

**Problème II.4** (Réaction sur électrode de Pt recouverte d'un film polymère)

On étudie la réduction d'une espèce oxydée dissoute O, à la surface d'une EDT de platine recouverte d'une couche mince de polymère perméable à cette espèce, selon le schéma de la Fig. 1.

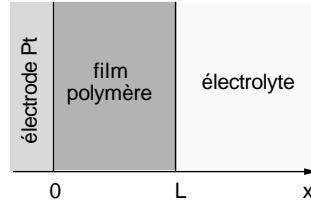


Figure 1: **Schéma de principe du système électrochimique étudié.**

L'espèce O, dont la concentration initiale dans l'électrolyte est notée  $O_e^*$ , se déplace par diffusion-convection dans la solution électrolytique, est transférée dans le film polymère ( $x = L$ ), diffuse dans ce film et réagit enfin à la surface de l'électrode de platine ( $x = 0$ ). Les hypothèses suivantes sont prises en compte dans les développements théoriques ultérieurs : chute ohmique négligeable dans l'électrolyte et le film polymère, réaction de réduction sur platine,  $O + n e \leftrightarrow R$ , traitée comme une réaction du premier ordre par rapport à O avec une cinétique de transfert électronique irréversible (de constante de vitesse écrite  $K_r = k_r \exp(-b_r E)$ ) à l'interface platine | film polymère, soit  $i_f = -n F K_r O_f(0)$ , et enfin cinétique de transfert réversible de l'espèce O à l'interface film | électrolyte, selon  $O_f(L_-, t) = \gamma O_e(L_+, t)$  où  $\gamma$  désigne le coefficient de partage entre les deux phases et  $L_-$  et  $L_+$  symbolisent l'interface d'abscisse  $x = L$  considérée respectivement du côté du film polymère (f) et de celui de l'électrolyte (e).

1. Représenter les profils de concentration de l'espèce O dans le film polymère et l'électrolyte dans les conditions initiales : électrode supposée au repos (courant nul) avec  $\gamma > 1$ .

2. L'électrode tournant à vitesse angulaire  $\Omega$ , on impose à  $t = 0$  un échelon de tension d'électrode dans le sens de la consommation de l'espèce O à l'interface ( $x = 0$ ) et l'on attend le temps nécessaire à la réalisation d'un état stationnaire. À ce propos, augmente-t-on ou diminue-t-on la tension d'électrode dans l'expérience précédente ? Schématiser les profils de concentration stationnaire de l'espèce O dans le film polymère et dans l'électrolyte pour  $\gamma > 1$  en supposant constants les coefficients de diffusion de O dans le film ( $D_f$ ) et dans l'électrolyte ( $D_e$ ).

3. Montrer que la relation densité de courant, tension d'électrode s'écrit en

régime stationnaire :

$$i_F = \frac{-n F K_r \gamma O_e^*}{1 + K_r(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1})}$$

avec  $m_f = D_f/L$  et  $m_e = D_e/\delta$ , où  $D_f$ ,  $D_e$  et  $\delta$  désignent respectivement le coefficient de diffusion de l'espèce O dans le film polymère, son coefficient de diffusion dans l'électrolyte et la longueur caractéristique de diffusion-convection tirée de la théorie de Levich pour l'EDT.

4. A partir de la relation précédente, établir les expressions limites de la densité du courant faradique dans l'hypothèse du régime limite de transfert électronique ( $i_t$ ), du régime limite de transport de matière ( $i_d$ ), du régime limite de diffusion dans le film polymère ( $i_{df}$ ) et enfin du régime limite de diffusion-convection dans l'électrolyte ( $i_{de}$ ). Montrer que l'inverse de  $i_d$  s'exprime de manière simple à partir de ceux de  $i_{df}$  et  $i_{de}$ , et de même exprimer  $1/i_f$  en fonction des inverses des trois densités des courants limites  $i_t$ ,  $i_{df}$  et  $i_{de}$ . Représenter schématiquement  $i_t$ ,  $i_d$  et  $i_f$  en fonction de  $E$  sur un même graphe et de même  $\log |i_t|$ ,  $\log |i_d|$  et  $\log |i_f|$  sur un autre graphe.

5. Quelles sont les conditions, en régime stationnaire, d'établissement de chacun des régimes cinétiques limites de la question 4 ? Ces conditions conduisent à la construction du diagramme de zones cinétiques de la Fig. 2A où l'on a porté  $\log(\gamma m_f/m_e)$  en fonction de  $\log(m_f/K_r)$ . Chaque zone est définie par la condition  $(i_{lim} - i_f)/i_f \leq 0,05 \Leftrightarrow i_f \approx i_{lim}$ , où  $i_{lim}$  désigne la densité du courant limite correspondant. Que représentent les paramètres adimensionnels  $\gamma m_f/m_e$  et  $m_f/K_r$  du point de vue cinétique ? Quelles autres zones cinétiques pourrait-on tracer sur la Fig. 2A ?

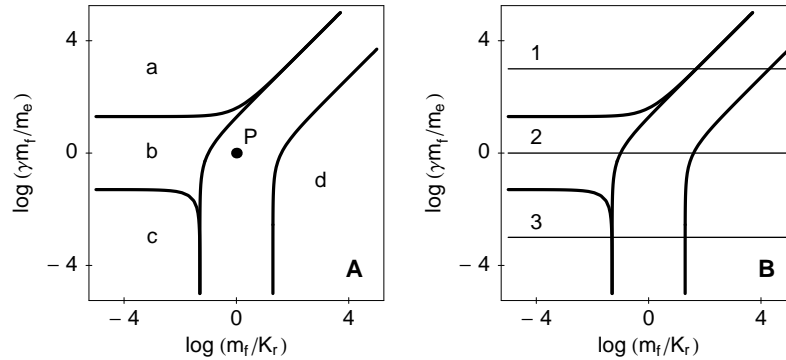


Figure 2: **Diagramme de zones cinétiques pour la réaction considérée. (A) Zones (a)  $i_f \approx i_{de}$  ; (c)  $i_f \approx i_{df}$  ; (a  $\cup$  b  $\cup$  c)  $i_f \approx i_d$  ; (d)  $i_f \approx i_t$  et exemple de point P caractéristique de l'état du système. (B) Exemples de trajectoires en tension d'électrode.**

6. Chaque état stationnaire du système électrochimique ( $i_f, E$ ) correspond,

pour les valeurs des paramètres du système ( $k_r$ ,  $b_r$ ,  $D_f$ ,  $D_e$  et  $\gamma$ ) et les valeurs imposées des paramètres expérimentaux (température, vitesse angulaire de rotation d'électrode  $\Omega$ , épaisseur de film polymère  $L$  et tension d'électrode  $E$ ), à un point du plan  $\log(\gamma m_f/m_e)$ ,  $\log(m_f/K_r)$ . Supposons le système à l'état stationnaire représenté par le point P de la Fig. 2A. Indiquer la direction du déplacement de ce point caractéristique lorsqu'on diminue la tension d'électrode, les autres paramètres expérimentaux étant maintenus constants. La droite ainsi obtenue est appelée trajectoire en tension d'électrode. Faire de même pour une augmentation de la vitesse angulaire de rotation d'électrode puis une augmentation de l'épaisseur du film polymère.

7. Considérons les trois trajectoires en tension d'électrode de la Fig. 2B, à épaisseur de film, vitesse angulaire de rotation d'électrode et température constantes. Pour chacune de ces trajectoires, représenter l'allure de la courbe stationnaire  $i_f$  vs.  $E$  prévisible. Tracer également sur chaque figure la nouvelle courbe  $i_f$  vs.  $E$  obtenue lorsqu'on multiplie par quatre la vitesse angulaire de rotation  $\Omega$  de l'électrode.

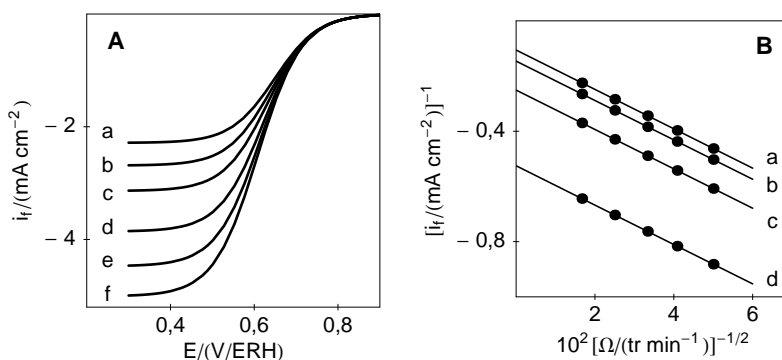


Figure 3: (A) Courbes  $i_f$  vs.  $E$  de réduction de  $O_2$  à  $25^\circ C$  sur une EDT de Pt recouverte d'une couche mince de polybenzimidazole, d'épaisseur  $L = 3 \mu m$ . Solution  $H_3PO_4$  0,1 M saturée en dioxygène ( $P_{O_2} = 1$  bar). Vitesse de rotation de l'EDT :  $\Omega/(tr \text{ min}^{-1}) = 400$  (a), 600 (b), 900 (c), 1600 (d), 2500 (e) et 3600 (f). ERH : électrode réversible à hydrogène. (B) Représentation de Koutecky-Levich (points) pour la densité du courant faradique de la Fig. 3A, avec  $E/(V/ERH) = 0,50$  (a) ; 0,55 (b) ; 0,60 (c) ; 0,65 (d). Droites de moindres carrés et extrapolations à vitesse de rotation infinie en traits pleins.

8. Le modèle précédent a été utilisé récemment pour décrire la réduction du dioxygène à  $25^\circ C$  à la surface d'une électrode de platine recouverte d'une couche mince de polybenzimidazole (polymère utilisé, parmi d'autres, comme électrolyte solide dans les piles à combustible), d'épaisseur  $L = 3 \mu m$ , au contact d'une solution aqueuse 0,1 M d' $H_3PO_4$  de viscosité cinématique  $\nu = 10^{-2}$

$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Il a été montré qu'en régime stationnaire la réaction est cinétiquement irréversible et du premier ordre par rapport à  $\text{O}_2$ . Le développement théorique précédent s'applique donc. La Fig. 3A montre les courbes  $i_f$  vs.  $E$  "quasi-stationnaires" (c'est-à-dire obtenues par balayage linéaire de la tension d'électrode, à vitesse de balayage suffisamment faible) avec compensation expérimentale de chute ohmique. Positionner, au moins grossièrement, les trajectoires en tension d'électrode correspondantes sur le diagramme de zones cinétiques de la Fig. 2A, en justifiant ces tracés.

9. L'inverse de la densité du courant stationnaire est tracée sur la Fig. 3B, dans la représentation de Koutecky-Levich, pour différentes valeurs de tension d'électrode. De même, l'inverse de la densité du courant limite cathodique est portée en fonction de  $\Omega^{-1/2}$  sur la Fig. 4A.

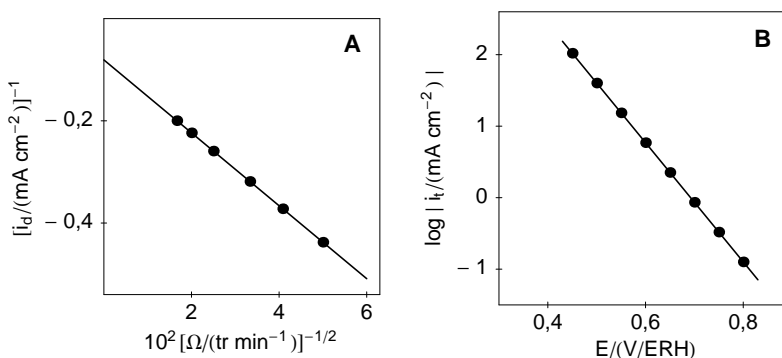


Figure 4: (A) Représentation de Koutecky-Levich (points) pour la densité du courant limite cathodique de la Fig. 3A. Droite de moindres carrés et extrapolation à vitesse de rotation infinie en trait plein. (B) Représentation de Tafel de la densité du courant de transfert pour la réaction étudiée (points) et droite de moindres carrés (trait plein).

La même pente est mesurée pour les droites des Fig. 3B et 4A. Pourquoi ? Quelle est l'expression de cette pente ? En déduire le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction de réduction de  $\text{O}_2$  sachant que la solubilité de  $\text{O}_2$  est de  $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  dans la solution d' $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ M}$  saturée en  $\text{O}_2$  sous une pression  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$  et que le coefficient de diffusion de cette espèce dans la solution électrolytique est  $D_e = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Peut-on déterminer séparément les valeurs de  $D_f$  et  $\gamma$  à partir des résultats présentés ? Avec quelles hypothèses pourrait-on tirer la valeur de  $\gamma$  de celles de  $i_t$  et  $i_{t,Pt}$  déterminées pour l'électrode recouverte d'un film polymère et le platine nu, respectivement ? Calculer  $D_f$  pour  $\gamma = 1,3$ .

10. Montrer comment obtenir la densité du courant de transfert électronique à partir des résultats précédents (deux méthodes peuvent être utilisées ; donner

brièvement leurs principes). Le tracé de  $\log |i_t|$  en fonction de  $E$  est présenté sur la Fig. 4B. Déduire du tracé précédent les valeurs des paramètres de transfert électronique  $k_r$  et  $b_r$  pour la réduction de  $O_2$  à l'interface platine | polybenzimidazole pour  $\gamma = 1,3$ . Ces valeurs dépendent-elles du choix de l'électrode de référence, ERH dans le cas présent ?