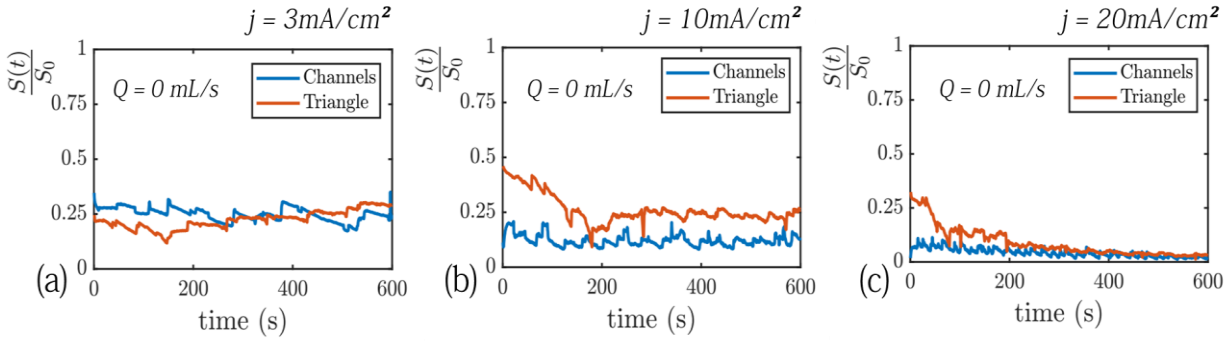


Figure 88 : *Evolution du taux de surface active de l'électrode de Platine à débit nul pour les deux géométries étudiées.* **(a)** *j = 3 mA/cm².* **(b)** *j = 10 mA/cm².* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

Les différences entre les deux géométries sont moins marquées à débit nul. Pour j = 3 mA/cm², les deux cellules présentent le même comportement. De légères différences s'observent aux courants supérieurs. En effet, la cellule à la géométrie triangulaire présente une constante de temps plus élevée. Cette différence dans la dynamique d'évacuation naturelle peut provenir de la forme du triangle qui offre plus d'espace pour la remontée des bulles et une accélération locale du flux naturel de bulles. La plus grande constante de temps de cette géométrie peut alors être liée aux caractéristiques temporelles des nouveaux mécanismes d'évacuation naturelle mis en jeu.

Pour j = 10 mA/cm², la géométrie triangulaire présente une valeur stationnaire de surface active légèrement supérieure à la géométrie à 6 canaux. Lorsque la densité de courant appliquée est de 20 mA/cm², les deux cellules présentent des taux de surface active faible et proche d'une valeur nulle. On remarque cependant que la géométrie triangulaire présente des oscillations de surface active légèrement moins importants et une valeur stationnaire très légèrement supérieure à celle atteinte par la géométrie à 6 canaux. Ces considérations sont importantes étant donné la dépendance forte de la surtension avec la surface active lorsque cette dernière atteint des valeurs proche de 0.

5.3.4.b Comparaison de l'évacuation naturelle et forcée par le calcul de surtension liée aux bulles en surface :

La surtension provoquée par les bulles en surface est calculée à partir des valeurs de surface active déterminées. On rappelle ici que la relation entre la surtension de bulles η_b et le taux surface active $\frac{S(t)}{S_0}$ prend la forme d'une fonction du type $f(x) = \ln\left(\frac{1}{x}\right)$. La surtension peut donc atteindre des valeurs importantes lorsque le taux de surface active est proche de 0 (équivalent à un courant local tendant vers infiniment grand).

La figure 89 représente l'évolution de η_b en régime d'écoulement pour les différentes géométries de cellule et pour différentes densités de courants.

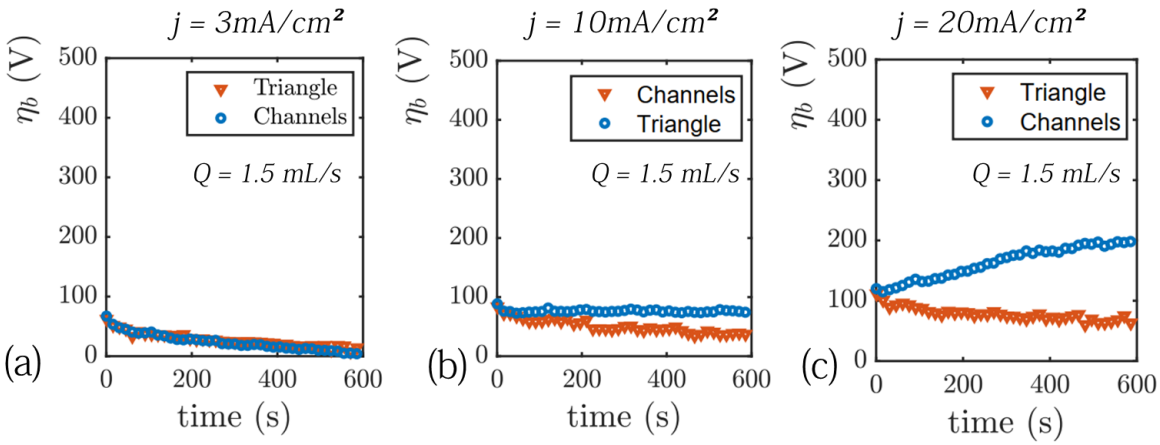


Figure 89 : *Evolution de la surtension liée à la présence de bulles à l'électrode de Platine en écoulement d'électrolyte, pour les deux géométries étudiées.* **(a)** *j = 3 mA/cm².* **(b)** *j = 10 mA/cm².* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

Ces courbes permettent de visualiser l'impact du recouvrement de surface calculé. On y voit que l'augmentation du courant jusque 20 mA/cm² ne provoque pas d'augmentation réellement significative de la surtension la cellule à géométrie triangulaire. Cette géométrie peut maintenir des surtensions inférieures à 100 mV pour chaque densité de courant étudiée. En revanche, la géométrie à 6 canaux d'écoulement perd en efficacité lorsque le courant augmente. Cette perte d'efficacité est plus visible pour j = 20 mA/cm² où la surtension atteint 200 mV malgré l'écoulement d'électrolyte.

Les graphes de la figure 90 représentent l'évolution de la surtension liée aux bulles lorsque le débit est nul.

Pour les densités de courant supérieures à 3 mA/cm², les comportements oscillatoires sont de plus forte amplitudes sur la géométrie à 6 canaux d'écoulement. La fréquence des oscillations et également plus grande sur cette géométrie. La fréquence ainsi l'amplitude des oscillations augmente avec la densité de courant.

Les fortes amplitudes à forts courant sont liées aux oscillations de la surface active lorsque celle-ci est proche de 0. Ainsi, la différence importante de l'amplitude des oscillations à j = 20 mA/cm² entre les deux géométries s'explique par la légère différence d'évolution de la surface active à cette densité de courant.

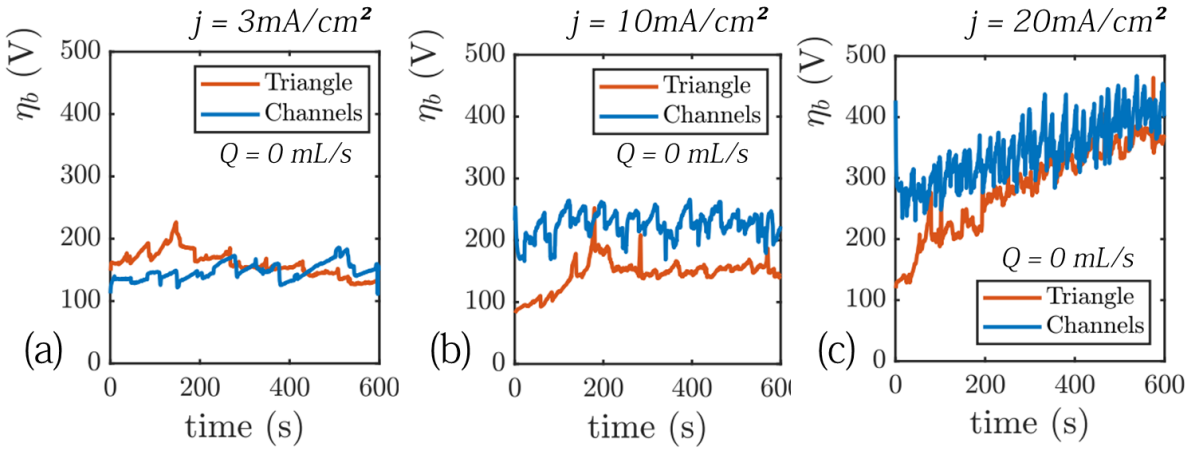


Figure 90 : *Evolution de la surtension liée à la présence de bulles à l'électrode de Platine à débit nul, pour les deux géométries étudiées.* **(a)** *j = 3 mA/cm².* **(b)** *j = 10 mA/cm².* **(c)** *j = 20 mA/cm²*

Il est possible de s'intéresser de plus près à l'évolution de la surface active de l'électrode à cette densité de courant. La figure 91 reprend les courbes de surface et de surtension à débit nul des deux géométries pour j = 20 mA/cm². Cette figure permet d'observer de plus près les comportements oscillatoires lorsque la surface est proche de 0.

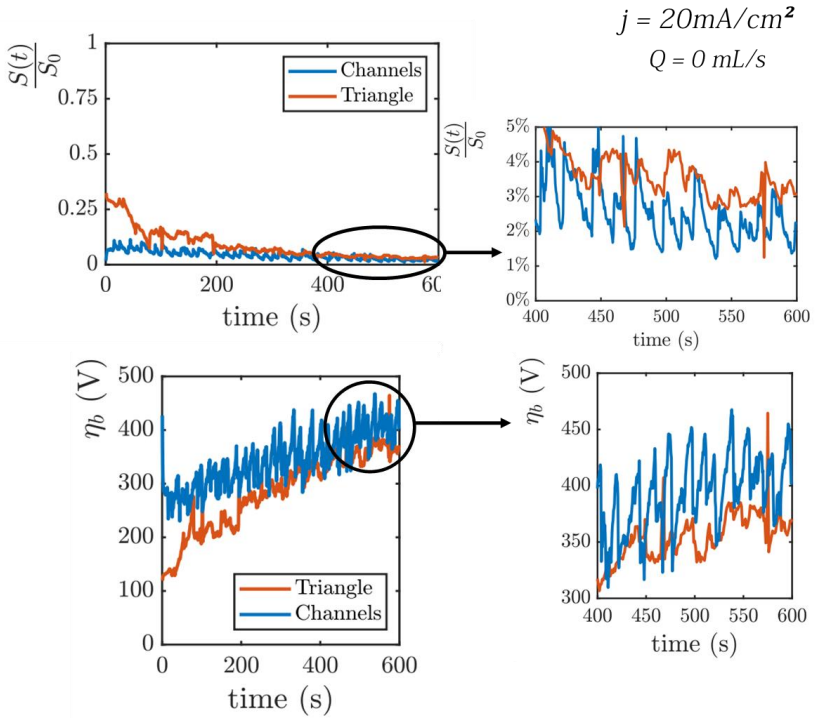


Figure 91 : *Mise en évidence des oscillations de surface active et de potentiel pour l'électrode de Platine à débit nul, pour j = 20 mA/cm²*

Sur la géométrie à canaux rectangulaires d'écoulement on y observe des oscillations qui s'apparentent à des pics atteignant des taux de surface active situés entre 1% et 2%. Le taux de surface oscille alors entre 2,5% et 4,5%, à travers ces pics. Il en résulte des oscillations fortes de surtension pouvant atteindre 450 mV. Ces fluctuations témoignent du désordre lié au déphasage entre l'accumulation et l'évacuation naturelle des bulles. Les bulles remontent brutalement à travers les canaux. La fréquence de répétition de ce mécanisme est d'environ 0,06 Hz à cette densité de courant et pour cette géométrie. La géométrie triangulaire présente un comportement oscillatoire dont le signal est plus lisse. Le taux de surface oscille entre 3% et 4%. Les surtensions y sont donc légèrement plus faibles. L'absence de pics inférieurs à 2% sur le calcul de taux de surface se reflète sur l'absence de ces pics sur la mesure du potentiel. On peut tout de même observer deux pics d'amplitude importante sur le calcul de surface pour les temps représentés. Ce phénomène est en revanche beaucoup moins fréquent que sur la géométrie à 6 canaux de circulation.

La cellule à géométrie triangulaire permet ainsi une meilleure évacuation naturelle, permettant de limiter les accumulations de bulles dans la cellule.

Ces analyses rendent alors possible la charge de la cellule Zinc-Air et le fonctionnement de la cellule à électrolyse à des courants légèrement plus élevés sans circulation forcée d'électrolyte.

Le changement de géométrie permet également d'optimiser le procédé d'évacuation forcée des bulles. Les pertes de charge y sont réduites par rapport à la géométrie à 6 canaux d'écoulement. La puissance consommée par l'écoulement y est alors plus faible. L'écoulement est également plus performant et permet des réductions importantes de potentiel et donc des réductions importante de la puissance consommée en charge. Le potentiel mesuré reste stable aux fortes densités de courant. L'utilisation d'une circulation apporte ainsi la possibilité d'augmenter de manière importante le courant du processus de charge et par conséquent diminuer le temps de charge.

Synthèse et conclusion

Ce chapitre est consacré à l'analyse énergétique du procédé en vue d'une optimisation par rapport aux pertes hydraulique liées à la circulation de l'électrolyte. L'écoulement de l'électrolyte apporte une diminution significative de la puissance consommée pendant la charge dans les conditions expérimentales de fonctionnement des cellules. Le dimensionnement du circuit d'écoulement doit être judicieux pour éviter des pertes hydrauliques trop importantes qui peuvent devenir supérieures au gain en puissance électrique apporté par le flux. L'augmentation de la viscosité du mélange électrolyte-phase gazeuse lorsque la production de bulles est prise en compte dans le calcul du rendement énergétique. Pour des densités de courant inférieures à 20 mA/cm² le volume de phase gazeuse total présent dans la cellule reste relativement faible et n'entraine pas d'augmentation significative de la viscosité de l'électrolyte.

Les relations entre le recouvrement de la surface et la surtension associée montre l'importance du choix du débit pour l'optimisation énergétique. Cette analyse montre également la dépendance de la surtension liée à la présence de bulles en surface avec la nature de l'électrode. La surtension dépend du recouvrement de la surface, ainsi que du coefficient d'échange nul pour la réaction considérée. Des différences notables de surtension apparaissent pour des recouvrements important de la surface de l'électrode, lorsque celle-ci n'a plus que 10% ou moins de sa surface en contact avec l'électrolyte.

La seconde analyse qui porte sur l'efficacité de l'écoulement pour l'enlèvement des bulles en surface et sur l'efficacité énergétique globale du procédé permet de mettre en évidence la diminution de l'aptitude du procédé à l'enlèvement des bulles lorsque le courant augmente. On peut également visualiser dans cette analyse la moins bonne efficacité de l'écoulement à la grille de Nickel.

L'analyse des paramètres de modélisation conduit au calcul du débit optimal et au rendement énergétique associé. Le débit optimal est le débit permettant le meilleur compromis entre le gain en puissance électrique en charge et la compensation de la puissance hydraulique liée à la mise en circulation hydraulique de l'électrolyte. L'évolution du gain net en puissance en fonction du débit présente une valeur maximale correspondant au débit optimal. Le débit utilisé expérimentalement est proche du débit optimal pour les densités de courants allant jusque 10 mA/cm².

Afin d'améliorer davantage l'optimisation énergétique, la réduction intrinsèque des pertes hydrauliques par des géométries de cellule a été explorée. Ce qui permet d'optimiser doublement le gain net en puissance. L'utilisation de la simulation numérique a permis de choisir une géométrie adaptée par le calcul des pertes de charges et des profils de vitesse. La géométrie triangulaire en entrée et sortie de la cellule a été étudiée. La comparaison entre les pertes de charges de cette cellule avec celle à géométrie à six canaux rectangulaires a été menée. La géométrie triangulaire présente des pertes de charges plus faibles et un champ de vitesse mieux réparti. La diminution de la puissance hydraulique consommée par l'écoulement est vérifiée expérimentalement pour cette géométrie. De larges réductions du potentiel en charge a été observé expérimentalement. L'évacuation naturelle des bulles est améliorée dans cette cellule. Les oscillations de potentiel liées à l'accumulation de bulle y sont de moins fortes amplitudes et apparaissent à des densités de courants bien supérieures.

Cette géométrie permet ainsi d'augmenter les courants de charges et ainsi accélérer les processus de charge de cellules mettant en jeu une électrode à dégagement de gaz.

Chapitre 6.

Perspectives et analyse préliminaire de l'effet de l'écoulement sur l'électrodéposition de zinc

Résumé :

Ce dernier chapitre présente une étude préliminaire de l'effet de l'écoulement sur l'électrodéposition de zinc à l'électrode de zinc dans les cellules Zinc-Air. De récentes études ont montré que l'écoulement d'électrolyte permet d'homogénéiser la concentration locale en ions zincates lors du processus de charge. Ce changement du gradient de concentration dépend du débit et provoque un changement de la morphologie des dendrites des zinc. Celles-ci présentent une forme plus arrondie, présentant alors une morphologie plus favorable à l'obtention de plus grands nombres de cycles avant l'apparition d'un court-circuit. Des résultats expérimentaux obtenus sur des cellules en écoulement de dimension industrielle sont présentés. Les résultats montrent des temps de court-circuit augmenté lorsque l'électrolyte est soumis à un écoulement dans la cellule. La poursuite de cette étude préliminaire sur l'influence des débits et des densités de courant sur le cyclage des cellules. Les essais sur les géométries d'écoulement optimisées et présentées dans le chapitre précédent constituent également des perspectives dans la continuité de ces travaux de thèse. Des expériences de chronopotentiométrie mesurant le temps de court-circuit ainsi que des expériences de cyclage permettrai de poursuivre ces travaux de recherche sur l'effet de l'écoulement d'électrolyte dans les batteries métal-air.

Chapitre 6

Perspectives et analyse préliminaire de l'effet de l’écoulement sur l’électrodéposition de zinc

Les différents chapitres de ce document présentent une étude détaillée des phénomènes apparaissant aux électrodes à dégagement de gaz utilisées dans les batteries métal-air et les cellules à électrolyse. Le procédé optimisé d'évacuation des bulles par l’écoulement permet l’augmentation des courants utilisés pour rendre la charge plus rapide.

La problématique de la charge rapide des batteries zinc-air est également associée l’électrodéposition de zinc pendant la charge. Ce processus est connu pour provoquer une croissance de dendrites de zinc, finissant par entrer en contact avec l’électrode à dégagement de gaz au cours des cycles.

Ce chapitre présente une étude préliminaire de l’effet du flux d’électrolyte sur l’électrode de zinc durant le processus de charge d’une cellule zinc-air de dimension industrielle. Cette étude permet de positionner le prolongement des travaux préparés dans le cadre de cette thèse sur les effets associés à un écoulement de l'électrolyte.

6.1.1 Effet de l’écoulement sur l’électrodéposition de zinc dans les cellules zinc-air :

Les travaux portant sur l’effet de l’écoulement d’électrolyte sur les performances des batteries zinc-air sont récents [78]. Il existe à ce jour peu d’études disponibles dans la littérature concernant l’effet de l’écoulement sur la croissance des dendrites de zinc.

Zhang et al. [83] ont montré que l’écoulement d’électrolyte permet d’améliorer les performances des électrodes de zinc dans une étude portant sur les batteries Zn-Ni. Les résultats issues de cette référence sont présentés en figure 92.

L’écoulement d’électrolyte permet de diminuer le potentiel de l’électrode de manière significative pour les fortes densités de courants. Les variations instables de potentiel et les

oscillations qui les accompagnent sont liées à la faible concentration en ions zincates proche de l'électrode à ces fortes densités de courant. Le potentiel de l'électrode augmente alors et peut atteindre le potentiel associé à la réaction d'évolution d'hydrogène. La caractérisation des électrodes utilisées par Zhang et al par microscopie électronique montrent que la croissance de dendrites semble plus limitée en présence d'écoulement d'électrolyte.

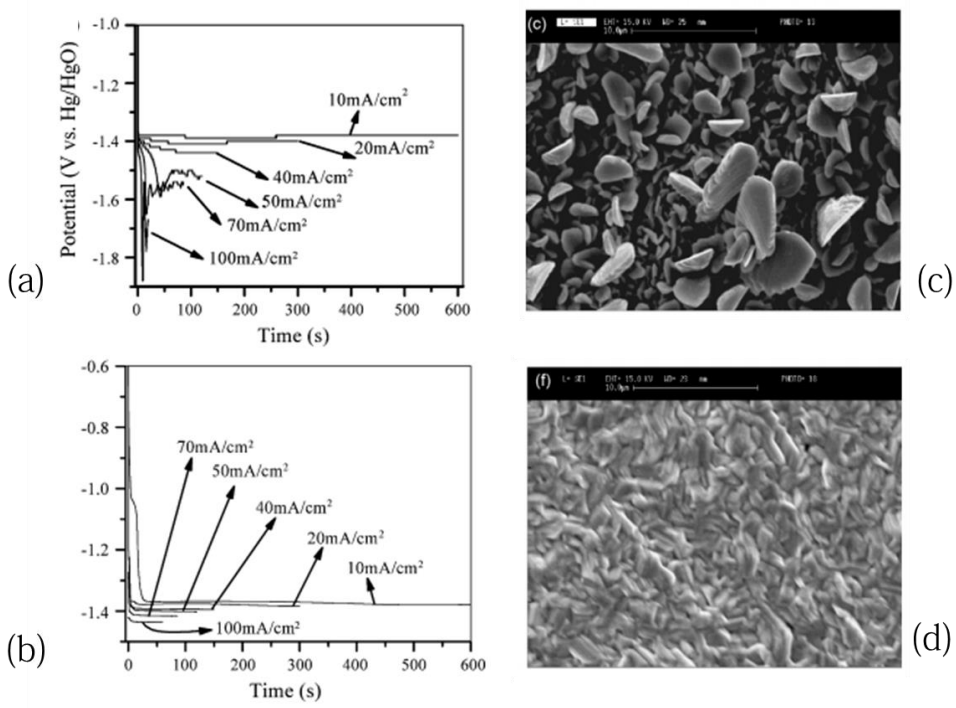


Figure 92 : *Potentiel mesuré à l'électrode de Zinc par Zhang et al.* **(a)** *Sans écoulement d'électrolyte.* **(b)** *En écoulement d'électrolyte.* **(c)** *Morphologie des dendrites observée sous MEB sans écoulement d'électrolyte pour j = 100 mA/cm².* **(d)** *Morphologie des dendrites observée sous MEB avec écoulement d'électrolyte pour j = 100 mA/cm².*

Ces résultats ont été récemment transposés dans des cellules zinc-air par Wang et al [75]. Cette étude permet de confirmer les observations de changement de morphologie du zinc déposé. En présence d'écoulement d'électrolyte à des débits suffisants, les dendrites présentent une morphologie plus arrondie. Celles-ci sont de forme plus pointue sans écoulement et le court-circuit lié à leur entrée en contact avec l'électrode positive apparaît à des temps plus courts. Les résultats de Wang et al. montrent une meilleure cyclabilité des systèmes lorsque le débit augmente. Ces résultats sont réalisés en utilisant une plaque pour la déposition de zinc, et non une électrode poreuse optimisée pour limiter la croissance dendritique. Cette configuration simplifiée permet de se placer dans un cas défavorable dans lequel le temps de court-circuit est atteint rapidement, diminuant alors grandement le temps des expériences.

Les simulations numériques réalisées par Wang et al. [75] permettent d'affirmer que le changement de morphologie est expliqué par le changement du gradient de concentration en ions zincates proche de l'électrode en régime d'écoulement d'électrolyte. La figure 93 issue de la référence [75] représente les simulations numériques de l'évolution de la concentration locale avec l'écoulement d'électrolyte et le changement de densité de courant locale associé.

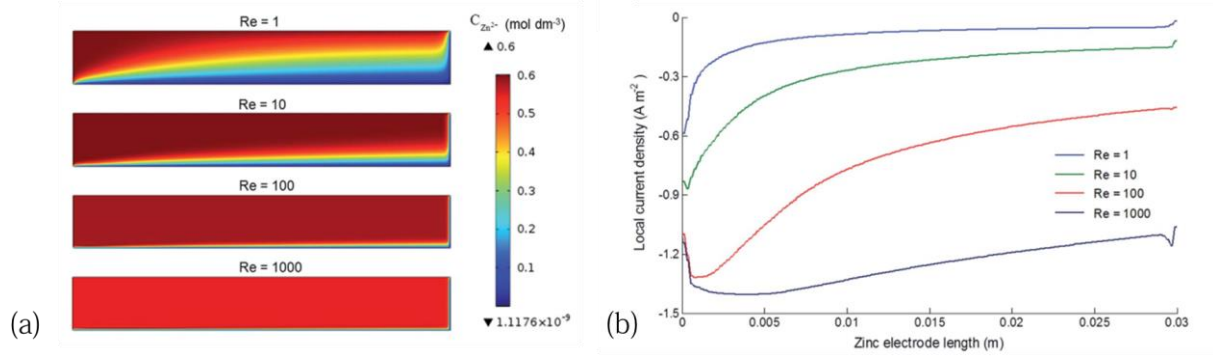


Figure 93 : **(a)** *Simulation numérique de la concentration locale en ions zincates.* **(b)** *Evolution de la densité de courant locale pour différents débits d'électrolyte*

6.1.2 Résultats expérimentaux préliminaires :

Il a été possible au cours de ces travaux de thèse de réaliser des expériences de charge de cellules zinc-air et d'étudier le temps au bout duquel apparaît le court-circuit lié à la croissance de dendrites. Les électrodes utilisées ont une longueur de 16 cm et une largeur de 7 cm, les autres dimensions sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre 2. Ce système a été conçu durant les premières étapes de réalisation de cellule en écoulement au cours de ce doctorat, ceux-ci sont différents des cellules présentée dans les autres chapitres. Ces configurations n'ont alors pas pour but d'être optimisée en termes d'écoulement et de conception. Dans cette configuration les électrodes sont insérées dans une poche plastique. La partie supérieure est ouverte à l'air. L'ensemble est comprimé par deux plaques en PVC transparentes. Ces cellules ont été initialement conçues dans le but de pouvoir visualiser macroscopiquement l'évacuation des bulles à l'électrode à dégagement de gaz. L'utilisation d'une plaque de zinc et non d'une électrode poreuse permet de se placer dans une situation permettant d'accélérer l'expérience. Cette situation est similaire à celle employée dans l'étude de l'effet de l'écoulement sur les dendrites de zinc par Wang et al. [75].

La figure 94 représente une vue schématisée du système.

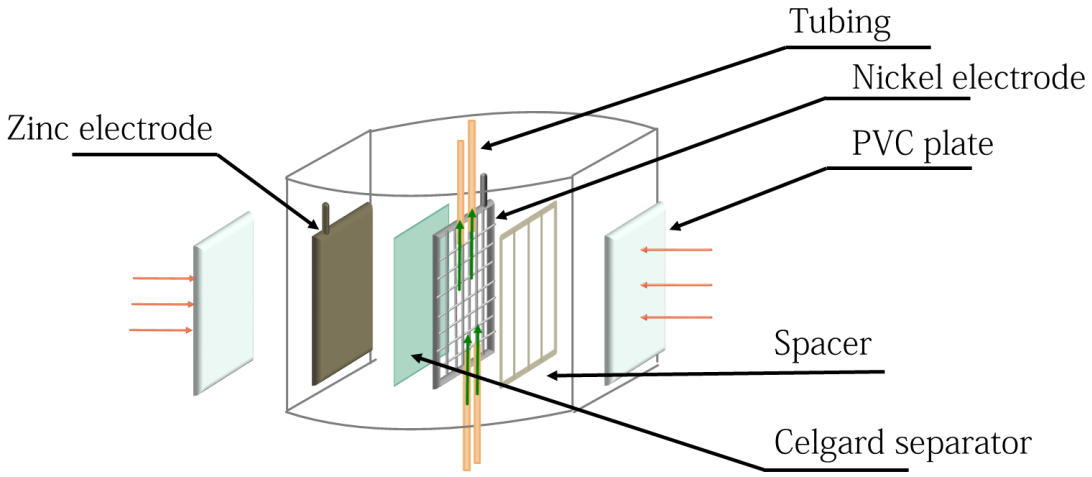


Figure 94 : *Schéma de la cellule Zinc-Air en charge utilisée pour l'étude du temps de court-circuit*

Pour étudier le temps de court-circuit, un courant de charge est appliqué. Le courant entre les électrodes est maintenu à 5 mA/cm² jusqu'à l'apparition du court-circuit. L'expérience est réalisée pour Q = 0 mL/s et Q = 1 mL/s. Les résultats de cette expérience de chronopotentiométrie sont représentés en figure 95.

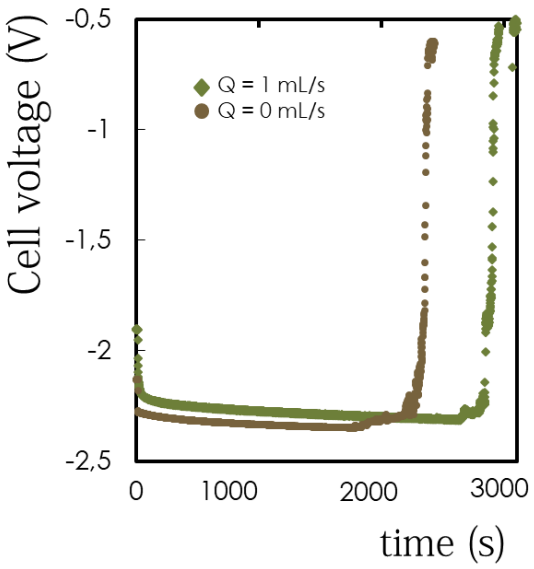


Figure 95 : *Résultats de chronopotentiométrie pour j = 5 mA/cm² en régime statique et en régime d'écoulement d'électrolyte.*

En l'absence de l'écoulement, le court-circuit apparaît au bout de 35 minutes d'expérience. En Ce temps de court-circuit est augmenté à 45 minutes lorsque l'écoulement de l'électrolyte est activé. Ces expériences sont répétés 5 fois et les temps de court-circuit sont sensiblement les

mêmes. On peut également observer sur ces courbes la réduction de la tension de cellule liée à l'évacuation des bulles.

Ces résultats confirment les observations décrites dans la littérature. Une perspective à ces travaux de thèse peut être la réalisation d'une étude approfondie de l'effet de l'écoulement en cyclage sur l'électrode de Zinc.

Synthèse et conclusion

Ce dernier chapitre présente une étude préliminaire sur l'effet de l'écoulement sur la croissance de dendrites de zinc dans les batteries zinc-air et zinc-nickel. D'après les récentes études, l'écoulement d'électrolyte permet un changement de la morphologie des dendrites dû au changement du gradient de concentration proche de l'électrode en régime d'écoulement. Les dendrites sont alors moins pointues et plus arrondies, permettant d'allonger le nombre de cycles réalisables. Des résultats expérimentaux préliminaires sur des cellules zinc-air reprenant la configuration utilisant une électrode de nickel en charge développée par EDF R&D sont réalisés. L'écoulement de l'électrolyte dans la cellule augmente le temps de court-circuit. La poursuite de cette étude préliminaire sur l'influence des débits et des densités de courant sur le cyclage des cellules constitue une des perspectives à ces travaux. Les essais sur les géométries d'écoulement optimisées constituent également des perspectives dans la continuité de ces travaux de thèse.

Une adaptation de ces cellules pour l'insertion d'une électrode à air a été réalisée au laboratoire durant la fin de ces travaux de thèse. Ces cellules zinc-air pourront être étudiées en cyclage de manière à estimer l'effet du débit sur le nombre de cycles avant l'apparition du court-circuit, tout en réduisant et en stabilisant les potentiels de l'électrode à dégagement de gaz durant les processus de charge.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce document ont pour but de répondre à la problématique industrielle et scientifique de la difficulté à réaliser des charges rapides des batteries Zinc-Air.

Le premier chapitre de ce document présente le contexte global dans lequel s'inscrivent ces travaux de recherche. Les principaux types de batteries sont décrits. Les batteries métal-air sont présentées, ainsi que les verrous scientifiques et techniques associées à ces technologies.

Le deuxième chapitre a permis d'étudier l'impact d'un écoulement d'électrolyte sur les performances de cellules comportant une ou plusieurs électrodes à dégagement de gaz. La configuration zinc-air est testée dans des dispositifs millifluidiques conçus pour l'évacuation forcée des bulles. Une cellule à électrolyse en écoulement est également étudiée. L'influence du débit et de la densité de courant sur les électrodes à dégagement de gaz est mise en évidence. L'écoulement d'électrolyte permet une réduction du potentiel des électrodes à dégagement de gaz, liée à l'évacuation des bulles en surface de l'électrode. L'électrode récupère alors une surface active plus élevée, réduisant son potentiel électrique pour un courant donné. Cette diminution du potentiel dépend du débit d'écoulement. L'augmentation du courant diminue l'efficacité du procédé d'évacuation forcée des bulles.

Des observations par microscopie optique des cellules en écoulement permettent de mettre en évidence le caractère bimodal de la distribution en taille des bulles en surface. L'augmentation du débit d'électrolyte permet de faire tendre cette distribution vers une distribution uni-modale. Le rayon critique de dérochage des bulles est mesuré. Le rayon critique des bulles de chaque population diminue avec l'augmentation du débit. L'augmentation du courant permet de créer un flux naturel de bulles remontant à la surface. Ce flux peut entrainer des bulles attachées en surface et provoque ainsi une diminution du rayon critique des bulles de grandes tailles à débit nul.

Le troisième chapitre de ce document concerne la modélisation analytique des phénomènes observés. Le modèle développé permet de calculer l'évolution de la surface active de l'électrode et du potentiel de celle-ci pour différents courants et différents débits d'écoulement. Les résultats du modèle sont en adéquations avec les résultats expérimentaux. L'analyse du modèle permet une meilleure appréhension des phénomènes mis en jeu. Les constantes de temps associées à l'évacuation des bulles diminuent avec l'augmentation du débit et de la densité de

courant. La diminution des rayons critiques de dérochage provoque également une diminution des constantes de temps. Des phénomènes oscillatoires du potentiel de l'électrode apparaissent pour les fortes densités de courant. Lorsque le courant est trop élevé, les oscillations atteignent de fortes amplitudes. Ces oscillations sont liées à des accumulations de bulles dans la cellule. Le modèle analytique ne rend pas compte de ces phénomènes mais peut cependant obtenir des résultats de potentiel électrique correspondant à la valeur moyenne des oscillations.

Ce chapitre est complété par un chapitre relatif à la simulation numérique des phénomènes. Cette simulation fonctionne sur un principe différent du modèle analytique. Un maillage de la surface de l'électrode permet de réaliser des calculs de recouvrement par la discrétisation de l'espace et du temps. Les bulles produites sur le maillage de la surface s'évacuent selon des lois de probabilités dont les paramètres dépendent du courant et du débit d'écoulement. L'utilisation d'une telle méthode permet d'obtenir des résultats comportant le caractère oscillatoire et bruité du signal mesuré. Cette simulation numérique permet ainsi d'étendre les résultats du modèle à des densités de courants plus élevées.

Le cinquième chapitre présente l'optimisation énergétique du procédé, par l'utilisation du modèle analytique et par le changement de la géométrie d'écoulement. Les limites de rentabilités énergétiques sont mises en évidence par l'utilisation du modèle. Ces calculs permettent également de choisir le débit d'écoulement le plus adapté, optimisant la balance entre le gain de puissance apporté par la réduction de potentiel et la consommation énergétique associée à l'écoulement. Un changement de géométrie des cellules permet également de diminuer la consommation énergétique de l'écoulement et d'obtenir des profils de vitesses plus homogènes dans la cellule. Ces cellules ont été testées expérimentalement et présentent de meilleures caractéristiques en termes d'évacuation naturelle et forcée des bulles. L'amélioration de l'évacuation naturelle permet de limiter les comportements oscillants. Les résultats obtenus en écoulement montrent des valeurs de potentiels stables à forts courants, et permettent l'obtention de larges réductions de potentiel. Les courants de charge de ces cellules peuvent ainsi être supérieurs, accélérant le processus de charge.

Un chapitre final présente un état de l'art de l'effet de l'écoulement sur les dendrites de zinc à partir des études disponibles dans la littérature. Des résultats expérimentaux préliminaires sont présentés et permettent d'ouvrir la voie vers des perspectives à la poursuite de ces travaux de recherche.

Nomenclature

$\mathcal{A}$	[J.s/m^6]	Coefficient de proportionnalité
C	[F]	Capacité électrique
c_j	[mol/m^3]	Concentration
C_o^*	[mol/m^3]	Concentration en oxydant dans la solution
C_R^*	[mol/m^3]	Concentration en réducteur dans la solution
d	[m]	Diamètre
D_{ij}	[m^2/s]	Coefficient de diffusion
e	[m]	épaisseur
e^-	[C]	Charge de l'électron
E	[V]	Potentiel électrique
En	[J]	Energie
Eq	-	Erreur quadratique
E_0	[V]	Potentiel électrique d'équilibre
$\vec{e}_y$	-	Vecteur unitaire selon l'axe Oy
f	-	Fonction de répartition
f_G	-	Taux de croissance de bulle
F	[C/mol]	Constante de Faraday
$\vec{F}$	[N]	Force
$\vec{g}$	[m/s^2]	gravité
h	[m]	Longueur transversale
i	[A]	Courant électrique

i_0	[A]	Courant électrique d'échange nul
I	[A]	Courant électrique
J	[A/m^2]	Densité de courant électrique
$\mathcal{J}$	[mol/s]	Flux de matière
J_0	[A/m^2]	Densité de courant électrique d'échange nul
K	[atm]	Constante de Henry
L	[m]	Largeur
M	-	Mémoire
n	-	nombre d'électrons
$\vec{n}$	-	Vecteur unitaire normal
N	-	Nombre
$\mathcal{N}$	-	Loi normale
Nb	-	Nombre de bulles
N_G	-	Nombre de charge consommée pour la croissance
N_T	-	Quantité totale de charge
P	[N/m^2]	Pression
$\mathcal{P}$	[W]	Puissance
Pr	-	Probabilité
q	[C]	Charge électrique
Q	[m^3/s]	Débit volumique
r	[m]	Rayon
R	[J/K.mol]	Constante des gaz parfait
Re	-	Nombre de Reynolds
S	[m^2]	Surface

t	[s]	temps
tp	[s]	Temps de passage
T	[K]	Température
Tp	[s]	Temps de production de bulles
Tr	[s]	Temps d'accrochage de la bulle à l'électrode
U	[m/s]	Vitesse moyenne
v	[m/s]	Vitesse
V	[V]	Tension électrique
Vol	[m^3]	Volume
w	[m]	Largeur de section
x	[m]	position
Zj	-	valence
Lettres Grecques		
α_A	-	Coefficient de transfert de charge anodique
α_C	-	Coefficient de transfert de charge cathodique
α_a	[s^{-1}]	Taux de production de bulles A
α_b	[s^{-1}]	Taux de production de bulles B
β_a	[s^{-1}]	Probabilité de départ des bulles A
β_b	[s^{-1}]	Probabilité de départ des bulles B
γ_a	[m^{-3}]	Paramètre d'évacuation fluidique de bulles A
γ_b	[m^{-3}]	Paramètre d'évacuation fluidique de bulles B
Γ	[N/m]	Tension superficielle

δ	[m]	Couche de diffusion
δc	-	Degré de supersaturation
ε	[F/m]	Permittivité électrique
$\varepsilon_{\%}$	-	Taux d'erreur
η	[V]	Surtension
η	[Pa.s]	Viscosité dynamique
λ	-	Coefficient de croissance
μ	-	Moyenne
ρ	[kg/m^3]	Masse volumique
σ	-	Écart-type
τ	[s]	Constante de temps
$\vec{\tau}$	-	Vecteur unitaire tangent
ϕ_g	-	Fraction de gaz dans un mélange
ϕ	[rd]	Angle de contact local
Φ	[V/m]	Champ électrique
Indices		
WE		Electrode de travail
ref		Référence
CE		Contre Electrode
Cell		Cellule
l		liquide
b		bulle
c		critique

co		contact
CP		Force de pression de contact
v		Visqueux
m		Molaire
A		Population de bulles à grande taille
B		Population de bulles à petite taille
i		Courant électrique
h		Hydraulique
tot		Total

Bibliographie

[1] Whittingham MS. History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. Proc IEEE 2012;100:1518–34. https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190170.

[2] Lu L, Han X, Li J, Hua J, Ouyang M. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. Journal of Power Sources 2013;226:272–88. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.

[3] Liu B, Jia Y, Yuan C, Wang L, Gao X, Yin S, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review. Energy Storage Materials 2020;24:85–112. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.036.

[4] Khanna M, Rao ND. Supply and Demand of Electricity in the Developing World. Annu Rev Resour Econ 2009;1:567–96. https://doi.org/10.1146/annurev.resource.050708.144230.

[5] Narayan PK, Smyth R, Prasad A. Electricity consumption in G7 countries: A panel cointegration analysis of residential demand elasticities. Energy Policy 2007;35:4485–94. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.03.018.

[6] Parant H. Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux: étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium n.d.:226.

[7] Commission de régulation de l'énergie. Les différentes technologies stationnaires de stockage de l'electricite, 2012. Le contexte de développement du stockage n.d.

[8] IRENA (International Renewable Energy Agency). Transition énergétique mondiale, feuille de route pour 2050 2018.

[9] International hydropower association. Hydropower status report. Sector trends and insights 2018.

[10] Guillo R. Stockage de l'énergie par volant d'inertie 2014.

[11] CEA. Le stockage stationnaire de l'énergie 2016.

[12] Commission de régulation de l'énergie. Les différentes technologies stationnaires de stockage de l'electricite, 2012. Les différentes technologies stationnaires de stockage de l'electricité. 2012.

[13] Hasnain SM. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part II: cool thermal storage. Energy Conversion and Management 1998;39:1139–53. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00024-7.

[14] Ph. Stevens et al, “Le stockage d’énergie” ISBN 978-2-10-070209-1, Edition DUNOD. n.d.

[15] Trinh ND. Nouvelle méthode d’analyse rapide pour déterminer la capacité de charge du LiFePO4 n.d.:85.

[16] Winter M, Brodd RJ. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Chem Rev 2004;104:4245–70. https://doi.org/10.1021/cr020730k.

[17] Alotto P, Guarnieri M, Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014;29:325–35. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001.

[18] Weber AZ, Mench MM, Meyers JP, Ross PN, Gostick JT, Liu Q. Redox flow batteries: a review. J Appl Electrochem 2011;41:1137–64. https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2.

[19] Bocquet L, Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. Chem Soc Rev 2010;39:1073–95. https://doi.org/10.1039/B909366B.

[20] Siria A, Poncharal P, Biance A-L, Fulcrand R, Blase X, Purcell ST, et al. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. Nature 2013;494:455–8. https://doi.org/10.1038/nature11876.

[21] Gravelle S, Yoshida H, Joly L, Ybert C, Bocquet L. Carbon membranes for efficient water-ethanol separation. The Journal of Chemical Physics 2016;145:124708. https://doi.org/10.1063/1.4963098.

[22] Zheng F, Kotobuki M, Song S, Lai MO, Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. Journal of Power Sources 2018;389:198–213. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022.

[23] Rahman MdA, Wang X, Wen C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. J Electrochem Soc 2013;160:A1759–71. https://doi.org/10.1149/2.062310jes.

[24] Tarascon J-M. Histoire et évolution des technologies d’accumulateurs 2011.

[25] Kurzweil P. Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. Journal of Power Sources 2010;195:4424–34. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.126.

[26] Agence de la transition écologique. Rapport annuel du Registre Piles et accumulateurs : Données 2018 2018.

[27] Ta KP. Proton Intercalation Hysteresis in Charging and Discharging Nickel Hydroxide Electrodes. J Electrochem Soc 1999;146:2769. https://doi.org/10.1149/1.1392007.

[28] L’électrode positive d’hydroxyde de nickel pour batteries alcalines 1999;93:11.

[29] Wai E, Gner DJ, Stockiiolm O. UNITED STATFS PATENT OFFICE. n.d.:2.

[30] O'Donnell M. Lewis Research Center Cleveland, Ohio n.d.:14.

[31] John J. Smithrick. A Review of Nickel Hydrogen Battery Technology. NASA Technical Memorandum 106918 1995.

[32] Edison TA, Park OL. UNITED STATES PATENT OFFICE. n.d.:3.

[33] McBreen J. Nickel/zinc batteries. Journal of Power Sources 1994;51:37–44. https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01954-1.

[34] Garcia G, Ventosa E, Schuhmann W. Complete Prevention of Dendrite Formation in Zn Metal Anodes by Means of Pulsed Charging Protocols. ACS Appl Mater Interfaces 2017;9:18691–8. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01705.

[35] Parker JF, Chervin CN, Nelson ES, Rolison DR, Long JW. Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—dendrite-free cycling. Energy Environ Sci 2014;7:1117–24. https://doi.org/10.1039/C3EE43754J.

[36] Dhar SK, Ovshínsky SR, Gifford PR, Corrigan DA, Fetcenko MA, Venkatesan S. Nickel/metal hydride technology for consumer and electric vehicle batteries—a review and up-date. Journal of Power Sources 1997;65:1–7. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02599-2.

[37] Pan F, Wang Q. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. Molecules 2015;20:20499–517. https://doi.org/10.3390/molecules201119711.

[38] Wang W, Luo Q, Li B, Wei X, Li L, Yang Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. Adv Funct Mater 2013;23:970–86. https://doi.org/10.1002/adfm.201200694.

[39] Chen Y-WD. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage. J Electrochem Soc 1981;128:1460. https://doi.org/10.1149/1.2127663.

[40] Gahn RF, Hagedorn NH, Ling JS. Single Cell Performance Studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature n.d.:9.

[41] Bae C-H, Roberts EPL, Dryfe RAW. Chromium redox couples for application to redox flow batteries. Electrochimica Acta 2002;48:279–87. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00649-7.

[42] Skyllas-Kazacos M. New All-Vanadium Redox Flow Cell. J Electrochem Soc 1986;133:1057. https://doi.org/10.1149/1.2108706.

[43] Sum E, Rychcik M, Skyllas-kazacos M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. Journal of Power Sources 1985;16:85–95. https://doi.org/10.1016/0378-7753(85)80082-3.

[44] Rydh CJ, Sandén BA. Energy analysis of batteries in photovoltaic systems. Part II: Energy return factors and overall battery efficiencies. Energy Conversion and Management 2005;46:1980–2000. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.10.004.

[45] Skyllas-Kazacos M, Kazacos G, Poon G, Verseema H. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. Int J Energy Res 2010;34:182–9. https://doi.org/10.1002/er.1658.

[46] Díaz-González F, Sumper A, Gomis-Bellmunt O, Villafáfila-Robles R. A review of energy storage technologies for wind power applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012;16:2154–71. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.029.

[47] Dunn B, Kamath H, Tarascon J-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. Science 2011;334:928–35. https://doi.org/10.1126/science.1212741.

[48] Nguyen T, Savinell RF. Flow Batteries. Electrochem Soc Interface 2010;19:54–6. https://doi.org/10.1149/2.F06103if.

[49] Takechi K, Kato Y, Hase Y. A Highly Concentrated Catholyte Based on a Solvate Ionic Liquid for Rechargeable Flow Batteries. Adv Mater 2015;27:2501–6. https://doi.org/10.1002/adma.201405840.

[50] Imanishi N, Yamamoto O. Perspectives and challenges of rechargeable lithium–air batteries. Materials Today Advances 2019;4:100031. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100031.

[51] Blurton KF, Sammells AF. Metal/air batteries: Their status and potential — a review. Journal of Power Sources 1979;4:263–79. https://doi.org/10.1016/0378-7753(79)80001-4.

[52] Wei Z, Huang W, Zhang S, Tan J. Carbon-based air electrodes carrying MnO2 in zinc–air batteries. Journal of Power Sources 2000;91:83–5. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00417-1.

[53] Li Y, Gong M, Liang Y, Feng J, Kim J-E, Wang H, et al. Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. Nat Commun 2013;4:1805. https://doi.org/10.1038/ncomms2812.

[54] Shao M, Chang Q, Dodelet J-P, Chenitz R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. Chem Rev 2016;116:3594–657. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462.

[55] Balaish M, Kraytsberg A, Ein-Eli Y. A critical review on lithium–air battery electrolytes. Phys Chem Chem Phys 2014;16:2801. https://doi.org/10.1039/c3cp54165g.

[56] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014;32:810–53. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012.

[57] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, Swanson S, Wilcke W. Lithium−Air Battery: Promise and Challenges. J Phys Chem Lett 2010;1:2193–203. https://doi.org/10.1021/jz1005384.

[58] Stevens P, Toussaint G, Caillon G, Viaud P, Vinatier P, Cantau C, et al. Development of a Lithium Air Rechargeable Battery. ECS Trans 2019;28:1–12. https://doi.org/10.1149/1.3507922.

[59] Wang Y, He P, Zhou H. A lithium–air capacitor–battery based on a hybrid electrolyte. Energy Environ Sci 2011;4:4994. https://doi.org/10.1039/c1ee02121d.

[60] Kumar B, Kumar J, Leese R, Fellner JP, Rodrigues SJ, Abraham KM. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. J Electrochem Soc 2010;157:A50. https://doi.org/10.1149/1.3256129.

[61] Zhang T, Tao Z, Chen J. Magnesium–air batteries: from principle to application. Mater Horiz 2014;1:196–206. https://doi.org/10.1039/C3MH00059A.

[62] Li C-S, Sun Y, Gebert F, Chou S-L. Current Progress on Rechargeable Magnesium-Air Battery. Adv Energy Mater 2017;7:1700869. https://doi.org/10.1002/aenm.201700869.

[63] Mori R. A novel aluminium–Air rechargeable battery with Al_2O_3 as the buffer to suppress byproduct accumulation directly onto an aluminium anode and air cathode. RSC Adv 2014;4:30346–51. https://doi.org/10.1039/C4RA02165G.

[64] Gu P, Zheng M, Zhao Q, Xiao X, Xue H, Pang H. Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy. J Mater Chem A 2017;5:7651–66. https://doi.org/10.1039/C7TA01693J.

[65] Pei P, Wang K, Ma Z. Technologies for extending zinc–air battery's cyclelife: A review. Applied Energy 2014;128:315–24. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.095.

[66] Li Y, Dai H. Recent advances in zinc–air batteries. Chem Soc Rev 2014;43:5257–75. https://doi.org/10.1039/C4CS00015C.

[67] Müller S, Holzer F, Haas O. Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc-air battery. Journal of Applied Electrochemistry 1998;28:895–8. https://doi.org/10.1023/A:1003464011815.

[68] Lee TS. Hydrogen Overpotential on Zinc Containing Small Amounts of Impurities in Concentrated Alkaline Solution. J Electrochem Soc 1973;120:707. https://doi.org/10.1149/1.2403541.

[69] Wang JM, Zhang L, Zhang C, Zhang JQ. Effects of bismuth ion and tetrabutylammonium bromide on the dendritic growth of zinc in alkaline zincate solutions. Journal of Power Sources 2001;102:139–43. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00789-3.

[70] Wen Y, Wang T, Cheng J, Pan J, Cao G, Yang Y. Lead ion and tetrabutylammonium bromide as inhibitors of the growth of spongy zinc in single flow zinc/nickel batteries. Electrochimica Acta 2012;59:64–8. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.042.

[71] Banik SJ, Akolkar R. Suppressing Dendrite Growth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive. J Electrochem Soc 2013;160:D519–23. https://doi.org/10.1149/2.040311jes.

[72] STEVENS P. Development of a Rechargeable Zinc-Air Battery. ECS Transactions 2010.

[73] Parker JF, Chervin CN, Nelson ES, Rolison DR, Long JW. Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—dendrite-free cycling. Energy Environ Sci 2014;7:1117–24. https://doi.org/10.1039/C3EE43754J.

[74] Wang K, Pei P, Ma Z, Xu H, Li P, Wang X. Morphology control of zinc regeneration for zinc–air fuel cell and battery. Journal of Power Sources 2014;271:65–75. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.182.

[75] Wang K, Pei P, Ma Z, Chen H, Xu H, Chen D, et al. Dendrite growth in the recharging process of zinc–air batteries. J Mater Chem A 2015;3:22648–55. https://doi.org/10.1039/C5TA06366C.

[76] Cheng Y, Li D, Shi L, Xiang Z. Efficient unitary oxygen electrode for air-based flow batteries. Nano Energy 2018;47:361–7. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.013.

[77] Pichler B, Weinberger S, Reščec L, Grimmer I, Gebetsroither F, Bitschnau B, et al. Bifunctional electrode performance for zinc-air flow cells with pulse charging. Electrochimica Acta 2017;251:488–97. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.128.

[78] Han X, Li X, White J, Zhong C, Deng Y, Hu W, et al. Metal-Air Batteries: From Static to Flow System. Adv Energy Mater 2018;8:1801396. https://doi.org/10.1002/aenm.201801396.

[79] Moureaux F, Stevens P, Toussaint G, Chatenet M. Timely-activated 316L stainless steel: A low cost, durable and active electrode for oxygen evolution reaction in concentrated alkaline environments. Applied Catalysis B: Environmental 2019;258:117963. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117963.

[80] ジアン, ジピン. Zinc / air battery with improved negative electrode. JP2007516567A, 2003.

[81] Liu J. Metal-air battery with an extended service life. US6773842B2, 2002.

[82] Toussaint G, Stevens P, Rudignon N, Toussaint B. (54) METAL-AIRACCUMULATOR WITH AIR n.d.:7.

[83] Zhang W, Xie C, Zhang H, Li X. Inhibition of Zinc Dendrite Growth in Zinc-Based Batteries. ChemSusChem 2018;11:3996–4006. https://doi.org/10.1002/cssc.201801657.

[84] Wang K, Pei P, Ma Z, Chen H, Xu H, Chen D, et al. Growth of oxygen bubbles during recharge process in zinc-air battery. Journal of Power Sources 2015;296:40–5. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.039.

[85] Hine F. Hydrodynamic Studies on a Vertical Electrolyzer with Gas Evolution under Forced Circulation. J Electrochem Soc 1984;131:83. https://doi.org/10.1149/1.2115551.

[86] Phillips R, Edwards A, Rome B, Jones DR, Dunnill CW. Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design. International Journal of Hydrogen Energy 2017;42:23986–94. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.184.

[87] Zhang D, Zeng K. Evaluating the Behavior of Electrolytic Gas Bubbles and Their Effect on the Cell Voltage in Alkaline Water Electrolysis. Ind Eng Chem Res 2012;51:13825–32. https://doi.org/10.1021/ie301029e.

[88] Gabrielli C, Huet F, Keddam M, Macias A, Sahar A. Potential drops due to an attached bubble on a gas-evolving electrode. J Appl Electrochem 1989;19:617–29. https://doi.org/10.1007/BF01320636.

[89] Wang K, Pei P, Ma Z, Chen H, Xu H, Chen D, et al. Growth of oxygen bubbles during recharge process in zinc-air battery. Journal of Power Sources 2015;296:40–5. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.039.

[90] On the structure of charged interfaces. Proc R Soc Lond A 1963;274:55–79. https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0114.

[91] Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: Wiley; 2001.

[92] Sawyer DT, Sobkowiak A, Roberts JL, Sawyer DT. Electrochemistry for chemists. 2nd ed. New York: Wiley; 1995.

[93] Darchen A. Électrochimie appliquée - Caractérisations des systèmes électrochimiques 2010:23.

[94] Kottke PA, Fedorov AG. Generalized Principles of Unchanging Total Concentration. J Phys Chem B 2005;109:16811–8. https://doi.org/10.1021/jp052358t.

[95] Nernst W. Nernst. Z Physik Chem 1904;47:52.

[96] Tafel J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. Z Phys Chem 1905;50:641.

[97] Butler JAV. PART II THE KINETIC INTERPRETATION OF THE NERNST THEORY OF ELECTROMOTIVE FORCE 1923.

[98] Nicholson RS. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. Anal Chem 1965;37:1351–5. https://doi.org/10.1021/ac60230a016.

[99] DuVall SH, McCreery RL. Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes. Anal Chem 1999;71:4594–602. https://doi.org/10.1021/ac990399d.

[100] Bond AM, Feldberg SW. Analysis of Simulated Reversible Cyclic Voltammetric Responses for a Charged Redox Species in the Absence of Added Electrolyte. J Phys Chem B 1998;102:9966–74. https://doi.org/10.1021/jp9828437.

[101] Gabrielli C, Huet F, Keddam M, Macias A, Sahar A. Potential drops due to an attached bubble on a gas-evolving electrode. Journal of Applied Electrochemistry 1989;19:617–29.

[102] Vogt H, Balzer RJ. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes. Electrochimica Acta 2005;50:2073–9. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.09.025.

[103] Trafela Š, Zavašnik J, Šturm S, Rožman KŽ. Formation of a Ni(OH)2/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. Electrochimica Acta 2019;309:346–53. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.060.

[104] Yi Y, Weinberg G, Prenzel M, Greiner M, Heumann S, Becker S, et al. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode. Catalysis Today 2017;295:32–40. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013.

[105] Noel M, Anantharaman PN. Voltammetric studies on glassy carbon electrodes I: Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes in H2SO4, Na2SO4 and NaOH media. Surface and Coatings Technology 1986;28:161–79. https://doi.org/10.1016/0257-8972(86)90055-1.

[106] Wang Y, Tie J, Tu G, Sun S, Zhao R, Zhang Z. Effect of gas bubble on cell voltage oscillations based on equivalent circuit simulation in aluminum electrolysis cell. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2015;25:335–44. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63609-3.

[107] Jones SF, Evans GM, Galvin KP. Bubble nucleation from gas cavities — a review. Advances in Colloid and Interface Science 1999;80:27–50. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00074-8.

[108] Young FR. Cavitation McGraw-Hill, London, 1989. 16 CE Brennen. Cavitation and Bubble Dynamics 1995.

[109] Elies P, Le Jeune B, Marie J-P, Cariou J, Lotrian J. Surface rugosity and polarimetric analysis. In: Gorecki C, editor., Besancon, France: 1996, p. 719–29. https://doi.org/10.1117/12.250804.

[110] Battino R. Oxygen and Ozone: Solubility Data Series. vol. 7. Elsevier; 2015.

[111] Tromans D. Modeling Oxygen Solubility in Water and Electrolyte Solutions. Ind Eng Chem Res 2000;39:805–12. https://doi.org/10.1021/ie990577t.

[112] Sakuma G, Fukunaka Y, Matsushima H. Nucleation and growth of electrolytic gas bubbles under microgravity. International Journal of Hydrogen Energy 2014;39:7638–45. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.059.

[113] Vachaparambil KJ, Einarsrud KE. Explanation of Bubble Nucleation Mechanisms: A Gradient Theory Approach. J Electrochem Soc 2018;165:E504–12. https://doi.org/10.1149/2.1031810jes.

[114] Yue P, Feng JJ, Liu C, Shen J. A diffuse-interface method for simulating two-phase flows of complex fluids. J Fluid Mech 2004;515:293–317. https://doi.org/10.1017/S0022112004000370.

[115] Xu W, Lan Z, Peng BL, Wen RF, Ma XH. Effect of surface free energies on the heterogeneous nucleation of water droplet: A molecular dynamics simulation approach. The Journal of Chemical Physics 2015;142:054701. https://doi.org/10.1063/1.4906877.

[116] Etude de la dynamique de bulles formées en paroi par injection ou ébullition : effet de la gravité et des forces hydrodynamiques n.d.:212.

[117] Klausner JF, Mei R, Bernhard DM, Zeng LZ. Vapor bubble departure in forced convection boiling. International Journal of Heat and Mass Transfer 1993;36:651–62. https://doi.org/10.1016/0017-9310(93)80041-R.

[118] Pierre-Simone L. Supplément au tome 10 de Mécanique céleste. 1806.

[119] Duhar G, Colin C. Dynamics of bubble growth and detachment in a viscous shear flow. Physics of Fluids 2006;18:077101. https://doi.org/10.1063/1.2213638.

[120] Glas JP, Westwater JW. Measurements of the growth of electrolytic bubbles. International Journal of Heat and Mass Transfer 1964;7:1427–43. https://doi.org/10.1016/0017-9310(64)90130-9.

[121] Scriven LE. On the dynamics of phase growth. Chemical Engineering Science 1959;10:1–13. https://doi.org/10.1016/0009-2509(59)80019-1.

[122] Verhaart HFA, de Jonge RM, van Stralen SJD. Growth rate of a gas bubble during electrolysis in supersaturated liquid. International Journal of Heat and Mass Transfer 1980;23:293–9. https://doi.org/10.1016/0017-9310(80)90117-9.

[123] L. J. J. J. Boiling Phenomena. vol. 1. New York: 1979.

[124] Brandon NP, Kelsall GH. Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes. J Appl Electrochem 1985;15:475–84. https://doi.org/10.1007/BF01059288.

[125] Rayleigh, Lord. VIII. *On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 1917;34:94–8. https://doi.org/10.1080/14786440808635681.

[126] Maciel P, Nierhaus T, Damme SV, Parys HV, Deconinck J, Hubin A. New model for gas evolving electrodes based on supersaturation. Electrochemistry Communications 2009;11:875–7. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.02.011.

[127] Chandran P, Bakshi S, Chatterjee D. Study on the characteristics of hydrogen bubble formation and its transport during electrolysis of water. Chemical Engineering Science 2015;138:99–109. https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.041.

[128] Cornillon P-A, Matzner-Løber E. Régression: théorie et applications. Paris: Springer; 2007.

[129] Lagrarias et al. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions 1998.

[130] Haosheng Chen. Study of Drag Forces on a Designed Surface in Bubbly Water Lubrication Using Electrolysis 2006.

[131] Texier, Roux. Physique statistique Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs - Cours, 90 exercices et problèmes corrigés. 2017.

[132] Paul Chew. Constrained delaunay triangulations. Springer, Algroithmica n.d.

[133] Fang Q, Boas D. iso2mesh: a 3D surface and volumetric mesh generator for MATLAB/Octave. Línea] Disponible En: Http://Iso2mesh Sourceforge Net/Cgibin/Index Cgi 2010.

[134] J. Kowalski et al. Recent advances in molecular engineering of redox active organic molecules for nonaqueous flow batteries. Current Opinion in Chemical Engineering. 2016

[135] D.A.J. Rand et al. Lead-acid battery fundamentals 2017.

[136] C. Zequine et al. High Per formance and Flexible Supercapacitors based on Carbonized Bamboo Fibers for Wide Temperature Applications. Scientific Reports. 2016

Table des figures :

Figure 1 : *Évolution du prix des batteries Lithium-ion par kWh depuis 2010* 10
Figure 2 : *Démonstrateur d'une batterie Zinc-Air développée par ZnR Batteries* 11
Figure 3 : (a) *Evolution de la population mondiale par région* ***(b)*** *Evolution de la consommation annuelle d'électricité mondiale en TWh* 18
Figure 4 : *Diagramme des prévisions énergétiques pour différents scénarios envisagés pour le véhicule* 19
Figure 5 : *Comparaison de l'évolution de la part des énergies renouvelables dans la CTEF pour deux scénarios envisagés* 20
Figure 6 : *Diagramme des différentes technologies de stockage de l'énergie* 21
Figure 7 : **(a)** *Vue schématique d'un STEP.* **(b)** *Production totale d'électricité par source (2018)* 22
Figure 8 : *Vue schématique d'un supercondensateur* 25
Figure 9 : *Schéma de principe de la décharge d'une batterie Lithium-ion* 27
Figure 10 : *Fonctionnement d'une cellule électrochimique Plomb-acide* 29
Figure 11 : *Courbe intensité-potentiel d'une batterie au plomb* 30
Figure 12 : *Principe de fonctionnement d'une batterie Ni-Cd* 32
Figure 13 : *Batterie Lithium-ion* **(a)** *Vue éclatée* **(b)** *Schématisation des matériaux d'intercalation* 35
Figure 14 : *Principe de fonctionnement d'une batterie redox flow* 36
Figure 15 : **(a)** *Densités d'énergie théorique de différentes technologies* **(b)** *Caractéristiques des différents types de batteries métal-air* 39
Figure 16 : *Schémas des différentes technologies de cellules Lithium-air rechargeables* ***(a)*** *Electrolyte aqueux* **(b)** *Electrolyte organique* **(c)** *Cellule hybride* **(d)** *Electrolyte solide* 41
Figure 17 : **(a)** *Cellule industrielle développée par ZnR Batteries* **(b)** *Schéma d'une cellule Zinc-Air à deux électrodes* 44
Figure 18 : (a) Evolution de la croissance dendritique en présence d'additifs **(b)** *Photo d'un séparateur percé par la formation de dendrite* 46

Figure 19 : *Illustration de la dégradation d'une électrode à air* ***(a)*** *Processus de décharge* ***(b)*** *Processus de charge [72]* 47
Figure 20 : *Montage Zinc-Air à 3 électrodes (3ème électrode en Nickel)* ***(a)*** *Processus de décharge* ***(b)*** *Processus de charge* 48
Figure 21 : ***(a)*** *Schéma de principe du procédé de stéréolithographie (SLA)* ***(b)*** *photographie d'une imprimante 3D par SLA (Formlabs, Form 2)* 56
Figure 22 : CAO des cellules millifluidiques réalisées et dimensions associées 58
Figure 23 : (a) Vue éclatée de la cellule Zinc-Air. **(b)** CAO et dimension du séparateur. **(c)** Photo légendée de la cellule Zinc-Air en écoulement 60
Figure 24 : *Double couche entre un solide et un liquide et évolution du potentiel* **(a)** *plaque solide* **(b)** *particule sphérique solide* 62
Figure 25 : **(a)** *Réaction électrochimique limitée par la diffusion* **(b)** *Evolution de la concentration locale* 63
Figure 26 : *Courbes intensité-potentiel pour différentes cinétiques* **(a)** *la diffusion n'est pas limitante* **(b)** *réaction limitée par la diffusion* 66
Figure 27 : *Montage à 3 électrodes pour les mesures électrochimiques* 67
Figure 28 : Voltampérométrie cyclique expérimentale des électrodes à dégagement de gaz (scan = 50 mV/s) **(a)** Platine **(b)** Nickel **(c)** Carbone **(d)** Tracés de Tafel associés 71
Figure 29 : Mise en évidence de l'effet de l'écoulement sur des électrodes de taille industrielle. Chronopotentiométrie réalisée à j = 3 mA/cm² & Q = 1.5 mL/s **(a)** Electrode de Nickel (dégagement d'oxygène). **(b)** Contre-électrode de Zinc (électrodéposition de Zinc) .. 72
Figure 30 : Mesure de la tension de cellule en fonction de la densité de courant appliquée pour différents débits **(a)** Cellule à électrolyse **(b)** Cellule Zinc-Air 73
Figure 31 : Mesures expérimentales du potentiel électrique en fonction du temps pour différents débits à j = 3 mA/cm² **(a)** carbone, **(b)** platine **(c)** nickel, **(d)** zinc 74
Figure 32 : Chronopotentiométrie expérimentale à l'électrode de nickel avec électrolyte statique (courbes noires) et avec flux (courbes en couleur) **(a)** j = 3 mA/cm² **(b)** j = 5 mA/cm² **(c)** j = 20 mA/cm² 76
Figure 33 : Chronopotentiométrie expérimentale à l'électrode de Platine avec électrolyte statique (courbes noir) et avec flux (courbes en couleur) **(a)** j = 3 mA/cm² **(b)** j = 10 mA/cm² **(c)** j = 20 mA/cm² 77
Figure 34 : Chronopotentiométrie expérimentale à l'électrode de Carbone avec électrolyte statique (courbes noires) et en flux (courbes en couleur) **(a)** j = 3 mA/cm² **(b)** j = 10 mA/cm² **(c)** j = 20 mA/cm² 79

Figure 35 : Dispositif de mesure pour microscopie optique. **(a)** Vue schématique légendée de la cellule Zinc-Air utilisée pour la caractérisation optique. **(b)** Photo d'une cellule en fonctionnement sous microscope. 81
Figure 36 : *Nucléation homogène et hétérogène de bulles par supersaturation de gaz. D'après S.F Jones et al.* 83
Figure 37 : Nucléation de bulles électrochimiques sur une électrode avec imperfection de l'état de surface 84
Figure 38 : Equilibre statique d'une bulle générée à une électrode 85
Figure 39 : Première phase de croissance d'un bulle d'oxygène formée sur une électrode : absorption de la couche de supersaturation 89
Figure 40 : Deuxième phase de croissance d'une bulle d'oxygène formée à la surface d'une électrode : croissance contrôlée par la diffusion d'oxygène 90
Figure 41*:* *Troisième phase de croissance d'une bulle d'oxygène formée au contact d'une électrode : effet Faradique* 91
Figure 42 : **(a)** *Évolution du rayon d'une bulle d'oxygène générée* **(b)** *Efficacité du processus de croissance par différentes électrodes selon les trois phases* 92
Figure 43 : **(a)** *Coalescence de deux bulles à la grille de Nickel avec j = 1 mA/cm²* **(a)** *sur la même maille* **(b)** *sur des mailles voisines* 94
Figure 44 : Apparition de trains de bulles à l'électrode de Nickel pour j = 3 mA/cm² et Q = 0 mL/s 94
Figure 45 : Photo de la surface de l'électrode de nickel par microscope (x12.5) pour Q = 0 mL/s **(a)** j = 0.5 mA/cm² **(b)** j = 1 mA/cm² **(c)** j = 3 mA/cm² **(d)** j = 10 mA/cm² 95
Figure 46 : Distribution des rayons de détachement de bulles à l'électrode de nickel pour différentes densités de courant à débit nul 96
Figure 47 : Mesures du rayon critique de détachement des bulles d'oxygène issues de la population A (grande taille) en fonction de la densité de courant **(a)** électrode de nickel **(b)** électrode de platine 97
Figure 48 : Images de la surface de l'électrode pour j = 3 mA/cm² pour différents débits à grossissement X12,5 **(a)** 0 mL/s. **(b)** 0,75 mL/s. **(c)** 1,5 mL/s. (d) 3 mL/s. 99
Figure 49 : Images de la surface de l'électrode pour j = 3 mA/cm² pour différents débits à grossissement X40. **(a)** 0 mL/s. **(b)** 0,75 mL/s. **(c)** 1,5 mL/s. (d) 3 mL/s. 99
Figure 50 : Evolution de la distribution en taille des bulles sur l'électrode de nickel avec le débit d'écoulement pour 100 bulles mesurées 100

Figure 51 : Dépendance du rayon critique moyen des deux populations de bulles avec le débit d'écoulement de l'électrolyte pour la grille de Nickel. **(a)** Grandes bulles (pop A). **(b)** Petites bulles (pop B) 101
Figure 52 : Schéma de principe de l'algorithme permettant de sortir d'un minimum local pour la méthode des moindres carrés 112
Figure 53 : Comparaison des résultats de modélisation avec les résultats expérimentaux à l'électrode de Nickel **(a)** j = 3 mA/cm² **(b)** j = 5 mA/cm² **(c)** j = 20 mA/cm² 114
Figure 54 : Comparaison des résultats de modélisation avec les résultats expérimentaux à l'électrode de Platine **(a)** j = 3 mA/cm² **(b)** j = 10 mA/cm² **(c)** j = 20 mA/cm² 115
Figure 55 : Comparaison des résultats de modélisation avec les résultats expérimentaux à l'électrode de Carbone **(a)** j = -3 mA/cm² **(b)** j = -10 mA/cm² **(c)** j = -20 mA/cm² 116
Figure 56 : Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de **Platine** soumise à différentes densité de courant à débit d'électrolyte nul **(a)** population A (grands rayons), **(b)** population B (faibles rayons) 121
Figure 57 : Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de **Nickel** soumise à différentes densité de courant **(a)** la population A (grands rayons), **(b)** la population B (faibles rayons) 122
Figure 58 *Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de* ***Carbone*** *soumise à différentes densité de courant pour* **(a)** *la population A (grands rayons),* **(b)** *la population B (faibles rayons)* 122
Figure 59 : Evolution de la constante de temps à débit nul en fonction de la densité de courant. **(a)** Platine **(b)** Nickel **(c)** Carbone 123
Figure 60 : *Evolution théorique du taux de surface active en fonction du temps à l'électrode de Nickel pour différents rayons critiques* 126
Figure 61 : Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de **Platine** pour j = 10 mA/cm² et différents débits d'électrolyte **(a)** population A (grands rayons), **(b)** population B (faibles rayons) 127
Figure 62 : Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de **Nickel** pour j = 10 mA/cm² et différents débits d'électrolyte **(a)** population A (grands rayons), **(b)** population B (faibles rayons) 128
Figure 63 : Nombre de bulles de à la surface de l'électrode de **Carbone** pour j = 10 mA/cm² et différents débits d'électrolyte **(a)** population A (grands rayons), **(b)** population B (faibles rayons) 128

Figure 64: Evolution temporelle du taux de surface active à l'électrode de Nickel pour j = 3 mA/cm². **(a)** Q = 0 mL/s **(b)** Q = 1,5 mL/s 129
Figure 65 : Constante de temps globale pour chacune des électrodes en fonction du débit **(a)** Platine **(b)** Nickel **(c)** Carbone 130
Figure 66 : Surtension théorique en fonction du rapport de surface active pour les différentes électrodes 131
Figure 67 : *Maillage surfacique par triangulation de Delaunay* ***(a)*** *Plaque* ***(b)*** *Grille* 140
Figure 68 : *Comparaison des résultats de simulation numérique avec les résultats expérimentaux de chronopotentiommétrie à l'électrode de Platine pour* ***(a)*** *j=5 mA/cm²* ***(b)*** *j=10 mA/cm²* ***(c)*** *j=20 mA/cm²* 144
Figure 69 : Evolution de la probabilité de décrochage à l'électrode de Platine en fonction du rayon critique **(a)** électrolyte statique pour différentes densités de courant ***(b)*** électrolyte en régime d'écoulement 146
Figure 70 : (a) *Probabilité de décrochage des deux populations en fonction du rayon critique pour l'électrode de Platine à j = 10 mA/cm². (b) Distribution des rayons critiques de simulation pour chaque population sur des échantillons de 20 000 bulles* 147
Figure 71 : Simulation numérique d'écoulement (a) Champ de vitesse (b) Gradient de pression (c) Profils de vitesse à différentes positions x pour une profondeur 156
Figure 72 : (a) Résultats expérimentaux de la mesure des pertes de charge. **(b)** Schéma légendé du dispositif expérimental 159
Figure 73 : *Nombre de bulles stationnaire en surface en fonction de la densité de courant pour différents débits d'écoulement pour* **(a)** *Electrode de platine.* **(b)** *Electrode de carbone.* **(c)** *Electrode de nickel. Nombre de bulles stationnaire en surface en fonction débit d'écoulement pour différentes densités de courant pour* **(d)** *Electrode de platine.* **(e)** *Electrode de carbone.* **(f)** *Electrode de nickel* 162
Figure 74 : *Taux de surface active en fonction du débit pour des densités de courant allant de 1 à 50 mA/cm² par pas de 5 mA/cm²* ***(a)*** *Platine ;* ***(b)*** *Carbone ;* ***(c)*** *Nickel* 164
Figure 75: *Taux de la surtension en fonction du débit allant de 1 à 50 mA/cm² par pas de 5 mA/cm². (a) Platine ; (b) Carbone ; (c) Nickel* 165
Figure 76 : *Puissance en fonction du débit de l'électrolyte pour la cellule zinc-air en charge* **(a)** *Puissance brute et Puissance hydraulique* **(b)** *Gain de puissance net.* 168
Figure 77 : Puissance en fonction du débit de l'électrolyte pour la cellule à électrolyse **(a)** Puissance brute et Puissance hydraulique **(b)** Gain de puissance net. 169

Figure 78 : *Gain net de puissance calculé en fonction du débit de l'électrolyte pour des densités de courant supérieures à j = 20 mA/cm²* 170
Figure 79 : Débit optimal en fonction de la densité de courant 170
Figure 80 : Profils de vitesses d'écoulement simulée pour Q = 1,5 mL/s. **(a)** cellule à 6 canaux d'écoulement. **(b)** Cellule à canaux triangulaires 172
Figure 81 : Profils de vitesse calculés dans les deux géométries étudiées pour x = xf/2 et z = z/2 173
Figure 82: Résultats expérimentaux et de simulation de la puissance nécessaire à l'écoulement d'électrolyte en fonction du débit pour les deux géométries étudiées 174
Figure 83 : Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Platine pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle. **(a)** j = 3 mA/cm². **(b)** j = 10 mA/cm². **(c)** j = 20 mA/cm² 176
Figure 84 : Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Platine pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle. j = 50 mA/cm² 177
Figure 85 : Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Nickel pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle. **(a)** j = 3 mA/cm². **(b)** j = 10 mA/cm². **(c)** j = 20 mA/cm² 178
Figure 86 : Résultats de chronopotentiométrie à l'électrode de Nickel pour la géométrie d'écoulement par canal d'injection en triangle. j = 50 mA/cm² 179
Figure 87 : Evolution du taux de surface active de l'électrode de Platine en écoulement d'électrolyte pour les deux géométries étudiées. **(a)** j = 3 mA/cm². **(b)** j = 10 mA/cm². **(c)** j = 20 mA/cm² 181
Figure 88 : Evolution du taux de surface active de l'électrode de Platine à débit nul pour les deux géométries étudiées. **(a)** j = 3 mA/cm². **(b)** j = 10 mA/cm². **(c)** j = 20 mA/cm² 182
Figure 89 : Evolution de la surtension liée à la présence de bulles à l'électrode de Platine en écoulement d'électrolyte, pour les deux géométries étudiées. **(a)** j = 3 mA/cm². **(b)** j = 10 mA/cm². **(c)** j = 20 mA/cm² 183
Figure 90 : Evolution de la surtension liée à la présence de bulles à l'électrode de Platine à débit nul, pour les deux géométries étudiées. **(a)** j = 3 mA/cm². **(b)** j = 10 mA/cm². **(c)** j = 20 mA/cm² 184
Figure 91 : Mise en évidence des oscillations de surface active et de potentiel pour l'électrode de Platine à débit nul, pour j = 20 mA/cm² 185
Figure 92 : Potentiel mesuré à l'électrode de Zinc par Zhang et al. **(a)** Sans écoulement d'électrolyte. **(b)** En écoulement d'électrolyte. **(c)** Morphologie des dendrites observée sous

MEB sans écoulement d'électrolyte pour j = 100 mA/cm². **(d)** Morphologie des dendrites observée sous MEB avec écoulement d'électrolyte pour j = 100 mA/cm². 191
Figure 93 : (a) Simulation numérique de la concentration locale en ions zincates. **(b)** Evolution de la densité de courant locale pour différents débits d'électrolyte 192
Figure 94 : Schéma de la cellule Zinc-Air en charge utilisée pour l'étude du temps de court-circuit 193
Figure 95 : Résultats de chronopotentiométrie pour j = 5 mA/cm² en régime statique et en régime d'écoulement d'électrolyte. 193

RÉSUMÉ

La charge rapide des batteries métal-air représente un des verrous technologiques auquel cette technologie est confrontée. Pour répondre à cette problématique, l'électrolyte est soumis à un écoulement pour évacuer les bulles d'oxygène sources d'affaiblissement de l'efficacité de ces batteries. L'écoulement de l'électrolyte permet une réduction du potentiel des électrodes à dégagement de gaz. L'électrode présente une surface active plus élevée réduisant son potentiel électrique pour un courant donné. La microscopie optique met en évidence le caractère bimodal de la répartition de la taille de bulles qui tend vers une répartition monomodal lorsque le débit augmente. Ces caractérisations électrochimiques et optiques apportent les informations pour développer un modèle analytique pour la prédiction du comportement dynamique de ces systèmes. Ce modèle est complété par une simulation numérique qui met en évidence les phénomènes oscillatoires mesurés à forts courants. L'optimisation énergétique du procédé est réalisée par le choix d'un débit optimal qui concilie le gain en puissance électrique et les pertes de charges hydrauliques. La diminution des pertes par l'adaptation de la géométrie de la cellule d'écoulement a été abordée. La cellule à configuration triangulaire permet une double optimisation énergétique. Ces cellules ont été testées expérimentalement et présentent de meilleures caractéristiques en termes d'évacuation naturelle et forcée des bulles.
Une étude préliminaire et les perspectives de l'effet de l'écoulement sur les dendrites de zinc sont présentées. L'écoulement de l'électrolyte dans la cellule augmente le temps de court-circuit.

MOTS CLÉS

Stockage d'énergie – Batterie métal-air – fluidique – optimisation énergétique – modélisation

ABSTRACT

The fast charge of metal-air batteries represent one of the main scientific and technical challenges facing this technology. Oxygen bubbles formed during the charge process has a negative impact on the performances of the cells. Using flowing electrolyte for the evacuation of oxygen bubbles leads to a decrease of the electric potential of the gas evolving electrodes. For a given current, the electrode has more active surface, decreasing its potential. Optical measurement under microscope shows the bimodal distribution of the bubbles sizes. This repartition trends to a uni-modal distribution when the flow rate of the electrolyte increases. Those electrochemical and optical characterizations bring information to develop an analytical modelling for the predictions of the dynamic behavior of these systems. A numerical simulation is also proposed to complete the analytical model. This simulation is able to reproduce the oscillatory behavior at high currents. The optimization of the energy efficiency of the process is done by calculating and choosing an optimal flow rate, corresponding to the best balance between the power gained and the hydraulic power consumed by the flow. The decrease of the hydraulic power needed is done by the adaptation of the geometry of the flow cells. Triangular configuration for the inlet and outlet zones of the flow are tested and shows better characteristics for natural and forced evacuation of the bubbles.
A preliminary study and outlooks of the effect of flowing electrolyte on zinc dendrites are presented. Flowing electrolyte increase the time before short-circuit.

KEYWORDS

Energy storage – Metal-Air Batteries – Fluidics – Energy optimization – Modelling