

ÉTUDE DU SYSTÈME PLATINE | NAFION | $\text{Fe}^{3+}/2+$

J.-P. DIARD¹, N. GLANDUT¹,
B. LE GORREC^{1,2}, C. MONTELLA^{1,3}

- 1. UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces,
Domaine Universitaire, BP 75,
38402 SAINT-MARTIN-D'HÈRES CEDEX*
- 2. Membre de l'Institut Universitaire de Technologie 1 de Grenoble*
- 3. Membre de Polytech'Grenoble*

Résumé

La réaction redox $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ est étudiée par SIE sur une électrode à disque tournant (EDT) de platine recouverte d'un film mince de Nafion. Les mesures montrent que les deux modes de transport de matière, dans le film et en solution, doivent être pris en compte. Le coefficient de diffusion des espèces dans le film et l'épaisseur du film ne peuvent pas être déterminés à l'aide des mesures en régime stationnaire, alors qu'ils peuvent l'être par SIE.

1 Introduction

Les polymères conducteurs cationiques tels que le Nafion sont de plus en plus étudiés car ils peuvent jouer le rôle du séparateur dans les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC). C'est pour cette raison que de nombreuses études de réactions électrochimiques sur des électrodes métalliques recouvertes avec ce genre de polymères ont été conduites depuis la fin des années 80. On peut citer par exemple : Gottesfeld *et al.* [1] et Lawson *et al.* [2] qui ont étudié la réaction de réduction du dioxygène sur Pt recouvert de Nafion (Pt | Nafion), Zecevic *et al.* [3] qui ont réalisé la même étude en utilisant le polybenzimidazole (PBI) ainsi que Ayad *et al.* [4] qui ont utilisé des polyimides sulfonées et des polyetherethercétones sulfonées. D'autres travaux sur la réaction d'oxydation du dihydrogène sur Pt | Nafion peuvent être cités : Mello et Ticianelli [5] et Maruyama *et al.* [6]. Pour finir, une étude par voltampérométrie linéaire du couple fer ferrique/fer ferreux sur Pt | Nafion et sur or | Nafion a été faite par Langmaier *et al.* [7].

On se propose d'étudier la réaction redox $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ sur une EDT de Pt recouverte d'un film mince de Nafion. Il est montré que l'épaisseur du film (L) et le coefficient de diffusion des espèces oxydante et réductrice dans le film (D_f), qui ne peuvent pas être déterminés en régime stationnaire, peuvent l'être facilement à partir des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

2 Conditions expérimentales

L'électrode de travail est un disque de Pt polycristallin gainé dans du Téflon et de surface $3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Avant chaque expérience, cet embout est poli à l'alumine $3 \mu\text{m}$ et rincé à l'eau déionisée Millipore dans un bain d'ultrasons. L'embout est monté sur électrode tournante Radiometer Analytical type EDI 101 (Villeurbanne). Une solution commerciale de Nafion à 5 % en masse (Aldrich, Milwaukee, États-Unis) est diluée dans du méthanol dans un rapport volumique 1 pour 3. Deux gouttes de cette nouvelle solution à 1.25 % sont déposées sur l'électrode de travail. Un film mince de Nafion est alors obtenu par *spin-coating* (rotation-évaporation) à 125 tr min^{-1} pendant 15 minutes environ.

Les mesures ont été conduites à température ambiante ($T \simeq 25 \text{ }^\circ\text{C}$) dans une cellule classique à trois électrodes à partir du banc de mesure Autolab PGSTAT 30 piloté par les logiciels GPES 4.9 pour le tracé des courbes $i_f \text{ vs. } E$ stationnaires et FRA 4.9 pour les

mesures d'impédance (Eco Chemie, Pays-Bas). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre-électrode est un fil de Pt. La solution électrolytique est une solution aqueuse contenant du fer ferrique (Fe^{3+}), du fer ferreux (Fe^{2+}) et de l'acide chlorhydrique (HCl) aux concentrations respectives de 3.9×10^{-2} , 6.3×10^{-2} et 1 mol L^{-1} . L'oxygène dissous est éliminé par barbotage d'argon.

3 Résultats et discussion

3.1 Système électrode | membrane | solution

La réaction redox $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ (notée formellement $\text{O} + e \leftrightarrow \text{R}$) est étudiée sur une électrode de platine (Pt) recouverte d'un film mince de Nafion d'épaisseur L . Le transport des espèces O et R s'effectue par diffusion et convection dans la solution électrolytique (s) et par diffusion pure dans le film (f). Le transport par migration peut être négligé car des sels supports sont présents en forte concentration dans les deux milieux : HCl 1 M dans la solution et $-\text{SO}_3\text{H} \simeq 1 \text{ M}$ dans le film. Les groupes sulfonate $-\text{SO}_3^-$ sont fixés sur le squelette du polymère. Des ions chlorure sont aussi présents dans le film par effet Donnan [8]. Les coefficients de diffusion des espèces O et R seront considérés comme égaux dans chaque phase :

$$D_{\text{O},s} = D_{\text{R},s} = D_s, \quad D_{\text{O},f} = D_{\text{R},f} = D_f \quad (1)$$

Les ions O et R transfèrent à l'interface film | solution. On peut faire l'hypothèse que ces transferts sont cinétiquement réversibles et introduire les coefficients de partition γ_{O} et γ_{R} des espèces O et R de la manière suivante :

$$\gamma_{\text{O}} = O(L^-, t)/O(L^+, t), \quad \gamma_{\text{R}} = R(L^-, t)/R(L^+, t) \quad (2)$$

où $O(L^-, t)$ et $R(L^-, t)$ sont les concentrations interfaciales des espèces O et R côté film, et $O(L^+, t)$ et $R(L^+, t)$ les concentrations interfaciales côté solution. Par la suite, γ_{O} et γ_{R} seront considérés comme égaux : $\gamma_{\text{O}} = \gamma_{\text{R}} = \gamma$. Sur la Fig. 1, deux profils de concentration sont schématisés pour les espèces O et R dans le système étudié, l'un à la tension d'équilibre et l'autre hors équilibre. De plus, la Fig. 1 montre aussi les variations des concentrations en espèces O et R en fonction de la tension d'électrode à l'interface électrode | membrane, à l'interface membrane | solution côté membrane et côté solution.

3.2 Régime stationnaire

3.2.1 Expression de la courbe i_f vs. E

Pour une réaction redox se déroulant sur une électrode métallique recouverte d'un film conducteur ionique et compte tenu des hypothèses énoncées dans la Section 3.1, l'expression de la courbe densité de courant stationnaire en fonction de la tension d'électrode (i_f vs. E) s'écrit [9] :

$$i_f = n F \frac{R^* \exp[\alpha_o n f(E - E^\circ)] - O^* \exp[-\alpha_r n f(E - E^\circ)]}{\frac{1}{\gamma k^\circ} + \left(\frac{1}{\gamma m_f} + \frac{1}{m_s} \right) \{ \exp[\alpha_o n f(E - E^\circ)] + \exp[-\alpha_r n f(E - E^\circ)] \}} \quad (3)$$

où k° est la constante standard de vitesse de transfert électronique, E° le potentiel standard du couple redox, α_o et α_r sont les facteurs de symétrie dans le sens de l'oxydation et de la réduction ($\alpha_o + \alpha_r = 1$), m_f et m_s les constantes de vitesse de transport de matière des espèces O et R dans le film et dans la solution :

$$m_f = D_f/L, \quad m_s = D_s/\delta \quad (4)$$

$\delta = 1.611 D_s^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$ est la longueur caractéristique du transport de matière en solution, O^* et R^* sont les concentrations en espèces O et R au sein de la solution, n est le nombre d'électrons échangés et $f = F/(RT) = 38.9 \text{ V}^{-1}$ à 25°C. Les autres termes ont leur signification habituelle ou sont définis dans la Section 3.1.

Les densités des courants limites i_{dO} et i_{dR} s'obtiennent en faisant tendre $E \rightarrow \pm\infty$ dans l'Éq. (3) :

$$i_{dX} = \lim_{E \rightarrow \pm\infty} i_f = \pm \frac{n F X^*}{(\gamma m_f)^{-1} + m_s^{-1}}, \quad X = O, R \quad (5)$$

Si O^* , R^* , k° , E° , α_o , α_r et m_s sont connus après, par exemple, une étude cinétique sur électrode nue, les Éqs. (3) et (5) montrent que seuls les termes $(\gamma k^\circ)^{-1}$ et $(\gamma m_f)^{-1} + m_s^{-1}$ sont identifiables, alors que trois paramètres sont présents : γ , D_f et L .

3.2.2 Résultats expérimentaux

Sur la Fig. 2, sont présentées les courbes stationnaires i_f vs. E pour le couple redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ sur Pt nu et sur Pt recouvert de Nafion pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (Ω). L'allure de ces courbes est classique et reste toujours la même quel

que soit Ω . Pour $\Omega = 4000 \text{ tr min}^{-1}$ par exemple, on a calculé grâce à l'Éq. (5) la valeur du produit γm_f en prenant D_s égal à $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On trouve $\gamma m_f = 6.3$ et $4.2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ à partir des valeurs de i_{dO} et i_{dR} respectivement. Ces deux valeurs ne diffèrent que de $\simeq 30\%$, ce qui justifie les hypothèses faites dans la Section 3.1.

3.3 Étude par SIE

3.3.1 Expression de Z_f

Pour une réaction redox sur électrode bicouche (polymère + couche de diffusion-convection), l'expression de l'impédance faradique Z_f est donnée par :

$$Z_f(p) = R_t + Z_O(p) + Z_R(p) = R_t + Z_C(p) \quad (6)$$

R_t est la résistance de transfert de charge, $Z_C = Z_O + Z_R$ est la somme des impédances de concentration des espèces oxydée et réduite, $p = i\omega$, $\omega = 2\pi f$, où ω est la pulsation (rad s^{-1}), f la fréquence (Hz) et $i = \sqrt{-1}$. Z_C se déduit des expressions données dans la littérature [10–12] avec, comme hypothèse en solution, l'approximation de Nernst en régime dynamique :

$$Z_C(p) = R_t(K_o + K_r) \frac{\gamma \frac{\tanh \sqrt{\tau_s p}}{m_s \sqrt{\tau_s p}} + \frac{\tanh \sqrt{\tau_f p}}{m_f \sqrt{\tau_f p}}}{1 + \gamma m_f \sqrt{\tau_f p} \tanh \sqrt{\tau_f p} \frac{\tanh \sqrt{\tau_s p}}{m_s \sqrt{\tau_s p}}} \quad (7)$$

où K_o et K_r sont les constantes de vitesse d'oxydation et de réduction, et τ_f et τ_s les constantes de temps de transport de matière dans le film et dans la solution respectivement. Ces deux constantes ont pour expression :

$$\tau_f = L^2/D_f, \quad \tau_s = \delta^2/D_s \quad (8)$$

L'Éq. (7) montre que Z_C ne correspond pas à la mise en série de deux impédances de diffusion avec condition limite de Nernst, l'une pour la couche polymère et l'autre pour la couche de diffusion-convection. On peut calculer la limite basses fréquences (BF) de Z_C :

$$R_d = \lim_{p \rightarrow 0} Z_C(p) = R_t(K_o + K_r) (m_f^{-1} + \gamma m_s^{-1}) \quad (9)$$

En donnant des valeurs à L , D_f , D_s et γ , on peut tracer les graphes théoriques de l'impédance Z_C pour différentes vitesses de rotation de l'électrode Ω (Fig. 4). Pour les valeurs choisies, deux arcs sont visibles sur ces simulations quelle que soit la valeur de Ω .

3.3.2 Résultats expérimentaux

Les graphes d'impédance de la Fig. 3 sont tous constitués d'un arc hautes fréquences (HF) correspondant à R_t et au condensateur de double couche interfaciale (C_{dc}). Deux arcs BF, moins marqués que ceux de la Fig. 4, sont visibles aux faibles valeurs de Ω (Fig. 3 A–D) tandis qu'un seul arc BF reste visible pour des valeurs de Ω élevées (Fig. 3 E–G). Ces résultats sont visuellement en accord avec le modèle proposé dans la Section 3.3.1 pour les faibles valeurs de Ω . Pour les valeurs de Ω élevées, la présence de C_{dc} peut masquer en partie l'arc HF de Z_C , comme le montre la Fig. 5 A.

Nous avons déterminé, à titre d'exemple, les paramètres γ , m_f , τ_f et R_d à partir des points de l'arc BF de la Fig. 3 A ($\Omega = 50 \text{ tr min}^{-1}$) par identification paramétrique (IP) en utilisant l'Éq. (7). L'IP est faite grâce à la fonction *NonlinearRegress* du logiciel *Mathematica* [13]. La distance objet-modèle minimisée est la somme des distances euclidiennes dans le plan de Nyquist entre impédance théorique et impédance mesurée. Les valeurs des meilleurs paramètres sont :

$$\gamma = 1.5 \pm 3 \times 10^{-5} \% \quad (10a)$$

$$m_f/(\text{cm s}^{-1}) = 3.1 \times 10^{-3} \pm 4 \% \quad (10b)$$

$$\tau_f/\text{s} = 7.4 \times 10^{-2} \pm 7 \% \quad (10c)$$

$$R_d/(\Omega \text{ cm}^2) = 6.4 \times 10^{-3} \pm 1 \% \quad (10d)$$

La valeur de γ est tout de suite accessible. D'après les Éqs. (4), (8), (10b) et (10c), il est possible d'estimer la valeur de D_f et de L selon :

$$D_f = 7.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, L = 2.3 \mu\text{m} \quad (11)$$

Le résultat de l'IP est présenté sur la Fig. 5 B, où l'on peut voir un bon accord modèle/expérience.

4 Conclusion

Le système Pt | Nafion | $\text{Fe}^{3+/2+}$ a été étudié. On a montré que la mesure d'impédance électrochimique permettait la détermination du coefficient de diffusion des espèce oxydée et réduite dans le film de Nafion ainsi que l'épaisseur du film, cette détermination n'étant pas possible à partir des mesures effectuées en régime stationnaire. Ces résultats montrent que la SIE est une méthode adaptée à l'étude préalable des polymères conducteurs cationiques destinés à être utilisés comme séparateurs dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

Remerciements

N. G. remercie J.-Y. Sanchez pour son intérêt dans ce travail et le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (MINEFI) pour son soutien financier.

Références

- [1] S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.
- [2] D. R. Lawson, L. D. Whiteley, C. R. Martin, M. N. Szentirmay, J. I. Song, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2247.
- [3] S. K. Zecevic, J. S. Wainright, M. H. Litt, S. Lj. Gojkovic, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2973.
- [4] A. Ayad, J. Bouet, J.-F. Fauvarque, S. Besse, G. Bronoël, S. Mailley, Proceedings de la "France-Deutschland Fuel Cell Conference", 7-10 octobre 2002, Forbach, France, pp. 305-313.
- [5] R. M. Q. Mello, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1031.
- [6] J. Maruyama, M. Inaba, K. Katakura, Z. Ogumi, Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.* 447 (1998) 201.
- [7] J. Langmaier, A. Trojanek, J. Weber, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 469 (1999) 11.
- [8] J.-P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, Masson, Paris (1988).
- [9] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, *Exercices de cinétique électrochimique*, Tome 1, Régime stationnaire, Hermann, Paris (2000).
- [10] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 126.
- [11] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 296.
- [12] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, *Exercices de cinétique électrochimique*, Tome 2, Spectroscopie d'impédance électrochimique, Hermann, Paris (à paraître).
- [13] S. Wolfram, *The Mathematica Book*, Fourth Edition, Wolfram Media/Cambridge University Press (1999).

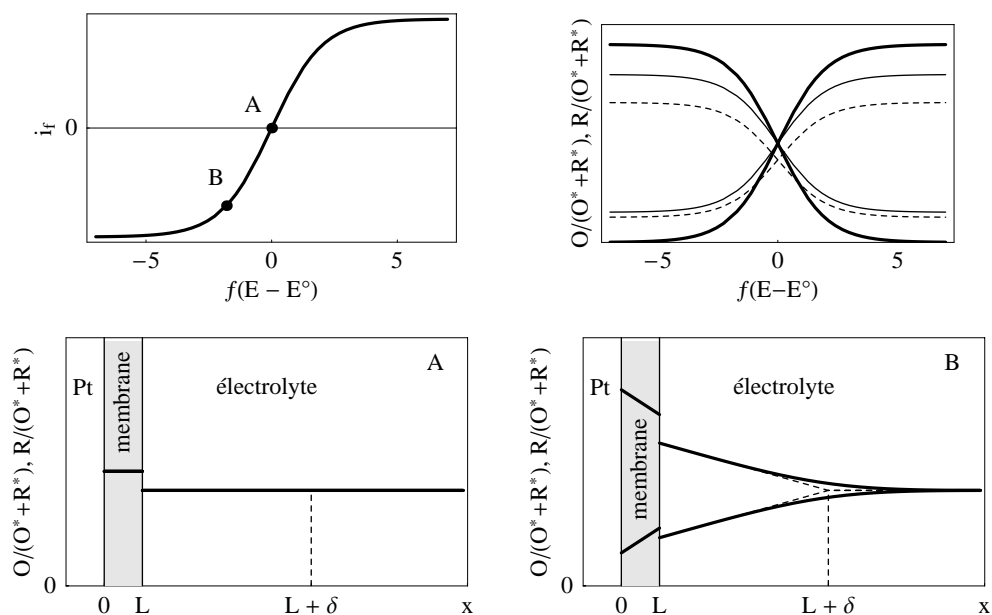


Figure 1 – Courbe schématique i_f vs. $f(E - E^\circ)$ stationnaire pour la réaction redox $O + e \leftrightarrow R$ sur une électrode bicouche (membrane + couche de diffusion-convection), variations des concentrations réduites en espèces O et R en fonction de la tension d'électrode à l'interface Pt | membrane (trait épais), à l'interface membrane | solution côté membrane (trait fin) et côté solution (pointillés), et profils de concentration pour $E = E^\circ$ (à gauche) et pour E tel que $i_{dR} < i_f < 0$ (à droite). $O^* = R^*$ et $\gamma = 1.2$.

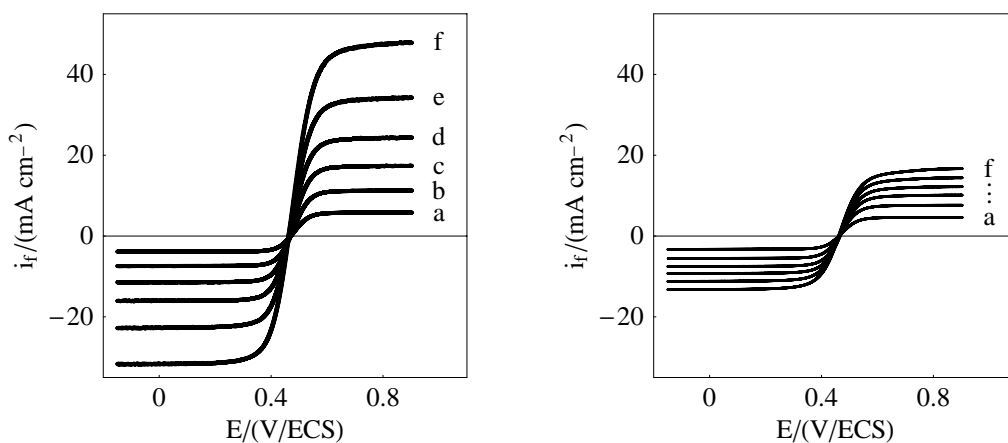


Figure 2 – Courbes expérimentales i_f vs. E quasi-stationnaires ($v_b = 1 \text{ mV s}^{-1}$) pour le couple redox $\text{Fe}^{3+}/2+$ sur Pt nu (à gauche) et sur Pt recouvert de Nafion (à droite). $\Omega/(\text{tr min}^{-1}) = 50$ (a); 200 (b); 500 (c); 1000 (d); 2000 (e); 4000 (f). Concentrations au sein de la solution : $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en Fe^{3+} et $6.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en Fe^{2+} . Electrolyte support : HCl 1 M.

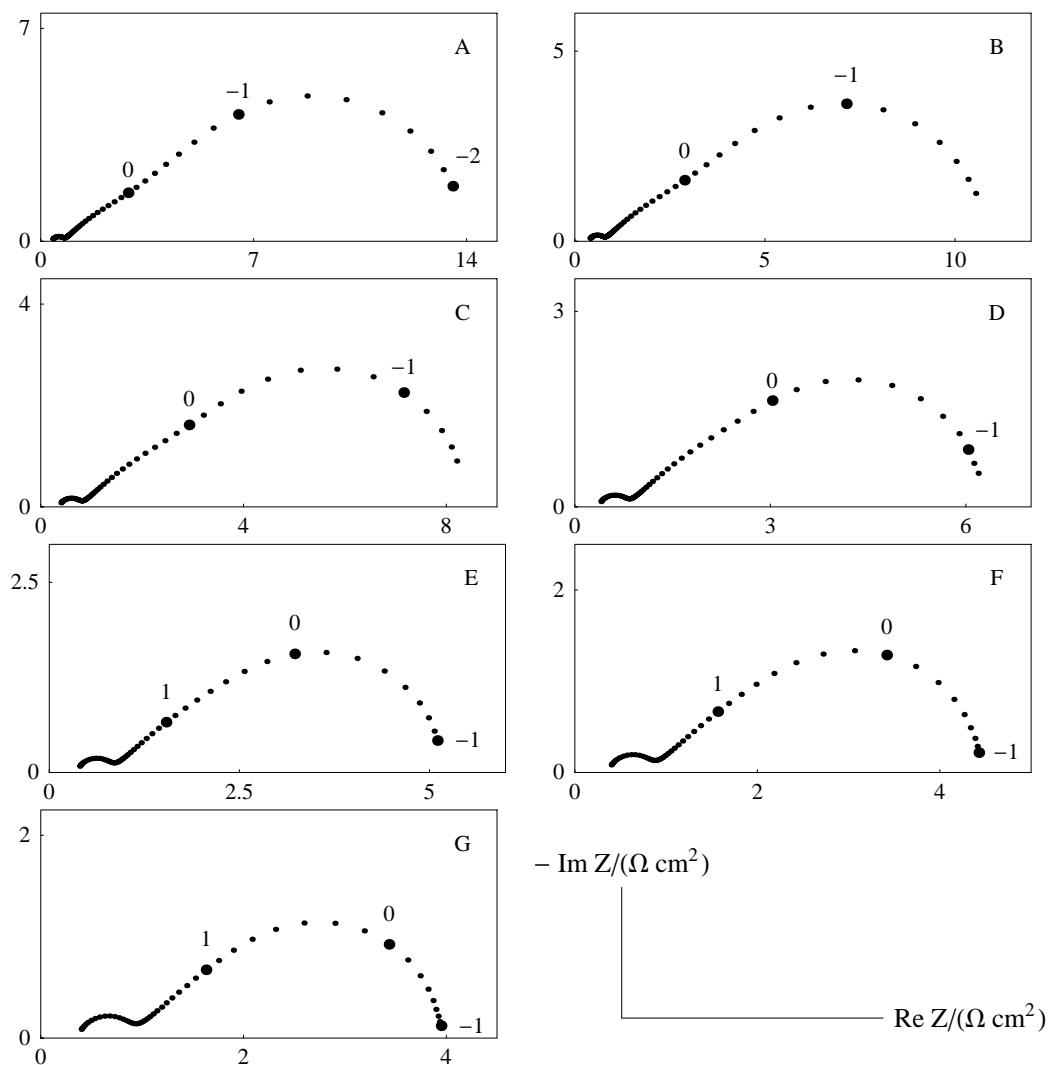


Figure 3 – Graphes d'impédance expérimentaux dans le plan de Nyquist pour le couple redox $\text{Fe}^{3+}/2+$ sur Pt recouvert de Nafion. $\Omega/(\text{tr min}^{-1}) = 50$ (A) ; 100 (B) ; 200 (C) ; 500 (D) ; 1000 (E) ; 2000 (F) ; 4000 (G). $E = E_{\text{éq}} = 0.461$ V/ECS et $\delta E = 10$ mV. Concentrations au sein de la solution : $3.9 \cdot 10^{-2}$ mol L $^{-1}$ en Fe^{3+} et $6.3 \cdot 10^{-2}$ mol L $^{-1}$ en Fe^{2+} . Electrolyte support : HCl 1 M. Le logarithme décimal de certaines fréquences décadiques est indiqué.

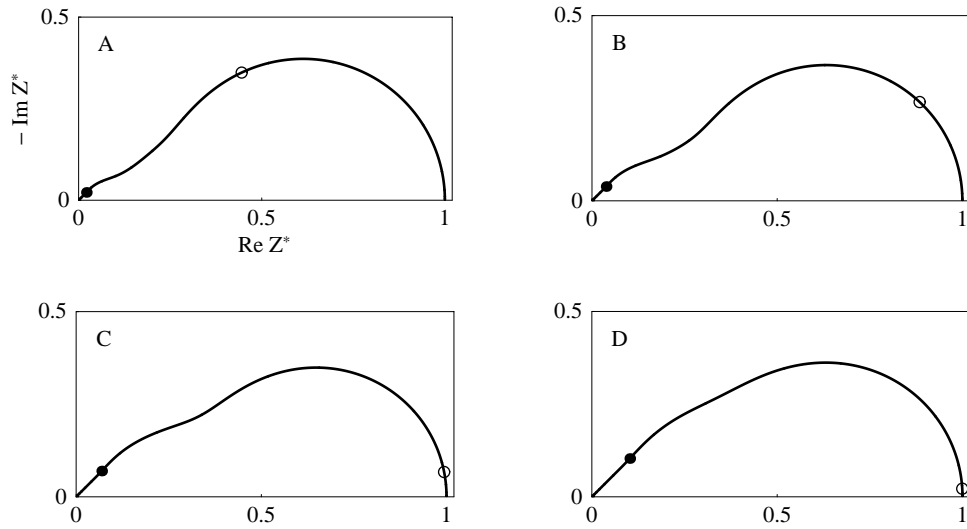


Figure 4 – Graphes de l'impédance réduite $Z^* = Z_C/R_d$ pour une réaction redox sur électrode bicouche simulés d'après les Éqs. (7) et (9). $\Omega/(\text{tr min}^{-1}) = 50$ (A); 200 (B); 1000 (C); 4000 (D). $L = 1 \mu\text{m}$, $D_f = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_s = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 1.5$. Les deux fréquences indiquées sont 100 (●) et 0.1 Hz (○).

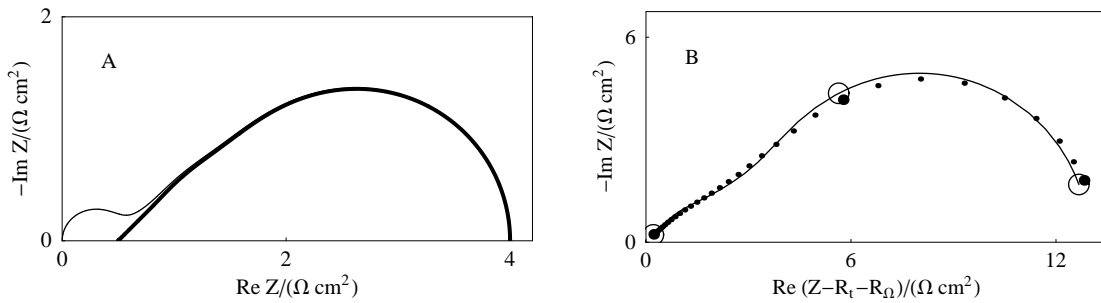


Figure 5 – A : Graphe simulé de l'impédance $(R_t + Z_C)/C_{dc}$. Mêmes paramètres que Fig. 4D. R_t et C_{dc} sont fixés de manière arbitraire. B : Graphe d'impédance de la Fig. 3A ($\Omega = 50 \text{ tr min}^{-1}$ et $E = E_{\text{éq}}$) corrigé de R_t et R_Ω et tracé entre 100 et 0.01 Hz. Le trait correspond à l'identification paramétrique selon l'Éq. (7). Les points expérimentaux (●) et ceux issus de l'identification (○) à 100, 0.1 et 0.01 Hz montrent un bon accord modèle/expérience.