

ETUDE DE L'ELECTROOXYDATION DE NaBH₄ SUR ELECTRODE A DISQUE TOURNANT D'OR PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE – VERS UN MECANISME A PLUSIEURS ETAPES (E) SUCCESSIVES

Gaëlle PARROUR, Marian CHATENET, Jean-Paul DIARD

LEPMI, Grenoble-INP

BP75, 1130 rue de la piscine, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

Marian.Chatenet@phelma.grenoble-inp.fr ; +33 476 826 588

Résumé :

La combustion directe de borohydrure (DBFC) dans une pile à combustible alcaline est une alternative possible aux PEMFC alimentées en H₂ pour les appareillages électroniques portatifs. Cependant, les électrocatalyseurs actuels d'électrooxydation de BH₄⁻ sont non optimisés, parce que le mécanisme comme la cinétique réactionnelle demeurent mal connus. Dans ce contexte, nous avons caractérisé l'activité d'une électrode d'or massive (un électrocatalyseur très étudié dans ce cadre) vis-à-vis de l'électrooxydation de borohydrure (BOR) dans une cellule d'électrode à disque tournant. L'utilisation conjointe de la voltampérométrie cyclique en régime quasi-stationnaire et de la spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis proposer un mécanisme simplifié de réaction. Il fait intervenir au moins deux étapes E successives à quatre électrons chacune.

1- Introduction

La croissance soutenue du marché de l'électronique portable, couplée au manque patent de densité énergétique des accumulateurs lithium-ion actuels, ouvre la voie aux piles à combustible dans le domaine de l'alimentation énergétique nomade. Dans ce cadre, depuis quelques années, les recherches portant sur l'électrooxydation de borohydrure de sodium (NaBH_4) en vue d'une utilisation en pile à combustible directe à borohydrure (DFBC) se sont intensifiées [1-4]. NaBH_4 présente l'intérêt multiple d'être (i) non toxique, (ii) facilement stocké à l'état de poudre, (iii) stable en solution alcaline (il s'hydrolyse en revanche spontanément en solution neutre ou acide ainsi que sur certains métaux ou oxydes [5-7]) et (iv) dense d'un point de vue énergétique ($9,3 \text{ Wh g}^{-1}$ à $1,64 \text{ V}$). Cependant, l'électrooxydation directe de l'anion borohydrure, qui fait intervenir 8 électrons et 8 anions hydroxyle est difficile à catalyser et son mécanisme réactionnel demeure mal compris. Ces incertitudes résultent de la compétition entre de nombreuses étapes électrochimiques et chimiques (hydrolyse) [8, 9], qui conduisent entre autre à la génération puis éventuellement à l'électrooxydation de H_2 [9-11]. L'or est relativement inactif vis-à-vis du dégagement et de l'électrooxydation d'hydrogène [12-14], ce qui devrait en théorie simplifier la compréhension des processus d'électrode. Néanmoins, la littérature ne fait pas état d'un grand consensus sur le mécanisme réactionnel, même si tous les auteurs s'accordent sur le fait que la réaction d'électrooxydation de borohydrure sur or peut être complète à 8 électrons [12, 15-17]. Le mécanisme comporterait une succession d'étapes de type EC [9, 12, 18, 19], les étapes chimiques étant rapides [20] tandis que la composition de la solution influencerait grandement la possibilité d'hydrolyse homogène des borohydrures et les processus électrochimiques ou chimiques à l'électrode (électrooxydation, hydrolyse hétérogène) [5-7, 9, 13, 15]. Cependant, les études récentes de la réaction sur électrode d'or ont toutes été réalisées pour des compositions de solution différentes et à concentration de borohydrure élevée, ce qui favorise leur hydrolyse [5-7, 13]. Il apparaît donc raisonnable de mener une étude mécanistique de cette réaction (par spectroscopie d'impédance électrochimique, SIE) sur électrode tournante d'or et en solution alcaline diluée de borohydrure de sodium.

2- Détails expérimentaux

Les expériences d'électrochimie ont été réalisées en cellule 3 électrodes en Pyrex avec un double fond en PTFE (les détails expérimentaux concernant la cellule et sa mise en œuvre

sont décrits dans [18, 19]). La solution électrolytique ($[\text{NaBH}_4] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{NaOH}] = 10^{-2} \text{ M}$) a été préparée à partir de soude et de borohydrure de sodium en qualité Merck Suprapur[®]. Les voltampérogrammes et les spectres d'impédance électrochimiques ont été obtenus par l'utilisation d'un potentiostat numérique Biologic (VMP2Z) avec option bas courant, piloté grâce au logiciel EC lab[®]. Les spectres d'impédance ont été acquis en appliquant une amplitude de perturbation crête à crête : $E_{pp} = 50 \text{ mV}$, depuis 200 kHz à 0,1 Hz à raison de 5 points par décade en fréquence et 2 mesures par points. Une cinquantaine de spectres ont été mesurés à potentiel fixe dans la zone des courants croissants sur les voltampérogrammes quasi-stationnaires pour $\Omega = 400, 900, 1600$ et 2500 tr min^{-1} .

3- Résultats et discussion

Les courbes courant-tension reconstituées à l'aide des données expérimentales de SPEIS sont comparées avec les courbes courant-tension tracées en voltampérométrie quasi-stationnaire en régime hydrodynamique (Figure 1).

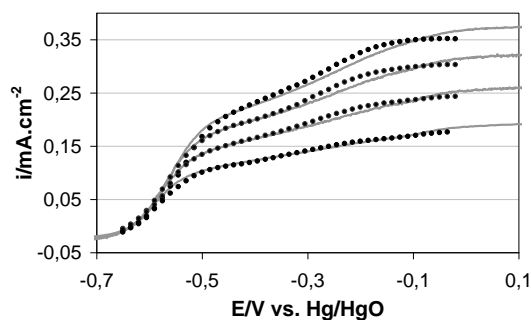


Figure 1 : Courbes courant-tensions stationnaires (trait plein) pour quatre vitesses de rotation de l'EDT ($\Omega = 400, 900, 1600, 2500 \text{ tr min}^{-1}$), $v_b = 5 \text{ mV s}^{-1}$ et courbes reconstituées à partir des données expérimentales de SPEIS (points) ; $E_{pp} = 50 \text{ mV}$, 5 points par décade ; plage de fréquence 200 kHz à 0,1 Hz.

La Figure 1 montre l'excellent accord entre les courbes courant-tension reconstituées à partir des données de SPEIS et les voltampérogrammes. Les graphes d'impédances de la Figure 2 (relatif à $\Omega = 400 \text{ tr min}^{-1}$) sont tracés aux valeurs de tensions matérialisées par les points sur la Figure 1.

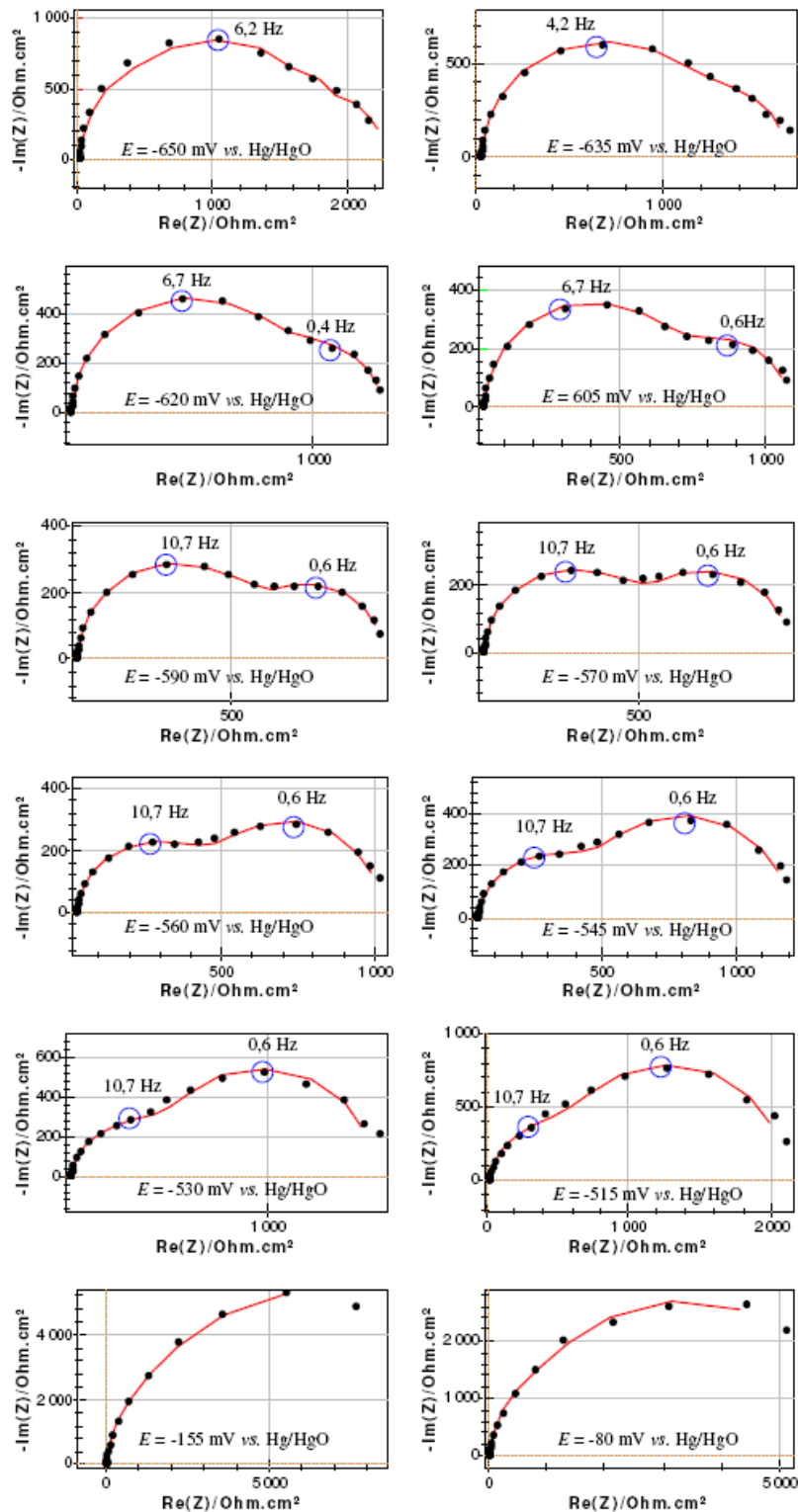


Figure 2 : Graphes d'impédances dans le plan de Nyquist, tracés avec la fonction SPEIS (conditions identiques à celles de la Figure 1) pour $\Omega = 400 \text{ tr min}^{-1}$; points : résultats expérimentaux ; trait : modélisation; seuls les graphes 1 à 10, 34 et 39 sont représentés (sur les 50 tracés). Les graphes non représentés sont constitués d'une seule boucle, comme pour les graphes 34 et 39.

Les graphes 2 à 10, tracés dans le domaine de potentiel correspondant à la première vague de la courbe courant-tension stationnaire (Figure 1), présentent deux boucles dont les fréquences au sommet restent constantes avec le potentiel d'électrode. Leur modélisation peut être réalisée (avec la fonction ZFit¹) en première approximation en utilisant le circuit équivalent de Randles de la réaction redox E dans le cas de la diffusion-convection²; cela conduit aux résultats de la Figure 3.

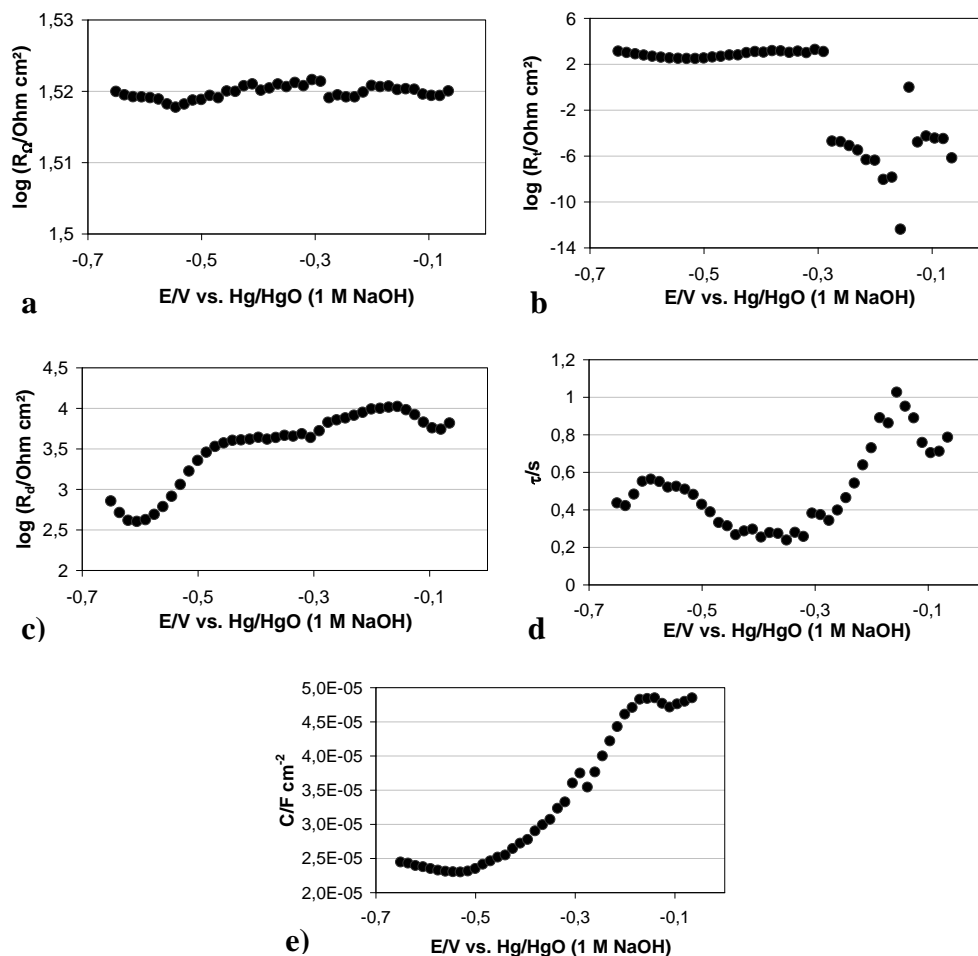


Figure 3: Evolution de a) R_{Ω} (électrolyte), b) R_t (transfert de charge), c) R_d (diffusion), d) τ (constante de temps de transport de matière) et e) C (capacité de double couche) en fonction du potentiel.

On remarque sur la courbe de la résistance de transfert R_t de la Figure 3, une rupture vers -0,3 V vs. Hg/HgO, valeur correspondant approximativement au potentiel de départ de la seconde

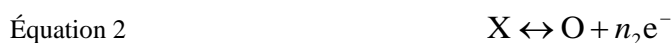
¹ ZFit : Fonction EC Lab[®] permettant de faire une modélisation d'une série de graphe d'impédance, tracés successivement en SPEIS à l'aide d'un circuit électrique équivalent.

² Les graphes d'impédance de la Figure 2 ne présentant que deux boucles capacitives, ils peuvent être modélisés en première approximation par un redox E. Il va de soit que ce mécanisme simple ne peut en revanche rendre compte des 2 vagues observées sur la Figure 1.

vague (Figure 1). La constante de temps τ du transport de matière varie légèrement mais reste de l'ordre de 0,6 s en moyenne, valeur attendue pour un régime de diffusion-convection. La capacité de double couche augmente avec le potentiel, en cohérence avec l'adsorption spécifique d'ions hydroxyle à haut potentiel [18, 19].

La littérature propose deux chemins réactionnels pour la réaction d'électrooxydation de NaBH_4 : ECE [12] ou E-EAR [18, 19]. Le premier est compliqué à mettre en équation, tandis que le second ne rend pas compte des deux vagues observées sur la Figure 1. Au contraire, les courbes théoriques courant-tension stationnaires d'une réaction du type EE peuvent être constituées de deux vagues [21], représentant deux transferts électronique à n électrons. Un logiciel écrit en Mathematica Player [22] permet (i) d'observer théoriquement les deux vagues sur la courbe courant-tension stationnaire, (ii) l'évolution des concentrations des espèces et (iii) les graphes d'impédances associés à un potentiel, ainsi que (iv) d'étudier l'influence des différents paramètres cinétiques sur les courbes expérimentales.

L'utilisation d'une réaction redox EE (Équation 1 et Équation 2) pour l'identification paramétrique est un choix simple et représentatif (en première approximation) des données expérimentales. L'expression du courant faradique du redox EE est donnée par l'Équation 3.



Équation 3
$$i_f = \frac{FmR * K_{o1} ((m + K_{o2} + K_{r2}) n_1 + K_{o2} n_2)}{mK_{o2} + (m + K_{r1}) + (m + K_{r2}) + K_{o1} (m + K_{o2} + K_{r2})}$$

L'identification paramétrique des mesures expérimentales, réalisée à l'aide de Mathematica [23], montre que les courbes modélisées se superposent aux points expérimentaux (Figure 4). Les valeurs des paramètres issus de la modélisation sont données dans le Tableau 1.

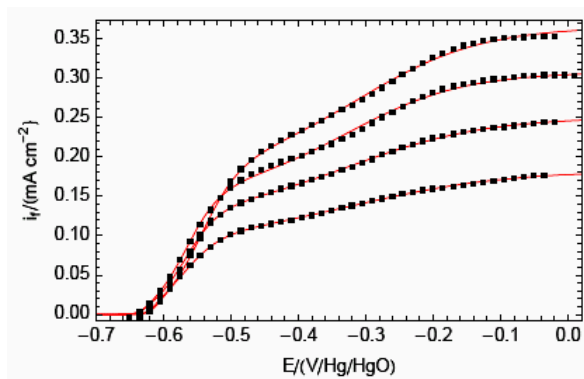


Figure 4 : Résultats de l'identification paramétrique des mesures en SPEIS, points : mesures expérimentales ; trait : courbes d'identification paramétrique par le redox EE.

Tableau 1 : Identification paramétrique des mesures expérimentales (redox EE ; $n_1 = n_2 = 4$).

Ω / tr min ⁻¹	k_1° / cm ² s ⁻¹	α_{o1}	E_1° / V vs. Hg-HgO	k_2° / cm ² s ⁻¹	α_{o2}	E_1° / V vs. Hg-HgO	m / cm s ⁻¹	D / 10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹
400	0,0014	0,23	-0,606	0,00040	0,054	-0,615	0,0047	1,24
900	0,0010	0,25	-0,617	0,00035	0,062	-0,620	0,0064	1,08
1600	0,0013	0,24	-0,614	0,00027	0,074	-0,616	0,0080	0,96
2500	0,0016	0,22	-0,599	0,00037	0,070	-0,605	0,0095	0,89

Les valeurs de constante de vitesse standard et de facteur de symétrie sont anormalement faibles, k_1° étant supérieure à k_2° . Par ailleurs, les valeurs du coefficient de diffusion sont faibles par rapport à la littérature [24]. Assimiler une réaction complexe par une réaction plus simple pour pouvoir utiliser un modèle peut entraîner des erreurs d'interprétation des résultats. La Figure 5 montre par exemple qu'une réaction redox EE peut être confondue par une courbe à une seule vague (qu'il est possible d'identifier par une réaction redox E) si l'écart entre des deux tensions standard E_1° et E_2° est faible.

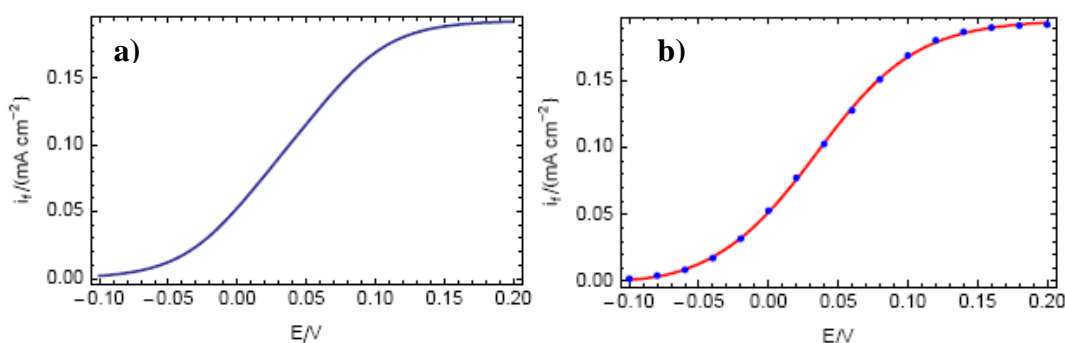


Figure 5 : a) Exemple de courbe i_f vs. E calculée pour un mécanisme EE pour $R^* = 10^{-6}$ mol cm⁻³, $m = 10^{-3}$ cm s⁻¹, $E_1^\circ = 0$ V et $E_2^\circ = 0,07$ V. b) Identification de la courbe de la Figure 5-a (points) avec une réaction redox en une seule étape (trait continu).

La Figure 5-b, fruit de l'identification des points expérimentaux de la Figure 5-a avec l'expression du courant d'une réaction redox E, confirme qu'il est possible de confondre l'allure d'une réaction EE avec une réaction redox E se déroulant en une seule étape avec transfert simultané de deux électrons. Les valeurs des différents paramètres identifiés, $k^\circ = 1,34 \cdot 10^{-4}$ cm s⁻¹, $E^\circ = -0,0362$ V, $\alpha_o = 0,361$ et $m = 1,00 \cdot 10^{-3}$ cm s⁻¹, correspondent à une réaction redox E lente. Cet exemple montre qu'il est facile de confondre une réaction redox en plusieurs étapes successives et une réaction unique. Cela conduit à des constantes standards de vitesse et des coefficients de symétrie anormalement faibles, ce qui s'applique aux résultats

du Tableau 1. Identifier l'électrooxydation des borohydrures par une réaction redox EE (à 4 électrons par étape E) est donc une étape : les valeurs des paramètres du Tableau 1 font penser que la réaction peut être du type EEEE, mécanisme que nous étudierons ultérieurement.

A l'aide des valeurs de paramètres obtenus par identification des courbes stationnaire (cf. Tableau 1) et de l'équation de courant faradique pour une réaction redox type EE (Équation 3), il est possible de tracer les évolutions théoriques des concentrations interfaciales en R, O et X et des résistances R_t , R_d (Figure 6). Il est intéressant de noter que l'allure de la courbe théorique de la résistance de diffusion est proche de la courbe expérimentale (cf. Figure 3).

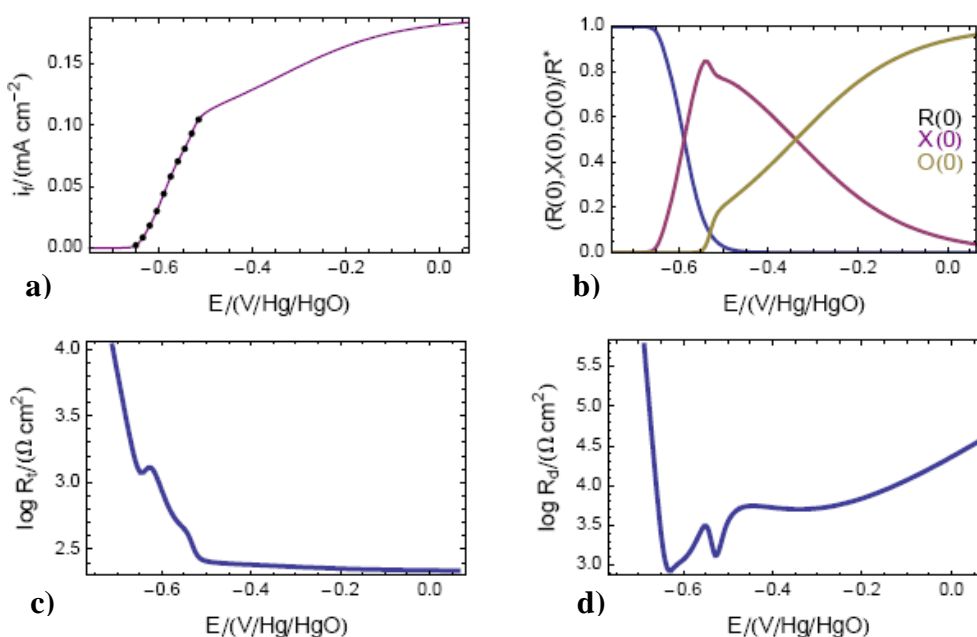


Figure 6 : a) Identification des mesures expérimentales (points : résultats expérimentaux, trait identification paramétrique ; $\Omega = 400 \text{ tr min}^{-1}$) et évolution des b) concentrations interfaciales en R, X et O et résistances c) R_t et d) R_d avec le potentiel d'électrode.

Pour une réaction redox E ou EE, il est possible d'accéder à une équation théorique de l'impédance d'électrode (Z) et de l'impédance faradique (Z_f) [25]. Les valeurs de paramètres obtenues par identification du mécanisme EE permettent de calculer les courbes de la Figure 7 et de les comparer aux graphes expérimentaux de l'impédance d'électrode (aux mêmes valeurs de potentiels d'électrode). L'allure des graphes d'impédances d'électrode et les valeurs de résistance correspondent aux graphes expérimentaux (cf. Figure 2). Cependant, la Figure 7 montre que certains graphes d'impédances faradiques comportent deux boucles. Ils ne peuvent donc pas correspondre à une réaction redox E : l'identification des graphes

d'impédances expérimentaux grâce au circuit équivalent de Randles (mécanisme E) est donc inadaptée, au contraire de l'identification paramétrique EE.

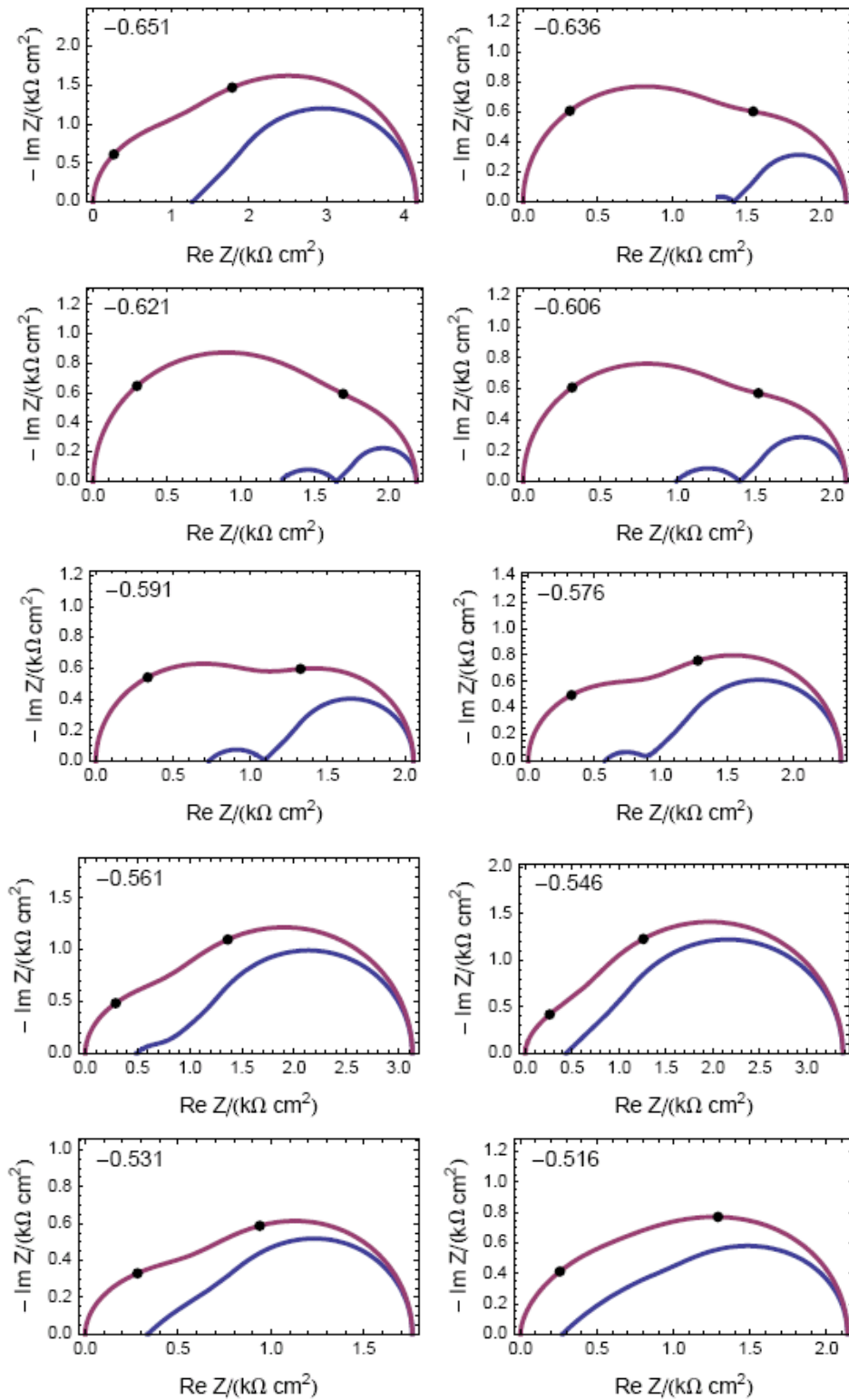


Figure 7 : Graphes d'impédance théorique dans le plan de Nyquist théoriques de Z_f (—) et Z (—) pour un redox EE.

4- Conclusion

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis de proposer un mécanisme simplifié pour la réaction d'électrooxydation de BH_4^- . Il fait intervenir deux étapes redox successives (EE) à 4 électrons chacune. Son comportement théorique rend bien compte des résultats expérimentaux. L'utilisation d'un mécanisme EEEE (quatre transferts successifs à deux électrons chacun) puis EEEE-EAR (cf. [18, 19]) devrait néanmoins permettre d'améliorer le modèle.

5- Références bibliographiques

- [1] H. Cheng, K. Scott, J. Power Sources, 160 (2006) 407.
- [2] R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, Electrochem. Commun., 7 (2005) 449.
- [3] N. A. Choudhury, R. K. Raman, S. Sampath, A. K. Shukla, J. Power Sources, 143 (2005) 1.
- [4] R. K. Raman, N. A. Choudhury, A. K. Shukla, Electrochem. Solid State Lett., 7 (2004) A488.
- [5] J. A. Gardiner, J. W. Collat, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 1692.
- [6] J. P. Elder, A. H. Hickling, Trans. Farad. Soc., 58 (1962) 1852.
- [7] J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, Chem. Rev., 85 (1985) 51.
- [8] E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwood, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A150.
- [9] E. Gyenge, Electrochim. Acta, 49 (2004) 965.
- [10] B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, Electrochim. Acta, 49 (2004) 3097.
- [11] B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A398.
- [12] M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2212.
- [13] Y. Okinaka, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 739.
- [14] H. Dong, R. X. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, C. S. Cha, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 10896.
- [15] M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, Electrochim. Acta, 51 (2006) 5459.
- [16] E. Gyenge, Electrochim. Acta, 49 (2004) 1875.
- [17] H. Cheng, K. Scott, Electrochim. Acta, 51 (2006) 3429.
- [18] M. Chatenet, B. Molina-Concha, J.-P. Diard, Electrochim. Acta, under press (2008) <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.060>.
- [19] M. B. Molina Concha, M. Chatenet, J.-P. Diard, 21^{ème} forum sur les impédances électrochimiques, Paris, 2007.
- [20] G. Denuault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., 308 (1991) 27.
- [21] E. Vieil, in Etude théorique de mécanismes électrochimiques en méthode stationnaire, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, 1979.
- [22] Biologic, Interactive Faradaic Impedance library: <http://www.biologic.info/potentiostat/notes.html#IFIL>.
- [23] Mathematica™3; A. Wesley (Ed.); Wolfram: Redwood City, 1996.
- [24] M. Chatenet, B. Molina-Concha, G. Parrour, J.-P. Diard, N. El-Kissi, J. Power Sources, in preparation (2008).
- [25] G. Parrour, in Electrooxydation des borohydrures en milieu alcalin sur électrode d'or, Master thesis, Grenoble-INP, 2008.