

UE HAC932C

Electrochimie des solides pour l'énergie et l'environnement

Partie 2 : Thermodynamique des interfaces, cinétique des réactions d'électrodes et applications de l'électrochimie des solides en environnement (capteurs) et énergie (piles à combustible, électrolyseurs)

Marc.Cretin@umontpellier.fr

But : *acquérir les bases théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes de fonctionnement d'un système électrochimique à électrolyte solide*

Outils : ✓ *Thermodynamique chimique*

↳ loi de Nernst

✓ *Cinétique*

↳ transfert de charge

↳ transport de matière

✓ *Courbes $I = f(E)$*

L'électrochimie et l'électrochimie des solides

Applications industrielles de l'électrochimie

• *Corrosion*

• *Électrosynthèse*

Al, Cl₂ & NaOH, F₂, Na, Li, Mg, ...

• *Stockage et conversion de l'énergie :*

piles et accumulateurs rechargeables pour

- **les appareils électroniques portables**
- **le transport** (démarrage d'automobiles à moteur thermique, ou développement du véhicule électrique...)
- **les applications stationnaires** (la cogénération d'énergie, l'alimentation en énergie de sites isolés...)
- **le domaine médical** (prothèses auditives, pacemakers...)

• *Traitements de surface*

- le polissage et l'usinage de pièces (**électroformage**)
- la **galvanoplastie**
(par exemple le dépôt de zinc pour la protection contre la corrosion de pièces métalliques dans l'industrie automobile)
- la **métallisation décorative** d'objets (argent, or, chrome)

• *Analyse et mesure*

- **capteurs électrochimiques**
- analyses de **polluants**

• *Environnement*

- **épur**ation d'effluents, **des**salement des eaux par électrodialyse
- **de**struction de polluants par procédés électrochimiques d'oxydation avancée
- **dés**infection par production *in situ* d'une espèce oxydante

Plan du cours

1^{ère} partie :

- ✓ **Notions de base en électrochimie et applications aux solides**
 - Description et mécanismes de fonctionnement d'une **chaîne électrochimique**.
 - Notion de **courant**.

2^{ème} partie :

- ✓ **Thermodynamiques des interfaces électrochimiques en équilibre**
 - **Interfaces : les différents types de jonction**
 - **Force motrice de la réaction électrochimique.**
 - Energie de Fermi, **potentiel** d'électrode absolu et tension de cellule.
 - **Etablissement de la loi de Nernst**
 - **Les cellules galvaniques en phase solide à conduction ionique :**
Aspect appliqué : capteurs à gaz et capteurs ioniques

3^{ème} partie :

- ✓ **Cinétiques des réactions d'électrodes**
 - **Processus faradique et non faradique :**
 - ✓ Loi de Faraday
 - ✓ Double couche électrochimique
 - ✓ Surtensions et polarisations
 - **Mécanisme des réactions électrochimiques :**
 - ✓ Transfert de charge et transport de matière
 - ✓ Systèmes réversibles et irréversibles
 - ✓ Courbes $I=f(E)$

4^{ème} partie :

- ✓ **Matériaux de l'électrochimie du solide et applications capteurs et générateurs**

Bibliographie

Électrochimie :

- « *Électrochimie : des concepts aux applications* »

F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallat-Renault Ed. Dunod (2005)

- « *L'électrochimie : fondamentaux avec exercices corrigés* »

C. Lefrou, S. Sadki, P. Fabry et J.-C. Poignet Ed. EDP Sciences, Collection Grenoble Sc. (2009)

- « *Électrochimie : principes, méthodes et applications* »

A. J. Bard, L. R. Faulkner, R. Rosset et D. Bauer Ed. John Wiley & Sons (1983)

Thermodynamique chimique et cinétique :

- « *Thermodynamique & équilibres chimiques* »

A. Gruger Ed. Dunod (2004)

Electrochimie du solide :

- « *Électrochimie des solides* »

C. Desportes et al. Ed. Collection Grenoble Sc. (1994), Presses Universitaires de France

- « *Capteurs électrochimiques, Fonctionnement, utilisation, conception. Cours et exercices corrigés* »

P. Fabry, C. Gondran, Technosup, les filières technologiques des enseignements supérieurs, Ed. Ellipses, 2008

Première partie :

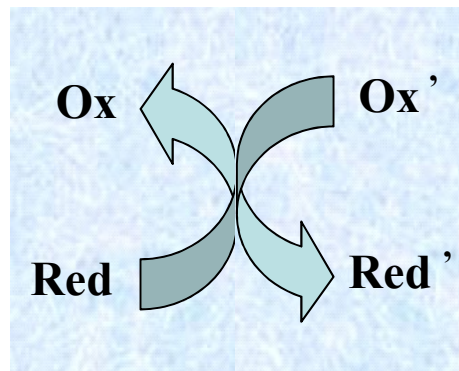
**Notions de base en électrochimie
et applications aux solides**

Concepts de base en électrochimie et applications aux solides

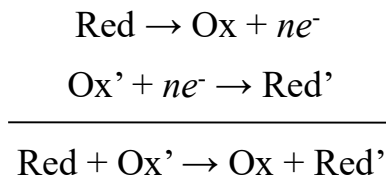
■ Etudie les réactions d'échange d'électrons (rédox) dans des conditions particulières :

deux configurations possibles

✓ *par contact direct des réactifs*

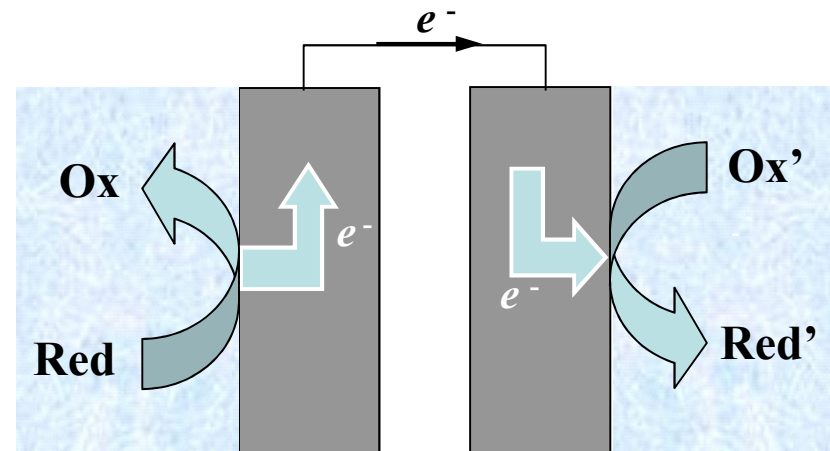


réaction **chimique** rédox en solution



• *aucun travail utile n'est récupéré
(cas équivalent à une pile en court-circuit)*

✓ *par transfert des charges au travers d'une interface*

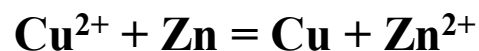


réaction **électrochimique** à l'interface
M | électrolyte

• *le travail électrique fourni par la réaction
peut être, au moins en partie, récupéré sous
forme d'énergie électrique*

Concepts de base en électrochimie

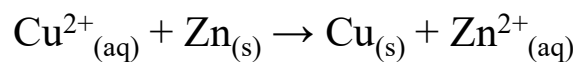
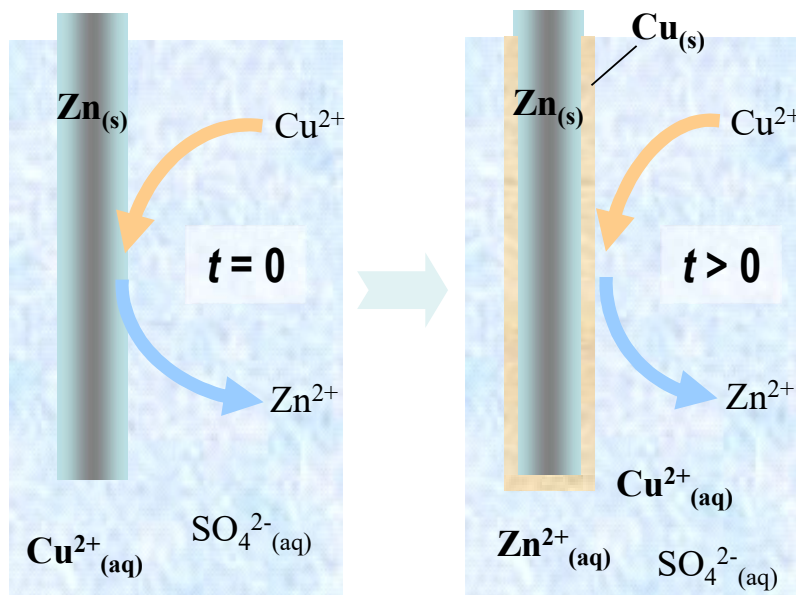
■ Par exemple :



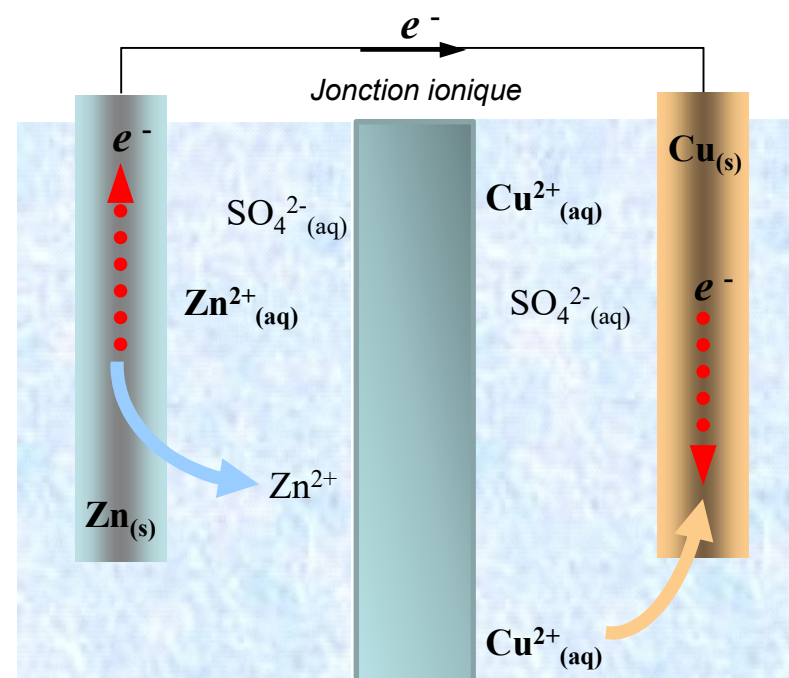
✓ réaction rédox par contact des réactifs

✓ réaction rédox par transfert électronique au travers d'une interface

Ce n'est pas de l'électrochimie !



• aucun travail utile n'est récupéré



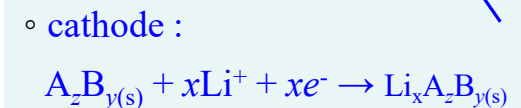
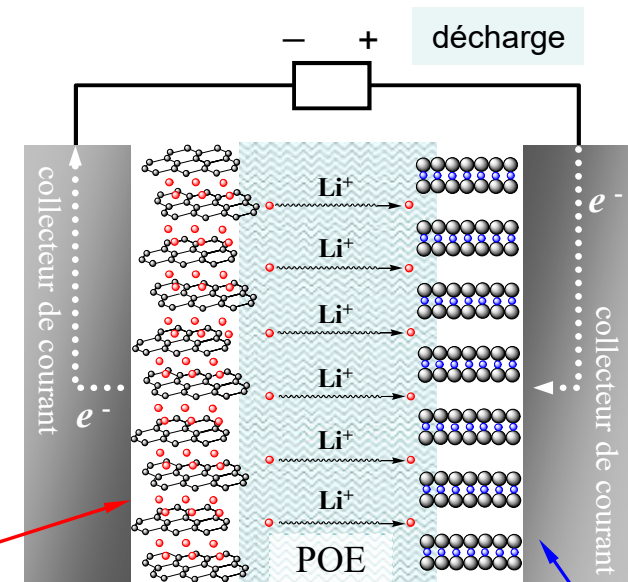
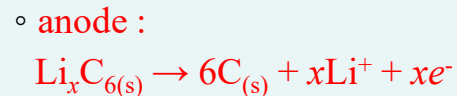
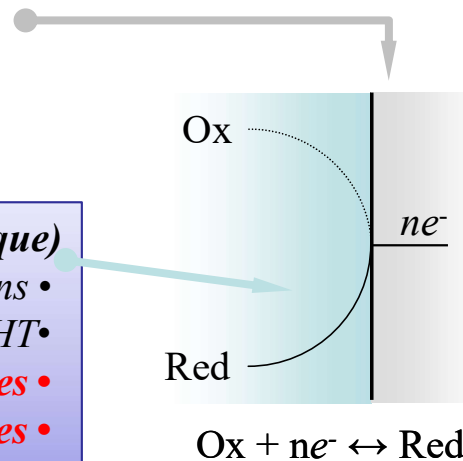
• le travail électrique fourni par la réaction peut être récupéré (en partie)

Concepts de base en électrochimie

- Un processus électrochimique est constitué de l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un **transfert de charge électrique à travers l'interface formé par la mise en contact d'une électrode avec un électrolyte, c'est-à-dire d'un conducteur électrique avec un conducteur ionique** ; ce type d'interface est une interface électrochimique.
- Le transfert de charge au travers de cette interface correspond au passage d'un courant, **il a pour effet de produire une transformation chimique au niveau de l'interface** : c'est une réaction électrochimique ou réaction d'électrode. Les substances qui réagissent au niveau des électrodes sont dites électroactives.

*Électrode
(conducteur électronique
ou mixte et /ou
à insertion)*

Électrolyte (conducteur ionique)
solutions •
sels fondus, comme NaCl à HT •
oxydes solides non-stœchiométriques •
électrolytes polymères •

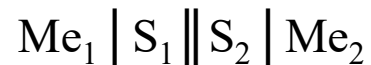


Cellule électrochimique

Définition :

- **Deux électrodes** (constituées de matériaux conducteurs électroniques et, éventuellement, ioniques) **séparées par au moins un électrolyte** (dans lequel les charges sont transportées exclusivement par le mouvement des ions) **et reliées par un conducteur métallique**.

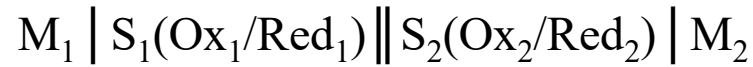
- Notation classique utilisée pour décrire la structure des cellules électrochimiques :



- ✓ Un trait vertical représente la frontière entre deux phases dans lesquelles les porteurs de charge peuvent être de nature différente (une phase conducteur électronique et une phase conducteur ionique par exemple).
- ✓ Si la chaîne électrochimique comporte une succession de milieux électrolytiques, on utilise une double barre verticale, \parallel , pour matérialiser la zone de séparation des deux électrolytes.

● Cellule électrochimique

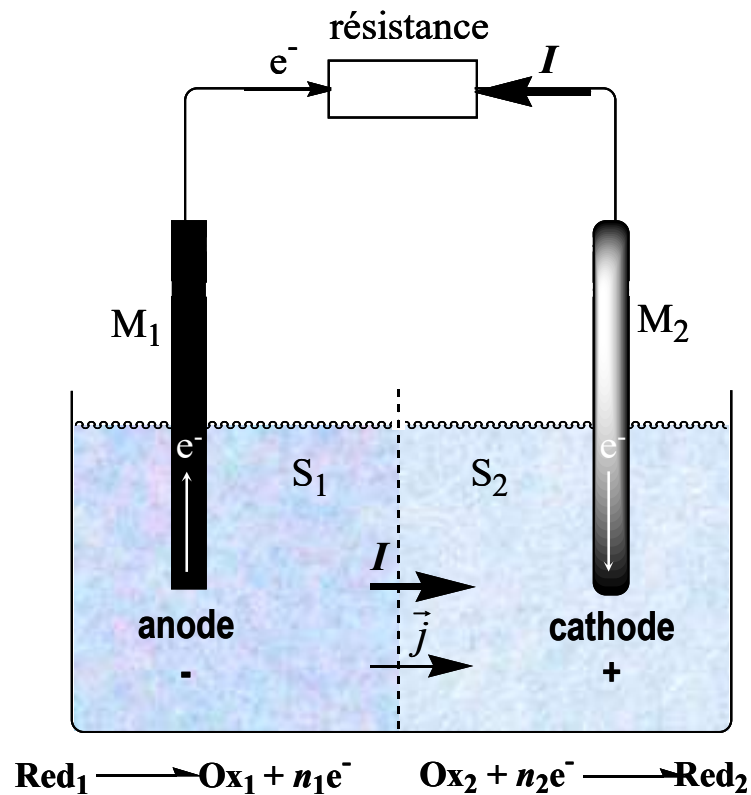
Mode de fonctionnement



• On supposera arbitrairement : $E_2 > E_1$, soit $U = E_2 - E_1 > 0$

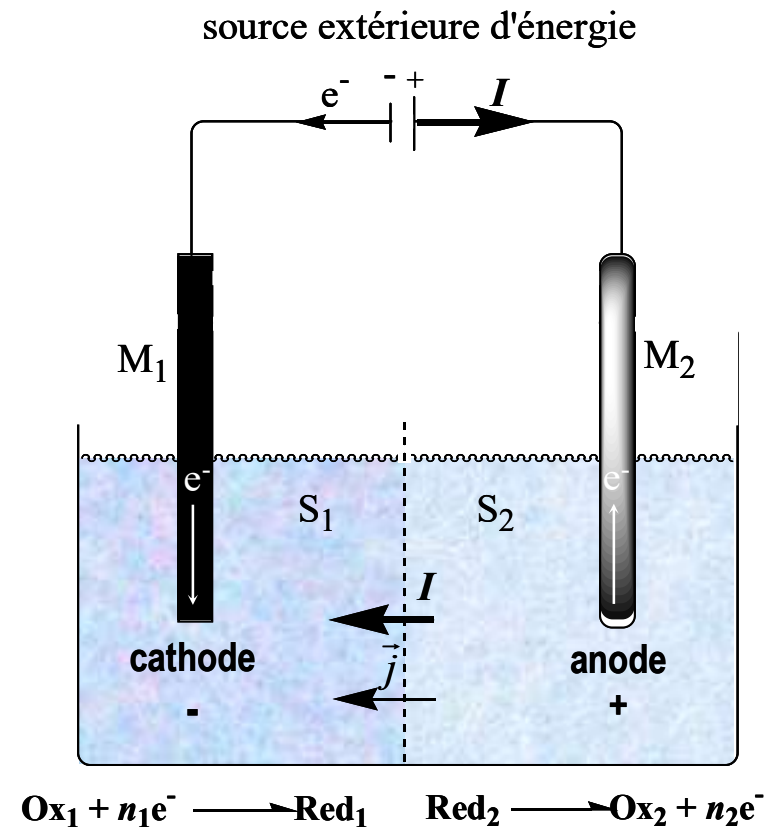
■ Mode générateur (ou pile)

↳ passage spontané du courant

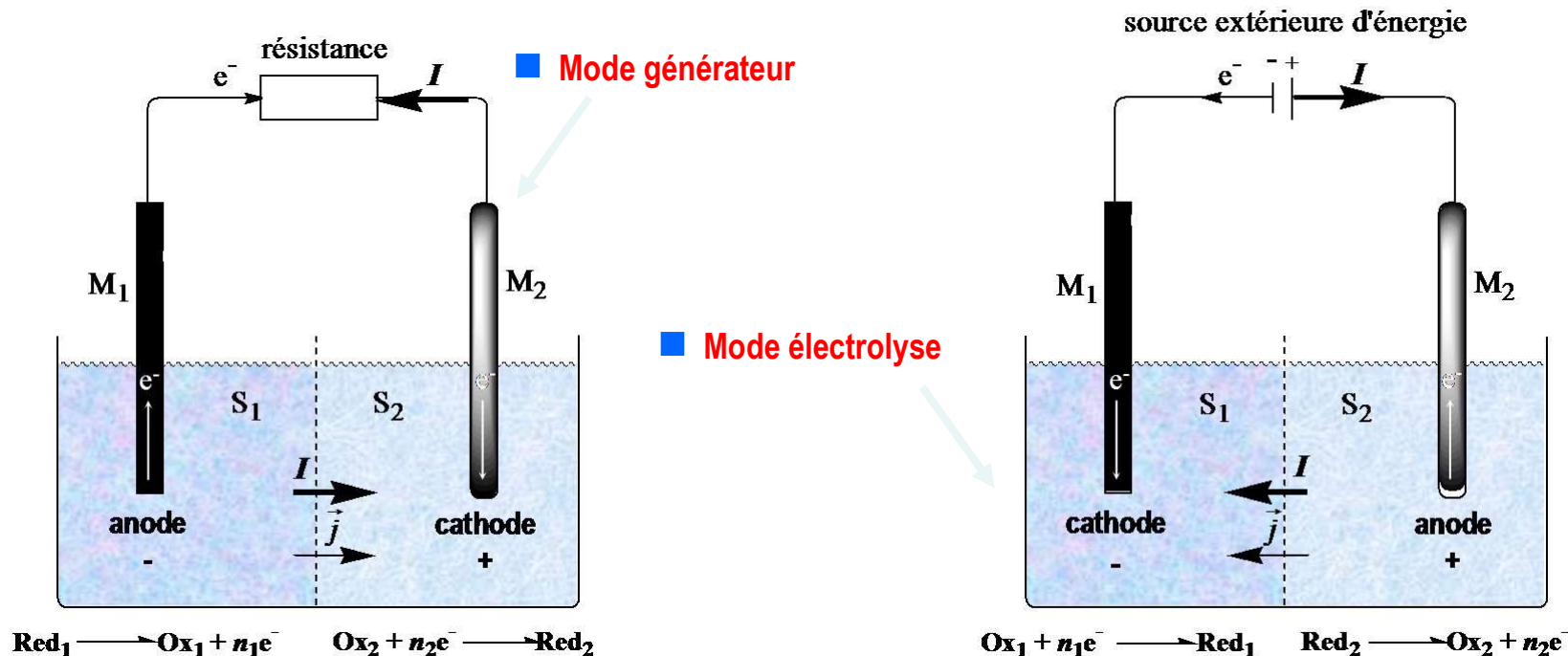


■ Mode d'électrolyse (ou de récepteur)

↳ passage forcé du courant



Mode de fonctionnement d'une cellule électrochimique



✓ Sens de **fonctionnement spontané** de la cellule ($\Delta_r G < 0$ pour la réaction globale)

↪ Ox_2 meilleur oxydant que Ox_1

Red_1 meilleur réducteur que Red_2

↪ le système électrochimique impose le sens de passage du courant ($+ \rightarrow -$) : le compartiment 1 cède des électrons et le compartiment 2 en capte

✓ l'énergie chimique de la réaction globale ($\propto \Delta_r G$) est convertie en énergie électrique.

✓ Sens de **fonctionnement non spontané** de la cellule ($\Delta_r G > 0$ pour la réaction globale)

↪ grâce à une source d'énergie, on impose le sens de parcours des électrons pour permettre la réduction du moins bon oxydant (Ox_1) et l'oxydation du moins bon réducteur (Red_2)

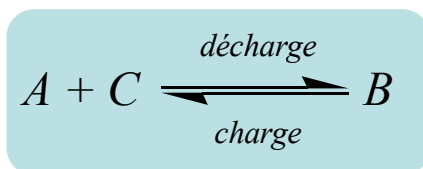
✓ l'énergie électrique fournie ($U \cdot i \cdot \Delta t$) est convertie en énergie chimique

■ **Caractéristiques comparées d'un système électrochimique lors du passage spontané ou forcé du courant**

Type de fonctionnement	Générateur (pile)	Récepteur (électrolyseur)
Dans le cas d'une batterie	décharge	charge
réactions	spontanées	non-spontanées
électrode positive	cathode (réduction)	anode (oxydation)
électrode négative	anode (oxydation)	cathode (réduction)
cathode (réduction)	électrode positive	électrode négative
anode (oxydation)	électrode négative	électrode positive

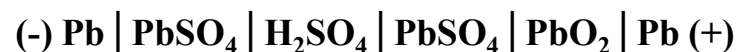
■ **Une cellule électrochimique pouvant fonctionner à la fois dans le sens galvanique (décharge) et dans le sens électrolytique (charge) constitue un accumulateur.**

La réalisation d'un tel système requiert au minimum 3 états redox A , B et C , formant 2 couples A/B et B/C pour lesquels l'échange électronique est réversible :



- Charge \equiv réaction non spontanée
- Décharge \equiv réaction spontanée

✓ Exemple : l'accumulateur plomb



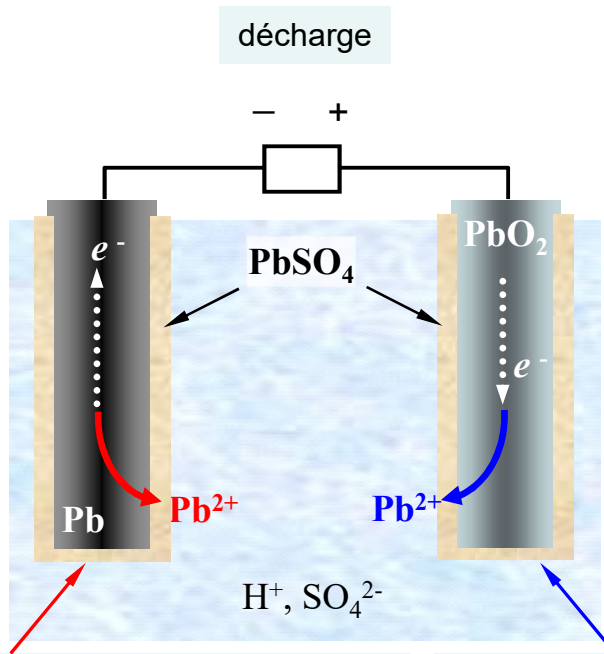
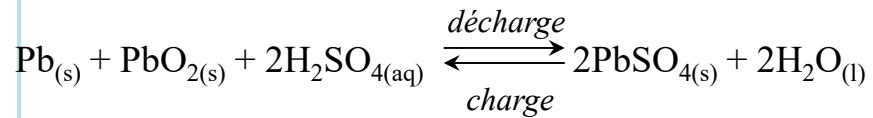
$A = \text{Pb}(s)$

$B = \text{PbSO}_4(s)$

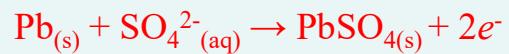
$C = \text{PbO}_2(s)$

Exemple d'accumulateur à électrolyte liquide

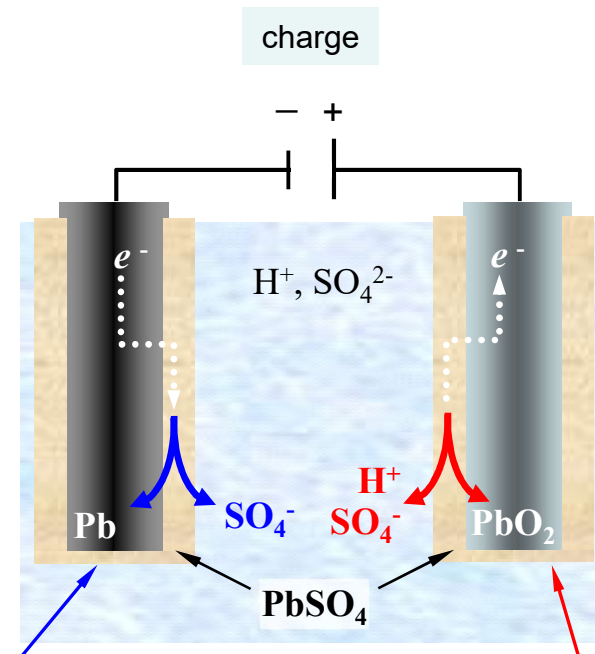
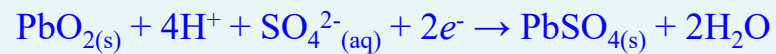
✓ accumulateur au plomb :



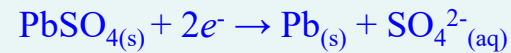
◦ anode :



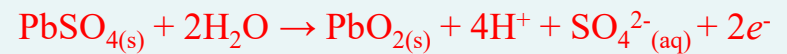
◦ cathode :



◦ cathode :

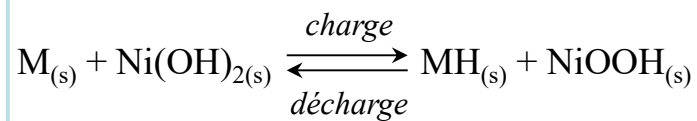
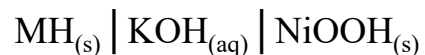


◦ anode :

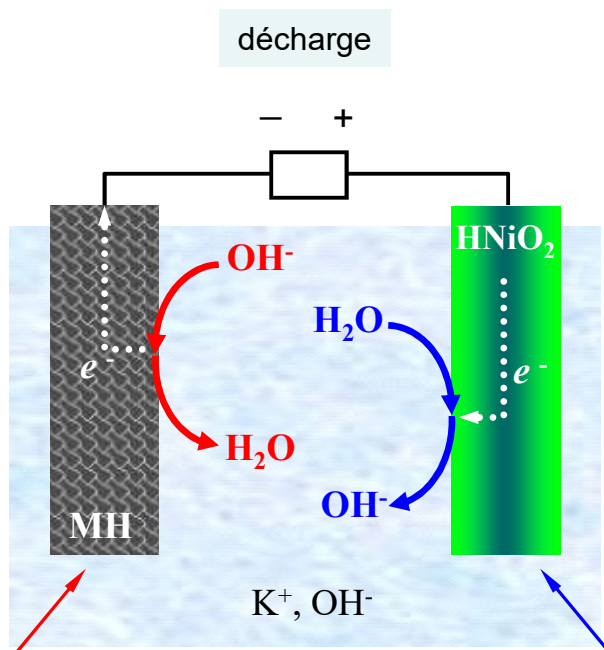


Exemple d'accumulateur à électrolyte liquide et à électrodes à insertion

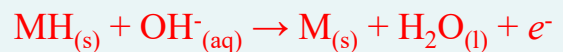
✓ accumulateur nickel-métal hydrure (Ni-MH) :



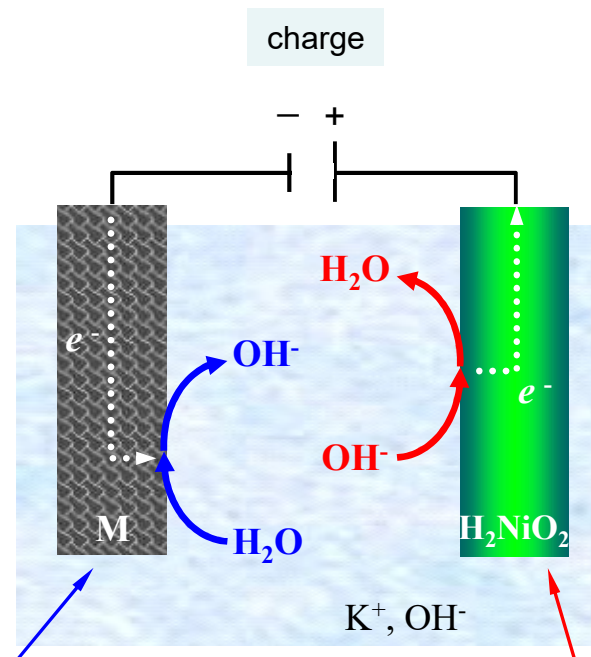
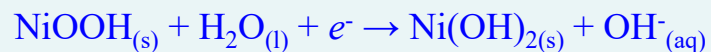
M = alliages AB_2 (e.g. ZrNi_2) et AB_5 (e.g. LaNi_5)



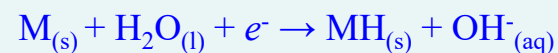
◦ anode :



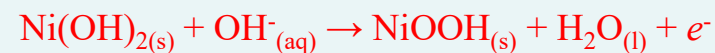
◦ cathode :



◦ cathode :

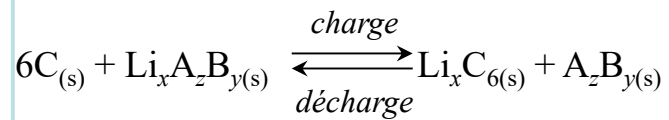
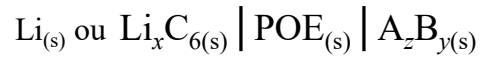


◦ anode :



Exemple d'accumulateur à électrolyte solide et à électrodes à insertion

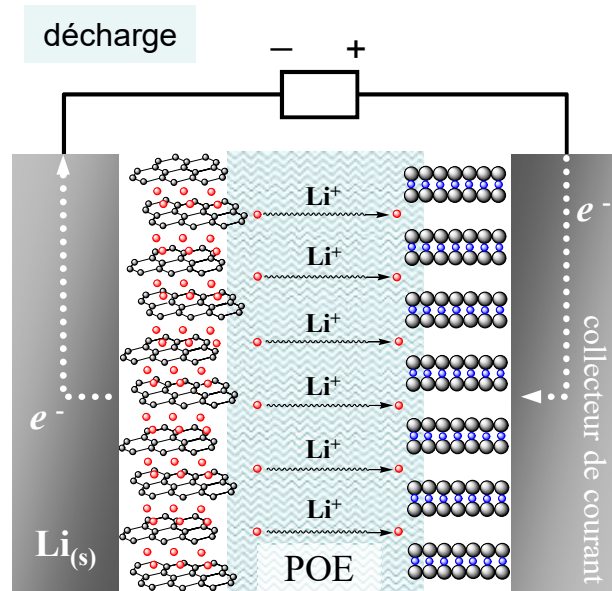
✓ accumulateur lithium-ions tout solide (électrolyte polymère) :



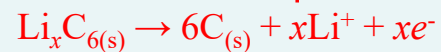
A_zB_y = alliages à insertion (structure ouverte : lamellaire, ...)

e.g. MnO_2 , TiS_2 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , V_6O_5 , ...

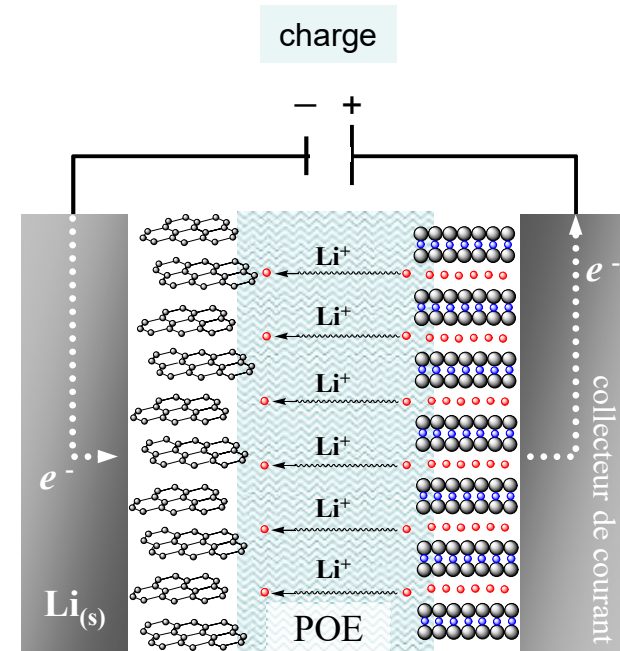
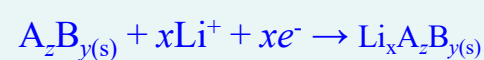
POE = polyoxyéthylène et sels de lithium



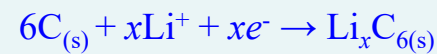
◦ anode :



◦ cathode :



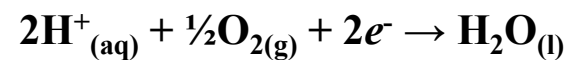
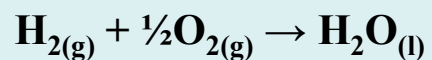
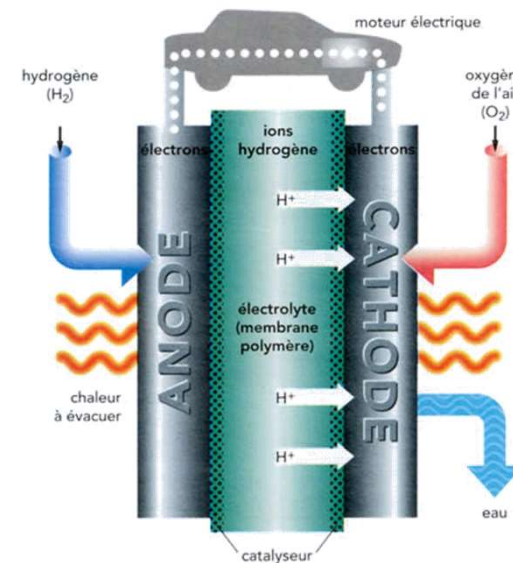
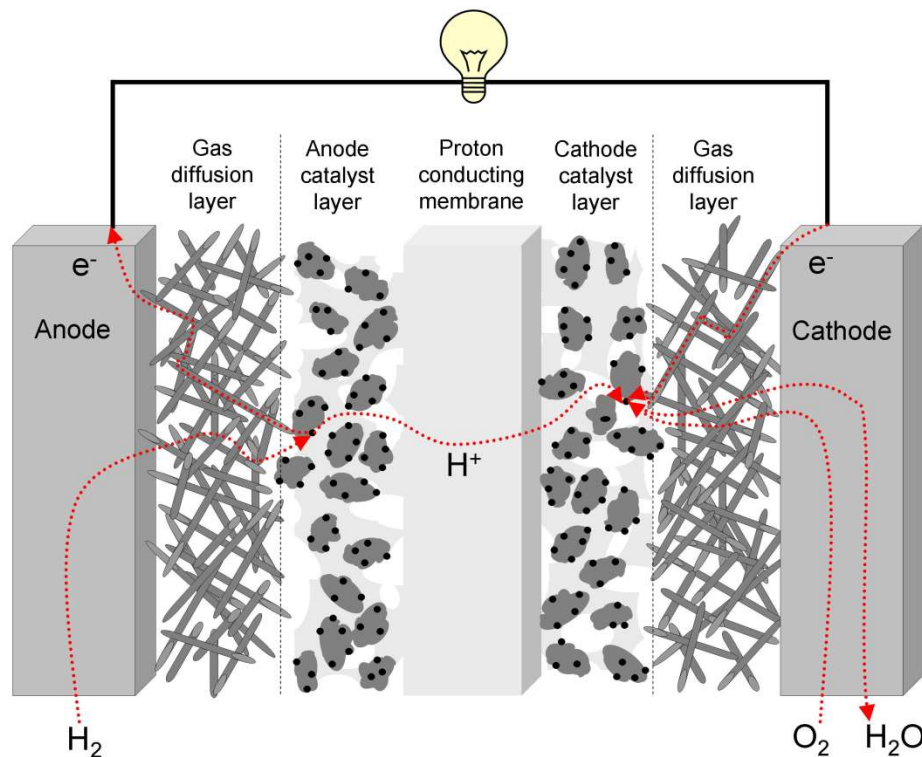
◦ cathode :



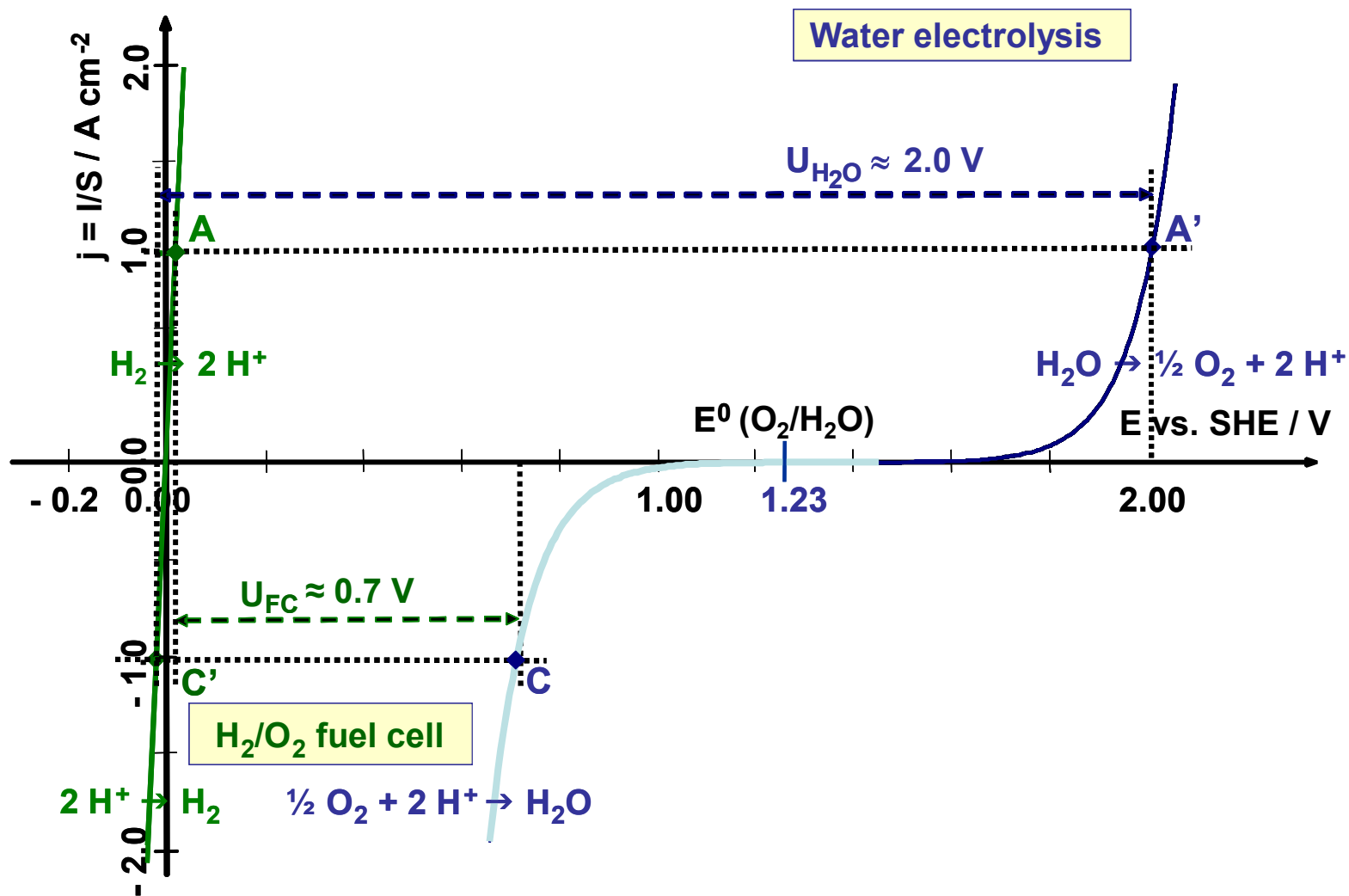
◦ anode :



Exemple de cellule électrochimique à électrolyte solide :
Pile à combustible H₂/O₂ à membrane polymère



Courbe donnant la densité de courant en fonction du potentiel pour :
 Une pile à combustible H₂/O₂
 Un électrolyseur basse température pour la production d'hydrogène



Cellule électrochimique

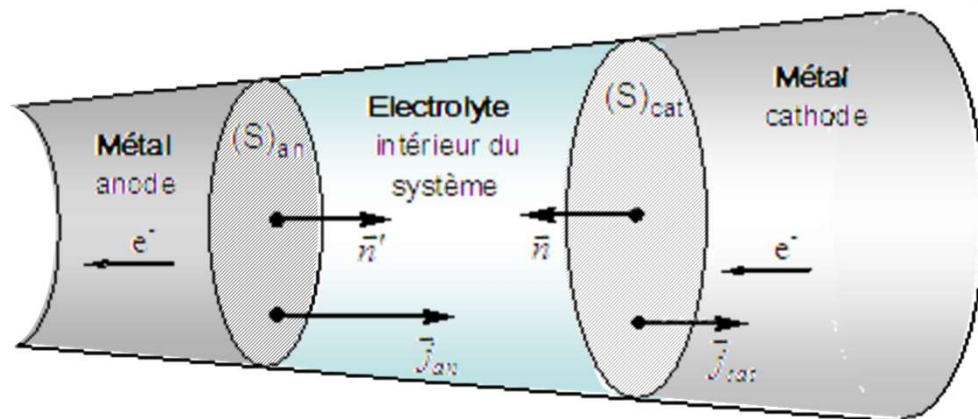
Notion macroscopique de courant

▪ Ampère (1820) :

« déplacement global de charges au sein d'un conducteur »

≡

débit ou flux de charges



✓ L'unité de charge est le Coulomb C telle que la charge élémentaire de l'électron est :

$$e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$$

■ Définition :

Pour toute surface (S) orientée par le vecteur normal et d'aire S , l'intensité du courant traversant cette surface correspond à la **quantité de charge** la traversant par **unité de temps** :

$$I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot \vec{n} dS = \frac{dq}{dt}$$

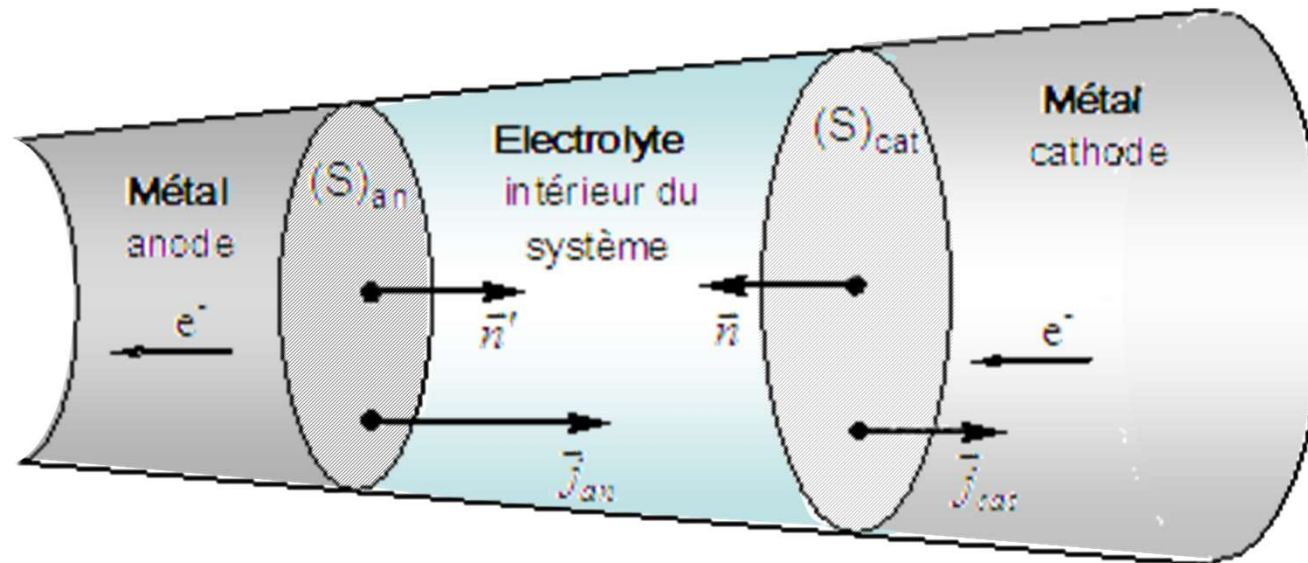
avec :

- I l'intensité du courant à travers la surface (S) (signe de I défini par le choix de l'orientation de \vec{n})
- j la densité de courant locale, module en
- dq un petit élément de charge traversant (S)
- dt un petit élément de durée

[A]
[A.m⁻²]
[C]
[s] } $A = C \cdot s^{-1}$

Cellule électrochimique

Notion macroscopique de courant



$I > 0$ par convention

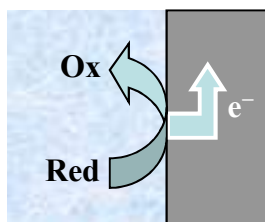
- ⇒ le courant "entre" dans le système
- ⇒ normale orientée dans le même sens que la densité de courant

$I < 0$ par convention

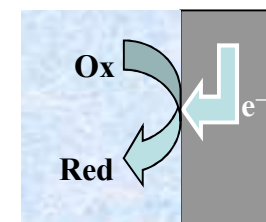
- ⇒ le courant "sort" du système
- ⇒ normale orientée dans le sens opposé à celui de la densité de courant

Cellule électrochimique

■ **Anode : $I > 0$**

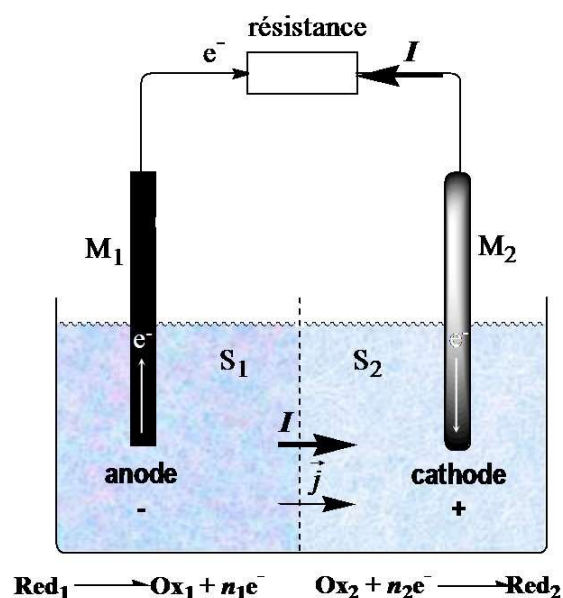


■ **Cathode : $I < 0$**

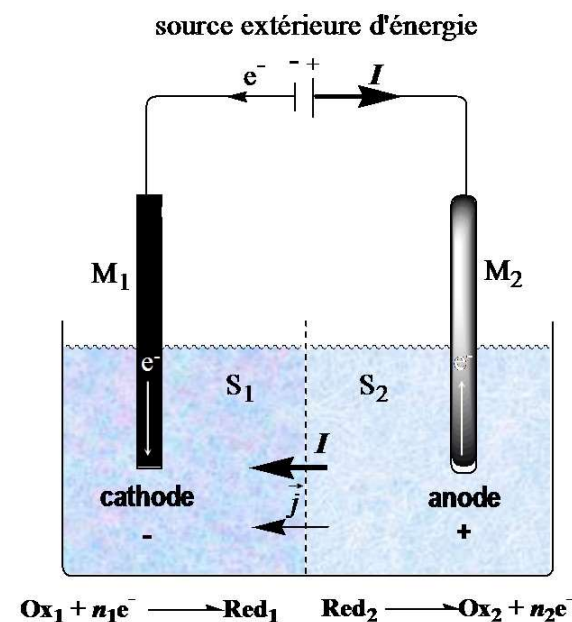


↪ courant compté positivement si l'électrode est le siège d'une oxydation

↪ courant compté négativement si l'électrode est le siège d'une réduction



$$|I| = j_{an} \cdot S_{an} = -(j_{cat} \cdot S_{cat})$$



- ✓ Cette convention correspond à une convention habituelle en thermodynamique : ce qui sort du système (ou ce qui est fourni par celui-ci) est compté négativement alors que ce qui y entre (ou ce qui lui est fourni) est compté positivement.