

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, Cl<sub>2</sub> & NaOH, F<sub>2</sub>, 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*

- **épuration** d'effluents, **dessalement** des eaux par électrodialyse
- **destruction de polluants** par procédés électrochimiques d'oxydation avancée
- **désinfection** par production *in situ* d'une espèce oxydante

## Plan du cours

### 1<sup>ère</sup> partie :

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

### 2<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> 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**

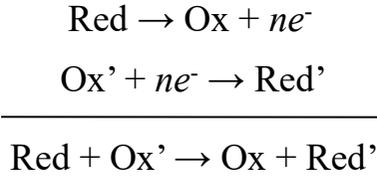
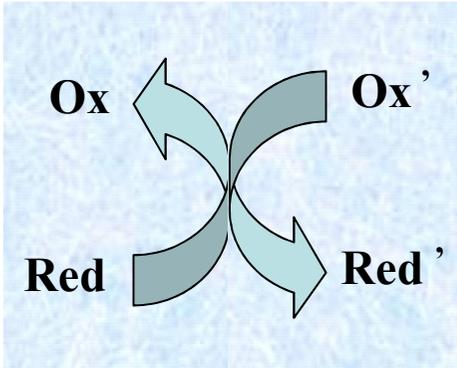
# Concepts de base en électrochimie et applications aux solides

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

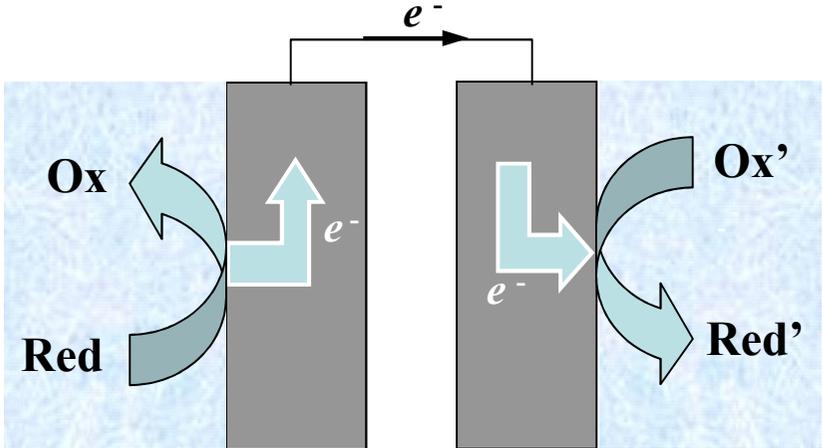
deux configurations possibles

✓ *par contact direct des réactifs*

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



réaction **chimique** rédox en solution



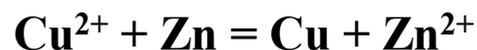
réaction **électrochimique** à l'interface  
M | électrolyte

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

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

## Concepts de base en électrochimie

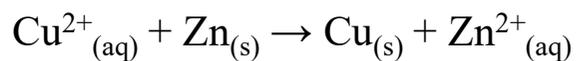
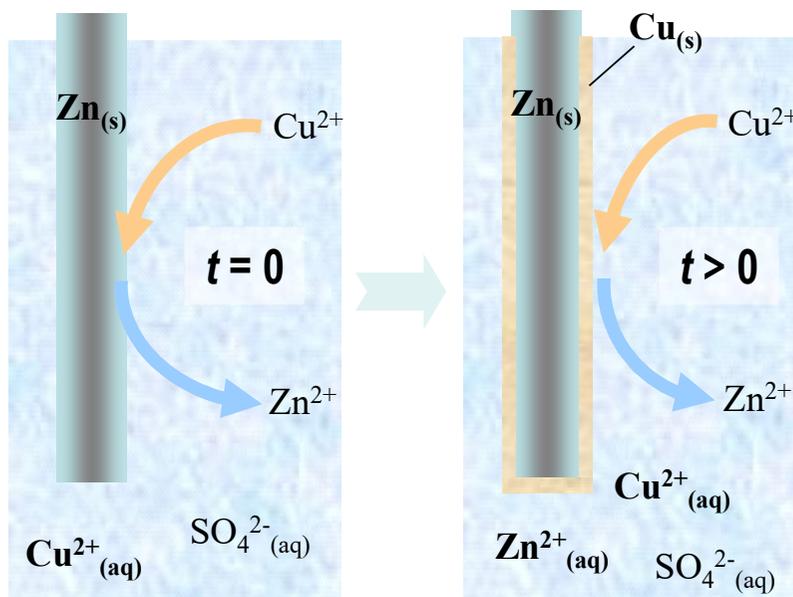
■ Par exemple :



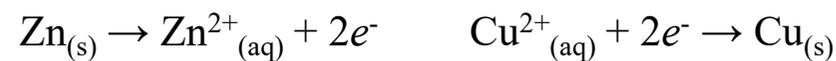
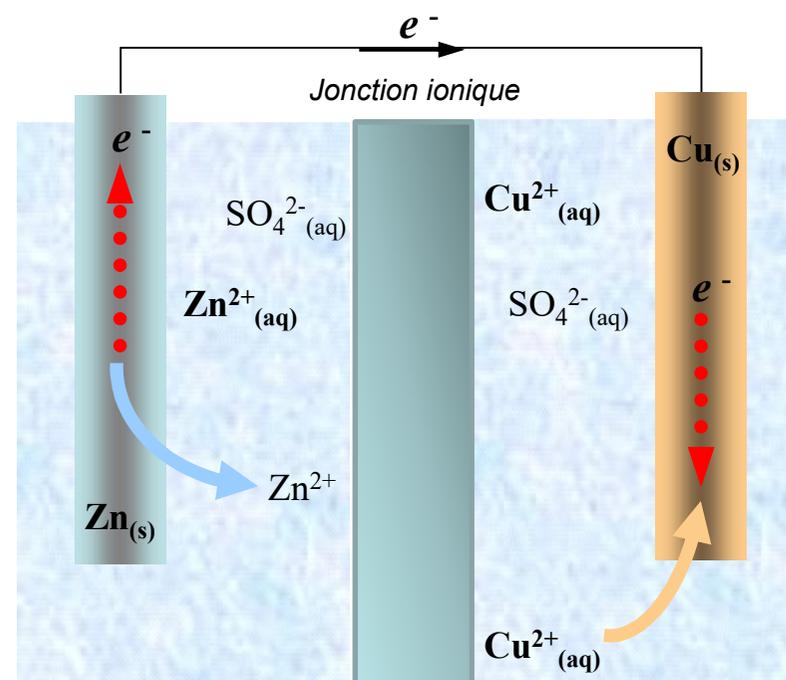
✓ réaction rédox par contact des réactifs

✓ 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)

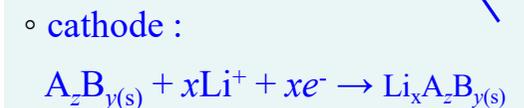
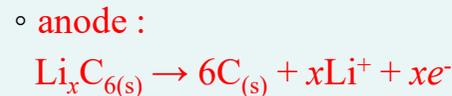
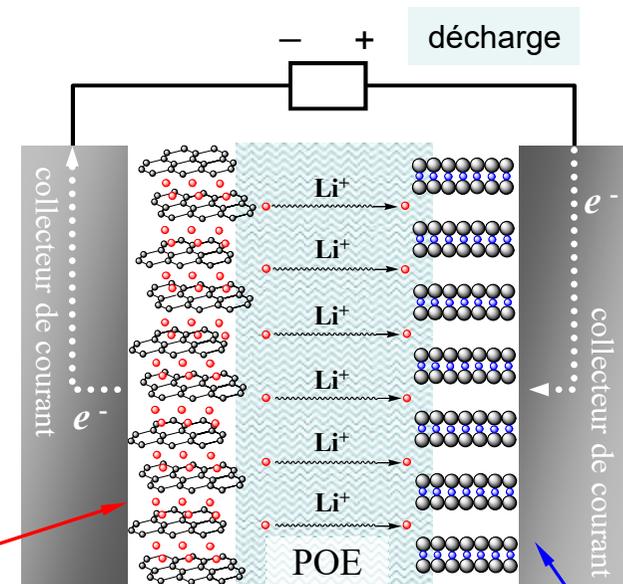
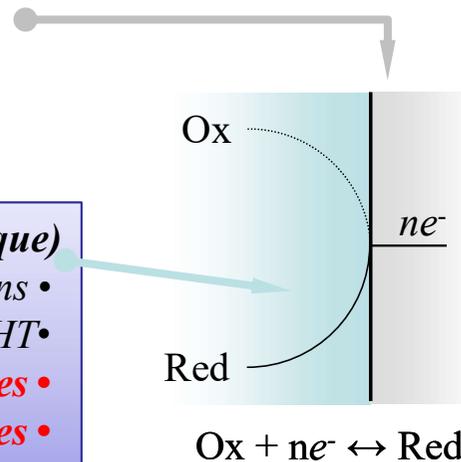
## Concepts de base en électrochimie

- 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

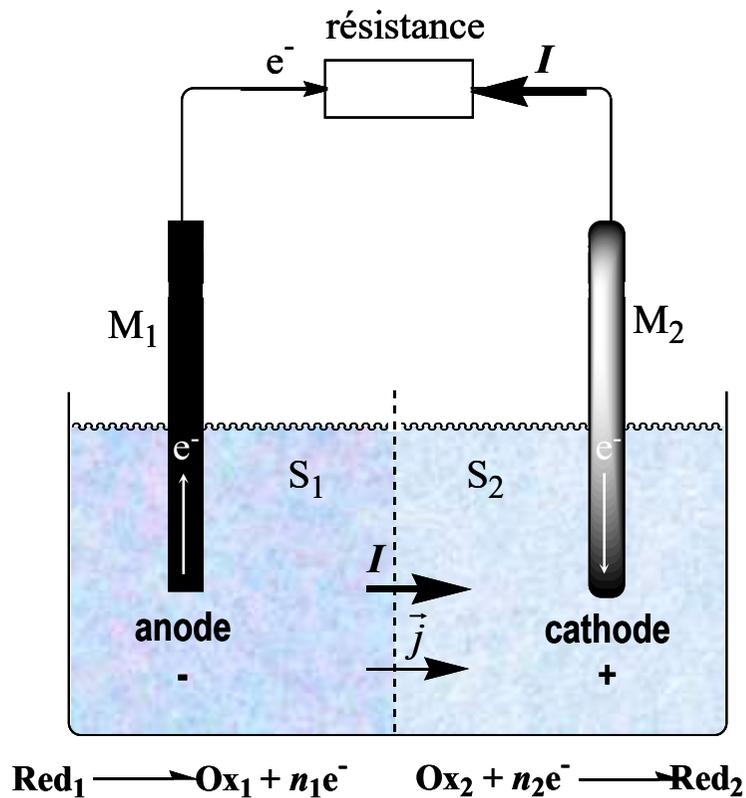
Mode de fonctionnement



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

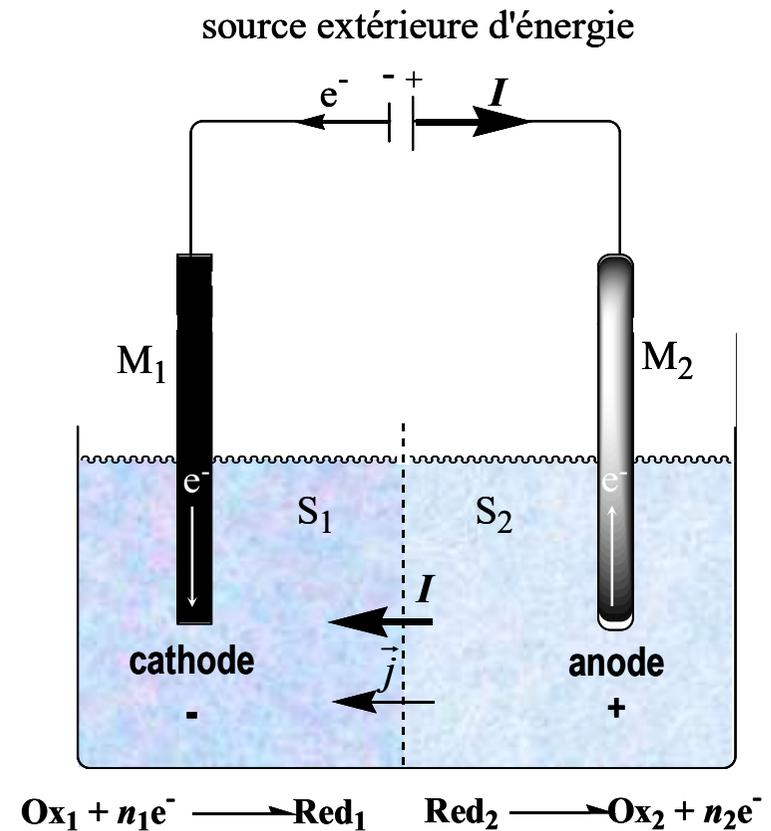
### ■ Mode générateur (ou pile)

↳ passage spontané du courant

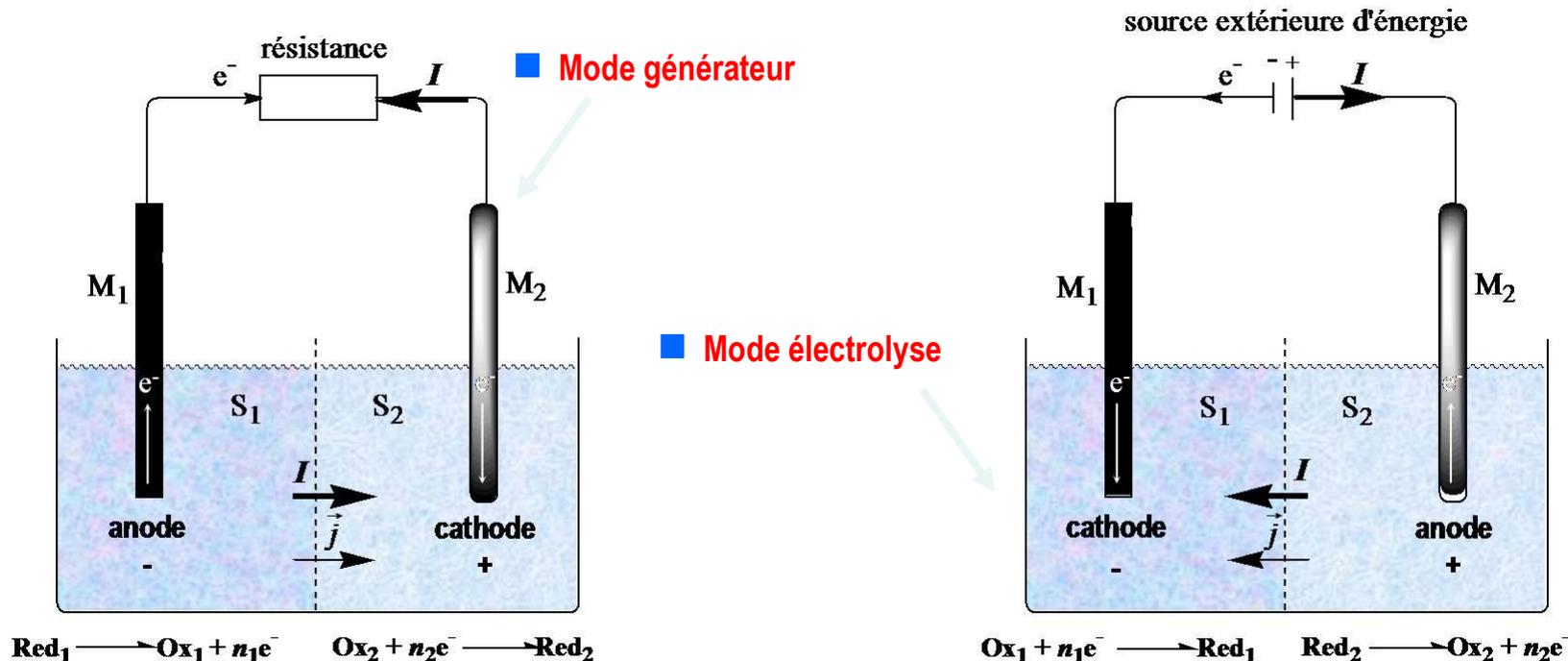


### ■ Mode d'électrolyse (ou de récepteur)

↳ 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)

↪  $\text{Ox}_2$  meilleur oxydant que  $\text{Ox}_1$

$\text{Red}_1$  meilleur réducteur que  $\text{Red}_2$

↪ le système électrochimique impose le sens de passage du courant (+ → -) : 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 ( $\text{Ox}_1$ ) et l'oxydation du moins bon réducteur ( $\text{Red}_2$ )

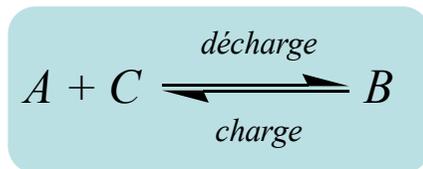
✓ l'énergie électrique fournie ( $U \cdot i \cdot \Delta t$ ) est convertie en énergie chimique

■ **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



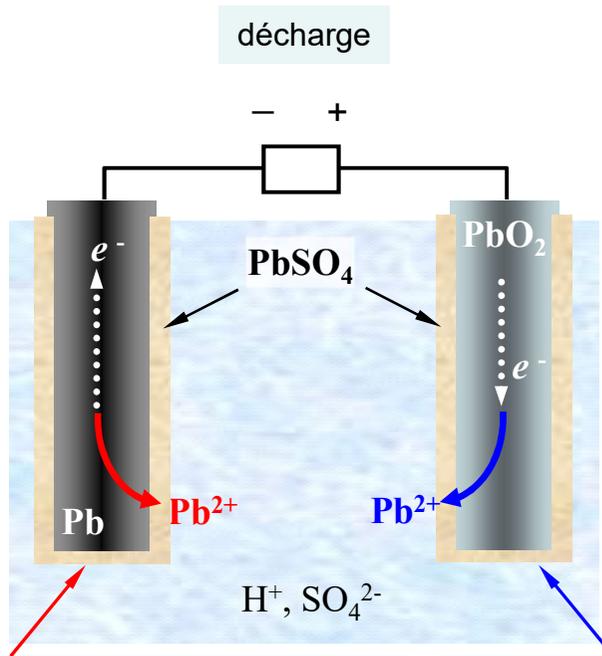
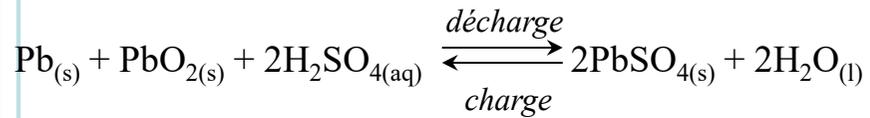
$A = \text{Pb}(s)$

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

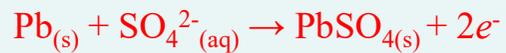
$C = \text{PbO}_2(s)$

## Exemple d'accumulateur à électrolyte liquide

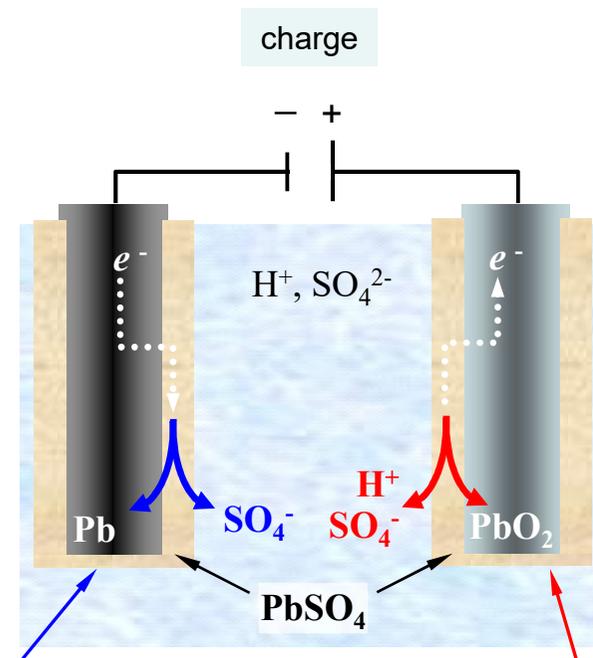
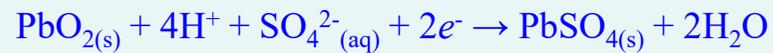
✓ accumulateur au plomb :



◦ anode :



◦ cathode :



◦ cathode :

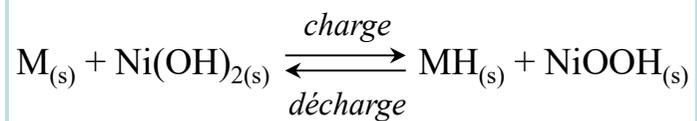
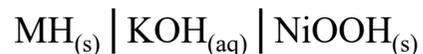


◦ anode :

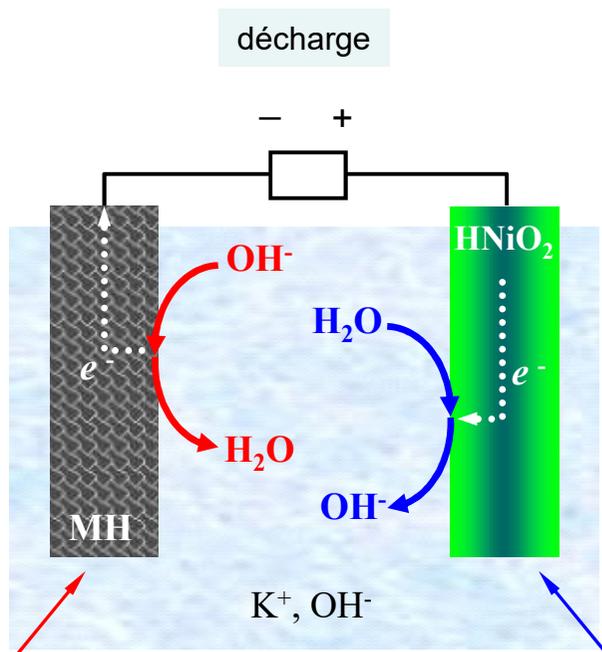


## Exemple d'accumulateur à électrolyte liquide et à électrodes à insertion

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



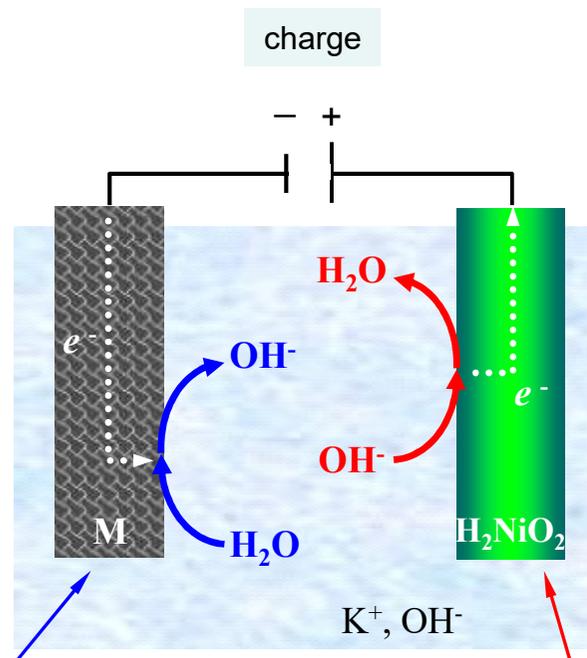
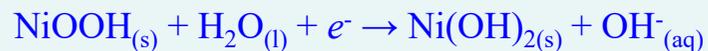
M = alliages  $\text{AB}_2$  (e.g.  $\text{ZrNi}_2$ ) et  $\text{AB}_5$  (e.g.  $\text{LaNi}_5$ )



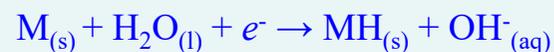
◦ anode :



◦ cathode :



◦ cathode :

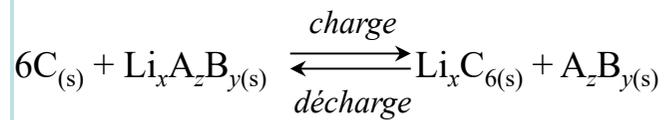


◦ anode :



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

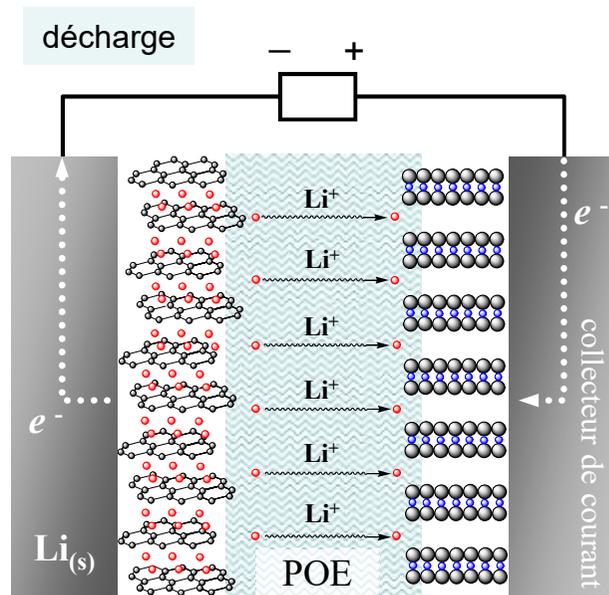
✓ accumulateur lithium-ions tout solide (électrolyte polymère) :



$\text{A}_z\text{B}_y$  = alliages à insertion (structure ouverte : lamellaire, ...)

e.g.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_5$ , ...

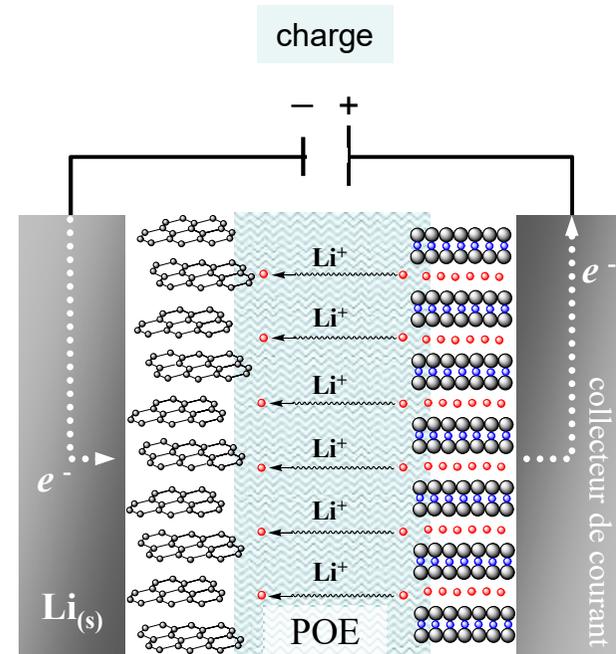
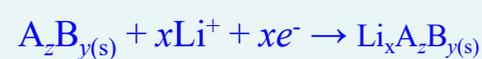
POE = polyoxyéthylène et sels de lithium



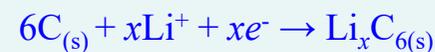
◦ anode :



◦ cathode :



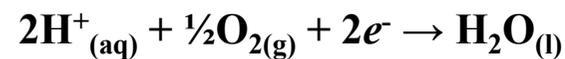
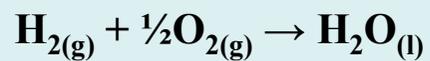
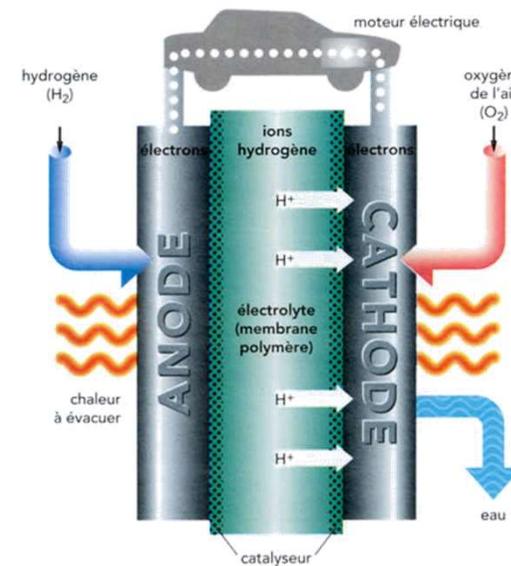
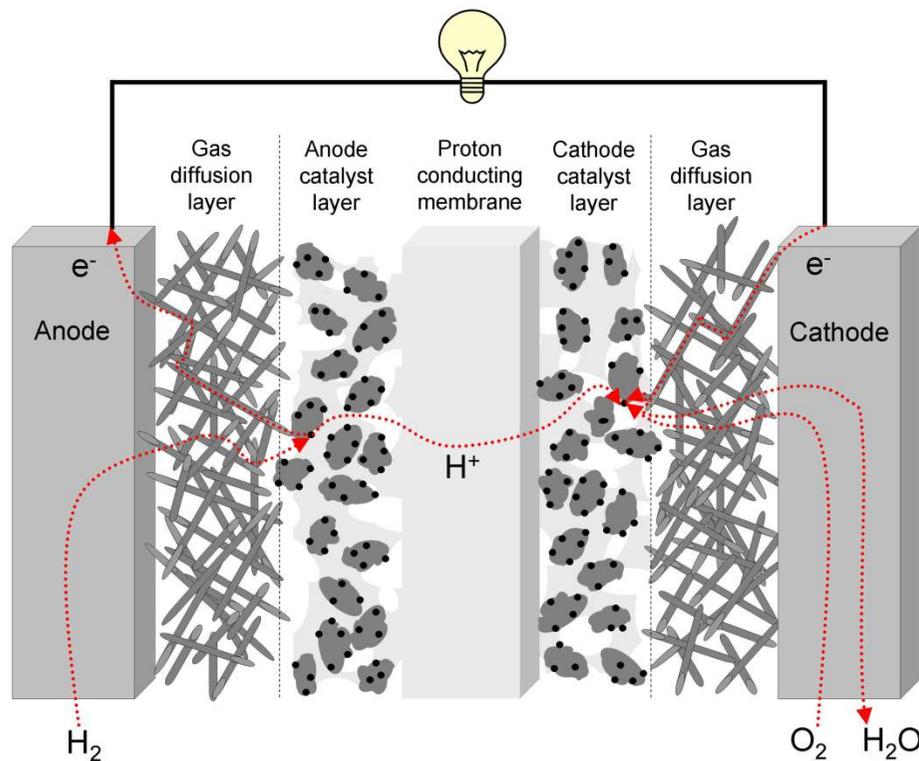
◦ cathode :



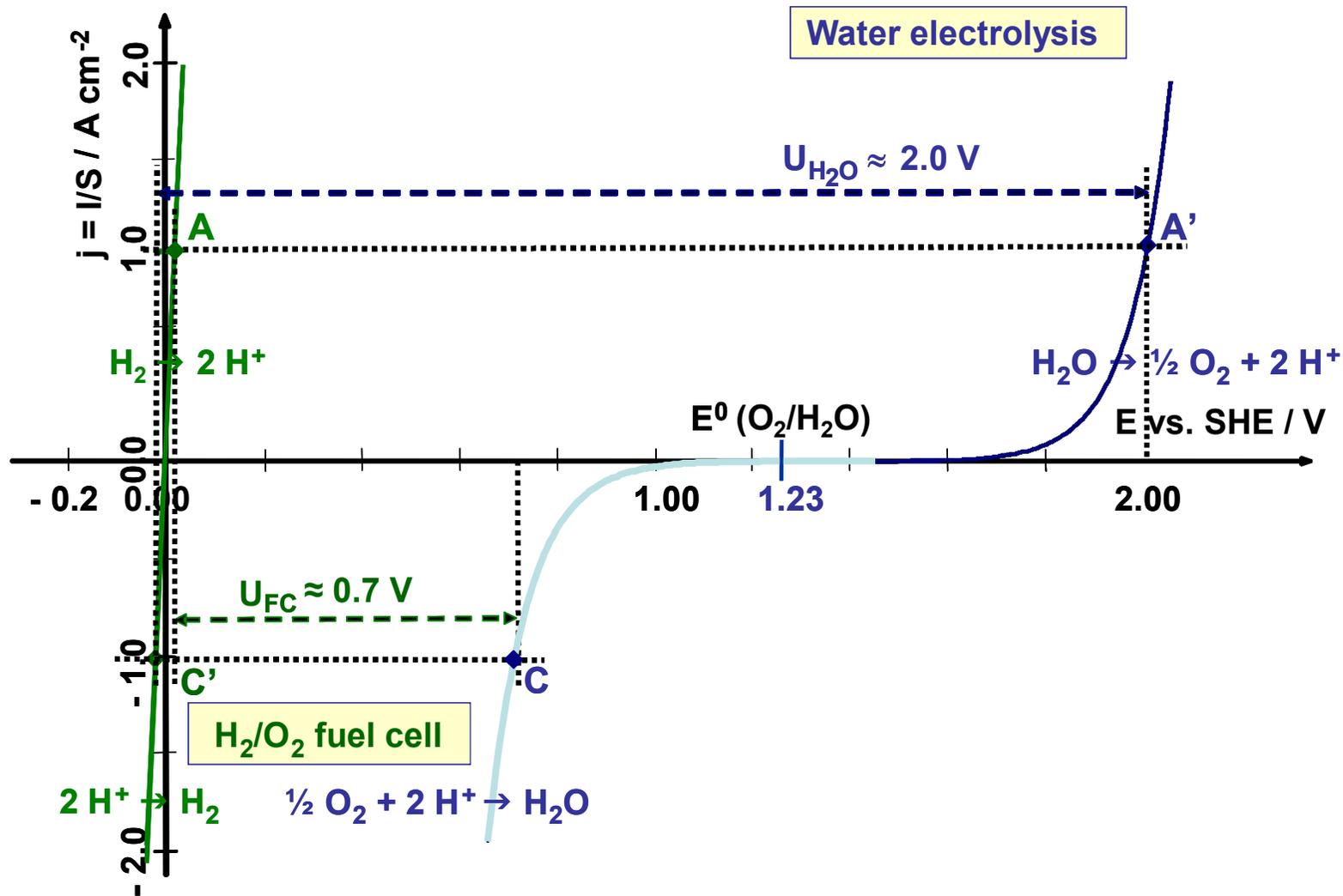
◦ anode :



Exemple de cellule électrochimique à électrolyte solide :  
Pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à membrane polymère



Courbe donnant la densité de courant en fonction du potentiel pour :  
 Une pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>  
 Un électrolyseur basse température pour la production d'hydrogène



# Cellule électrochimique

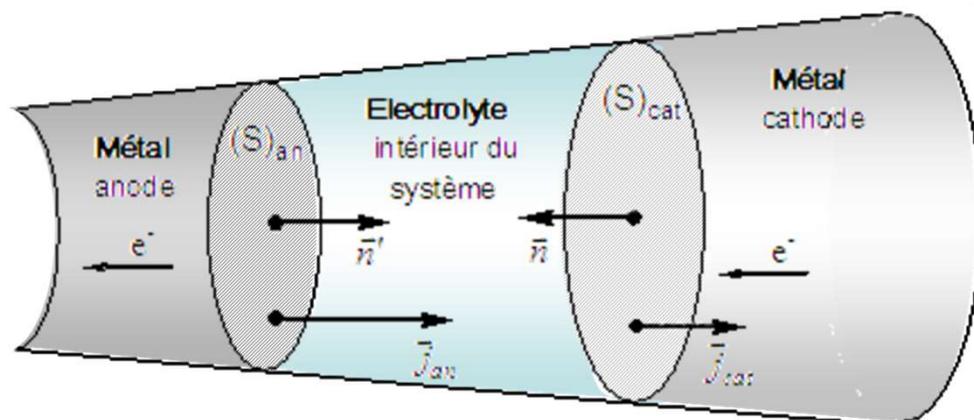
## Notion macroscopique de courant

▪ 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** :

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

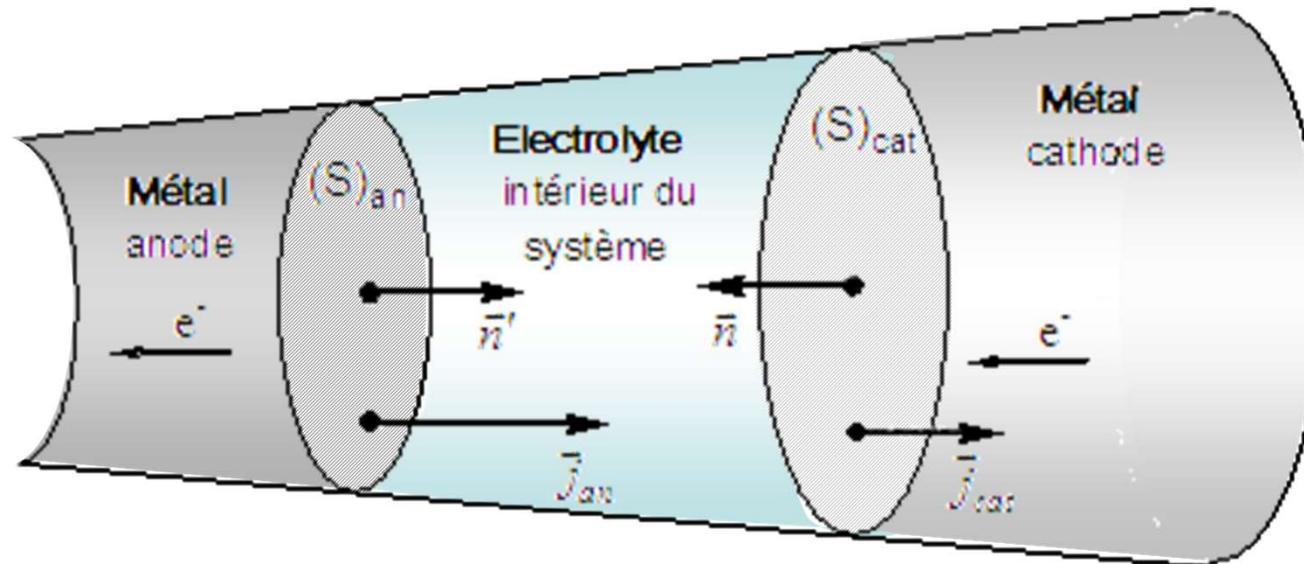
avec :

- $I$  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

$$\left. \begin{array}{l} [\text{A}] \\ [\text{A} \cdot \text{m}^{-2}] \\ [\text{C}] \\ [\text{s}] \end{array} \right\} A = \text{C} \cdot \text{s}^{-1}$$

# Cellule électrochimique

Notion macroscopique de courant



$I > 0$  par convention

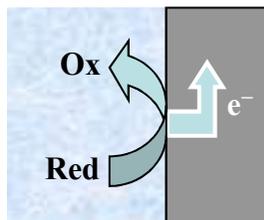
- ⇒ le courant "entre" dans le système
- ⇒ normale orientée dans le même sens que la densité de courant

$I < 0$  par convention

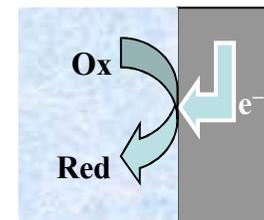
- ⇒ le courant "sort" du système
- ⇒ normale orientée dans le sens opposé à celui de la densité de courant

# Cellule électrochimique

■ **Anode :  $I > 0$**

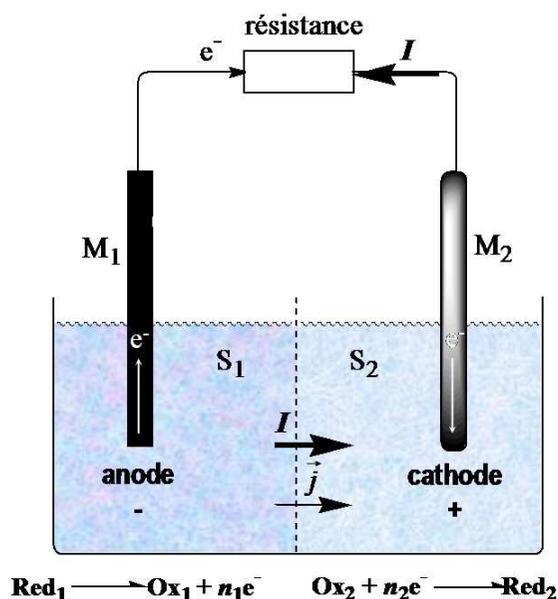


■ **Cathode :  $I < 0$**

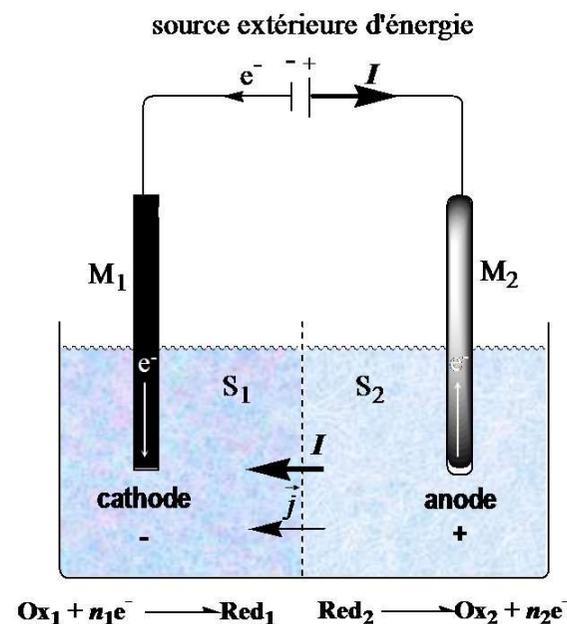


↪ courant compté positivement si l'électrode est le siège d'une oxydation

↪ 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.