

Électrochimie. Fonctionnement des cellules d'électrolyse

par **Bernard TRÉMILLON**

Ingénieur de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris (ESPCI)

Professeur honoraire des universités

Ancien directeur de l'École nationale supérieure de chimie de Paris

et **Gérard DURAND**

Docteur ès sciences

Professeur à l'École Centrale de Paris

Directeur du Laboratoire de chimie et génie des procédés de l'ECP

1. Comportement d'une cellule d'électrolyse dans diverses conditions de fonctionnement	J 1 608 - 2
1.1 Electrolyse classique	— 2
1.1.1 Fonctionnement de la cellule.....	— 2
1.1.2 Applications	— 3
1.2 Electrolyse sélective à potentiel d'électrode contrôlé	— 3
1.2.1 Généralités	— 3
1.2.2 Un exemple : la réduction cathodique du nitrobenzène	— 4
1.2.3 Exhaustivité de l'électrolyse à potentiel fixe	— 5
1.3 Electrolyse indirecte	— 5
1.3.1 Utilisation de médiateurs produisant un réactif chimique auxiliaire	— 5
1.3.2 Utilisation de médiateurs à action catalytique.....	— 6
1.4 Séparation et raffinage électrolytique des métaux.....	— 7
1.4.1 Séparation électrolytique des métaux	— 7
1.4.2 Raffinage électrolytique des métaux.....	— 8
2. Cellules pouvant fonctionner comme générateurs de courant (batteries)	— 9
2.1 Phénomène de pile électrochimique.....	— 9
2.2 Systèmes rechargeables (batteries secondaires).....	— 10
3. Contrôle des processus de corrosion à l'aide des caractéristiques courant-potentiel d'électrode	— 10
3.1 Principe de l'attaque chimique d'un métal par un oxydant en solution .	— 10
3.2 Modification de la vitesse d'attaque d'un métal par contact avec un autre métal	— 11
3.3 Corrosion des métaux	— 13
3.4 Utilisation de métaux comme réactifs réducteurs.....	— 13
Encadré 1. Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles	— 14
Pour en savoir plus	Doc. J 1 610

La caractérisation des processus aux électrodes fournit les éléments théoriques qui permettent l'interprétation et la prédiction des effets d'électrolyse, selon les conditions opératoires : choix des électrolytes (solvant et réactifs) et des matériaux d'électrodes, valeurs de tension électrique imposée entre électrodes ou du courant d'électrolyse traversant la cellule (avec son sens de circulation). L'objet de cet article est de montrer, en s'appuyant sur des cas courants, comment sont effectuées cette interprétation et cette prédiction dont découle le contrôle du fonctionnement de la cellule d'électrolyse.

1. Comportement d'une cellule d'électrolyse dans diverses conditions de fonctionnement

1.1 Électrolyse classique

On peut résumer la procédure de la façon suivante : la cellule comportant (nécessairement) **deux électrodes** au contact chacune d'un électrolyte (le même électrolyte aux deux électrodes ou bien deux électrolytes différents impliquant l'existence d'une jonction électrolytique entre eux), on doit prendre en compte pour définir le fonctionnement de la cellule **deux caractéristiques courant-potentiel d'électrode** (établies théoriquement à l'aide des éléments des articles [J 1 606] et [J 1 607] ou expérimentalement par l'étude analytique voltampérométrique). Ces deux caractéristiques sont généralement différentes, mais éventuellement identiques si les deux systèmes électrode/électrolyte sont identiques en tous points (constitution chimique mais aussi superficie des électrodes). On peut les représenter **sur le même diagramme** intensité du courant d'électrolyse (et non densité de courant, ici) en fonction du potentiel d'électrode, par deux courbes.

1.1.1 Fonctionnement de la cellule

Dans des conditions fixées, il est caractérisé sur ce diagramme par deux points situés chacun sur une de ces deux courbes, soit **A** (pour anode) et **C** (pour cathode). Les coordonnées de ces points doivent nécessairement respecter les deux conditions suivantes :

$$I_C = -I_A \quad (I_A > 0) \quad (1)$$

$$E_A - E_C = V - R |I| \quad (2)$$

avec V tension électrique entre les deux bornes d'électrode (entrée et sortie du courant),
 R résistance de la cellule (entre ces deux bornes ; essentiellement, en général, la résistance du milieu électrolytique),
 $|I|$ valeur absolue de l'intensité de courant.

Le produit $R |I|$ est, comme il a été défini précédemment, la **chute ohmique de tension** liée à cette résistance.

Le schéma de la figure 1 fait apparaître la construction qui traduit ces conditions.

On peut dès lors prévoir l'ensemble des phénomènes électrochimiques qui se déroulent dans la cellule d'électrolyse selon la valeur imposée soit du courant traversant celle-ci (avec son sens qui peut être inversé), soit de la tension électrique (différence de potentiel électrique) entre les deux électrodes. Ainsi, supposons que le sens du courant ou le signe de la tension électrique (tel que $E_{\ell,1}$ soit au-dessus ou au-dessous de $E_{\ell,2}$) soit tel que l'électrode 1 joue le rôle d'anode ($I > 0$, processus d'oxydation) tandis que l'électrode 2 joue donc le rôle de cathode ($I < 0$, processus de réduction). Une valeur faible de l'intensité de courant ou de la différence $V - RI$ conduit aux positions des points de fonctionnement **A** (sur la courbe de l'électrode 1) et **C** (sur la courbe de l'électrode 2) indiquées sur la figure 1, pour lesquelles l'électrode 1 est le siège de la réaction électrochimique d'oxydation caractérisée par l'intensité limite $I_{\ell,a}$ ($> I_A$) et l'électrode 2 celui de la réaction électrochimique de réduction caractérisée par l'intensité limite $I_{\ell,c}$ ($-I_{\ell,c} > -I_C = I_A$).

Une forte valeur de I ou de $V - RI$ conduit à des positions différentes, comme celles indiquées sur la figure 1 pour lesquelles l'anode

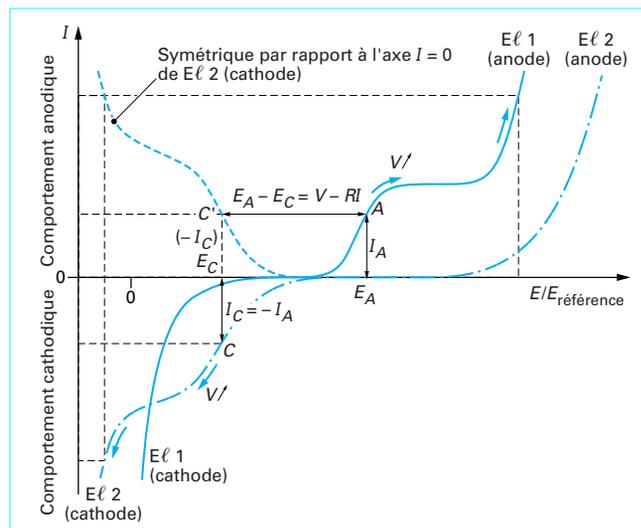


Figure 1 - Représentation des conditions de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse à l'aide du diagramme courant d'électrolyse / potentiel d'électrode. Les courbes courant-potentiel utilisées ici sont arbitraires

$E_{\ell,1}$ est le siège de la précédente réaction d'oxydation, se produisant maintenant avec son intensité limite $I_{\ell,a}$, et d'une seconde réaction électrochimique se produisant avec l'intensité $I - I_{\ell,a}$, réaction qui peut correspondre à la limite d'électroactivité anodique (oxydation du solvant ou éventuellement du matériau de l'électrode), tandis que la cathode $E_{\ell,2}$ est, de même, le siège de deux réactions électrochimiques de réduction : la réduction précédente, ayant lieu avec son intensité limite $I_{\ell,c}$ et une autre réduction se produisant à potentiel d'électrode inférieur (à la limite, la réduction du solvant ou celle d'un ion de l'électrolyte support), avec l'intensité complémentaire $I_{\ell,c} - I$.

Une inversion de sens du courant, ou de signe de la tension électrique, fait inverser les comportements d'anode et de cathode des deux électrodes. Il s'ensuit de manière générale (exception : lorsque les deux courbes courant-potentiel d'électrode sont rigoureusement identiques) un changement dans les processus électrochimiques qui s'établissent, les points **A** et **C** passant respectivement sur les parties anodique de l'électrode 2 (au lieu de l'électrode 1) et cathodique de l'électrode 1 (au lieu de l'électrode 2), correspondant à des processus d'oxydation et de réduction qui peuvent être complètement différents de ceux envisagés précédemment.

■ À la chute ohmique de tension correspond une déperdition d'énergie sous forme de chaleur, c'est-à-dire par effet Joule. La puissance électrique totale étant exprimée par le produit VI et la puissance perdue par effet Joule étant exprimée par $R I^2$, la puissance efficace pour la réalisation des effets d'électrolyse proprement dits est ainsi limitée à la fraction $1 - (R/V)$ de la puissance totale consommée. L'obtention d'un bon « rendement énergétique » de l'opération électrolytique exige donc de minimiser cette perte par effet thermique (qui sert cependant quelquefois à maintenir la cellule électrolytique à température supérieure à la température ordinaire, pour maintenir l'électrolyte en fusion par exemple) en minimisant la chute ohmique de tension dans la cellule (réalisation de la plus faible résistance possible de l'électrolyte, d'autant plus que l'intensité du courant est élevée, en agissant sur les facteurs physico-chimiques ou physiques – dispositif de cellule, dimensionnement – dont dépend cette résistance).

1.1.2 Applications

Sur le plan pratique, dans la plupart des cas d'électrolyse industrielle, on se contente d'appliquer entre les deux électrodes la tension électrique nécessaire pour obtenir une intensité de courant suffisante, les produits obtenus aux électrodes (ou à l'une d'elles seulement) étant les produits intéressants.

■ Préparation du chlore par oxydation des ions chlorure

Les saumures utilisées contiennent 35 % en masse de NaCl et l'anode, désignée par le sigle DSA (*dimensionally stable anode*), est constituée de titane revêtu de dioxyde de ruthénium RuO_2 contenant d'autres oxydes de métaux de transition tels que Co_3O_4 . Pour obtenir du chlore, seule une cathode de mercure permet d'opérer avec une cellule sans séparateur, grâce à la formation d'amalgame de sodium au lieu de celle d'ions OH^- [tension d'électrolyse de 4,5 V, dont environ 1,2 V de chute ohmique, pour une ddc (densité de courant) d'environ 1 A/cm²]. L'amalgame de sodium formé est ensuite décomposé catalytiquement pour obtenir de la soude (à 50 % + H_2). Pour éviter le mercure (pour cause de pollution de l'environnement), en le remplaçant par de l'acier, il est nécessaire d'opérer dans une cellule comportant un séparateur (membrane) [tension d'électrolyse de 3,5 V, dont environ 1,3 V de chute ohmique, pour une ddc optimale de 0,5 A/cm²].

En l'absence de séparateur et avec une cathode d'acier, de l'hypochlorite ClO^- est obtenu par dismutation du chlore anodique sous l'action des ions hydroxyde cathodiques. En maintenant le pH à 6 et sous une ddc de 0,2 à 0,3 A/cm² [tension env. 3 à 4 V], ClO^- se dismute également en formant du chlorate ClO_3^- .

■ Préparation électrolytique de métaux (électrometallurgie) par réduction cathodique

Le dépôt est effectué soit à partir de solutions aqueuses [Cu, Zn, principalement], soit à partir de sels fondus (électrolyse « ignée ») [Na, Mg, Li, à partir de leurs chlorures fondus ; aluminium, à partir d'alumine dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6 , à 970° C (avec anode de carbone → CO_2 , tension d'électrolyse de 4,3 V, dont environ 2,6 V de chute ohmique – moitié dans l'électrolyte, moitié dans les électrodes –, pour une ddc de 1 A/cm²)]. La formation électrolytique de revêtements métalliques de faible épaisseur sur d'autres métaux (**plaquage électrolytique**) est une activité industrielle importante également : dépôts de Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Ag, Au, et d'alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Ni-Co, Ni-Cr, principalement [ddc de quelques dizaines de mA/cm²].

■ Préparation anodique du fluor par électrolyse d'un électrolyte fondu

L'électrolyte fondu est constitué du mélange KF-2 HF. Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : anode de carbone, température de 90 à 110 °C, tension d'électrolyse de 10 à 14 V, dont plus des trois quarts pour la chute ohmique, pour une ddc de 0,1 à 0,2 A/cm².

■ Préparation cathodique de l'hydrogène par électrolyse de l'eau

L'électrolyte est une solution concentrée de KOH ou de NaOH à 80 °C. Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : cathode en alliage de nickel divisé ; anode d'acier revêtu de nickel contenant des métaux précieux catalyseurs de la formation de O_2 ; tension d'électrolyse de 1,8 V, dont 0,3 V de chute ohmique, pour une ddc de 1 A/cm².

■ Diverses préparations d'autres substances inorganiques

- **Dichromate et chromate** : par oxydation de Cr^{3+} à une anode de PbO_2 , en milieu H_2SO_4 3 M, ddc de 0,1 à 0,2 A/cm².

- **Dioxyde de manganèse pour batteries** : par oxydation de Mn^{2+} en milieu H_2SO_4 1 M à 90-100 °C ; tension d'électrolyse de 2,2 à 3 V, pour une ddc d'environ 10 mA/cm².

■ Diverses électrosynthèses organiques

- **Hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en adiponitrile** (qui fut utilisée pour la synthèse du Nylon 6.6) par réduction d'une émulsion aqueuse d'acrylonitrile à 7 % + Na_2HPO_4 15 % + divers additifs, à une cathode en acier recouvert de cadmium, anode en acier, tension d'électrolyse de 3,8 V, dont 0,5 V de chute ohmique, pour une ddc de 0,2 A/cm².

- **Préparation du plomb tétraéthyle** par oxydation de EtMgCl à une anode de plomb (électrolyte non aqueux).

- **Préparation de produits perfluorés** par oxydation à une anode de nickel en milieu HF.

- **Diverses préparations par oxydation indirecte** : anthraquinone à partir d'anthracène *via* l'oxydation anodique de Cr(III) en Cr(VI), acide gluconique à partir de glucose *via* l'oxydation anodique de Br^- en BrO^- , etc.

- Quelques autres électrosynthèses organiques ont atteint un stade de développement à l'échelle pilote, telles que la réduction du nitrobenzène en phénylhydroxylamine (cathode de cuivre), l'oxydation du benzène en benzoquinone en milieu sulfurique (anode de plomb), etc.

■ Cette manière, la plus simple, d'effectuer l'électrolyse présente cependant l'inconvénient qu'elle ne permet pas de contrôler totalement les processus aux électrodes, des réactions parasites pouvant s'y produire en même temps que la réaction principale, générant des produits d'électrolyse indésirables et tout au moins consommant une part non négligeable du courant traversant la cellule (c'est notamment le cas lorsque, par exemple, le courant limite $I_{l,a}$ de la réaction désirée devient, par suite de la baisse progressive de concentration du réactif qui lui donne naissance (en diffusant vers l'électrode), inférieur au courant circulant : une autre réaction électrochimique accompagne alors la première, pouvant avoir des effets indésirables sur la qualité du produit principal et consommant une part croissante de la puissance mise en œuvre).

La solution, pour maîtriser totalement les processus aux électrodes, consiste à **contrôler la valeur du potentiel de l'électrode opérative** (par rapport à une électrode de référence convenable), **afin de rendre sélective la production de la réaction électrochimique désirée.**

1.2 Électrolyse sélective à potentiel d'électrode contrôlé

1.2.1 Généralités

Pour contrôler le potentiel de l'une des deux électrodes de la cellule d'électrolyse, afin de réaliser sélectivement à cette électrode une réaction électrochimique donnée, sans intervention simultanée d'une autre réaction, on se place dans des conditions expérimentales qui ressemblent à celles couramment utilisées pour la détermination des caractéristiques voltampérométriques [mais, contrairement au cas de l'étude analytique, il s'agit ici de transformer une fraction importante, éventuellement la totalité (électrolyse « exhaustive ») de substance oxydable ou réductible ; les électrodes indicatrices citées dans les articles [J 1 606] et [J 1 607] ne conviennent donc plus, des électrodes de grande superficie (**macroélectrodes**) sont nécessaires].

À noter que la contre-électrode doit être placée impérativement dans un compartiment séparé de celui de l'électrode opérative (au moyen d'une jonction électrolytique réalisée à l'aide d'une paroi poreuse, ou même d'une double paroi poreuse), pour éviter que le produit formé (en quantité notable) à la première ne diffuse jusqu'à la seconde (et réciproquement), où il serait ré-électrolysé.

Supposons une solution contenant deux substances, oxydables ou réductibles suivant des réactions électrochimiques caractérisées par deux vagues successives de la courbe voltampérométrique. La transformation sélective de la substance donnant naissance à la première vague exige que le potentiel de l'électrode n'atteigne pas les valeurs correspondant à la seconde vague, tout en étant suffisant pour obtenir, si possible, le courant limite de la première (qui correspond à la plus grande vitesse possible pour la réaction électrochimique correspondante). On doit donc pour cela **fixer le potentiel à une valeur appropriée**. Le choix de la valeur à imposer peut être effectué à partir de la caractéristique voltampérométrique du système, déterminée au moyen d'une électrode indicatrice de même nature que la macroélectrode employée pour l'électrolyse.

■ L'imposition expérimentale de cette valeur de potentiel est, du moins au laboratoire, réalisée commodément à l'aide d'un **potentiostat**, capable de supporter la chute ohmique beaucoup plus importante dans le cas des intensités élevées recherchées ici que dans le cas des très faibles courants obtenus avec les électrodes indicatrices.

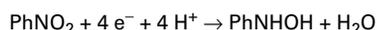
La réalisation sélective d'une réaction électrochimique s'applique aussi bien au cas de deux substances électroactives différentes dont on veut transformer l'une seulement, qu'au cas d'une substance présentant plusieurs vagues successives, afin de s'arrêter à un stade intermédiaire d'oxydation ou de réduction, et ainsi obtenir un produit intermédiaire.

1.2.2 Un exemple : la réduction cathodique du nitrobenzène

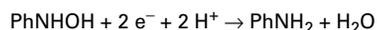
Un exemple caractéristique d'application est fourni par la **réduction cathodique du nitrobenzène** PhNO_2 , dont le produit formé dépend du potentiel appliqué, mais aussi du milieu électrolytique et de la nature de l'électrode.

Commençons par décrire les réactions électrochimiques que l'étude voltampérométrique permet d'identifier. La figure 2 a montre la différence de voltampérogrammes observée (à une électrode de mercure) en milieu acide et en milieu faiblement basique, deux vagues successives étant cependant obtenues dans les deux cas.

■ En **milieu acide** (courbe 1 de la figure 2 a), la première vague correspond à une réaction consommant 4 faradays pour réduire 1 mole de PhNO_2 (c'est-à-dire à une réaction de réduction à $4 e^-$ par molécule de PhNO_2). Le produit de réduction obtenu lors de cette première étape est la phénylhydroxylamine PhNHOH :



La seconde vague, qui présente une hauteur moitié de la première, correspond à un système à $2 e^-$ par molécule de PhNHOH formée (soit, globalement, la consommation de 6 faradays par mole de PhNO_2), le produit de réduction finale étant l'aniline :



La préparation de la phénylhydroxylamine peut donc être effectuée par électrolyse sur cathode de mercure (nappe de mercure), à potentiel fixé entre $-0,1$ et $-0,2 V_{\text{ENH}}$, l'électrolyte étant la solution acide utilisée pour le tracé du voltampérogramme.

Avec une cathode constituée d'un métal rendant le système de réduction de l'hydrogène moins lent, comme le platine, la réduction des ions H^+ se produit avant celle de PhNHOH en PhNH_2 . Il n'est donc plus nécessaire de contrôler instrumentalement le potentiel pour préparer PhNHOH , la réduction de H^+ exerçant ce contrôle électrochimiquement (avec dégagement d'hydrogène). Dans l'objectif d'une préparation industrielle, il convient sur le plan économique de remplacer le platine par un métal meilleur marché, comme l'alliage *Monel*, qui conduit au même résultat.

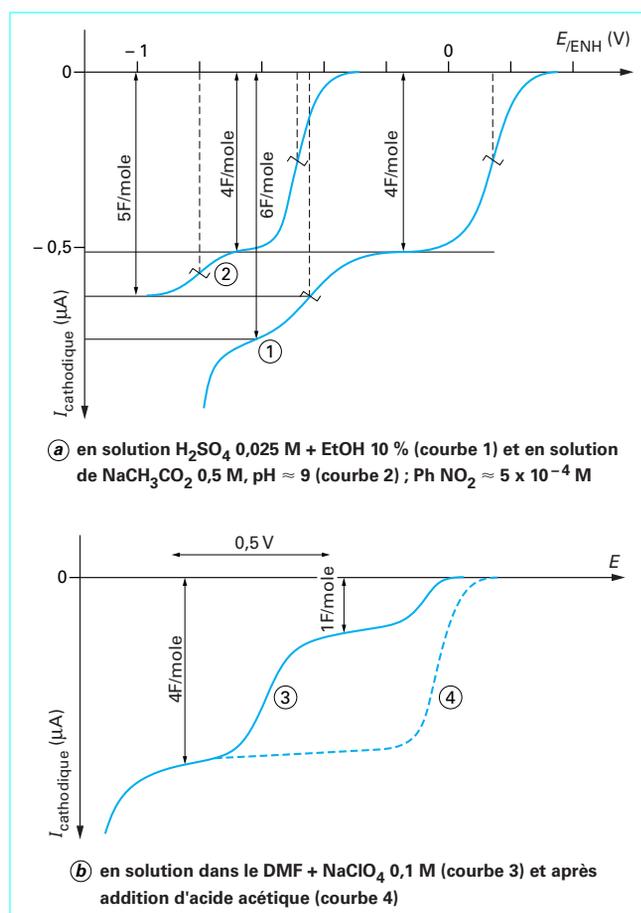
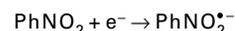


Figure 2 - Voltampérogrammes, à une électrode de mercure (polarogrammes) de réduction du nitrobenzène [d'après : A. Tallec, *Électrochimie organique - Synthèses et mécanismes*, Éd. Masson (1985)]

Par acidification plus importante, la phénylhydroxylamine subit un réarrangement en p-aminophénol, produit d'intérêt industriel (utilisé dans la synthèse de polymères).

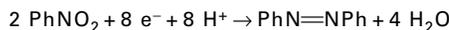
Dans un **milieu non aqueux** constitué avec un solvant dipolaire extrêmement peu acide, comme le DMF, la vague de réduction de PhNO_2 en PhNHOH se subdivise à son tour en deux vagues successives, la hauteur de la première étant le quart de la hauteur totale (cf. figure 2 b). C'est l'indication d'une réduction de PhNO_2 suivant un système à un électron par molécule, soit la réaction de formation d'un anion-radical :



Celui-ci peut donc être préparé électrolytiquement à potentiel contrôlé. L'addition d'un acide de force suffisante (acide acétique, par exemple) provoque la dismutation de cet anion-radical et redonne par conséquent la réduction directe en PhNHOH (une seule vague polarographique). L'eau produisant cet effet, l'obtention de l'anion-radical implique donc un milieu déshydraté de façon très poussée.

■ En **milieu neutre ou basique** (courbe 2 de la figure 2 a : milieu acétate de sodium, pH ≈ 9), il apparaît également deux stades de réduction de PhNO_2 , le premier correspondant aussi à un processus consommant 4 faradays par mole de PhNO_2 (première vague de

même hauteur, toutes conditions identiques en dehors du pH, que la première vague de la courbe 1). Mais le produit obtenu est différent de celui obtenu en milieu acide ; au lieu de PhNHOH, il s'agit de l'azobenzène, suivant la réaction électrochimique :



consommant le même nombre de faradays par mole de PhNO₂ que la réduction à l'état de PhNHOH.

La seconde vague de la courbe 2, de hauteur égale au quart de celle de la première vague, correspond à la réduction de PhN=NPh en hydrazobenzène PhNH—NHPH (d'où, globalement, consommation de 5 F/mole de PhNO₂) :



Ces résultats démontrent la possibilité d'effectuer la préparation d'azobenzène par électrolyse de PhNO₂, sur cathode de mercure, à un potentiel fixé au voisinage de -0,6 V_{ENH}, l'électrolyte étant une solution d'acétate de sodium concentré.

À potentiel plus bas, la réduction s'effectue jusqu'à l'état d'hydrazobenzène. Par acidification de la solution obtenue après électrolyse, ce composé subit une réaction de transposition (dite « benzidinique ») formant la benzidine H₂N—C₆H₄—C₆H₄—PhNH₂, produit important de l'industrie des colorants.

Dans l'objectif d'une préparation industrielle, la cathode de mercure est à remplacer par une cathode d'un autre métal présentant une surtension d'hydrogène suffisamment grande, comme le zinc.

1.2.3 Exhaustivité de l'électrolyse à potentiel fixe

Afin d'optimiser les conditions pratiques de réalisation d'une électrolyse à potentiel constant du point de vue notamment de sa durée, il faut se reporter à la loi de variation de la quantité de matière électrolysée (c'est-à-dire du « taux d'électrolyse ») en fonction du temps *t*, loi qui a été exposée dans l'article [J 1 604] *Électrochimie : lois régissant les processus*. On remarque d'abord que la réalisation d'une électrolyse exhaustive exige que le potentiel imposé à l'électrode soit tel que, pour la substance électroactive dissoute, *c*^{*} = 0 (si l'on veut que la concentration *c*^o tende finalement vers 0). Dans les conditions de diffusion convective stationnaire, on a alors :

$$c^o = c_0^o \exp \left[-\frac{0,69}{t_{1/2}} t \right] \quad (3)$$

avec *c*₀^o la concentration initiale,
*t*_{1/2} la « période » :

$$t_{1/2} = \frac{0,69 \nu}{k^d A} \quad (4)$$

Le courant subit la même décroissance exponentielle (même période). Au cours de l'électrolyse, *c*^o comme *I* (cette dernière mesurable expérimentalement en continu) tendent donc asymptotiquement vers zéro (*I* tend en fait vers la valeur du courant résiduel au potentiel d'électrode imposé) : **une durée infinie est, en toute rigueur, requise pour l'obtention d'une électrolyse totale.**

Puisqu'on obtient la quantité d'électricité consommée par l'intégration :

$$Q(t) = \int_0^t I dt$$

avec *Q* proportionnel à l'aire comprise sous la courbe *I* = *f*(*t*),

la loi de variation du taux d'électrolyse *τ* (% de substance électroactive transformée) est finalement de la forme :

$$\tau (\%) = 100 \frac{Q(t)}{Q_\infty} = 100 \left[1 - \exp \left(-\frac{0,69}{t_{1/2}} t \right) \right] \quad (5)$$

avec *Q*_∞ = *nFν**c*₀^o.

Il s'ensuit que **la durée minimale pour atteindre un taux d'électrolyse de 99,9 % est de 10 périodes.**

On note que la durée pour réaliser une électrolyse pratiquement exhaustive est indépendante de la valeur de *c*₀^o : elle est la même, que la substance soit initialement très concentrée ou très diluée. En revanche, cette durée varie en raison inverse de la vitesse de diffusion *k*^d : plus le transport de la solution vers l'électrode est accéléré et plus l'électrolyse est réalisée rapidement.

Cette durée varie également en raison inverse du rapport *A/v* de la superficie de l'électrode au volume de la solution.

Une cellule d'électrolyse efficace doit donc mettre en œuvre des électrodes de la plus grande superficie possible pour un volume donné d'électrolyte.

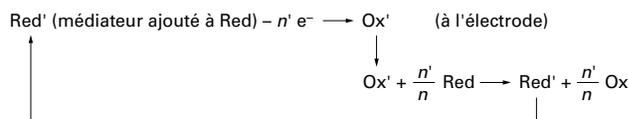
Exemple : l'ordre de grandeur de la durée d'une électrolyse exhaustive à 0,1 % près, calculé en adoptant les valeurs numériques *k*^d = 10⁻² cm · s⁻¹ et *A/v* = 1 cm⁻¹ (électrode de 100 cm² pour 100 mL de solution), est d'une douzaine de minutes.

1.3 Électrolyse indirecte

Le ralentissement progressif de l'électrolyse à potentiel fixe (caractérisée par le fait que l'intensité *I* tend vers zéro) est un inconvénient que l'on cherche à éviter (quand c'est possible), par exemple en réalimentant continûment la cellule en substance à électrolyser dans le cas d'une électrosynthèse. Si l'on opère à intensité maintenue constante, il est évident que, dans le cas d'une substance électroactive dissoute, l'électrolyse va cesser d'être sélective dès que l'intensité du courant limite de diffusion de cette substance devient inférieure à l'intensité imposée (une seconde substance – à la limite, le solvant, l'électrode ou l'électrolyte support – devant alors nécessairement être électrolysée pour compléter le courant à sa valeur imposée).

1.3.1 Utilisation de médiateurs produisant un réactif chimique auxiliaire

Une électrolyse à vitesse constante (intensité fixée) est possible indirectement de la façon suivante. On utilise, pour réaliser l'oxydation ou la réduction de la substance que l'on veut transformer, un **réactif chimique auxiliaire** – la réaction mise en jeu est donc une réaction rédox – **général électrochimiquement à l'électrode utilisée**. Pour cela, on ajoute à la solution de la substance à transformer une autre substance, désignée par le terme de **médiateur**, qui va servir à produire le réactif auxiliaire. En mettant cette autre substance à forte concentration, il est possible de produire le réactif à intensité imposée élevée en évitant le risque que le courant limite de la vague correspondant à cette réaction électrochimique soit inférieur à l'intensité imposée. Par ailleurs, le médiateur est régénéré par la réaction du réactif auxiliaire sur le corps principal. On réalise ainsi le schéma réactionnel, par exemple pour une oxydation indirecte de Red en Ox par action d'un réactif Ox' général électrochimiquement :



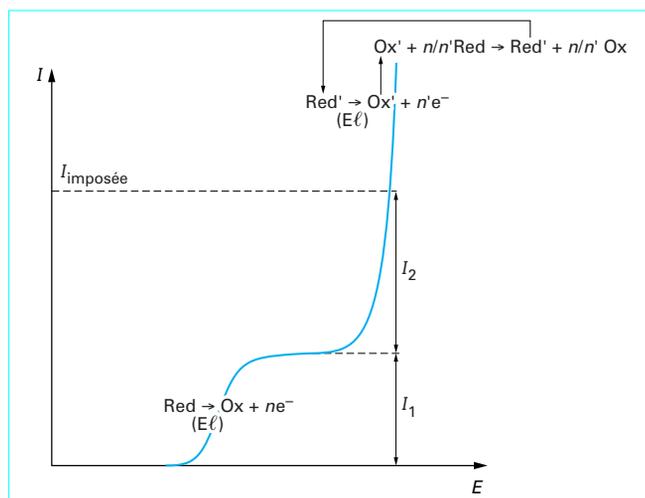


Figure 3 – Principe de l'oxydation ou de la réduction électrochimique indirecte

La courbe de la figure 3 montre que, au potentiel correspondant à l'intensité I imposée, une partie I_1 de ce courant peut être consommée par l'oxydation directe de Red en Ox (partie décroissante au cours de l'électrolyse de Red), tandis que la partie complémentaire $I_2 (= I - I_1)$ est consommée par la génération du réactif auxiliaire Ox' à partir du médiateur.

La durée d'électrolyse θ est inversement proportionnelle à l'intensité de courant imposée I (application de la loi de Faraday, avec $I = c^{te}$) :

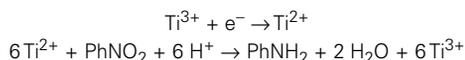
$$\theta = nFv \frac{c_0^c}{I_0} \quad (6)$$

Au-delà de ce temps, un excédent de réactif auxiliaire va subsister en solution (en plus du médiateur).

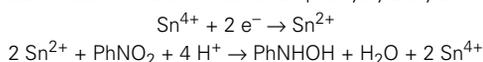
On pourra obtenir une sélectivité de transformation (de A en présence de B) si l'on peut choisir un réactif auxiliaire qui réagisse sur A en présence de B. Si les réactions sont rapides, ceci correspond au cas d'une caractéristique $I(E)$ du médiateur s'intercalant entre les deux vagues des substances A et B.

Exemples : on peut citer la réduction électrochimique indirecte du nitrobenzène (dont la réduction directe à potentiel contrôlé a été décrite précédemment), en utilisant comme médiateur (en milieu H_2SO_4) soit Ti^{3+} , soit Sn^{4+} .

Le premier, réductible en Ti^{2+} ($E^\circ \approx -0,4 V$), conduit à la formation d'aniline :



Le second, réductible en Sn^{2+} ($E^\circ \approx 0,15 V$), réducteur plus faible que Ti^{2+} , conduit seulement à la formation de phénylhydroxylamine :

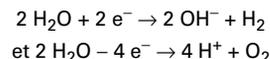


(On peut effectuer la réaction chimique dans une cellule annexe, contenant une solution concentrée de H_2SO_4 pour réaliser la transposition de PhNHOH en p-aminophénol).

On peut également citer le cas des oxydations, au moyen des ions Ce^{4+} produits eux-mêmes par oxydation de Ce^{3+} (milieu H_2SO_4 , $E^\circ \approx 1,4 V$), de divers composés organiques (naphtalène, oxydé en naphthoquinone ; anthracène, oxydé en anthraquinone ; etc.), ou par des réductions au moyen des ions Cr^{2+} produits à partir de Cr^{3+} ($E^\circ \approx 0,4 V$) [C_2H_2 (non électroactif) $\rightarrow C_2H_4$; RCl ou $RBr \rightarrow RR$ ou $RH...$].

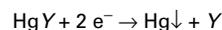
Le même principe est utilisable pour réaliser électrochimiquement des réactions de transformation autres que par oxydo-réduction : neutralisations acide-base, complexations, précipitations de composés insolubles. Pour cela, on procède de même à la génération électrochimique du réactif chimique, grâce à une réaction (anodique ou cathodique) que l'on peut réaliser à intensité imposée (constante, d'où une quantité de réactif généré proportionnelle au temps d'électrolyse).

Pour réaliser des neutralisations acide-base, on peut générer des ions OH^- ou des ions H^+ , tout simplement par réduction cathodique ou par oxydation anodique de l'eau à une électrode de platine, respectivement :

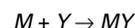


soit 1 mole d'ion par faraday dans les deux cas ; les autres produits, H_2 ou O_2 , sont éliminés par dégagement gazeux et, de toute façon, n'interviennent pas dans les réactions acide-base). Aucun médiateur n'est ici à introduire, le solvant lui-même remplissant cet office.

Pour une réaction de complexation, on peut par exemple libérer un ligand L par réduction cathodique d'un ion métallique M' électroactif complexé par ce ligand (le complexe $M'L_i$ jouant le rôle de médiateur et devant être ajouté au préalable, à concentration suffisamment élevée, à la solution de l'ion métallique M que l'on veut complexer progressivement par L). Ainsi, en réduisant les ions mercuriques du complexe HgY , suivant la réaction électrochimique (cathodique) :



on libère le réactif Y qui peut alors réagir sur le cation M :



avec MY supposé moins stable que HgY .

Pour former un composé peu soluble, par exemple un halogénure d'argent AgX , on peut réaliser l'introduction, dans une solution de X^- , d'ions Ag^+ générés électrochimiquement par oxydation (à intensité constante) d'une anode d'argent, qui joue le rôle de médiateur.

1.3.2 Utilisation de médiateurs à action catalytique

Pour des raisons cinétiques, des substances chimiques en principe électroactives (selon leurs caractéristiques thermodynamiques) ne peuvent pas être réduites ou oxydées électrochimiquement, ou ne le sont que très difficilement (en imposant un surpotentiel considérable), alors que cette opération peut être effectuée chimiquement grâce à des réactifs réducteurs ou oxydants appropriés. On peut alors envisager de réaliser la transformation électrochimique par voie indirecte, le réactif chimique convenable étant généré à une électrode et pouvant ensuite réagir sur le substrat à transformer. Le médiateur, constitué par le réactif électrogénéré, exerce ainsi une action catalytique, la transformation du substrat s'opérant au potentiel correspondant à la génération du médiateur, potentiel qui peut être bien supérieur, pour une réduction, ou inférieur, pour une oxydation, à celui auquel le substrat serait (éventuellement) électroactif.

Exemple : la réduction de dérivés halogénés (chlorés ou bromés) RX qui, électrochimiquement, ne peut s'effectuer qu'à des potentiels extrêmement bas, proches de la limite d'électroactivité du solvant ou de l'électrolyte support (électrode de platine ou de graphite, milieu de solvant aprotique anhydre), peut être effectuée chimiquement, au moyen de réactifs réducteurs que l'on peut générer électrochimiquement, à des potentiels normaux beaucoup moins bas que les potentiels exigés par la réduction électrochimique directe.

■ **L'emploi d'un médiateur catalytique en solution présente deux contraintes majeures :**

— d'une part, la quantité de médiateur à mettre en jeu doit être relativement importante, puisque la vitesse de réaction chimique croît avec le flux de production de celui-ci à l'électrode, lequel n'est assez élevé que si la concentration du précurseur en solution est elle-même assez grande ;

— d'autre part, le médiateur et son précurseur dissous restent en fin d'opération mélangés aux produits principaux et il faut donc en réaliser une séparation afin de pouvoir les recycler dans une autre opération.

On peut s'affranchir de ces contraintes en réalisant l'immobilisation sur l'électrode d'une très faible quantité du catalyseur dans une couche de faible épaisseur.

1.4 Séparation et raffinage électrolytique des métaux

1.4.1 Séparation électrolytique des métaux

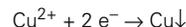
Une séparation exige que la substance que l'on désire séparer soit insolubilisée et ainsi transférée dans une phase (solide ou gazeuse) distincte de la solution. Des réactions électrochimiques rendent possible cette insolubilisation dans beaucoup de cas. Le cas des halogénures d'argent en est un exemple ; de même, la formation (anodique, généralement) d'un oxyde ou hydroxyde métallique insoluble à partir d'un ion métallique de degré d'oxydation différent (inférieur) en solution (par exemple : $Pb^{2+} \rightarrow PbO_2 \downarrow$, $Co^{2+} \rightarrow Co_2O_3 \downarrow$, etc.). Mais le cas le plus intéressant et le plus abondamment exploité est le **dépôt électrolytique de métaux par réduction cathodique d'ions métalliques** (libres ou complexés) en solution.

Sur une **électrode solide** (de platine, essentiellement, au laboratoire), le métal déposé forme une couche grossissant au fur et à mesure de l'avancement de l'électrolyse. Pour pouvoir être isolé aisément de la solution à la fin de l'électrolyse (en retirant l'électrode), le métal déposé doit être adhérent à la surface de l'électrode initiale, et aussi compact que possible pour pouvoir être lavé soigneusement, sans inclusion d'impuretés (les dépôts poudreux ou dendritiques sont défavorables).

Sur une **cathode de mercure** (nappe de superficie suffisamment grande, puisque, pour une bonne séparation, l'électrolyse doit être exhaustive en un temps assez court), le métal déposé peut aussi rester à la surface du mercure, mais les métaux solubles dans le mercure en formant des amalgames (Cu, Pb, Cd, etc.) se diluent par diffusion au sein de l'électrode : faciles ainsi à retirer (meilleures conditions de séparation en vue d'une purification de la solution), ils y sont en revanche plus difficiles à récupérer. Par ailleurs, avec l'électrode de mercure, on profite de la possibilité d'atteindre des potentiels nettement plus bas qu'à l'électrode de platine (dans les mêmes conditions de pH) et donc de déposer des métaux de cations irréductibles sur platine (par suite de la réduction plus facile des ions H^+ ou de l'eau).

Si la sélectivité qu'exige une séparation peut encore être obtenue par contrôle du potentiel d'électrode (au laboratoire, au moyen d'un potentiostat) comme dans le cas des autres électrolyses, ce contrôle s'avère inutile dans beaucoup de cas en profitant du fait qu'une séparation requiert seulement que la réaction électrochimique donnant lieu à un dépôt (métallique) soit unique, la production d'autres réactions conduisant à la formation de produits solubles ou gazeux n'étant ici pas gênante.

Exemple : considérons le cas de la séparation des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par dépôt électrolytique sélectif sur cathode de platine. Le voltampérogramme représenté figure 4 a indique que, avec une solution de pH = 0 (acide sulfurique), si les ions Cu^{2+} donnent bien lieu au dépôt de métal par réduction :



la réduction des ions Pb^{2+} en Pb se trouve masquée par la réduction plus facile des ions H^+ en hydrogène. Le contrôle du potentiel visant à assurer la sélectivité de dépôt du cuivre en empêchant celui du plomb est ainsi automatiquement réalisé par la production de la réaction due aux ions H^+ et dégageant de l'hydrogène, non gênante du point de vue de la séparation. Le courant d'électrolyse doit évidemment rester inférieur au courant limite de réduction de H^+ (solution très acide et fortement agitée).

Pour déposer le plomb après avoir séparé le cuivre, il est nécessaire de neutraliser la solution (en évitant la précipitation d'hydroxyde, d'où l'emploi d'un tampon de pH, présentant un certain pouvoir complexant). Le diagramme de droite de la figure 4 a, représentant la variation des potentiels de dépôt en fonction du pH en milieu tartrate 0,1 M, montre que, aux environs de pH = 5, le dépôt de Pb a lieu avant le dégagement d'hydrogène.

Pour opérer sans changement de milieu, le même milieu (tartrate 0,1 M, pH ≈ 5) peut être utilisé pour déposer successivement le cuivre puis le plomb, à condition cette fois d'opérer le premier dépôt (Cu) à potentiel fixé (E_1), au moyen d'un potentiostat.

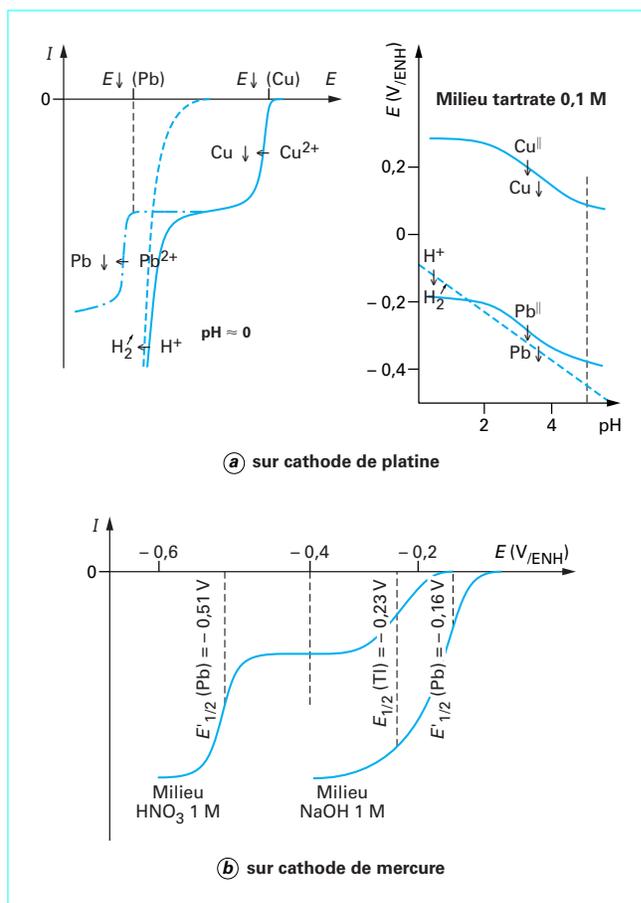


Figure 4 – Séparation de métaux par dépôt électrolytique à potentiel contrôlé

Dans les opérations à potentiel contrôlé, un dépôt sélectif exige que l'on puisse déterminer, sur les caractéristiques voltampérométriques, une valeur de E permettant de déposer un métal à vitesse suffisamment grande tout en évitant le dépôt d'un autre métal. Dans le cas des dépôts sur cathode de mercure sous forme d'amalgames, les $E_{1/2}$ des deux vagues polarographiques des ions métalliques à séparer doivent donc présenter un écart suffisant (200 à 250 mV au moins). Si ceci n'est pas réalisé dans un milieu donné, comme dans le cas $Pb^{2+} + Tl^+$ en milieu HNO_3 1 M dont les courbes polarographiques sont représentées figure 4 b, on peut tirer profit des déplacements de vague produits par des changements de milieu (action de réactifs complexants, modification du pH). Si de tels déplacements peuvent être rendus assez différents pour produire l'écartement suffisant des vagues polarographiques, il deviendra possible d'effectuer le dépôt sélectivement.

Exemple : dans le cas $Pb + Tl$, le passage en milieu fortement basique permet de déplacer considérablement la vague du plomb(II) [en solution basique, sous forme de complexe hydroxyde $Pb(OH)_3^-$] sans bouger celle du thallium(I) toujours sous forme Tl^+ et donc de déposer le thallium seul à un potentiel intermédiaire.

1.4.2 Raffinage électrolytique des métaux

La purification de métaux, obtenus impurs dans un premier temps de leur élaboration, constitue une application industrielle remarquable du principe des séparations par électrolyse. Les cas du cuivre et du zinc sont les principaux exemples.

Le principe du raffinage électrolytique (en considérant le cas du cuivre) est le suivant. Le métal impur est placé comme anode dans une cellule d'électrolyse contenant comme électrolyte une solution concentrée d'un sel cuivrique (sulfate). Une électrode support est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. La caractéristique voltampérométrique correspondant à une électrode en cuivre en présence d'ions Cu^{2+} est représentée (en supposant le système rapide pour simplifier) sur la figure 5, en trait continu. Pour la valeur de potentiel auquel fonctionne l'anode de cuivre impur, correspondant au courant d'intensité I , les impuretés plus facilement oxydables que Cu, telles que Zn et Pb, vont subir la dissolution anodique ($\rightarrow Zn^{2+}$, Pb^{2+}) en même temps que Cu ($\rightarrow Cu^{2+}$); les impuretés plus difficiles à oxyder que le cuivre (métaux nobles, Ag par exemple) vont au contraire rester à l'état métallique et, par suite de la désagrégation de l'anode, vont former des boues insolubles qui décantent au fond de la cellule. Pendant ce temps, à la cathode, qui fonctionne à une valeur de potentiel correspondant au courant d'intensité $-I$, se dépose du cuivre, tandis que les impuretés solubilisées, lorsqu'elles arrivent (par convection + diffusion), ne peuvent être redéposées, étant plus difficilement réductibles que Cu^{2+} . C'est donc du cuivre pur (du moins, avec un taux d'impureté fortement abaissé) qui se forme à la cathode et que l'on peut recueillir. La quantité de cuivre déposé étant égale à celle du cuivre dissous à l'anode, à la quantité d'impuretés oxydées près - c'est-à-dire que la concentration de cuivre(II) dans l'électrolyte ne varie que de la valeur de celle des impuretés dissoutes -, l'opération peut être conduite en continu pendant une longue période (après laquelle la solution électrolytique nécessite elle-même une purification).

Le raffinage électrolytique revient ainsi à un transfert du métal de l'anode impure à la cathode pure (figure 6), l'électrolyte recueillant au passage les impuretés soit sous forme dissoute (oxydée), soit sous forme insoluble (boues métalliques, souvent intéressantes elles-mêmes à récupérer, surtout lorsqu'il s'agit de métaux précieux). L'opération ne nécessite, si le système électrochimique du métal mis en jeu est pratiquement rapide, qu'une faible consommation d'énergie [sinon la perte ohmique ($R_c I^2$), qu'on essaie de limiter en minimisant la résistance de la cellule R_c .

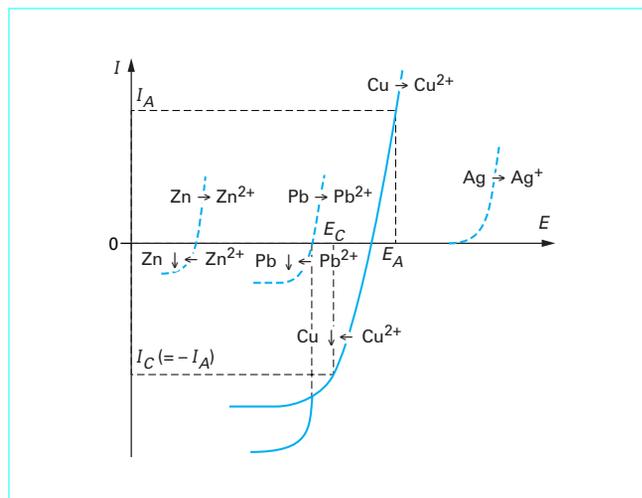


Figure 5 - Principe du raffinage électrolytique (cas du cuivre)

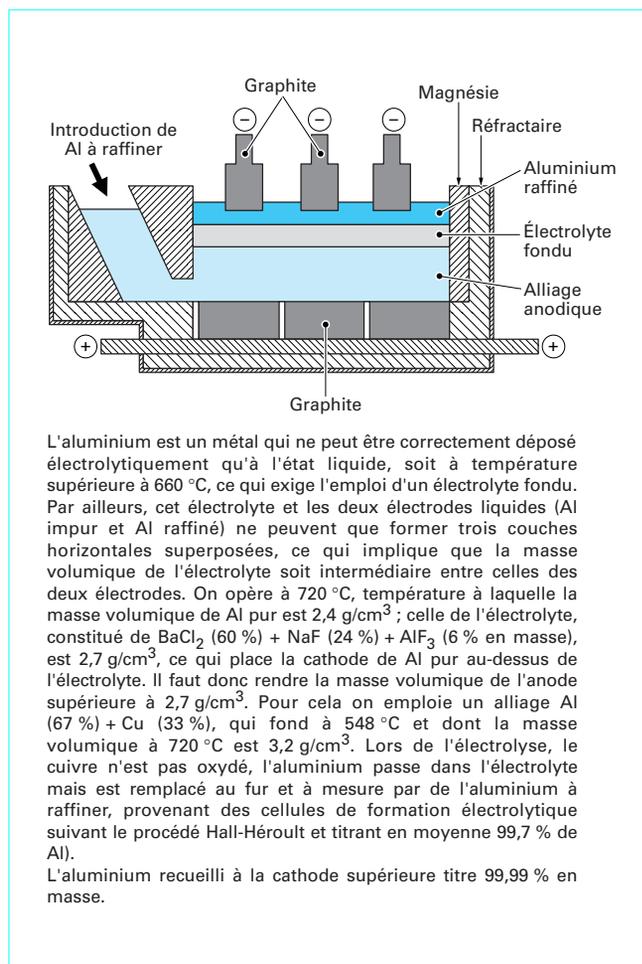


Figure 6 - Un procédé industriel de purification électrolytique original : le raffinage de l'aluminium suivant le procédé dit « trois couches » (S^{te} Pechiney, 1934)

2. Cellules pouvant fonctionner comme générateurs de courant (batteries)

L'un des principaux domaines d'application industrielle de l'électrochimie est la constitution de systèmes capables de fournir du courant électrique ou une différence de potentiel électrique (tension électrique). Les générateurs électrochimiques, plus communément appelés **batteries**, sont des cellules électrochimiques (deux électrodes collecteurs de courant + système électrolyte(s) + composés électroactifs) pouvant donner lieu à un effet d'électrolyse « interne » spontanée.

2.1 Phénomène de pile électrochimique

Le schéma de la figure 7 permet d'en expliquer le fonctionnement général.

Sur le diagramme intensité-potentiel sont portés les deux voltampérogrammes correspondant aux deux électrodes de la cellule (les deux systèmes électrochimiques sont nécessairement différents), tels qu'une partie anodique de l'un soit située à des potentiels inférieurs à une partie cathodique de l'autre.

En **circuit ouvert**, d'abord, c'est-à-dire à $I = 0$, il existe entre les deux électrodes une tension électrique, appelée **force électromotrice** de la cellule (en abrégé, **f.é.m.** : différence des potentiels d'équilibre obéissant à la relation de Nernst).

À l'opposé, en **court-circuit**, c'est-à-dire avec une tension nulle entre les deux électrodes, et en supposant pour commencer que la résistance interne de la cellule est nulle, on a alors la même valeur de E pour les deux électrodes et la cellule débite un **courant de court-circuit**, déterminé en recherchant sur le diagramme les deux points (un sur chaque courbe) caractérisés par la même valeur de E (même abscisse) et des valeurs opposées de I (traduisant la relation obligatoire $I_C = -I_A$).

Le fonctionnement du système comme générateur électrochimique utilisable est conditionné à la fois par une force électromotrice suffisamment grande et par un courant de court-circuit d'intensité suffisamment élevée (dépendant des utilisations envisagées).

En réalité, le **courant de court-circuit** I_{cc} fait intervenir une chute ohmique de potentiel interne à la cellule, égale au produit de l'intensité I_{cc} par la résistance interne R_c de cette dernière, de sorte que l'on a alors (ici, $E_C > E_A$) :

$$E_A - E_C + R_c I_{cc} = 0 \quad (\text{ddp nulle entre les électrodes}) \quad (7)$$

La construction présentée sur la figure 7 a conduit à trouver les deux points de fonctionnement réels de l'anode et de la cathode en court-circuit en plaçant sur le diagramme $I(E)$ une « droite de fonctionnement » de pente $-2/R_c$, de telle sorte que les points d'intersection de cette droite avec les deux caractéristiques $I(E)$ obéissent aux deux relations :

$$E_C - E_A = R_c I_{cc} \quad (8)$$

$$(I_{cc})_C = -(I_{cc})_A \quad (9)$$

L'introduction dans le circuit externe, entre les deux électrodes, d'un récepteur ohmique de résistance R_{ext} , se traduit par une tension électrique égale à $R_{ext} I$, de sorte que les points de fonctionnement précédents subissent un déplacement – ils restent néanmoins localisés respectivement sur la partie anodique de l'une des courbes et sur la partie cathodique de l'autre, avec toujours $E_C > E_A$, donc se déplacent sur les parties en trait continu des deux caractéristiques $I(E)$. Les positions de ces points sont obtenues, comme précédemment, en changeant la pente de la droite de fonctionnement qui devient $-2/(R_c + R_{ext})$. Le courant I tend donc à décroître lorsque la

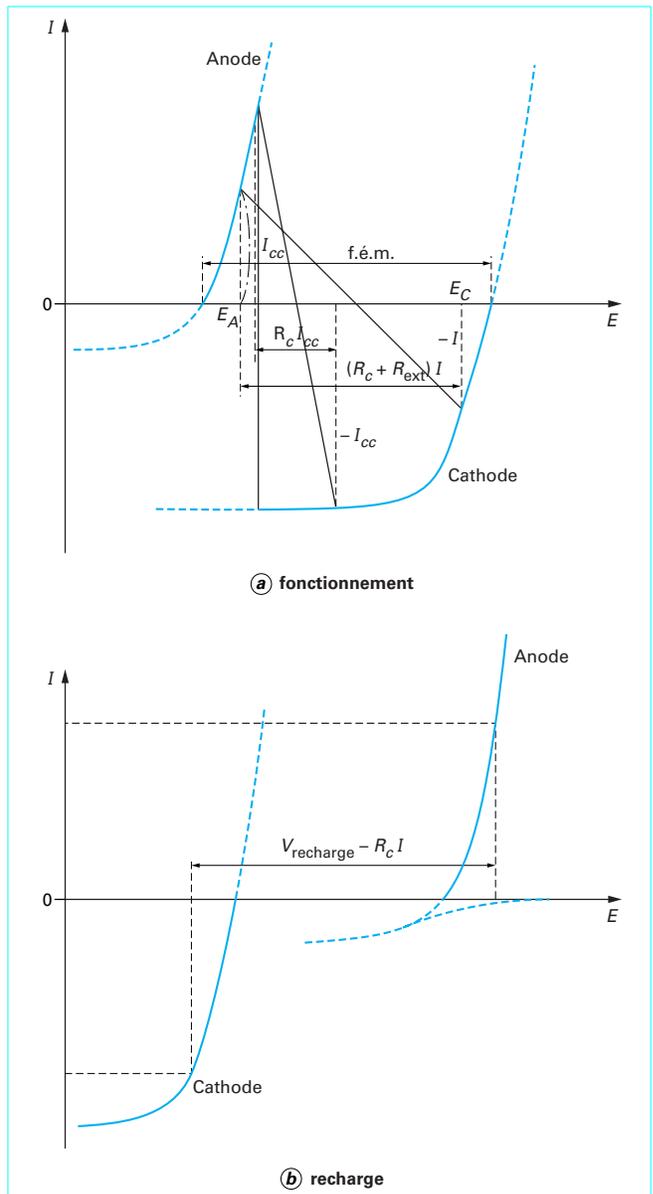


Figure 7 – Principe de fonctionnement des générateurs électrochimiques (batteries) et de la recharge des batteries secondaires

résistance externe R_{ext} est croissante. À la limite, pour une résistance infinie, $I = 0$ et l'on retrouve entre les deux électrodes une tension égale à la f.é.m.

Par suite de l'effet d'électrolyse interne, le fonctionnement du générateur consomme les matières électroactives présentes aux électrodes : oxydation d'un réducteur à l'anode (l'électrode dite « négative »), réduction d'un oxydant à la cathode (l'électrode dite « positive »). Il se produit ainsi une décharge progressive du générateur : les caractéristiques $I(E)$ évoluent, faisant apparaître une diminution du courant produit (sous tension fixe), ou de la tension fournie (à intensité fixe). Les courbes expérimentales de décharge (dans l'une ou l'autre de ces conditions) indiquent à quel moment le générateur cesse d'être utilisable (tension fournie ou courant pro-

duit trop faible ; voir la figure 8 à titre d'exemple). Le rendement d'utilisation de la matière électroactive est déterminé par le rapport entre la quantité d'électricité effectivement fournie à ce moment et la quantité théorique calculée suivant la loi de Faraday, compte tenu des quantités de matières électroactives introduites au départ dans le générateur.

Un certain nombre de données caractérisent, d'un point de vue unitaire, un générateur électrochimique :

- sa « **capacité** » **électrique**, c'est-à-dire la **quantité d'électricité** (théorique ou effective compte tenu du rendement d'utilisation) qu'il peut fournir, en relation avec les quantités de matières électroactives. Plutôt qu'en coulombs ou en faradays, elle est usuellement exprimée en ampères-heures ($1 \text{ Ah} = 3\,600 \text{ C} = 3,74 \times 10^{-2} \text{ F}$) ;

- l'**énergie** (en Wh ou kWh) qu'il peut fournir, obtenue en multipliant la capacité précédente par la tension V de décharge, et sa **puissance** (en W ou kW) (la puissance instantanée étant le produit I/V) ;

- depuis quelque temps, on porte un intérêt particulier à la « **densité d'énergie** », énergie par unité de masse ou de volume, afin de répondre aux conditions requises pour l'emploi comme source d'énergie dans des véhicules à propulsion électrique (énergie disponible la plus grande possible pour la masse ou l'encombrement le plus faible possible). Les besoins de générateurs de haute densité d'énergie (100 Wh/kg au moins) ont conduit à rechercher des systèmes électrochimiques différents de ceux classiquement utilisés pour les besoins courants depuis des décennies (la pile Leclanché, la batterie au plomb Planté...), notamment des batteries au lithium (associé à des matériaux cathodiques divers, très oxydants, tels que SOCl_2 , Ag_2CrO_4 , etc. ; électrolyte nécessairement non aqueux).

Les principaux systèmes exploités sont recensés dans l'encadré 1 placé en fin d'article.

2.2 Systèmes rechargeables (batteries secondaires)

Le problème de la constitution de systèmes capables d'alimenter en électricité un dispositif autonome nécessitant cette forme d'énergie se double de celui de la possibilité de régénération de ces systèmes, en les rechargeant après décharge. Cette opération exige que les réactions électrochimiques mises en jeu lors de la décharge puissent être réalisées ensuite en sens inverse pour reformer les matières électroactives de départ à partir des produits de décharge, donc que les **systèmes électrochimiques mis en jeu aux deux électrodes soient « réversibles »**. On obtient ainsi la recharge par électrolyse, en imposant entre les électrodes une tension d'électrolyse suffisante pour faire fonctionner anodiquement la cathode du générateur et cathodiquement son anode. Cette tension est donc nécessairement supérieure à la f.é.m. du générateur [elle doit également prendre en compte la chute ohmique $R_c I$: voir le schéma *b* de la figure 7 où les caractéristiques $I(E)$ sont celles en fin de décharge du générateur correspondant au schéma *a*].

À la différence des **batteries primaires** (comme la pile Leclanché) qui ne sont pas régénérables (par électrolyse) et sont donc définitivement hors d'usage au bout d'une décharge – ce qui implique un prix de revient suffisamment bas –, les **batteries secondaires** apparaissent comme des **systèmes de stockage d'énergie électrique en vue d'une restitution différée dans le temps**, suivant les besoins (encadré 1 en fin d'article).

Le nombre de cycles charge-décharge qu'une telle batterie peut subir avant perte excessive de ses caractéristiques pour l'utilisation visée devient une caractéristique importante du point de vue utilitaire (1 500 cycles en moyenne, par exemple, pour une batterie au

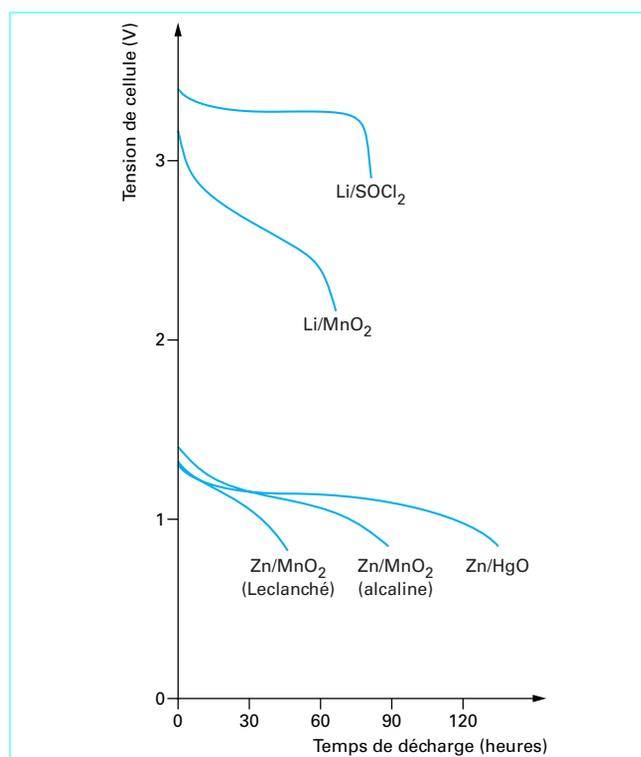


Figure 8 – Variation de la tension de quelques batteries primaires au cours de leur décharge à courant constant de 20 mA [d'après : J.P. Gabano, Lithium Batteries, Academic Press (1983)]

plomb), notamment pour ce qui concerne l'amortissement d'un prix de revient élevé.

Le rendement de restitution de l'énergie emmagasinée, rapport inverse entre l'énergie consommée pour la recharge et celle restituée à la décharge, dépend des tensions d'électrolyse (sous courant I) et de décharge (sous le même courant), donc est d'autant meilleur que les systèmes électrochimiques mis en œuvre sont plus rapides.

Les solutions au problème du stockage électrochimique varient beaucoup suivant l'exploitation qui doit en être faite, et vont de systèmes miniaturisés à des installations de capacité considérable (encore à l'état de projets pour le moment).

3. Contrôle des processus de corrosion à l'aide des caractéristiques courant-potentiel d'électrode

3.1 Principe de l'attaque chimique d'un métal par un oxydant en solution

L'attaque d'un métal par oxydation due à la présence d'un réactif oxydant (H^+ , O_2 , ClO^- , etc.) dans une solution au contact de ce métal

est une **réaction rédox** (où le métal joue le rôle de réducteur) dont la possibilité thermodynamique peut être prévue selon les règles générales développées pour ce type de réactions chimiques en solution. Mais ces règles ne tiennent pas compte des effets cinétiques et ne renseignent pas sur la vitesse de production des réactions : une réaction thermodynamiquement possible peut être extrêmement lente et donc d'effet négligeable dans la pratique.

Dans le cas particulier d'un métal ayant une solution à son contact, on peut, pour obtenir ce renseignement d'ordre cinétique, tirer profit des caractéristiques électrochimiques, en considérant le métal comme une électrode à la surface de laquelle des transferts électroniques se produisent avec un courant global nul (puisque l'électrode ne fait pas partie d'un circuit d'électrolyse). Le potentiel adopté par cette électrode (spontanément, d'où la dénomination de **potentiel d'abandon**) est le potentiel correspondant à $j = 0$ sur la caractéristique voltampérométrique.

Compte tenu des deux réactions électrochimiques possibles (l'oxydation du métal M , d'une part, la réduction de l'oxydant Ox , d'autre part), $j = 0$ correspond à la **compensation exacte du courant d'oxydation de M par le courant de réduction de Ox** (courants partiels égaux en valeurs absolues et de signes contraires). On peut déduire la valeur du courant d'oxydation de M au potentiel d'abandon (par échange d'électrons avec Ox), c'est-à-dire la **vitesse d'attaque du métal**, des voltampérogrammes obtenus avec l'électrode M en l'absence de Ox , d'une part, et en présence de Ox , d'autre part (par différence, comme schématisé figure 9 a).

Si le courant de réduction de Ox ne devient notable qu'à des valeurs de E inférieures à celles qui produisent un courant d'oxydation de M notable, le potentiel d'abandon (qui est intermédiaire) est alors tel que la vitesse d'attaque est négligeable [cas (1), figure 9 a]. Au contraire, si la position relative des deux voltampérogrammes de M et de Ox est telle que la représente le schéma (2), on obtient un potentiel d'abandon – dit à ce moment **potentiel mixte**, du fait qu'il est déterminé par l'oxydant d'un système et le réducteur d'un autre système – pour lequel la vitesse d'attaque est importante (à la limite, imposée par la vitesse de diffusion de Ox vers le métal, si le potentiel mixte correspond au courant limite de réduction de Ox).

On peut ainsi prévoir que **tous les facteurs agissant sur les caractéristiques courant-potential (soit d'oxydation de M , soit de réduction de Ox sur électrode M) peuvent agir sur les vitesses d'attaque des métaux** : les facteurs qui font varier les vitesses de transfert électronique et de transport en solution, ainsi que les facteurs chimiques liés à la composition de la solution (action du pH et de la complexation, sur le produit d'oxydation de M notamment).

Exemples : la figure 9 b représente le cas de l'attaque de l'aluminium (pur) par les ions H^+ . Bien que l'oxydation de Al ($\rightarrow Al^{3+}$) par H^+ ($\rightarrow H_2\uparrow$) soit thermodynamiquement possible, la vitesse d'attaque par l'acide sulfurique (pH ≈ 1) est tout à fait négligeable comme l'indiquent les voltampérogrammes. Mais l'addition à la solution d'une petite quantité d'ion fluorure qui complexe fortement Al^{3+} provoque, ainsi que la théorie permet de le prévoir, l'apparition d'une vague anodique liée à cet effet de complexation (l'oxydation de Al est facilitée). Au potentiel mixte correspondant à la nouvelle situation – on note l'important déplacement, vers les valeurs négatives, du potentiel d'abandon de l'aluminium –, la vitesse d'attaque cesse ainsi d'être négligeable.

Un effet similaire est mis en jeu lors de l'attaque du cuivre par l'oxygène, provoquée par la présence d'ammoniac par suite de la formation de complexes déplaçant la caractéristique d'oxydation du métal, qui passe de potentiels plus élevés que ceux où a lieu la réduction de O_2 (sur électrode du cuivre) à des potentiels plus bas (figure 9 c).

■ Lorsque les conditions de l'attaque provoquent la formation, à la surface du métal, d'un composé insoluble (présence d'un anion formant un précipité avec le cation métallique), celui-ci peut entraîner la passivation du métal et donc l'arrêt de l'attaque (si la couche pas-

sivante est adhérente et imperméable aux espèces en solution). C'est le cas par exemple pour l'aluminium dans les conditions de formation de l'alumine.

3.2 Modification de la vitesse d'attaque d'un métal par contact avec un autre métal

La connexion du métal M , attaqué par un oxydant Ox donné, à un autre métal M' (en court-circuit) est également susceptible de provoquer une modification de la vitesse d'attaque de M par déplacement du potentiel d'abandon.

■ Un **accroissement de la vitesse d'attaque** résulte du contact avec un métal M' sur lequel la vitesse de réduction de Ox est supérieure à celle sur M (système Ox/Red moins lent sur M' que sur M), provoquant par conséquent un déplacement du voltampérogramme de réduction de Ox vers les potentiels plus élevés. Le potentiel d'abandon, commun aux deux métaux (puisqu'ils sont en court-circuit), devient défini par :

$$j_C (\text{réduction de } Ox \text{ sur } M') = -j_A (\text{oxydation de } M) \\ (M' \text{ étant supposé inattaquable par } Ox)$$

et se trouve par conséquent plus élevé qu'en l'absence de M' . La valeur de j_A caractérisant la vitesse d'oxydation de M est de ce fait plus élevée (fonction exponentielle de la différence des potentiels d'abandon si la courbe $j(E)$ d'oxydation de M est une courbe exponentielle).

C'est ainsi que l'attaque de l'aluminium par une solution de H_2SO_4 (pH ≈ 1) [attaque dont la vitesse est pratiquement nulle lorsque le métal est seul (*cf. supra*)] se produit à vitesse notable par contact de l'aluminium avec un fil de platine immergé dans la même solution (en touchant une lame d'aluminium avec le fil de platine, un dégagement d'hydrogène se produit sur le platine, tandis que l'aluminium subit une dissolution anodique). Les courbes de la figure 9 b justifient cet effet, qui correspond à une **catalyse** par le platine de l'attaque de l'aluminium par les ions H^+ .

On peut interpréter de cette manière des attaques chimiques produites sur des alliages comportant des cristallites formées avec des métaux différents : l'oxydation d'un type de cristallite peut être provoquée par le voisinage d'un autre type sur lequel la réduction de l'oxydant dans la solution au contact est plus rapide.

■ Au contraire, une **diminution de la vitesse d'attaque** résulte de la connexion du métal M (attaquable par Ox) à un autre métal M' plus facilement oxydable que M (voltampérogramme situé à potentiels plus bas). C'est en effet l'oxydation de M' qui détermine alors le potentiel mixte (commun aux deux métaux en court-circuit), tel que :

$$j_C (\text{réduction de } Ox \text{ sur } M \text{ ou sur } M') = -j_A (\text{oxydation de } M')$$

L'abaissement de potentiel d'abandon qui résulte de cette connexion ralentit (et peut aller jusqu'à empêcher) l'attaque de M . On a donc réalisé de cette manière une protection du métal M (contre l'attaque par un oxydant Ox) par un **anode réactive** de M' .

L'attaque du fer par un oxydant comme H^+ ou O_2 est ainsi empêchée par connexion (au sein de la solution dans laquelle le métal est immergé) à une plaque ou un barreau de zinc. La position relative des caractéristiques $j(E)$ du fer et du zinc (*cf. figure 9 d*) implique que tout agent oxydant portera dans ce cas son attaque sur le zinc à la place du fer.

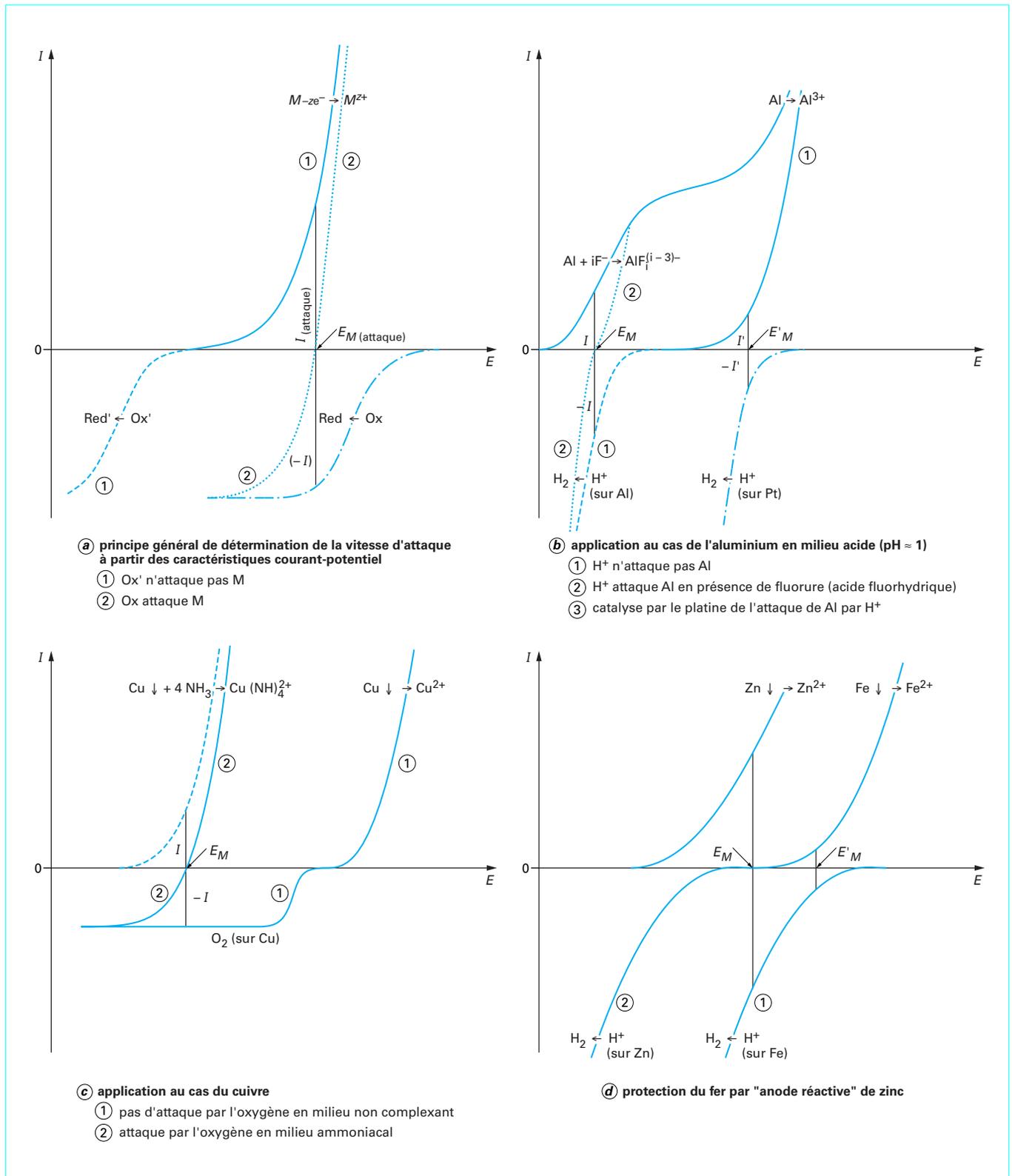


Figure 9 – Attaque chimique des métaux

3.3 Corrosion des métaux

La corrosion des métaux (purs ou en alliages) s'effectue par attaque oxydante (par divers réactifs oxydants, naturels comme O_2 , ou introduits par les activités humaines, comme des acides, ClO^- , etc.) suivant les règles générales qui viennent d'être décrites. On peut donc en principe en prévoir les circonstances et définir les facteurs d'action visant à l'empêcher (**anticorrosion**) à partir d'études électrochimiques comportant la détermination de caractéristiques voltampérométriques.

Cependant, les durées de contact métal / solution mises en jeu dans la production des phénomènes de corrosion sont considérablement plus grandes que pour la réalisation des études électrochimiques. De la sorte, une vitesse d'attaque considérée comme extrêmement faible à l'échelle de ces études peut néanmoins conduire à des effets de corrosion importants au bout d'un temps suffisamment long. L'interprétation de ces effets s'avère donc beaucoup plus difficile à établir que le laissent supposer les raisonnements précédents. Mais ces derniers fournissent tout de même de très utiles indications, notamment sur les moyens à mettre en œuvre pour restreindre au maximum les effets de corrosion (par exemple, en provoquant la passivation du métal, en le protégeant par une anode réactive, etc.).

3.4 Utilisation de métaux comme réactifs réducteurs

Les métaux sont des réactifs réducteurs commodes à utiliser (parce que leur excès est facile à isoler d'une solution après réac-

tion), tant en chimie préparative (en synthèse organique, notamment) qu'en analyse chimique. Les phénomènes mis en œuvre sont identiques à ceux qui viennent d'être décrits et obéissent aux mêmes règles. Il est ici recommandé de se placer dans les conditions qui assurent une grande vitesse de réaction, c'est-à-dire une grande vitesse d'attaque du (ou par le) métal utilisé.

Notamment, l'accroissement de superficie de l'interface entre métal et solution, favorable à un achèvement rapide de l'opération, peut être obtenu par l'emploi d'une poudre métallique, que l'on agite avec la solution ou au contact de laquelle on fait écouler la solution (percolation de celle-ci dans une colonne remplie de poudre métallique).

Les amalgames de métaux solubles dans le mercure présentent l'intérêt d'être liquides et ainsi de permettre la réalisation d'une dispersion efficace, par agitation, suivie d'une décantation rapide permettant de récupérer la phase métallique en excès en fin d'opération (comme dans le cas d'une extraction par solvant). En variant la nature du métal amalgamé et les conditions chimiques en solution (présence de réactifs complexants ou d'anions précipitants, ajustement du pH), il est possible d'ajuster le pouvoir réducteur pour rendre sélective cette réduction chimique.

La réduction de cations métalliques M^{2+} en solution (diluée) par un autre métal M' , produisant un dépôt de M sur les grains de métal M' en excédent et permettant ainsi la séparation de M (par exemple, dépôt d'argent sur de la poudre de cuivre ou dépôt de cuivre sur la poudre de fer ou de zinc), est une méthode qui porte la dénomination générale de **cémentation**.

Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles

[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Ed. (1993)]

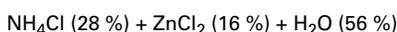
1. BATTERIES PRIMAIRES (non rechargeables)

1.1 Pile Leclanché (invention : 1866)

- Matières électroactives :

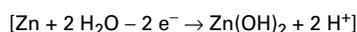
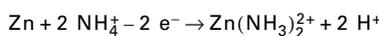
- anode (-) : Zn
- cathode (+) : MnO_2

- Électrolyte :

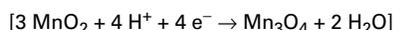
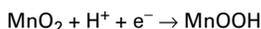


- Réactions électrochimiques (décharge) :

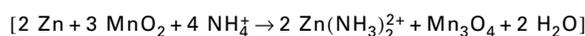
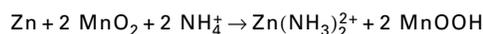
- anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :



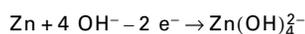
Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,55 V
- Capacité massique théorique : 225 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 80 Wh/kg

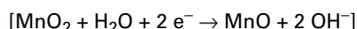
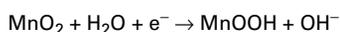
1.2 Pile à MnO₂ alcaline

- Matières électroactives :
 - anode (-) : Zn
 - cathode (+) : MnO₂
- Électrolyte : [KOH (30 %) (+ ZnO)]

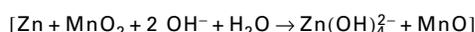
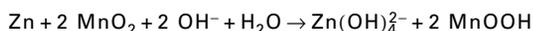
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :

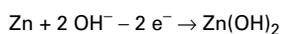


- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,55 V
- Capacité massique théorique : 225 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 100 Wh/kg

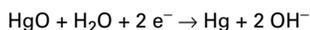
1.3 Pile au mercure (pile « bouton »)

- Matières électroactives :
 - anode (-) : Zn (amalgamé)
 - cathode (+) : HgO
- Électrolyte : KOH (40 %) (saturé de ZnO)

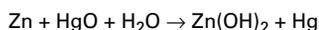
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,35 V
- Capacité :
 - massique théorique : 190 Ah/kg de matières électroactives
 - pratique : 400 Ah/dm³ de batterie

- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 85 Wh/kg
- soit : 550 Wh/dm³

1.4 Pile à l'argent (pile « bouton »)

- Matières électroactives :
 - anode (-) : Zn
 - cathode (+) : Ag₂O

Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

- Électrolyte : KOH ou NaOH
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :
$$\text{Zn} + 2 \text{OH}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2$$
 - cathode :
$$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-$$
- Réaction de cellule :
$$\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{Ag}$$
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,6 V
- Capacité massique théorique : 180 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 80 Wh/kg

1.5 Pile zinc-air

- Matières électroactives :
 - anode (-) : Zn
 - cathode (+) : O₂ (air)
- Électrolyte : NaOH
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :
$$\text{Zn} + 4 \text{OH}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$$
 - cathode :
$$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$$
- Réaction de cellule :
$$2 \text{Zn} + \text{O}_2 + 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Zn(OH)}_4^{2-}$$
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,4 V
- Capacité massique :
 - théorique : 800 Ah/kg de matières électroactives
 - pratique : ≈ 200 Ah/kg de batterie
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 340 Wh/kg

1.6 Piles au lithium■ **Type 1**

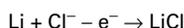
- Matières électroactives :
 - anode (-) : Li
 - cathode (+) : MnO₂
- Électrolyte : solvant organique (CP + DME) + LiClO₄ (1)
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :
$$\text{Li} - \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^+$$
 - cathode :
$$\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMnO}_2 [\text{Mn(III)}]$$
- Réaction de cellule :
$$\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LiMnO}_2$$

Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

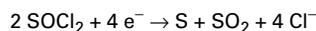
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 3,0 V
 - Capacité massique théorique : 280 Ah/kg de matières électroactives
 - Énergie massique (« densité d'énergie ») : 290 Wh/kg
- (1) CP : carbonate de propylène
DME : diméthoxy-1,2 éthane

■ Type 2

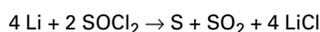
- Matières électroactives :
 - anode (-) : Li
 - cathode (+) : SOCl₂ (chlorure de thionyle)
- Électrolyte : LiAlCl₄ dissous dans SOCl₂
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :



- cathode :



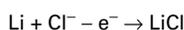
- Réaction de cellule :



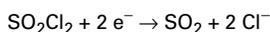
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 3,6 V
- Capacité massique théorique : 400 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique « densité d'énergie » : 300 à 480 Wh/kg
- soit : 800 Wh/dm³

■ Type 3

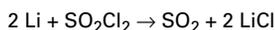
- Matières électroactives :
 - anode (-) : Li
 - cathode (+) : SO₂Cl₂ (chlorure de sulfuryle)
- Électrolyte : LiAlCl₄ dissous dans SO₂Cl₂
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :



- cathode :



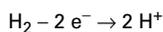
- Réaction de cellule :



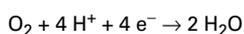
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 3,9 V
- Capacité massique théorique : 360 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 500 Wh/kg

1.7 Pile à combustible (à électrolyte acide)

- Matières électroactives :
 - anode (-) : H₂
 - cathode (+) : O₂ (air)
- Électrolyte : H₃PO₄ concentré, à 200 °C
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :

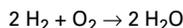


- cathode :



Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

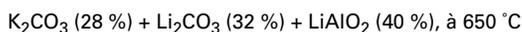
- Réaction de cellule :



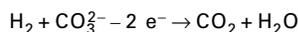
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,16 V
- Capacité massique théorique : 2 975 Ah/kg de matières électroactives

1.8 Pile à combustible (à sel fondu)**■ Type 1**

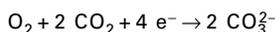
- Matières électroactives :
 - anode (-) : H_2
 - cathode (+) : O_2 (air)
- Électrolyte :



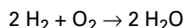
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :



- cathode :



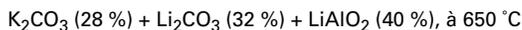
- Réaction de cellule :



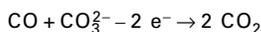
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : $\approx 1 \text{ V}$

■ Type 2

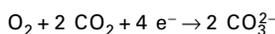
- Matières électroactives :
 - anode (-) : CO
 - cathode (+) : O_2 (air)
- Électrolyte :



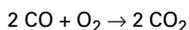
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :



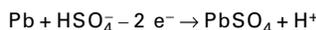
- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : $\approx 1 \text{ V}$

2. BATTERIES SECONDAIRES**2.1 Accumulateur au plomb (Planté, 1859)**

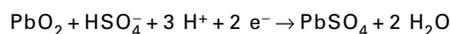
- Matières électroactives :
 - anode (-) : Pb
 - cathode (+) : PbO_2

- Électrolyte : H_2SO_4 40 % (16 % en fin de décharge)

- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :

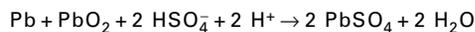


- cathode :



Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

- Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 2,15 V (2,0 V en fin de décharge)
- Capacité massique théorique : 120 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique « densité d'énergie » : 30 Wh/kg
- soit : 60 Wh/dm³

2.2 Accumulateur nickel-cadmium (1899)

- Matières électroactives :

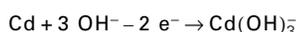
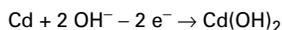
- anode (-) : Cd
- cathode (+) : NiO(OH)

- Électrolyte :

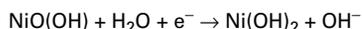
KOH 20-28 %

- Réactions électrochimiques (décharge) :

- anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,3 V
- Capacité massique théorique : 180 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 35 Wh/kg

2.3 Accumulateur fer-nickel (Edison, 1901)

- Matières électroactives :

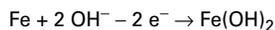
- anode (-) : Fe
- cathode (+) : NiO(OH)

- Électrolyte :

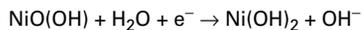
KOH 25 %

- Réactions électrochimiques (décharge) :

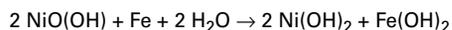
- anode :



- cathode :



- Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 1,4 V
- Capacité massique théorique : 225 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : 40 à 60 Wh/kg

2.4 Accumulateur argent-cadmium

- Matières électroactives :

- anode (-) : Cd
- cathode (+) : AgO

Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)

[extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* », par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

- Électrolyte : KOH
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :
$$\text{Cd} + 2 \text{OH}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$$
 - cathode :
$$2 \text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$$

$$[\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-]$$
- Réaction de cellule :
$$2 \text{AgO} + \text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{OH})_2$$

$$[\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Cd}(\text{OH})_2]$$
- F.é.m. (tension en circuit ouvert) : 1,45 V [1,2 V]
- Capacité massique théorique : 225 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : ≈ 140 Wh/kg

2.5 Accumulateur argent-zinc (André, 1930)

- Matières électroactives :
 - anode (-) : Zn
 - cathode (+) : AgO
- Électrolyte : KOH
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :
$$\text{Zn} + 2 \text{OH}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$$
 - cathode :
$$2 \text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$$

$$[\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-]$$
- Réaction de cellule :
$$2 \text{AgO} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{OH})_2$$

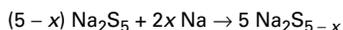
$$[\text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Zn}(\text{OH})_2]$$
- F.é.m. (tension en circuit ouvert) : 1,85 V [1,6 V]
- Capacité massique théorique : 280 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : ≈ 140 Wh/kg

2.6 Accumulateur sodium-soufre

- Matières électroactives :
 - anode (-) : Na (liquide)
 - cathode (+) : soufre dissous dans $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_5$ liquide
- Électrolyte : alumine- β (solide polycristallin) ; température : 325 à 350 °C
- Réactions électrochimiques (décharge) :
 - anode :
$$\text{Na} - \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^+$$
 - cathode :
$$(5 - x) \text{S}_5^{2-} + 2x \text{e}^- \rightarrow 5 \text{S}_{5-x}^{2-} \quad (\text{avec } x \leq 2)$$

Encadré 1 – Principales batteries et leurs caractéristiques essentielles (suite)
 [extrait de l'ouvrage « *Électrochimie analytique et réactions en solution* »,
 par B. Trémillon, tome 2, chap. XI, p. 341 à 345, Masson Éd. (1993)]

- Réaction de cellule :



- Fé.m. (tension en circuit ouvert) : 2,1 à 2,0 V (1,8 V pour $x = 2$)
- Capacité massique théorique : 375 Ah/kg de matières électroactives
- Énergie massique (« densité d'énergie ») : $\approx 100 \text{ Wh/kg}$