

20^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.),
Paris 17 Déc. 2007, C83-92.

ETUDE DU MECANISME D'ELECTROOXYDATION DE BOROHYDRURE SUR ELECTRODE TOURNANTE D'OR

M. B. MOLINA-CONCHA, M. CHATENET, J.-P. DIARD

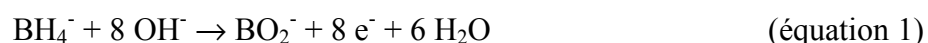
Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, LEPMI-ENSEEG, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, 1130 rue de la piscine, BP75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

Résumé :

Les piles à combustible alcalines à combustion directe de borohydrure (DBFC) tirent parti de la grande densité énergétique et de la facilité de stockage et d'utilisation de sels borohydrurés ; à ce titre, elles constituent une alternative possible aux PEMFC alimentées en dihydrogène pour alimenter les appareillages électroniques portatifs. Cependant, les avantages potentiels des DBFC restent contrebalancés par (i) le fait que les électrocatalyseurs actuels s'avèrent non optimisés pour l'électrooxydation de borohydrure et (ii) que le mécanisme comme la cinétique réactionnelle demeurent mal connus. Dans ce contexte, nous avons caractérisé l'activité d'une électrode d'or massive (l'or étant un des électrocatalyseurs les plus étudié en DBFC) vis-à-vis de l'électrooxydation de borohydrure 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 de proposer un mécanisme simplifié de réaction, dont le comportement théorique rend relativement bien compte des résultats expérimentaux.

1- Introduction

La croissance constante et soutenue du marché de l'électronique portable, couplée au manque patent de densité énergétique des accumulateurs lithium-ion actuels, ouvre la voie aux générateurs électrochimiques ouverts que sont les piles à combustible dans le domaine de l'alimentation énergétique nomade. La solution la plus aboutie scientifiquement comme technologiquement, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, reste néanmoins limitée par (i) le coût important des matériaux qui la constituent, (ii) une durabilité insuffisante et (iii) le manque de solution pertinente pour stocker et distribuer son combustible : le dihydrogène de qualité électrolytique. Dans ce contexte, la pile à combustible alcaline, déjà mise en œuvre avec succès durant près de 40 ans pour la conquête spatiale, présente un certain nombre d'avantages au nombre desquels la cinétique réactionnelle plus *rapide* en milieu alcalin qu'en milieu acide. Cette vertu rend possible l'utilisation d'électrocatalyseurs sans platine et/ou d'un combustible autre que le dihydrogène électrolytique, sans diminution notable des performances du système. Par exemple, depuis quelques années, les recherches portant sur l'électrooxydation de borohydrure de sodium se sont intensifiées [1-6], ce combustible présentant le double intérêt d'être non toxique, facilement stocké à l'état de poudre et relativement stable en solution alcaline (NaBH_4 s'hydrolyse en revanche spontanément tant en solution neutre ou acide, que sur une grande variété de métaux ou oxydes [7-9]) et de présenter une grande densité 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 (équation 1) :



est une réaction difficile à catalyser et dont le mécanisme est encore mal compris. La bibliographie disponible concerne principalement l'utilisation de borohydrure en pile à combustible directe [1-6, 10-12], la caractérisation de la réaction d'électrooxydation de borohydrure en cellule dédiée étant moins abordée. Le platine reste le matériau d'anode le plus étudié, bien qu'il catalyse l'hydrolyse hétérogène de BH_4^- , ce qui conduit à un rendement faradique faible, de l'ordre de 25 à 75 %, et à une cinétique réactionnelle relativement rapide (essentiellement liée à l'électrooxydation du dihydrogène généré par l'hydrolyse) mais encore mal comprise. Ces incertitudes résultent de la compétition entre de nombreuses étapes électrochimiques et chimiques (hydrolyse) [13, 14], qui conduisent entre autre à la génération

puis éventuellement à l'électrooxydation de H_2 [14-16]. Au contraire du platine, l'or est relativement inactif vis-à-vis du dégagement et de l'électrooxydation d'hydrogène [17-19], 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 [17, 20-22]. Il existe en outre un certain consensus quant au fait que (i) le mécanisme comporte une succession d'étapes de type EC [14, 17], les étapes chimiques (y compris la première) étant rapides [23] et (ii) la composition de la solution influence grandement, tant la possibilité d'hydrolyse hétérogène des borohydrures (en solution), que les processus électrochimiques ou chimiques à l'électrode (électrooxydation, hydrolyse hétérogène) [7-9, 14, 18, 20]. Cependant, étant donné que 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 relativement élevée (en général, supérieure à 0,1 M), ce qui favorise leur hydrolyse [7-9, 18], il nous apparaît raisonnable de reprendre une étude mécanistique de cette réaction sur électrode d'or (relativement peu actif vis-à-vis de l'hydrolyse hétérogène), pour une composition de solution ne générant a priori pas d'hydrolyse homogène, ce qui devrait simplifier les processus d'électrode [20]. La réaction est donc étudiée sur électrode tournante d'or (polycristallin) par les méthodes de la voltampérométrie cyclique (VC) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

2- Détails expérimentaux

Les expériences d'électrochimie ont été réalisées en cellule 3 électrodes en Pyrex avec un double fond en PTFE afin de prévenir la pollution par les produits de dissolution du verre par la soude. Avant chaque expérience, la cellule a été *nettoyée* dans un mélange H_2SO_4 - H_2O_2 concentré, puis rincée abondamment à l'eau ultrapure (18,2 M Ω cm – 3 ppb COT, Millipore Elix + Gradient). Les potentiels ont été mesurés par rapport à une référence Hg-HgO (NaOH 1 M), mais sont exprimés sur l'échelle normale à hydrogène. La contre électrode est une plaque d'or. La solution électrolytique (NaOH 0,1 M + $NaBH_4$ 10^{-3} M) a été préparée à partir de soude et de borohydrure de sodium en qualité Merck Suprapur[®]. La cellule, thermostatée à $20 \pm 1^\circ C$, était maintenue en permanence sous barbotage d'argon (Messer 4N5) pour éliminer toute trace d'oxygène dissous. Les voltampérogrammes et les spectres d'impédance

électrochimiques ont été obtenus par l'utilisation d'un potentiostat numérique Biologic (VMP2Z) avec option bas courant.

Etant donné la relative instabilité des solutions de borohydrure (même diluées et à haut pH) d'une part et la possibilité d'hydrolyse hétérogène d'autre part, les deux phénomènes étant peu compatibles avec la stabilité du milieu électrolytique sur de grandes durées d'expériences, les voltampérogrammes en régime hydrodynamique (régime quasi-stationnaire) n'ont été tracés que pour deux vitesses de rotation de l'électrode tournante (400 et 900 tr min^{-1}) à 5 mV s^{-1} . Pour des raisons similaires, les spectres d'impédance ont été acquis en appliquant une amplitude de perturbation de ± 50 mV (valeur inhabituellement élevée destinée à contrer l'effet du bruit expérimental important pour la réaction), depuis 200 kHz à 0,1 Hz raison de 6 points par décade en fréquence et 2 mesures par point. Ces conditions permettant de limiter au maximum la durée des mesures et *garantissent* ainsi l'établissement de conditions relativement stationnaires au long de l'expérience. Une vingtaine de spectres ont été mesurés à potentiel fixe dans la zone des courants croissants ou décroissants (à potentiel croissant) sur les voltampérogrammes quasi-stationnaires mesurés à 400 et 900 tr min^{-1} . Seuls les résultats obtenus à 400 tr min^{-1} sont présentés dans la partie 3.3.

3- Résultats et discussion

3.1- Voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes cycliques sur électrode fixe révèlent immédiatement la complexité de la réaction (figure 1-A). Un pic anodique bien défini (A1) est présent vers -0,5 V, suivi d'une large vague (A2) démarrant vers -0,2 V et d'un troisième pic anodique (A3) dans la région des oxydes d'or [20]. Le voltampérogramme montre en outre une *désactivation* de l'électrode au delà de 0,7 V, probablement due à la formation des oxydes d'or. Une telle forme de voltampérogramme a déjà été mise en évidence par Gyenge [14]. Gyenge associe A1 à l'électrooxydation directe à 8 électrons de BH_4^- (en accord avec Mirkin et al. [17]), tandis que A3 comme C3 concerneraient l'oxydation d'intermédiaires adsorbés (ex. BH_3OH) sur oxydes d'or. Les pics, A2, C2 et C1, mal définis, ne sont pas assignés dans ces études.

L'analyse des figures 1-B, 1-C et 1-D (cette dernière montrant l'évolution des potentiels et des courants des pics A1, A3 et C1 relevés sur la figure 1-A en fonction de la vitesse de balayage en potentiel, v_b) montre que le pic A1 est dû à l'oxydation d'une espèce en solution, en accord avec les résultats de Gyenge [14]. A1 étant dû à une oxydation irréversible

(voltampérométrie non présentée par soucis de concision), le nombre d'électrons mis en jeu peut être calculé par l'équation 2 [24] :

$$i_p = (2,99 \cdot 10^8) n \sqrt{\alpha n} [\text{BH}_4^-] \sqrt{D_{\text{BH}_4^-}} \sqrt{v_b} \quad (\text{équation 2})$$

αn étant déterminé par l'équation 3 [24], à partir des données de la figure 1 :

$$\alpha n = 1,857 \frac{RT}{F} \frac{1}{E_p - E_{p/2}} \quad (\text{équation 3})$$

Le calcul mène à $\alpha n \approx 0,72$ puis à $n \approx 3,0$ (soit $\alpha \approx 0,24$), ce qui ne correspond pas aux valeurs trouvées par Mirkin et al. [17] ou Gyenge [14], proches de $n = 8$. Notre résultat semble au contraire montrer que l'électrooxydation mise en jeu dans le pic A1 n'est que partielle (à 3 électrons par espèce BH_4^-), conduisant à une espèce encore hydrurée qui ne peut être électrooxydée au potentiel de A1, par exemple $\text{BH}_2(\text{OH})_3^-$ ou $\text{BH}(\text{OH})_2^-$ [25]. Dans ce cas, BH_4^- produirait BH_3OH^- (et H_2) par hydrolyse hétérogène au début du pic A1 [19], BH_3OH^- étant ensuite oxydé en A1 [18, 25].

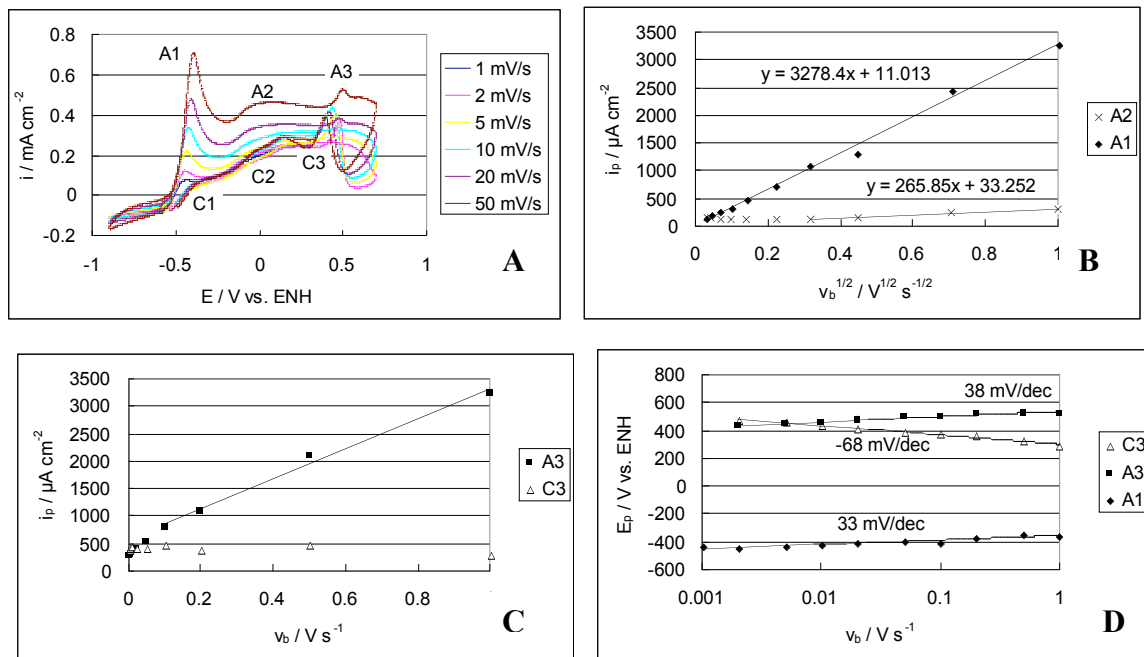


Figure 1 : voltampérométrie cyclique d'électrooxydation de borohydride sur électrode d'or en solution de NaOH 0,1 M + NaBH_4 10^{-3} M ; $T = 293$ K ; $S_{\text{Au}} = 0,00314$ cm² géométrique (A) évolution du courant de pic A1 (B), A3 et C3 (C) et des potentiels des pics A1, A3, et C3 (D) en fonction de la vitesse de balayage en potentiel.

Le pic A2, mal défini, présente un potentiel de demi vague d'environ $-0,105$ V vs. NHE ; il est proportionnel à $v_b^{1/2}$ pour $v_b \geq 0,5$ V s⁻¹, et peut être dû à l'électrooxydation à 3 électrons de $\text{BH}_2(\text{OH})_3^-$ ou $\text{BH}(\text{OH})_2^-$ [25], ces espèces ayant été formées en A1. Quant au pic A3, il semble plutôt dû à un phénomène de surface (figure 1-C), typiquement l'oxydation superficielle de l'or (ou adsorption de OH). Le comportement du pic C3 n'est pas classique. Il semble correspondre à une réactivation de l'électrode à mesure que l'or se réduit, mais ne varie pas avec v_b . Il peut être dû à une compétition entre réduction des oxydes d'or (courant négatif proportionnel à v_b) et oxydation d'espèces adsorbées (courant positif proportionnel à v_b), la résultante étant invariante avec v_b . Nous pensons en outre que C3 ne peut impliquer l'électrooxydation de BH_3OH^- adsorbé (contredisant ainsi Gyenge [14]), car la littérature montre plutôt une oxydation à très bas potentiel, typiquement inférieur à -1 V vs. NHE [18, 20, 25, 26], d'une telle espèce.

3.2- Voltampérométrie linéaire en régime quasi-stationnaire

Les voltampérogrammes de la figure 2-A, présentent 2 vagues d'oxydation enchaînées, au contraire de ceux mesurée par Chatenet et al. en NaOH 1 M + NaBH_4 10^{-2} M [20]. A plus haut potentiel, nous confirmons la *désactivation* de l'électrode d'or, liée à la formation des oxydes de surface, qui sont donc inactifs vis-à-vis de l'électrooxydation de BH_4^- ou des produits de son hydrolyse. L'aspect des voltampérogrammes rappelle celui des vagues mesurées par Nagle et al. pour des solutions contenant BH_3OH^- en majorité (issue de l'hydrolyse de DMAB [25] ou NH_3BH_3 [24]), ce qui montre une fois encore l'impact très important de la composition de la solution sur les processus d'électrode.

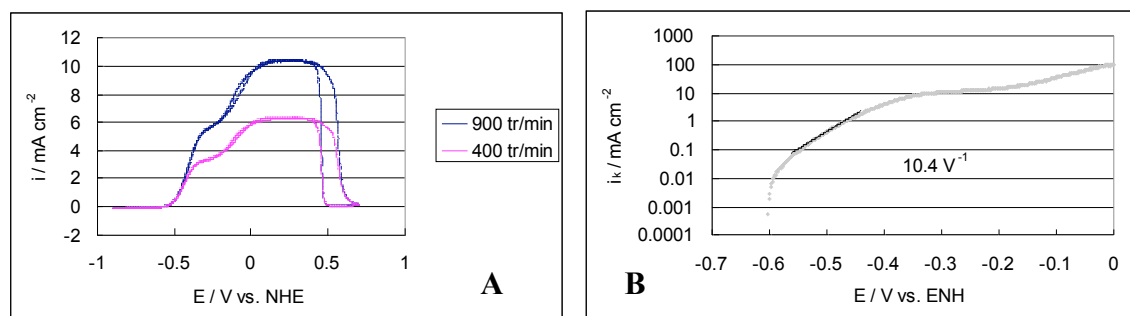


Figure 2 : voltampérométrie cyclique (A) et représentations de Tafel correspondantes pour la montée en potentiel (B) lors de l'électrooxydation de borohydrure sur électrode tournante d'or en solution de NaOH 0,1 M + NaBH_4 10^{-3} M ; $T = 293$ K ; $S_{\text{Au}} = 0,0314$ cm² géométrique.

Le nombre d'électron au plateau limite de diffusion convection, voisin de 10, excède la valeur théoriquement attendue (8, voir le calcul en [20]). La première vague met en jeu environ 4 électrons et peut à ce titre correspondre au pic A1 mesuré sur la figure 1. Après correction de diffusion en BH_4^- en solution par la méthode de Levich, nous obtenons une pente Tafel de $0,096 \text{ V dec}^{-1}$ (figure 3-B) et une densité de courant d'échange de $i_0 = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mA cm}^{-2} \text{ Au}$ ($E^{\text{eq}} = -1,20 \text{ V vs. NHE}$, pour une concentration en BO_2^- arbitrairement choisie à 10^{-6} M). A $-0,6 \text{ V vs. NHE}$, nous obtenons $i_{-600} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2} \text{ Au}$.

Bien que ces expériences permettent de donner quelques valeurs cinétiques d'électrooxydation de borohydrure (difficile à comparer, par manque de données similaires dans la littérature), il reste très hasardeux de se prononcer quant à un mécanisme réactionnel. Les propositions de mécanisme contrastées de la littérature, comme la grande influence des conditions expérimentales ou encore l'extrême complexité de la réaction considérée nous amènent à rester prudents dans notre analyse. Nous avons de ce fait entrepris des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'approfondir l'étude expérimentale d'une part et de tenter de modéliser les résultats obtenus d'autre part.

3.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des graphes d'impédances ont été tracés pour deux vitesses de rotation d'électrode 400 et 900 tr mn^{-1} (procédure SPEIS d'EC-Lab). La courbe densité de courant vs. tension d'électrode et les points de mesure des graphes d'impédance obtenus à 400 tr min^{-1} sont présentés sur la figure 3.

Les graphes de Nyquist sont formés de deux arcs séparés en fréquence sur la première vague (diagrammes a - c) et d'un seul arc sur la seconde (diagramme d). Les graphes de Nyquist mesurés sur la première vague sont caractéristiques de l'impédance d'un simple système redox, en accord avec la partie 3.1. Sur la partie descendante de la courbe, la limite basse fréquence de la partie réelle est négative, en accord avec la valeur de la résistance de polarisation (diagrammes e et f). La fréquence au sommet de l'arc basse fréquence (diagrammes a - c) permet la détermination du coefficient de diffusion de l'espèce à l'aide de la relation $f_c = 0.102 Sc^{-1/3} (1.22 + 2 \times 10^{-5} Sc) \Omega$ [27, 28], où $Sc = \nu/D$ est le nombre de Schmidt, $\nu = 1.13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [29] la viscosité cinématique de la solution et D le coefficient de diffusion de l'espèce. On trouve $D = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valeur en accord avec la littérature [17, 23, 29].

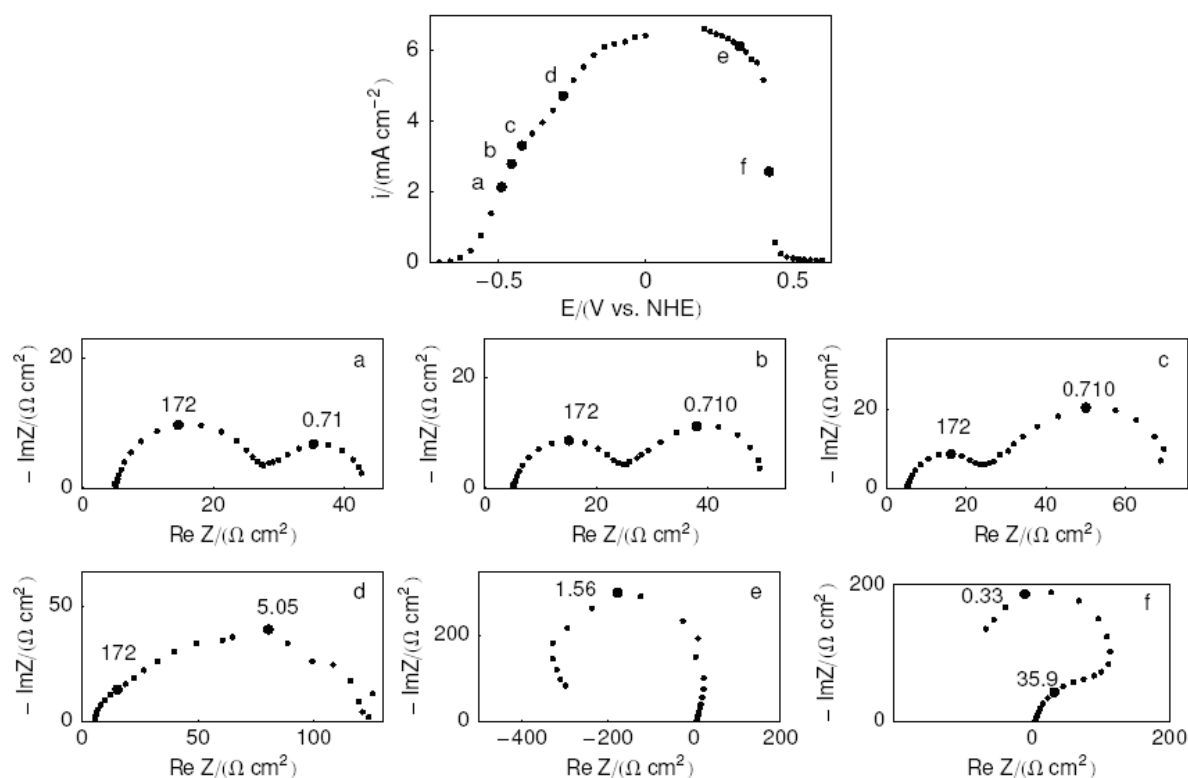


Figure 3 : courbe densité de courant vs. tension d'électrode et six graphes de Nyquist de l'impédance de l'électrode d'Au, mesurés à 400 tr mn⁻¹. Paramétrages des graphes en Hz.

3.4- Modélisation simplifiée

Une réaction redox catalysée par les sites libres d'une électrode sur laquelle se déroule simultanément une réaction d'électrosorption, par exemple d'un ion, constitue un premier modèle simplifié de la réaction d'oxydation de BH₄⁻. Ce mécanisme réactionnel noté (E-EAR), dont l'étude complète sort du cadre de ce travail, s'écrit (équations 4 et 5) :



Avec les hypothèses et notations classiques, l'expression de la courbe densité vs. tension d'électrode s'écrit assez simplement, en régime stationnaire, lorsque l'on suppose la première étape cinétiquement irréversible (en accord avec la figure 1) selon l'équation 6 :

$$i_f = \frac{n_1 F m R^*}{1 + \frac{m}{\Gamma} \frac{K_{o2} A^* + K_{r2}}{K_{o1} K_{r2}}} \quad (\text{équation 6})$$

où $m = D/\delta$ est la constante de vitesse de transport de R (δ longueur de Levich) et Γ la densité de sites surfaciques.

Il n'en est pas de même pour l'expression de l'impédance faradique. L'étude de la limite de la densité de courant lorsque la tension tend vers l'infini montre que la densité du courant présente un maximum lorsque la condition $n_2 > \alpha_{o1} n_1$ est remplie. La figure 4 présente une courbe théorique tracée dans ces conditions et trois graphes d'impédance pour des valeurs arbitraires des paramètres. Le palier limite est un palier limite de transport du réducteur qui varie comme la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

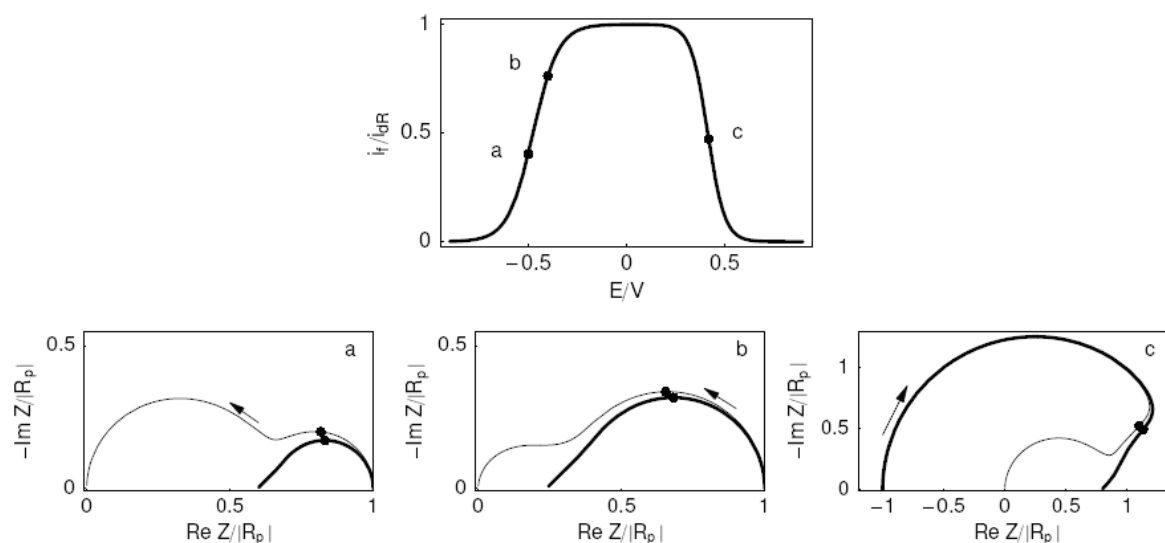


Figure 4 : Courbe densité de courant vs. tension d'électrode et trois graphes de Nyquist de l'impédance de l'électrode à 400 tr mn^{-1} . Points a-c de la courbe densité de courant vs. tension d'électrode. Traits épais : Z_f , traits fins : Z , points : $f = 2.54/(2\pi\tau) = 0.82 \text{ Hz}$.

Le comportement de la réaction (E-EAR) est qualitativement analogue au comportement expérimental. Pour améliorer cet accord on pourrait par exemple remplacer la réaction E par une réaction EE de deux transferts d'électrons successifs ce qui devrait permettre de rendre compte de la présence des deux vagues observées expérimentalement.

4- Conclusion

L'utilisation conjointe de la voltampérométrie cyclique en régime quasi-stationnaire et 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 une étape redox et une réaction d'électrosorption simultanée (E-EAR). Le comportement théorique de ce mécanisme

rend relativement bien compte des résultats expérimentaux. Le remplacement de la réaction E par une réaction EE (deux transferts d'électrons successifs) devrait permettre de rendre compte de la présence des deux vagues observées expérimentalement.

5- Références bibliographiques

- [1] H. Cheng, K. Scott, K. V. Lovell, J. A. Horsfall, S. C. Waring, *J. Membr. Sci.*, 288 (2007) 168.
- [2] H. Cheng, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 1361.
- [3] H. Cheng, K. Scott, *J. Power Sources*, 160 (2006) 407.
- [4] R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 449.
- [5] N. A. Choudhury, R. K. Raman, S. Sampath, A. K. Shukla, *J. Power Sources*, 143 (2005) 1.
- [6] R. K. Raman, N. A. Choudhury, A. K. Shukla, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7 (2004) A488.
- [7] J. A. Gardiner, J. W. Collat, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1692.
- [8] J. P. Elder, A. H. Hickling, *Trans. Farad. Soc.*, 58 (1962) 1852.
- [9] J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 51.
- [10] Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda, *J. Alloys Compd.*, 404-406 (2005) 648.
- [11] Z. P. Li, B. H. Liu, J. K. Zhu, S. Suda, *J. Power Sources*, 163 (2006) 555.
- [12] B. H. Liu, S. Suda, *J. Power Sources*, 164 (2007) 100.
- [13] E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwood, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A150.
- [14] E. Gyenge, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 965.
- [15] B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3097.
- [16] B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A398.
- [17] M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2212.
- [18] Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 739.
- [19] H. Dong, R. X. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, C. S. Cha, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10896.
- [20] M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5459.
- [21] E. Gyenge, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1875.
- [22] H. Cheng, K. Scott, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3429.
- [23] G. Denuault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 308 (1991) 27.
- [24] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, 2001.
- [25] L. C. Nagle, J. F. Rohan, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) C773.
- [26] L. C. Nagle, J. F. Rohan, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) C77.
- [27] E. Levart, D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 28 (1970) 45.
- [28] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, in *Exercices de cinétique électrochimique. II Méthodes d'impédance*, Hermann, Paris, 2005.
- [29] M. Chatenet, B. Molina-Concha, N. El-Kissi, *J. Power Sources*, in preparation (2007).