

Problème III : Protection contre la corrosion des éoliennes off-shore et stockage de l'énergie éolienne

En vue de favoriser la consommation d'énergie décarbonée, la France compte développer massivement la production d'énergies renouvelables. Parmi celles-ci figure l'éolien off-shore, c'est-à-dire en pleine mer, auquel se prête bien la géographie française : la France a pour objectif 50 parcs en service à l'horizon 2050 pour une puissance totale de 40 GW. Par exemple la Seine-Maritime comptera d'ici peu deux parcs éoliens off-shore : le premier, au large de Fécamp, sera mis en service en 2024 et le deuxième, au large de Dieppe et du Tréport, le sera en 2026.

Les fondations des éoliennes (voir ci-dessous), structures métalliques en partie immergées, sont très sensibles à la corrosion. Implanter des éoliennes en milieu marin exige donc de mettre en œuvre un dispositif de protection efficace.



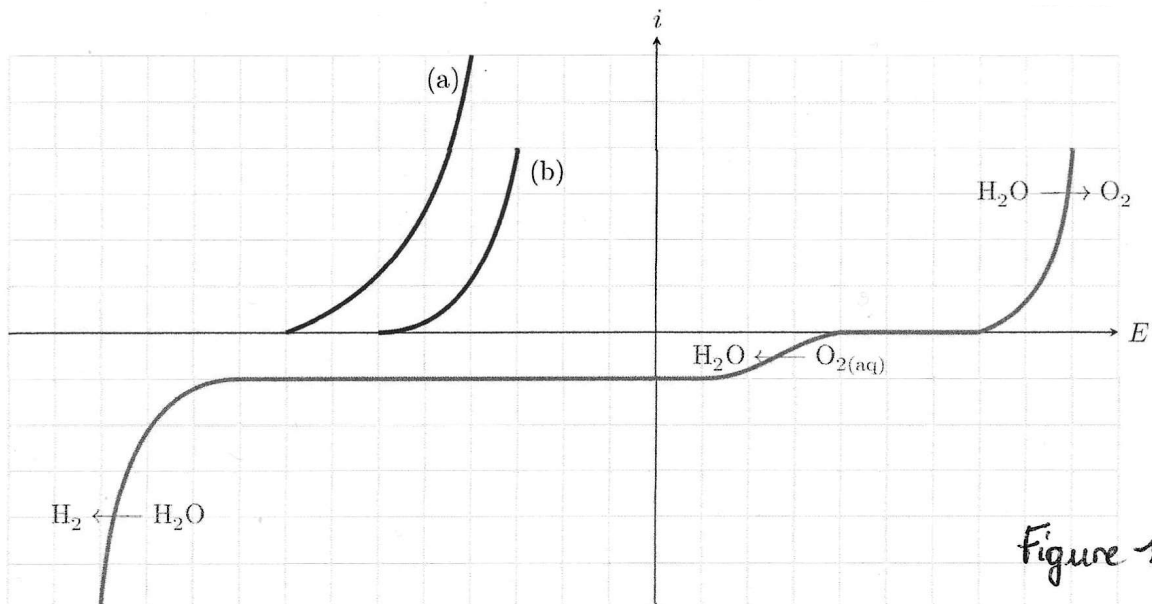
La solution retenue pour le parc de Fécamp (comme pour celui de Saint-Brieuc) repose sur l'utilisation d'anodes sacrificielles, alors que le parc de Dieppe utilisera une méthode dite « par courant imposé ».

Nous allons étudier ces deux méthodes dans les parties A et B, puis, dans la partie C, nous nous intéresserons au stockage de l'énergie éolienne. Les parties A, B et C sont indépendantes.

Des données pour les parties A et B sont regroupées à la fin de la partie B, et des données pour la partie C sont regroupées à la fin de la partie C.

A - Protection des éoliennes du parc de Fécamp par des anodes sacrificielles en aluminium

Les anodes sacrificielles en aluminium seront fixées à l'acier des fondations. Pour interpréter le phénomène de protection, nous allons raisonner sur les courbes intensité-potential qualitatives représentées Figure 1 ci-dessous. Sont représentées la courbe d'oxydation de Al, celle de Fe, et la courbe de réduction de O_2 (les échelles ne sont pas respectées).



1. Justifier que l'existence de dioxygène dissous dans l'eau se traduit par la présence d'un palier de diffusion cathodique.
 2. On suppose toutes les concentrations en cations du même ordre de grandeur. Attribuer les courbes (a) et (b) au fer et à l'aluminium.
 3. Reproduire rapidement les courbes sur votre copie et indiquer le potentiel de corrosion E_1 ainsi que le courant de corrosion i_1 dans l'hypothèse où seul l'aluminium serait oxydé. Placer de même E_2 et i_2 dans l'hypothèse où seul le fer serait oxydé.
 4. Si le potentiel du système était réellement E_2 , que vaudrait le courant de corrosion de l'aluminium ? Justifier que le courant total est la somme des courants produits par les différentes réactions électrochimiques (rappel : une réaction électrochimique est une demi-réaction puisque c'est un transfert d'électrons à l'interface entre une électrode et un électrolyte). En déduire que l'hypothèse d'une oxydation du fer n'est pas valide.
 5. En conclusion de cette étude, écrire l'équation de la réaction.
 6. Une fois l'anode installée, le courant de corrosion est de l'ordre de 400 A (non, il n'y a pas d'erreur de puissance de dix ! 😊).
- Déterminer l'expression de la masse m d'aluminium relâchée chaque année par le parc de Fécamp qui compte 71 éoliennes. Calculer sa valeur numérique et commenter le résultat.

B - Protection par courant imposé

Pour éviter toute polémique, le parc de Dieppe – Le Tréport a abandonné la protection par anode sacrificielle au profit de la technique du « courant imposé ». Cette technique consiste à fixer à la fondation d'une éolienne une électrode en titane (de symbole Ti) reliée à un générateur dont le deuxième pôle est relié à une autre électrode, inerte. En imposant un courant adéquat à travers le système, l'électrode en titane et l'éolienne avec laquelle elle est en contact se comportent exclusivement en cathode. Les électrons sont apportés par le générateur externe et non plus par l'oxydation du fer.

7. S'agit-il d'une protection cathodique ou d'une protection anodique ?
8. Faire un schéma de principe du dispositif représentant la fondation d'éolienne, l'électrode en titane, le générateur et l'électrode inerte. Indiquer sur ce schéma le sens de déplacement des électrons et le sens réel du courant.
9. En pratique, pour que la protection soit efficace, 20 cathodes en titane montées en parallèle seront nécessaires par éolienne, chaque cathode étant traversée par un courant de $2,5 \text{ A}$ et soumise à une tension de 6 V . Quelle est la puissance nécessaire au système de protection anti-corrosion ?
10. Nous souhaitons estimer l'impact du système de protection sur le rendement du parc. Les éoliennes du parc de Dieppe auront une puissance de 8 MW , mais en raison des fluctuations du vent ne fonctionneront pas tout le temps à pleine puissance. Cet effet est quantifié par le *facteur de charge* de l'ordre de 40% pour l'éolien off-shore : l'énergie fournie par l'éolienne est la même que si elle fonctionnait à pleine puissance 40% du temps, et pas du tout le reste du temps.

Calculer l'énergie fournie par l'éolienne en un an et l'énergie consommée pour la protéger. Conclure.

Données : $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $M_{(\text{Al})} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C}$.

C – Stockage de l'énergie : utilisation d'un accumulateur Li – Ion

L'énergie électrique *off grid* signifie littéralement hors réseau. Concrètement, il s'agit d'une électrification réalisée à partir de systèmes de production autonomes, totalement déconnectés du réseau. Cette solution est particulièrement intéressante pour alimenter en énergie les endroits isolés. Ces systèmes sont équipés de batterie de stockage, ce qui permet de collecter l'énergie.

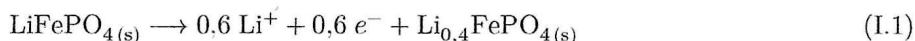
Les batteries Lithium – Ion LiFePO_4 permettent d'équiper les stations *off grid* solaires ou éoliennes en remplacement des anciennes batteries au plomb.

Accumulateur Li – Ion de type 18650



-1) Accumulateur lithium fer phosphate

Les batteries Li-ion LiFePO_4/C ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb. Elles sont actuellement utilisées dans les voitures électriques et les smartphones. Un accumulateur est constitué d'une électrode en lithium fer phosphate (LiFePO_4) et d'une électrode de graphite (C). En fonctionnement, l'électrode LiFePO_4 ne peut pas être complètement dé-lithiée et la quantité de matière en ions Li^+ effectivement extraite est de seulement 0,6 mol. On considère que les deux demi-équations suivantes modélisent les réactions qui se déroulent aux électrodes :



- Q 1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.
- Q 2. Écrire l'équation bilan de la pile en fonctionnement.
- Q 3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique 2600 mA·h.
- Q 4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à $m = 45,5$ g. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

-2) Courbe galvanostatique

Des courbes densité de courant-potential, comme celle simplifiée proposée en figure 2, permettent de mieux connaître les limites de l'électrode employée. Le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) dont le domaine d'inertie électrochimique est compris entre les potentiels $E_{\text{EPC},1} = -3,0$ V et $E_{\text{EPC},2} = 2,1$ V. Par convention, l'abscisse des courbes densité de courant-potential utilisant le lithium est le potentiel évalué par rapport au potentiel standard du couple $\text{Li}^+/\text{Li}(\text{s})$.

- Q 5. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer une courbe courant-potential.
- Q 6. Attribuer à la portion (a) de la courbe la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire en s'appuyant notamment sur les données numériques.

La diminution de courant sur la portion (b) est attribuée à un phénomène : *lequel ?*

- Q 7. Proposer une explication de l'augmentation brutale de la densité de courant sur la portion (c) de la courbe.

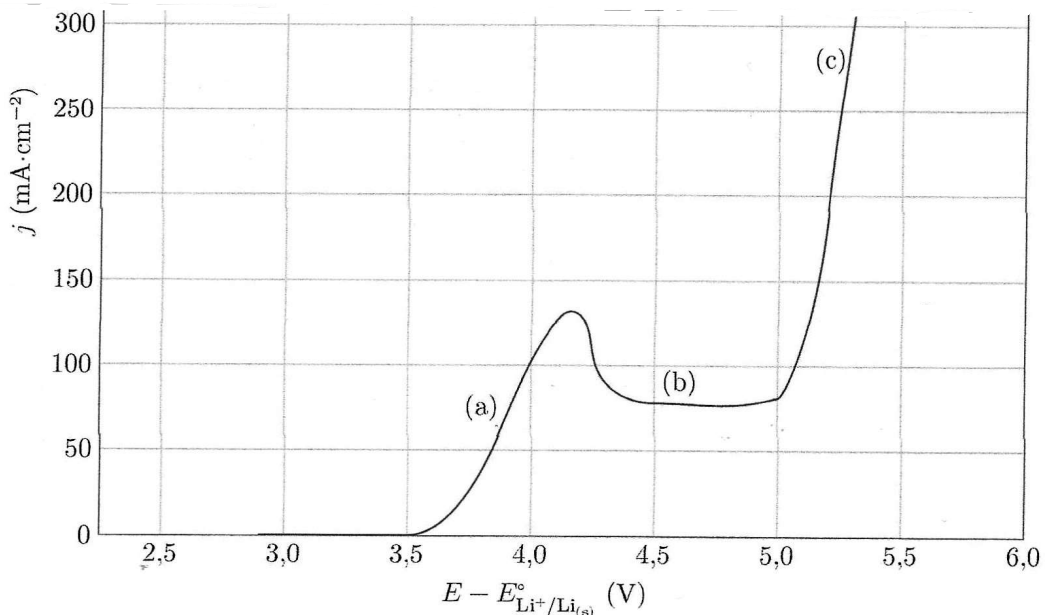


Figure 2 Courbe densité de courant-potentiel simplifiée d'une électrode de $\text{LiFePO}_{4(s)}$, le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) contenant des ions Li^+ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Q 8. Tracer l'allure de la branche de réduction du couple $\text{Li}^+/\text{LiC}_6(s)$ pour une électrode en graphite plongeant dans de l'EPC avec une concentration en ions Li^+ de $C_0 = 4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On supposera que le couple considéré correspond à un système rapide. Justifier l'intérêt d'utiliser des concentrations élevées.

-3) Échauffement d'un accumulateur

Thermodynamique physique

Depuis l'utilisation de ces batteries Li-ion, plusieurs cas d'explosion ont été recensés que ce soit pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les véhicules. Des courts-circuits au sein de l'accumulateur ont souvent été incriminés. En 2011, des chercheurs Taïwanais ont montré que lorsque la température dépasse 100°C , les accumulateurs Li-ion peuvent exploser et induire localement une élévation de température de 900°C .

Q 9. Estimer le temps de décharge d'une batterie Li-ion mise en court-circuit dont la résistance interne est $r = 7,7 \text{ m}\Omega$, la tension à vide $U = 3,7 \text{ V}$ et la capacité spécifique $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$.

Q 10. Déterminer s'il est possible qu'un court-circuit puisse être responsable d'une telle élévation de température.

Données (toutes ne sont peut-être pas utiles)

Valeurs relatives à l'accumulateur 18650

- Capacité spécifique $Q = 2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$
- Tension $U = 3,7 \text{ V}$
- Masse $m = 45,5 \text{ g}$
- Diamètre $d = 18 \text{ mm}$
- Hauteur $h = 65 \text{ mm}$
- Résistance interne $r = 7,7 \text{ m}\Omega$
- Capacité thermique massique $c_p = 0,73 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Conductivité thermique $\lambda = 0,40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Grandeurs générales

- Masses molaires

	Li	Fe	P	C	O	H
$M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$	6,9	55,8	31,0	12,0	16,0	1,0

- Potentiels standard

	$\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}$	$\text{Li}^+/\text{LiFePO}_{4(s)}$	$\text{Li}^+/\text{LiC}_6(s)$
$E^\circ \text{ (V)}$	-3,0	0,6	-2,9

?