

Electrochimie des solutions

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes
conductrices

Introduction

⇒ L'ampérométrie non-stationnaire est réalisée dans des conditions où la vitesse du fluide composant la solution est nulle.

⇒ Tous les phénomènes qui se déroulent à l'électrode dépendent à la fois de l'espace et du temps alors que dans le cas de l'ampérométrie stationnaire, ces derniers ne dépendaient que de l'espace.

⇒ L'ampérométrie non-stationnaire permet:

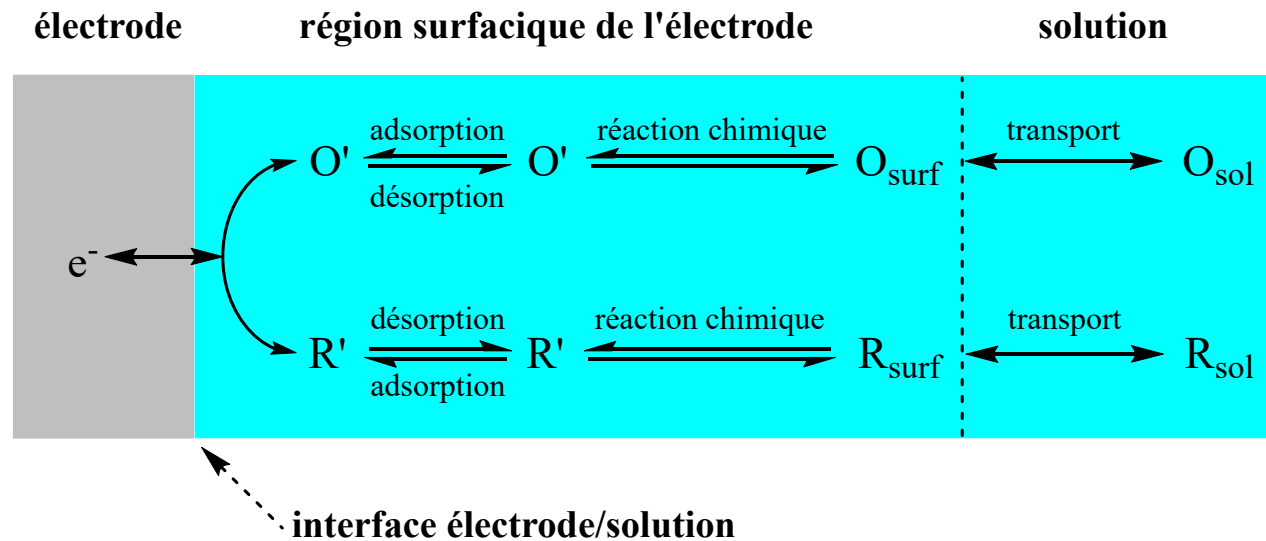
▶ de déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction électrochimique

▶ de déterminer les paramètres physico-chimiques d'un couple rédox: nombre d'électron(s) échangé(s), coefficient de diffusion de O et R...

▶ de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que le potentiel formel du couple O/R

▶ de déterminer les mécanismes réactionnels antécédents et/ou consécutifs à un transfert électronique

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices



⇒ L'ampérométrie non-stationnaire est principalement réalisée à l'aide de séquences CV (incluant la méthode staircase), et chronoampérométries CA.

⇒ La réponse enregistrée suite à ces séquences sont différentes:

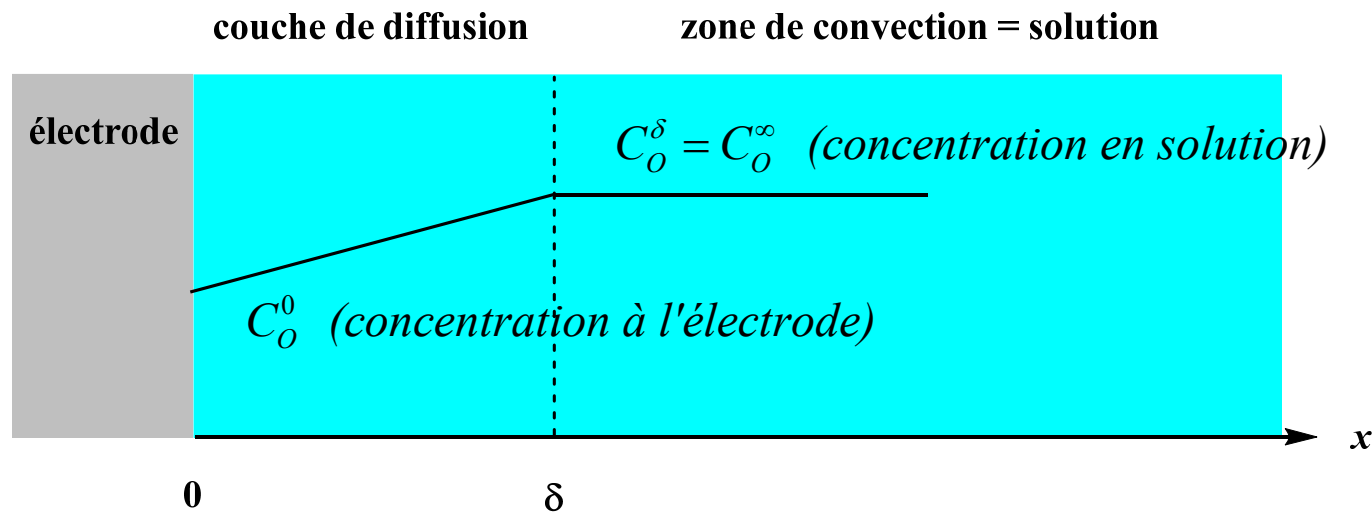
► Pour la CV, la réponse est $I = f(E)$

► Pour la CA, la réponse est $I = f(t)$

Les phénomènes d'électrode

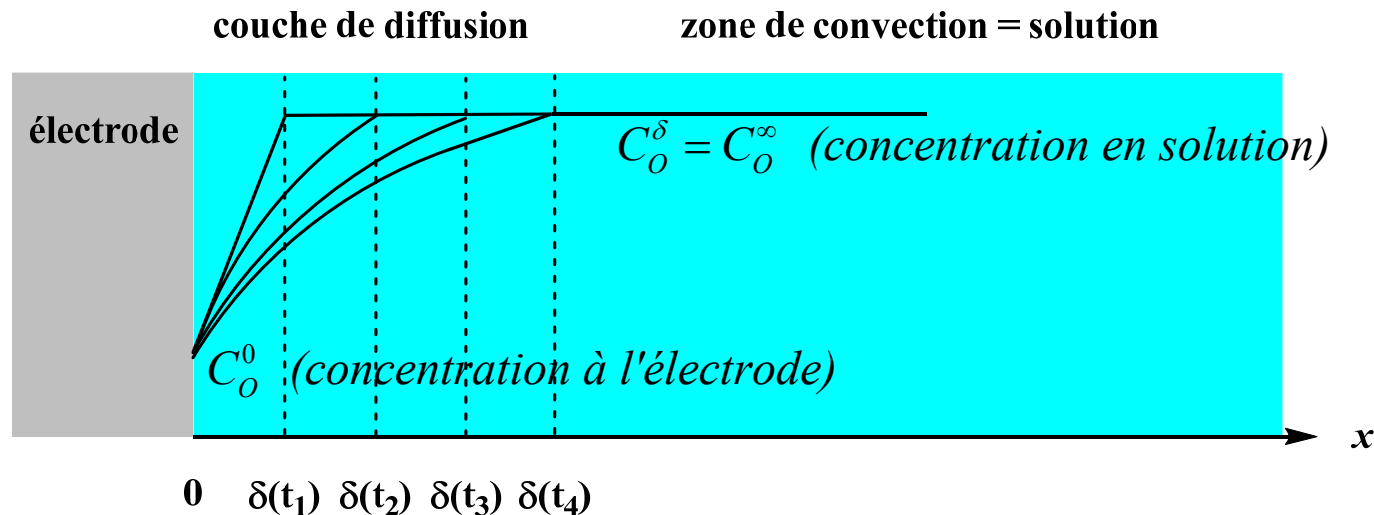
⇒ Dans le cas stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion δ à la surface de l'électrode est constante et dépend du mode de transport de matière à l'électrode (*i.e.* agitation mécanique de la solution, RDE, UME...).

⇒ Ceci implique que le gradient de concentration de l'espèce électro-active dans la couche de diffusion est indépendante du temps:



Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

- ⇒ Dans le cas non-stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion δ à la surface de l'électrode croît au cours du temps.
- ⇒ Ceci implique que le gradient de concentration de l'espèce électro-active dans la couche de diffusion est dépendante du temps:



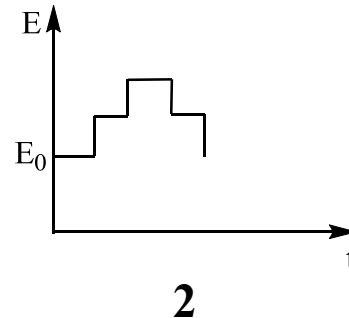
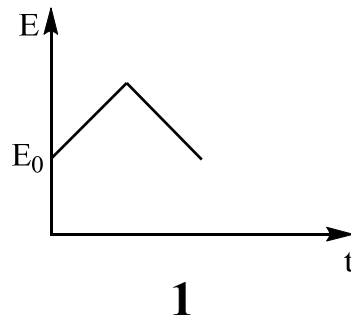
$$\delta = \sqrt{\pi D_o t}$$

- ⇒ Lorsque le potentiel appliqué à l'électrode atteint le domaine limité par le transfert de masse, alors le courant décroît en fonction du temps: $I \propto t^{-1/2}$.

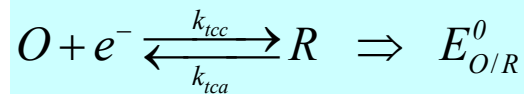
CV

Introduction

⇒ La voltammétrie cyclique à balayage CV représente un balayage en potentiel à une vitesse v :



$$E(t) = E_0 \pm vt$$

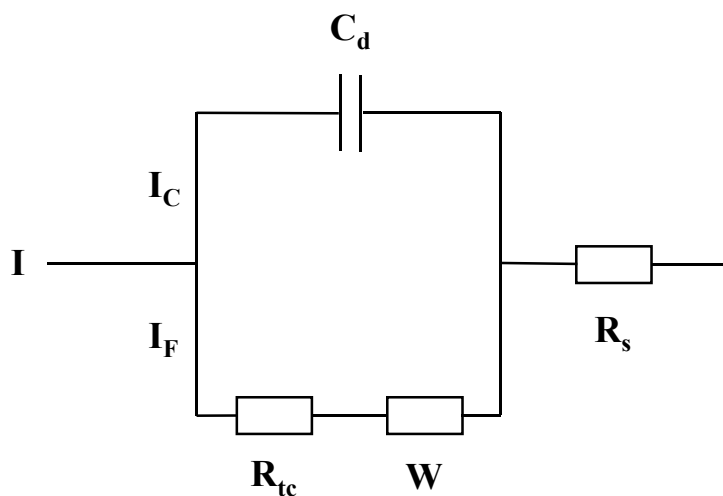


⇒ La réponse du système *i.e.* $I = f(E)$, dépend de la nature du système électrochimique: rapide (réversible), lent (irréversible), intermédiaire (quasi-réversible) mais aussi de la nature du transport de l'espèce électro-active à l'interface électrode/solution: transport par convection-diffusion ou espèce adsorbée à l'électrode.

⇒ Dans tous les cas, on travaille avec un électrolyte support électrochimiquement inactif qui permet de s'affranchir des phénomènes de migration de l'espèce électro-active.

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

↪ La réponse du système est toujours la réponse du circuit électrique équivalent:

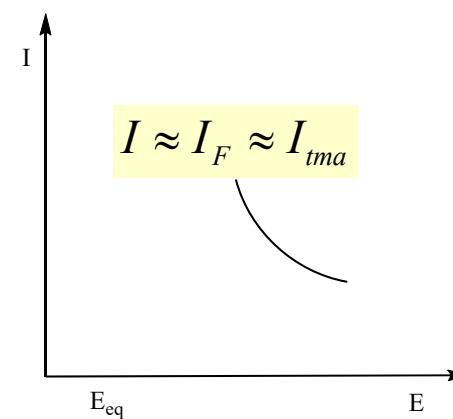
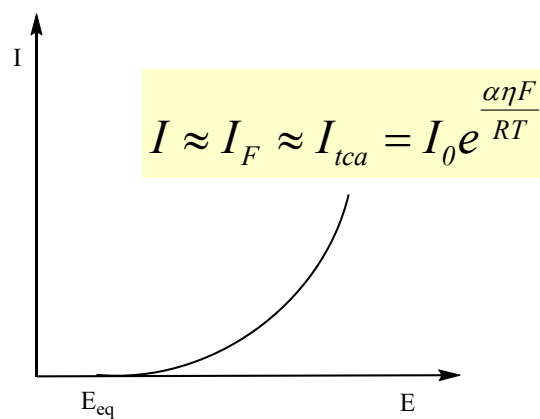
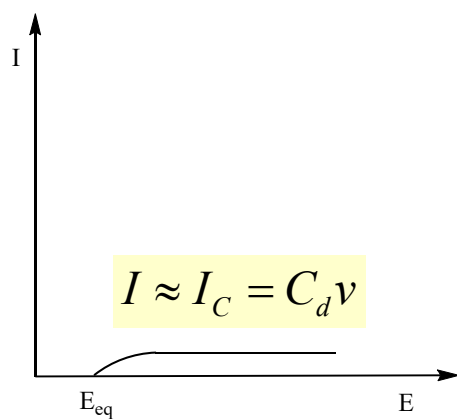


R_{tc} : résistance de transfert de charge

W : élément de Warburg

C_d : capacité de double couche

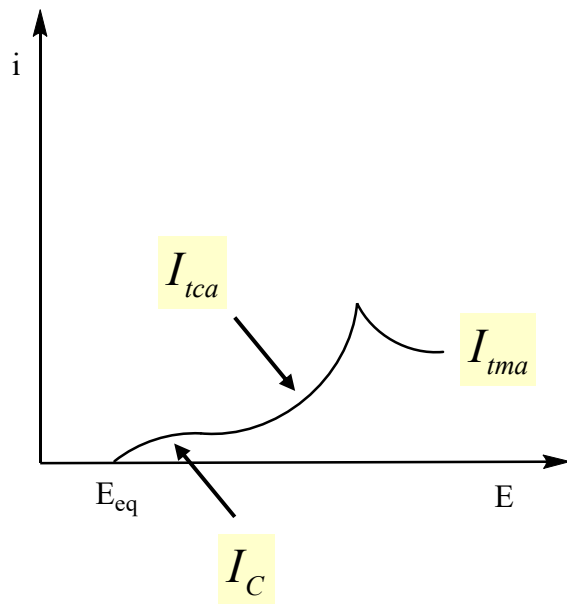
R_s : résistance de la solution



Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

↪ La transition dans le domaine faradique de **2** vers **3** s'explique par le fait que la cinétique du transfert d'électron(s) est limitée à un moment donné par l'apport de matière à l'électrode.

↪ La courbe $I = f(E)$ résulte de la superposition de ces 3 courbes:



↪ Le transfert de masse augmente avec la vitesse de balayage en potentiel v .

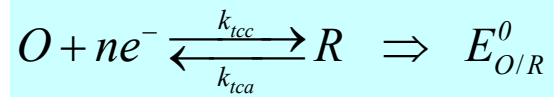
↪ Le courant augmente avec la vitesse de balayage.

↪ La diffusion-convection est plane et semi-infinie

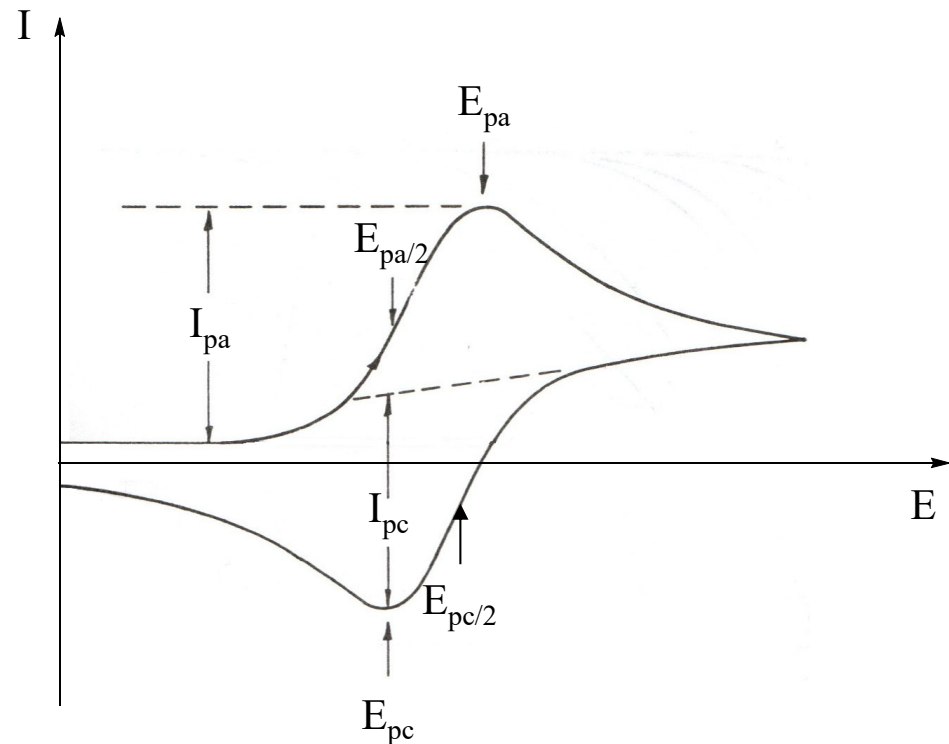
Système électrochimique contrôlé par la diffusion-convection

Introduction

⇒ Ci-dessous, un voltammogramme contrôlé par la diffusion-convection avec ces caractéristiques notables.

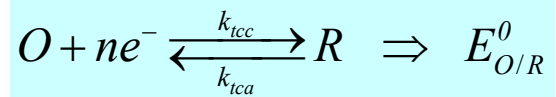


⇒ Dans la figure ci-contre les indices p correspondent à "pic".



Système électrochimique réversible E_r

⇒ Pour un système électrochimique E_r , les caractéristiques du voltammogramme sont suivantes:



$$E_p = E_{O/R}^{0'} - 28,5 / n \text{ (à 298,15 K)}$$

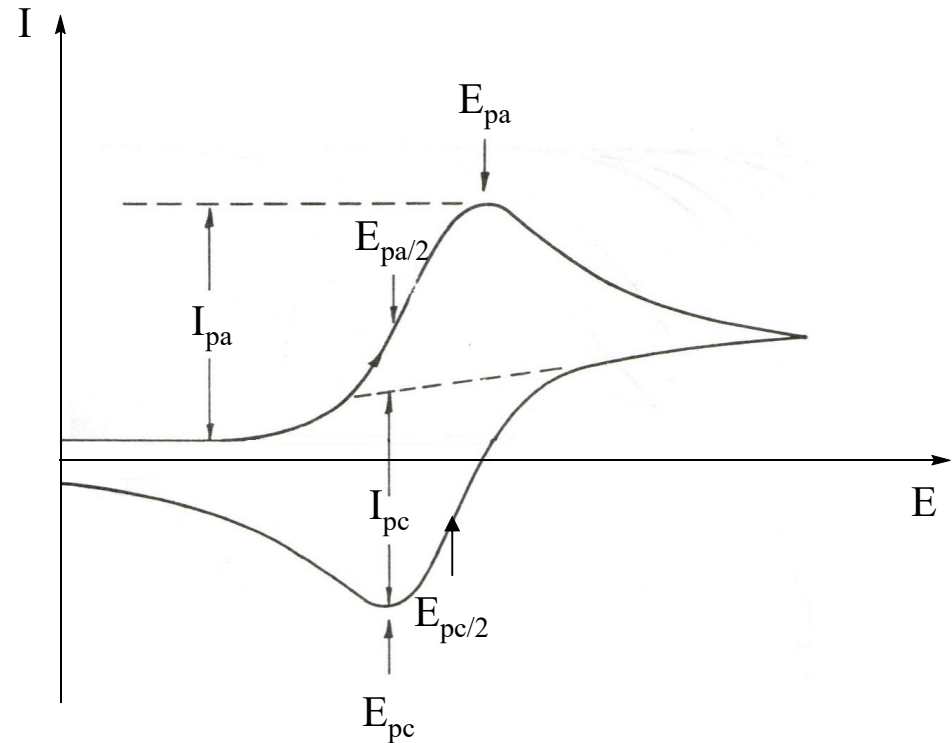
E_p indépendant de v

$$I_p = \pm (2,69 \times 10^5) n^{3/2} AC^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

$$|\Delta E_p| = 59 / n \text{ (mV à 298,15 K)}$$

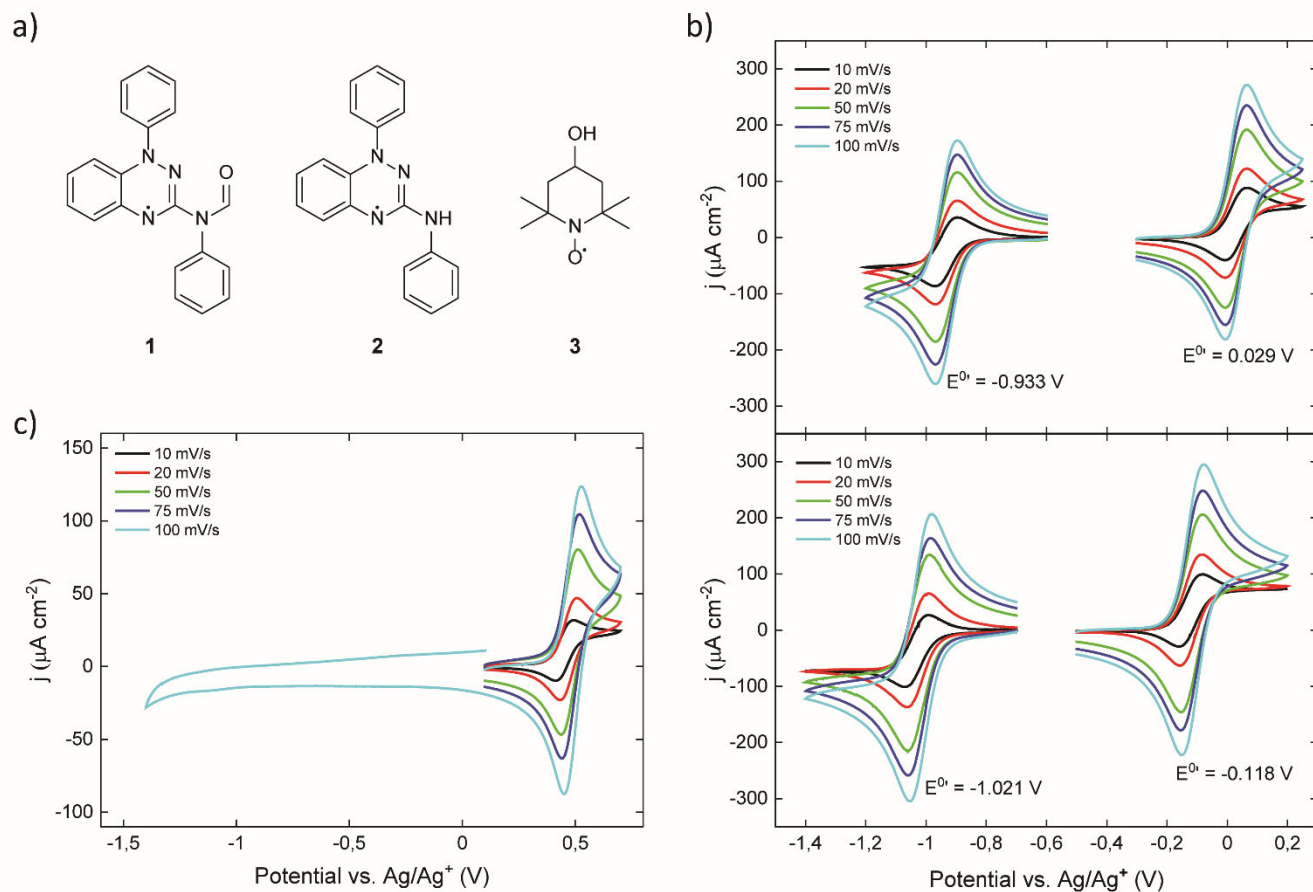
$$|E_p - E_{p/2}| = 59 / n \text{ (mV à 298,15 K)}$$

$$|I_{pa} / I_{pc}| = 1$$



Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

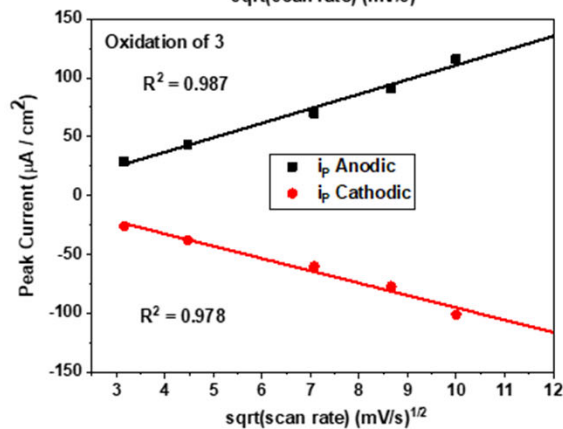
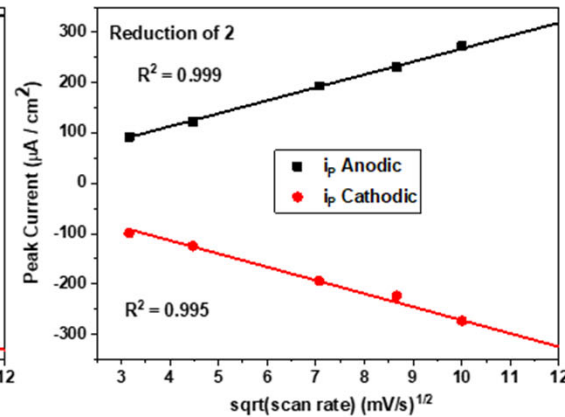
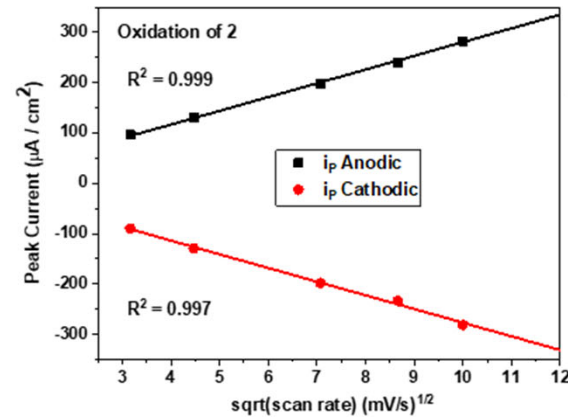
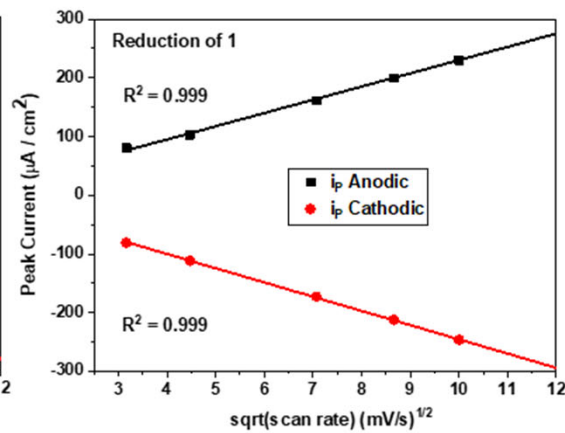
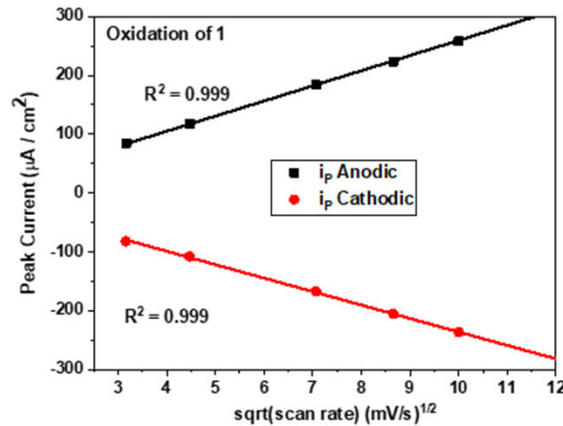
➡ Pour un système électrochimique réversible, le potentiel formel du couple redox peut être mesuré [3]:



$$E_{O/R}^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Figure 1: a) Molecular structures of the radicals studied. b) CV behaviour for radicals **1** (top panel) and **2** (bottom panel) for the oxidation and reduction of the radical vs scan rate. c) CV behaviour for TEMPOL (**3**) for the oxidation of the radical vs scan rate. The CVs were recorded in a glove box with a glassy carbon working electrode (vs. Ag/Ag^+) using solutions of the radicals (1 mM) in dry MeCN with 0.1 M TBAP as supporting electrolyte.

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

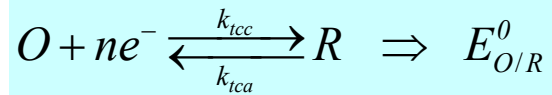


$$I_p = \pm (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

➡ On montre ici que le courant de pic varie de façon linéaire avec le racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui est en adéquation avec le loi de Sevcik-Randles pour un transfert électronique réversible contrôlé par la diffusion-convection.

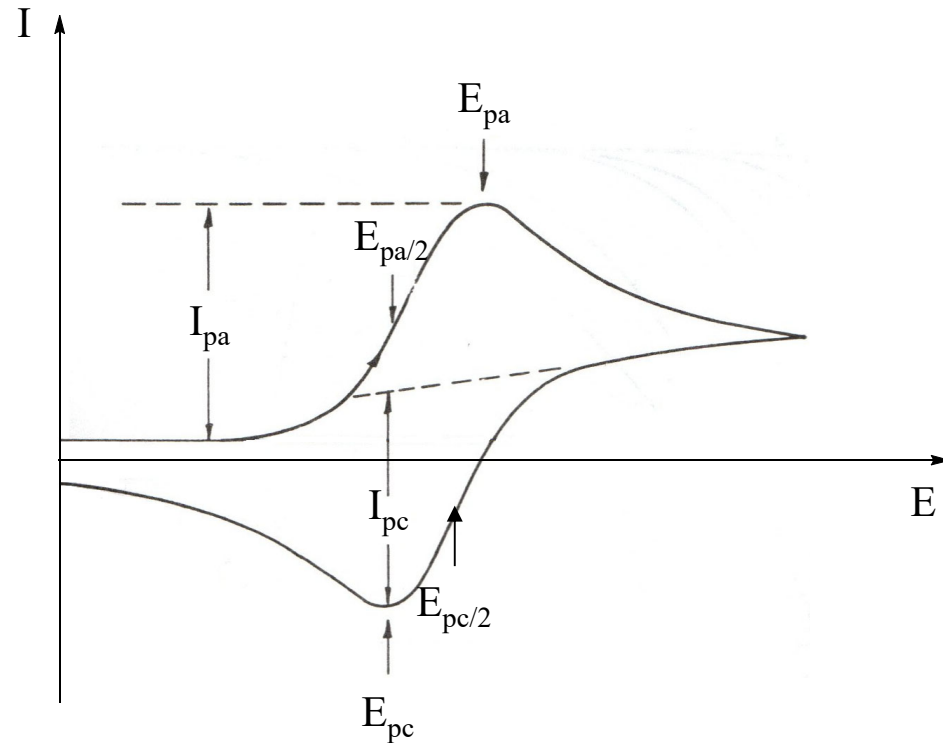
Système électrochimique quasi-réversible E_q

⇒ Pour un système électrochimique quasi-réversible, les caractéristiques du voltammogramme sont suivantes:



$$|I_{pa} / I_{pc}| \approx 1$$

$$|\Delta E_p| > 59 / n \text{ (mV à 298,15 K)}$$



⇒ E_p et I_p dépendent d'une fonction $\Lambda = f(k^0, \alpha, v)$.

⇒ I_p n'est plus proportionnel à $v^{1/2}$.

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

➡ Pour un système électrochimique quasi-réversible, lorsque la vitesse de balayage augmente, le potentiel E_{pa} se déplace vers des valeurs plus élevées et le potentiel E_{pc} se déplace vers des valeurs plus basses [4]:

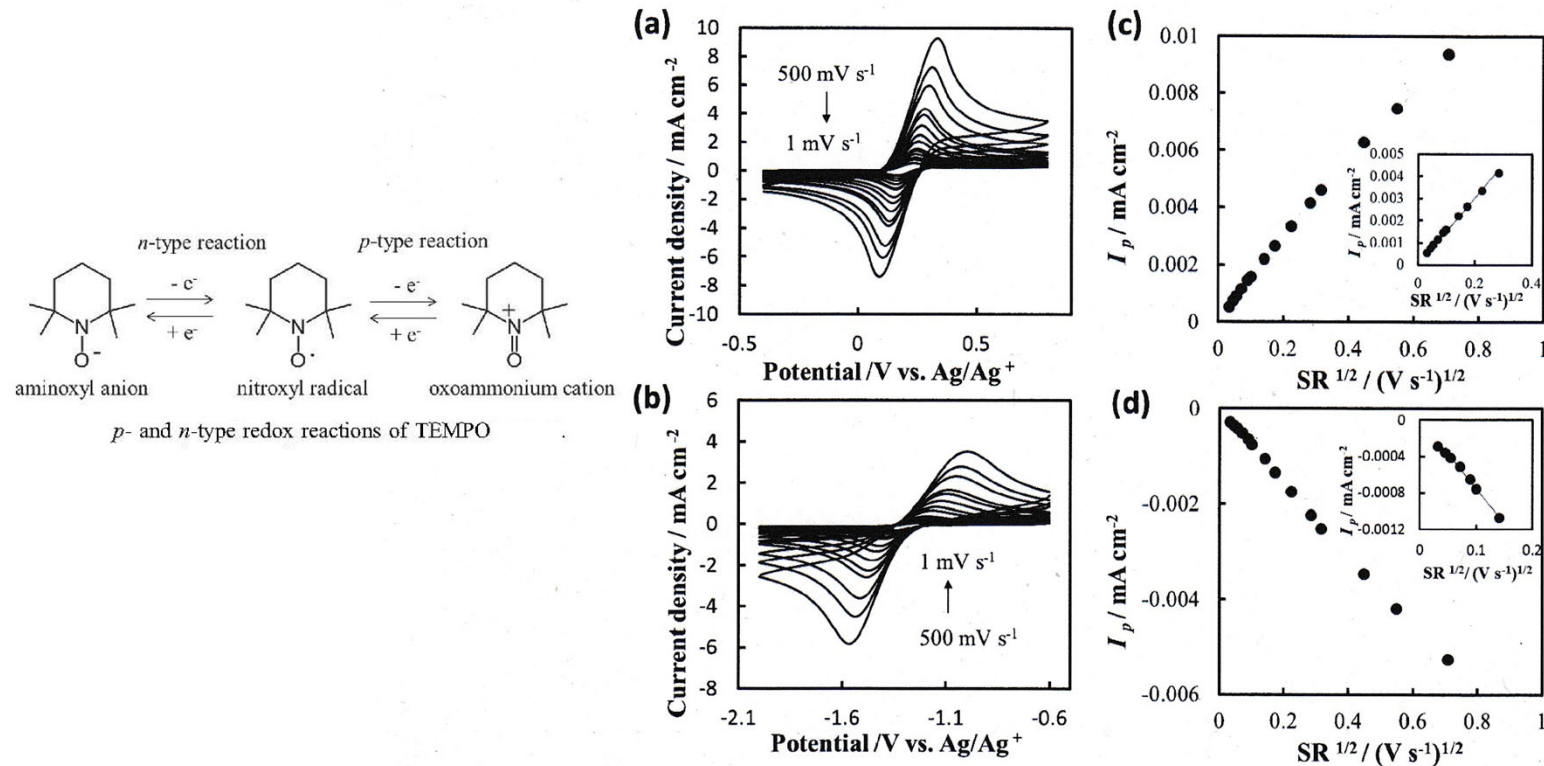
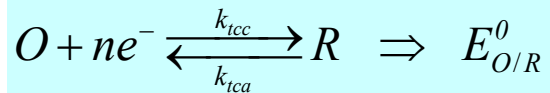


Figure 3. (a, c) Cyclic voltammograms of TEMPO in EMI-BF₄ measured with changing scan rate. The potential ranges were -0.4 to 0.9 V vs. Ag/Ag⁺ for *p*-type (a) and -2.0 to -0.6 V for *n*-type (c), respectively. (b, d) Change of anodic peak current for *p*-type and *n*-type reaction of TEMPO in (a) and (c), respectively, depending on the square root of scan rate.

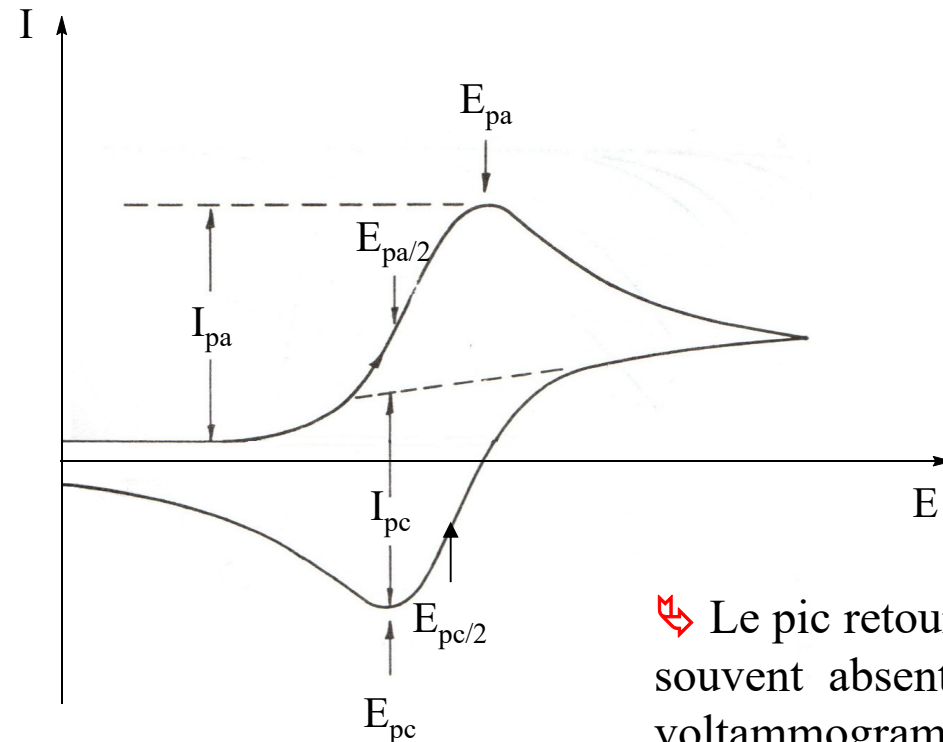
Système électrochimique irréversible E_i

⇒ Pour un système électrochimique irréversible, les caractéristiques du voltammogramme sont suivantes:



$$|E_p - E_{p/2}| = 48 / \alpha n \text{ (mV à 298,15 K)}$$

$$|I_{pa} / I_{pc}| \neq 1$$



⇒ Le pic retour est souvent absent du voltammogramme

$$E_p = E_{O/R}^{0'} \pm \frac{RT}{\alpha n F} \left(0,780 + \ln(D^{1/2} k^0) + \ln\left(\frac{\alpha n F v}{RT}\right)^{1/2} \right) \text{ (à 298,15 K)}$$

$$I_p = \pm (2,99 \times 10^5) n F A C^\infty (\alpha v D)^{1/2} \text{ (à 298,15 K)}$$

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

➡ Pour un système électrochimique irréversible, lorsque la vitesse de balayage augmente, le potentiel E_{pa} se déplace vers des valeurs plus élevées et le potentiel E_{pc} se déplace vers des valeurs plus basses [5]:

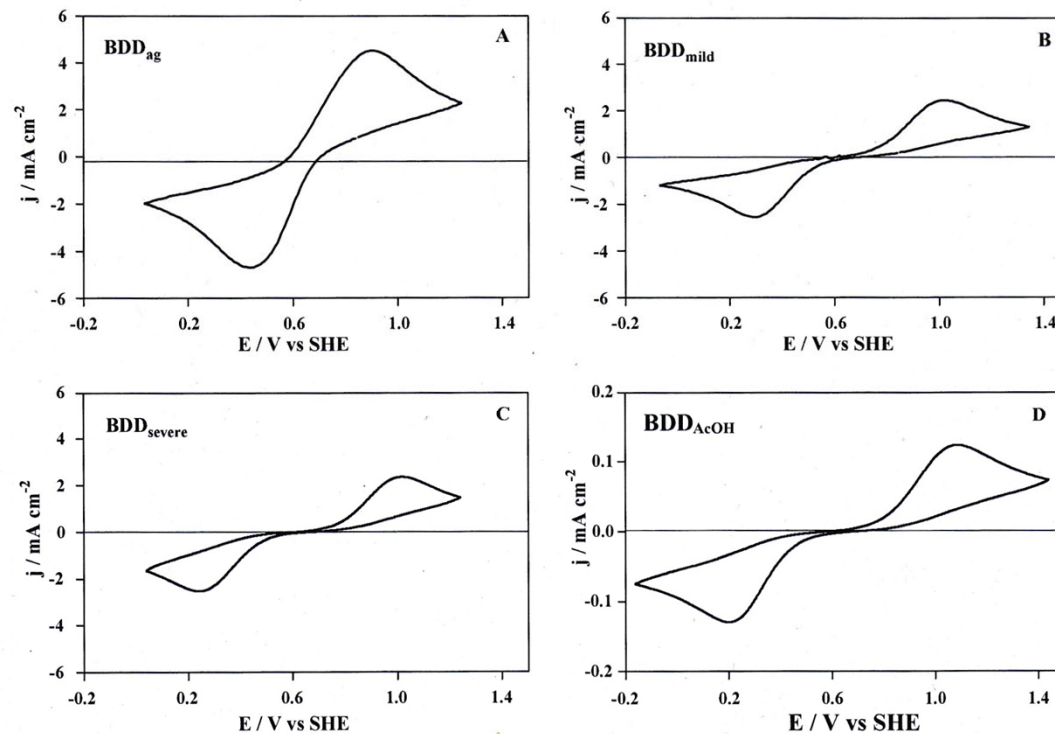
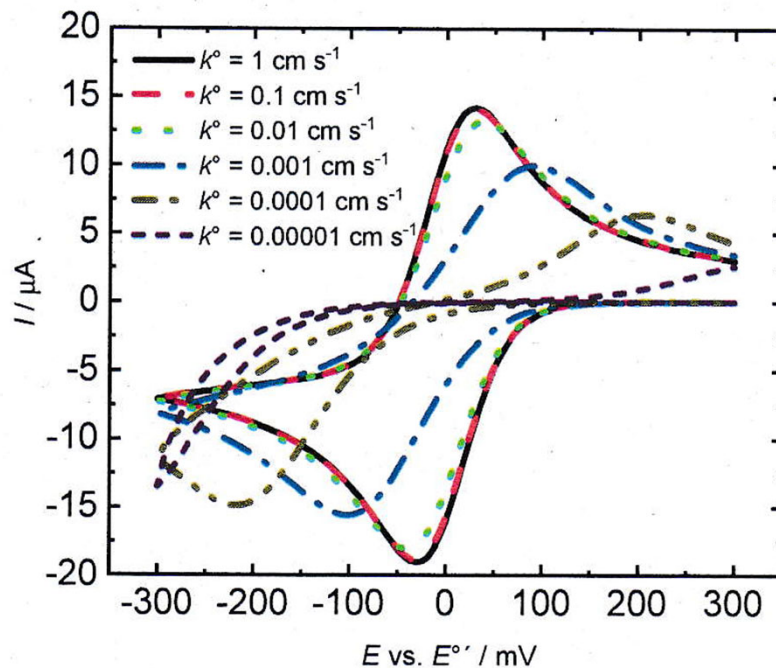


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the redox couple $\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6$ $12.5 \times 10^{-3} / 12.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Scan rate 0.1 V s^{-1} ; $T = 25^\circ\text{C}$. (A) BDD_{ag} , (B) BDD_{mild} , (C) $\text{BDD}_{\text{severe}}$, (D) BDD_{AcOH} .

WE are BDD_{ag} (Boron-Doped Diamond as-grown), BDD_{mild} (Boron-Doped Diamond mildly polarised), $\text{BDD}_{\text{severe}}$ (Boron-Doped Diamond strongly polarised in HClO_4), BDD_{AcOH} (Boron-Doped Diamond strongly polarised in $\text{AcOH/H}_2\text{SO}_4$),

Comparaison entre les différents systèmes

⇒ Influence de la constante de vitesse standard k^0 sur l'allure des voltammogrammes [6]:



↪ La diminution de k^0 engendre une rotation des voltammogrammes dans le sens horaire.

Figure 6. Effect of standard electrode reaction rate constant of k^0 for CVs from reversible to irreversible process. $\nu = 0.05 \text{ V s}^{-1}$, $D = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_O^* = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $\alpha = 0.5$, and $T = 298.15 \text{ K}$. (The black line of k^0 at 1 cm s^{-1} overlaps the red line of k^0 at 0.1 cm s^{-1} .)

⇒ Influence de la constante de vitesse standard k^0 sur l'intensité de pic I_p en fonction de $v^{1/2}$ [6]:

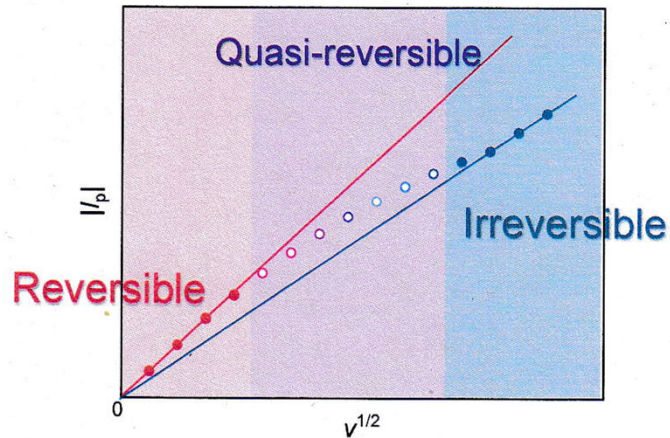
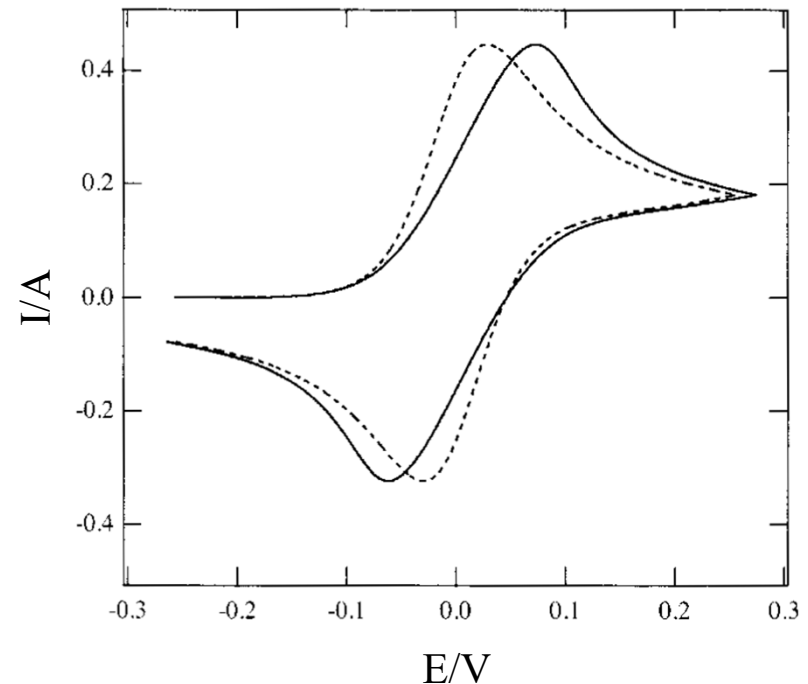


Figure 7. Schematic of the reversibility in Randles–Sevcik plot I_p vs. $v^{1/2}$.

⇒ Influence de l'IR drop sur l'allure des voltammogrammes [2]:

⇒ L'effet de la résistance de la solution est similaire à celui de k^0 sur l'allure des voltammogrammes. On doit compenser cette résistance lors d'une étude cinétique.

⇒ La zone de quasi-réversibilité représente une transition entre la réversibilité et l'irréversibilité électrochimique.



⇒ Influence de l'état de surface de la WE sur l'allure des voltammogrammes [7]:

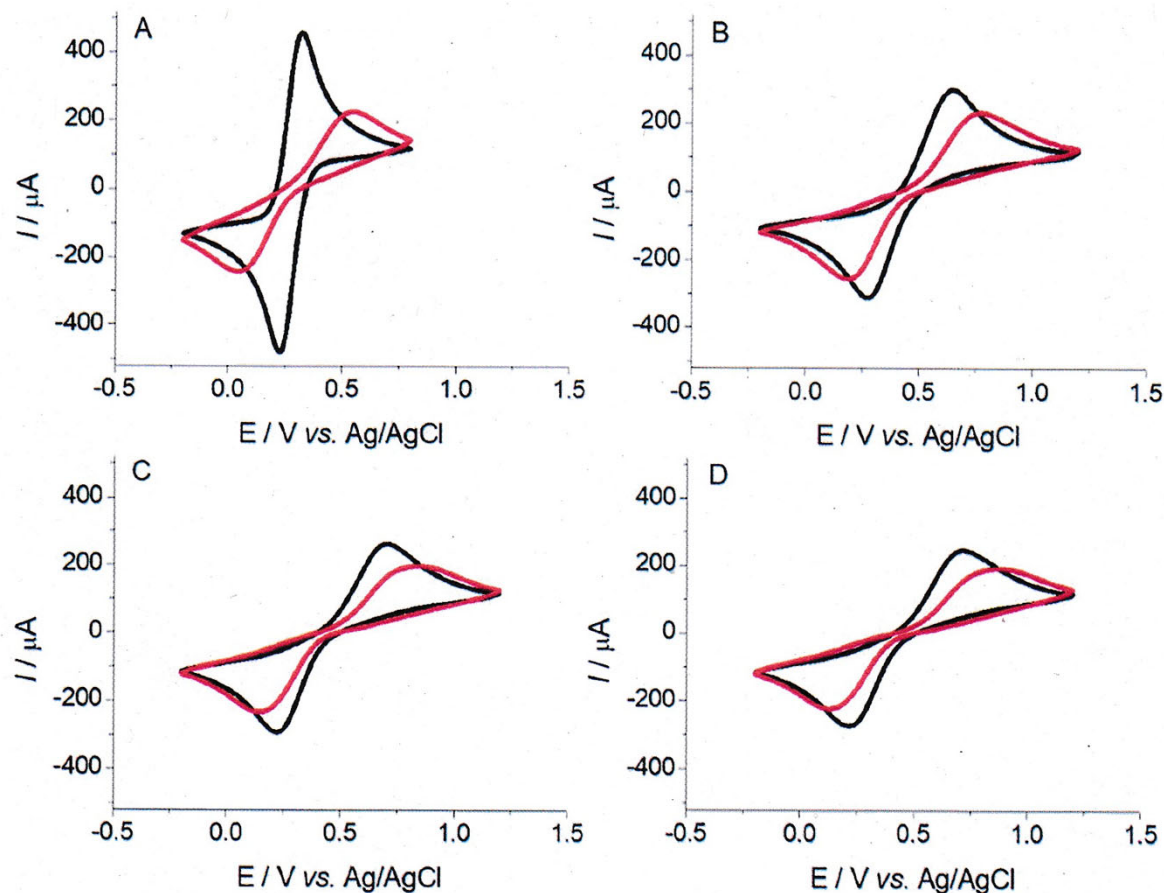


Fig. 7. Cyclic voltammograms (second cycle) obtained for different iron complexes redox couples, both species with same bulk concentration, on GCE (black line) or OGCE (red line): (A) Fe(CN)_6^{3-} and Fe(CN)_6^{4-} (0.03 mol dm^{-3} + 3.0 mol dm^{-3} NaCl); (B) $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ and $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{4+}$ (0.03 mol dm^{-3} + 3.0 mol dm^{-3} NaCl); (C) Iron complex of DMSO (0.03 mol dm^{-3} Fe^{3+} + 0.03 mol dm^{-3} Fe^{2+} + 0.24 mol dm^{-3} DMSO + 3.0 mol dm^{-3} NaCl); (D) Iron complex of Glycerol (0.03 mol dm^{-3} Fe^{3+} + 0.03 mol dm^{-3} Fe^{2+} + 0.24 mol dm^{-3} Glycerol + 3.0 mol dm^{-3} NaCl). Conditions: scan rate of 0.05 V s^{-1} and $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

WE are GCE (glassy carbon electrode) and OGCE (oxidized glassy carbon electrode)

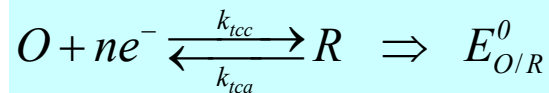
Système électrochimique contrôlé par l'adsorption

Introduction

⇒ Lorsque le transfert électronique s'effectue sur un couple redox adsorbé à l'électrode, le transfert de masse n'entre pas en compte dans la cinétique du transfert électronique.

Système électrochimique réversible E_r

⇒ L'intensité de pic est proportionnelle au volume V de la mono-couche d'espèce électroactive à la surface et à la vitesse de balayage [6].

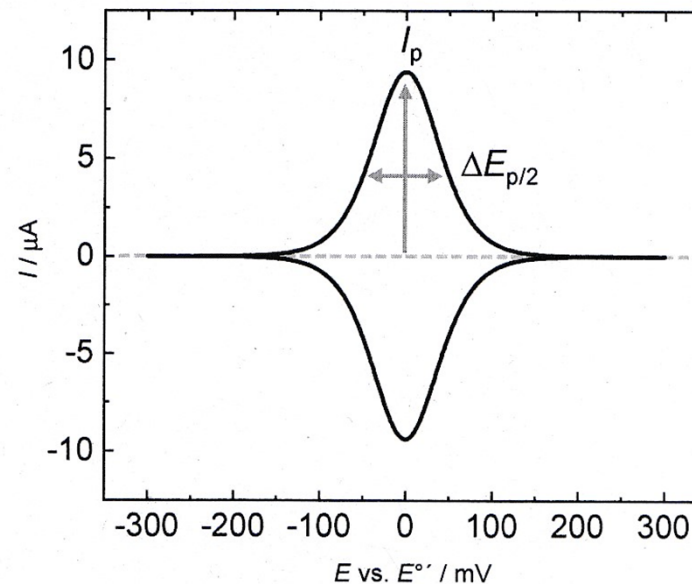


$$I_p = \pm \frac{n^2 F^2 V C^0 \nu}{4RT}$$

$$\Delta E_p = 0$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 90,6 \text{ (mV à 298,15 K)}$$

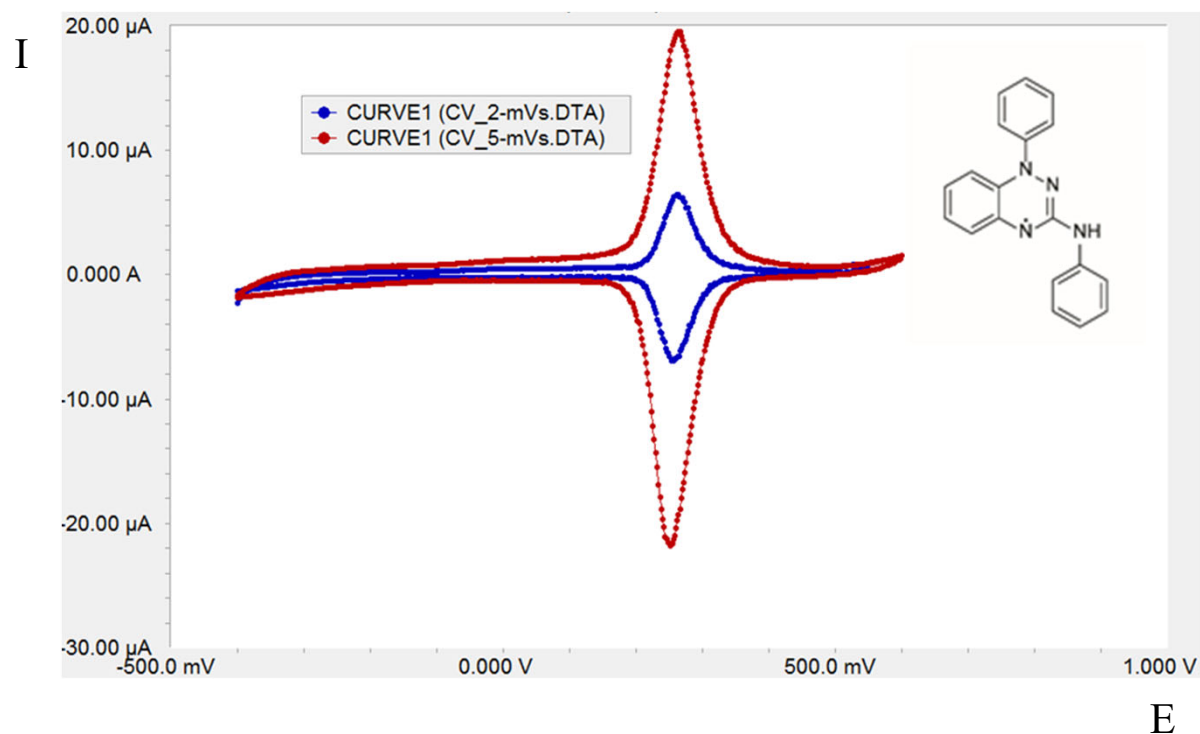
$$|I_{pa} / I_{pc}| = 1$$



Theoretical cyclic voltammogram (CV) at $\nu = 0.01 \text{ V s}^{-1}$.

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Ci-dessous un voltammogramme d'un radical blatter immobilisé sur une WE en or [8].

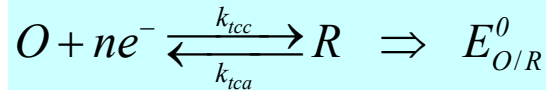


⇒ ΔE_p est indépendant de la vitesse de balayage et toujours égal à zéro.

Système électrochimique quasi-réversible E_q

↪ L'intensité de pic est toujours proportionnelle au volume V de la mono-couche d'espèce électroactive à la surface et à la vitesse de balayage. Dans cette expression, la constante de transfert électronique k^0 apparaît.

↪ ΔE_p est supérieur à zéro et augmente lorsque v augmente [9]:



$$\begin{aligned} I_p &= \propto v \\ \Delta E_p &> 0 \\ \left| I_{pa} / I_{pc} \right| &\approx 1 \end{aligned}$$

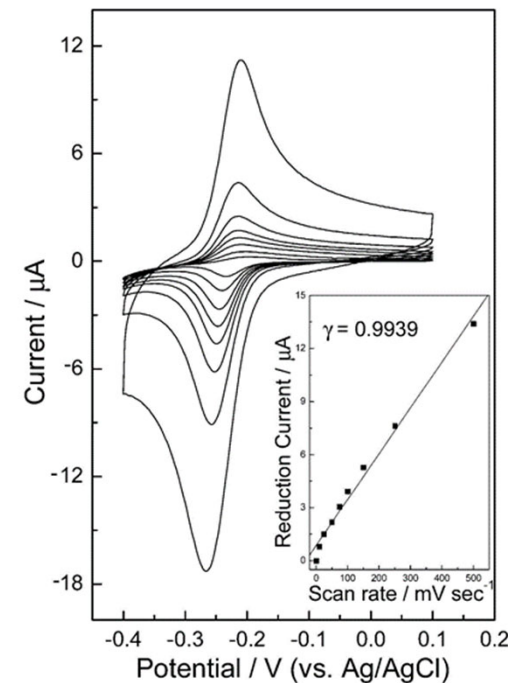
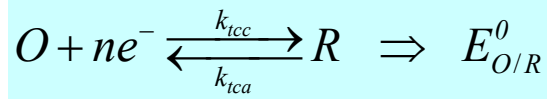


Figure 4. Cyclic voltammetry of MB intercalated on a ds-DNA/ (TiO₂)₁/ITO electrode. Overnight adsorption at 4 °C in a pH 2 buffer, CV (potential step $\Delta E_s = 5$ mV, scan rate = 50 mV/s). Inset: MB reduction current vs scan rate plot.

Système électrochimique irréversible E_i

↪ L'intensité de pic est toujours proportionnelle au volume V de la mono-couche d'espèce électroactive à la surface et à la vitesse de balayage. Dans cette expression, la constante de transfert électronique k^0 apparaît.

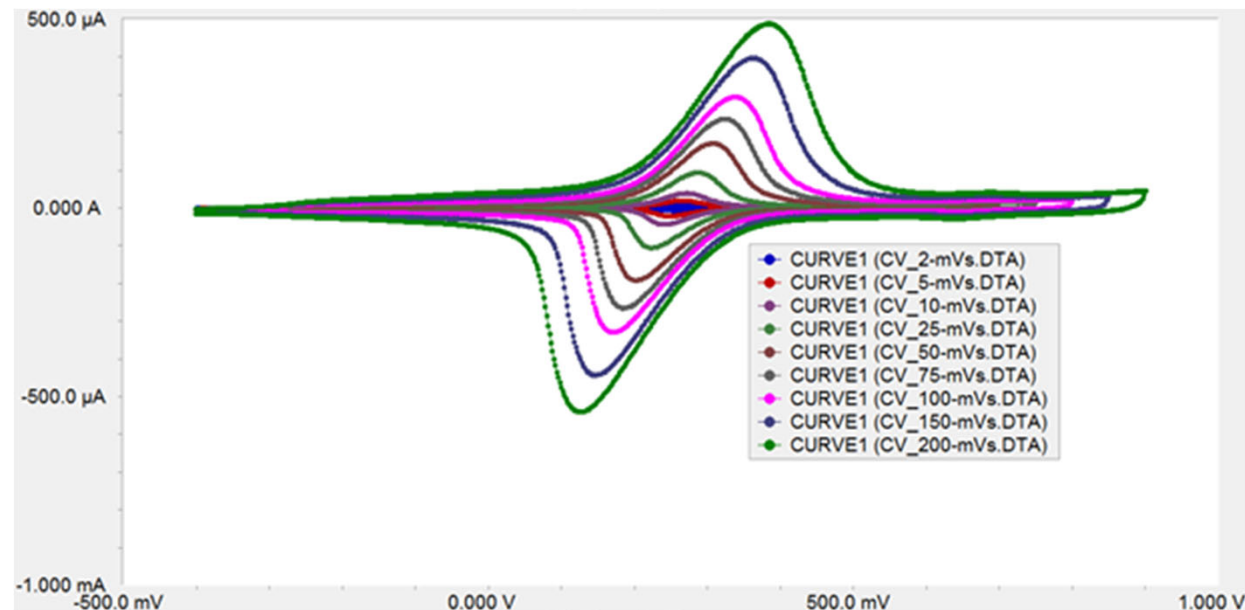
↪ ΔE_p est supérieur à zéro et augmente lorsque v augmente [8]:



$$I_p \propto v$$

$$\Delta E_p > 0$$

$$\left| I_{pa} / I_{pc} \right| \neq 1$$



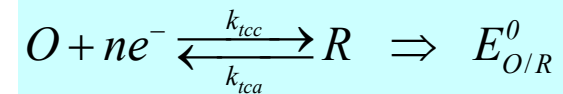
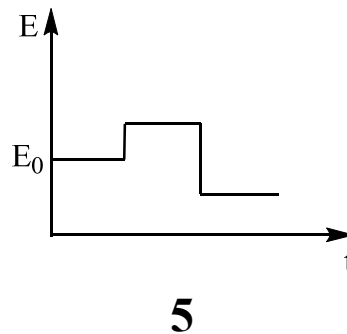
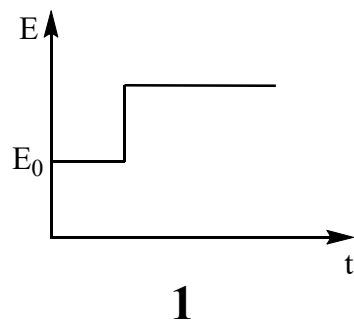
↪ Souvent le pic retour n'existe pas.

Chronoampérométrie

Introduction

⇒ La Chronoampérométrie CA représente un échelon de potentiel. On peut aussi réaliser une séquence d'échelons de potentiels ce qui constitue la multistep CA.

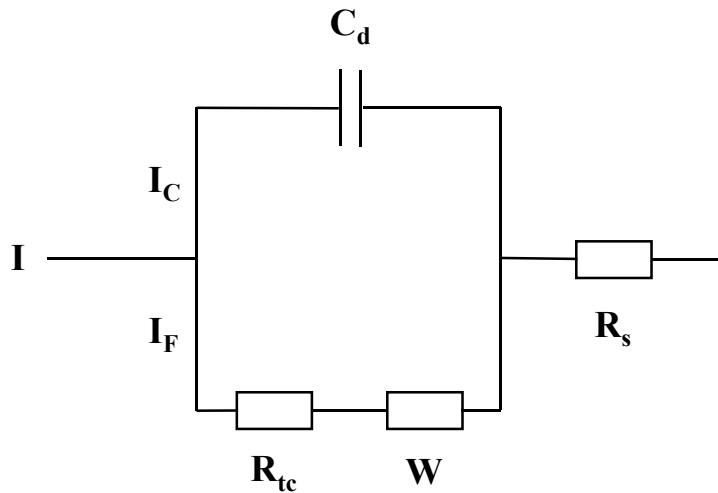
⇒ La multistep CA est réservée pour des études mécanistiques associées aux réactions chimiques que peuvent subir les espèces électro-actives avant et/ou après le transfert électronique est sera décrite dans le chapitre qui concerne les mécanismes électrochimiques et chimiques couplés.



⇒ Dans tous les cas, on travaille avec un électrolyte support électrochimiquement inactif qui permet de s'affranchir des phénomènes de migration de l'espèce électro-active.

Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

↪ La réponse du système est toujours la réponse du circuit électrique équivalent:

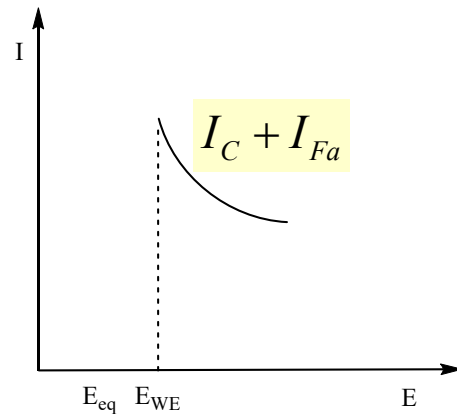


R_{tc} : résistance de transfert de charge

W : élément de Warburg

C_d : capacité de double couche

R_s : résistance de la solution



3

↪ La réponse de la double couche électrochimique caractérisée par le courant I_C disparaît après $\sim 0,01$ à 10 ms pour laisser place au courant I_F .

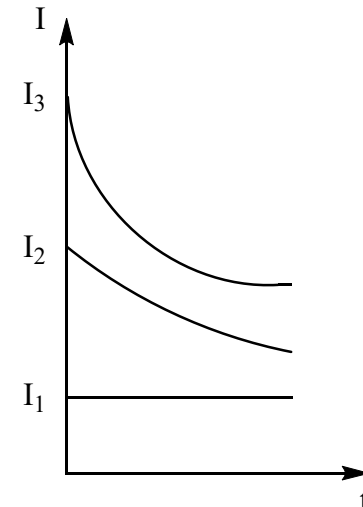
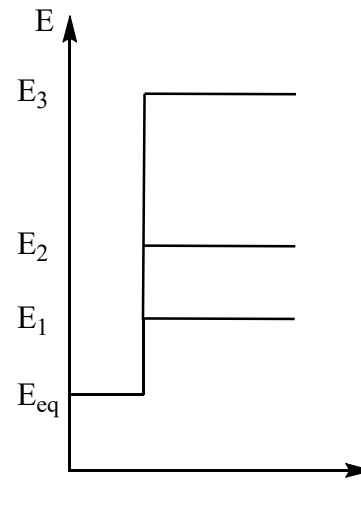
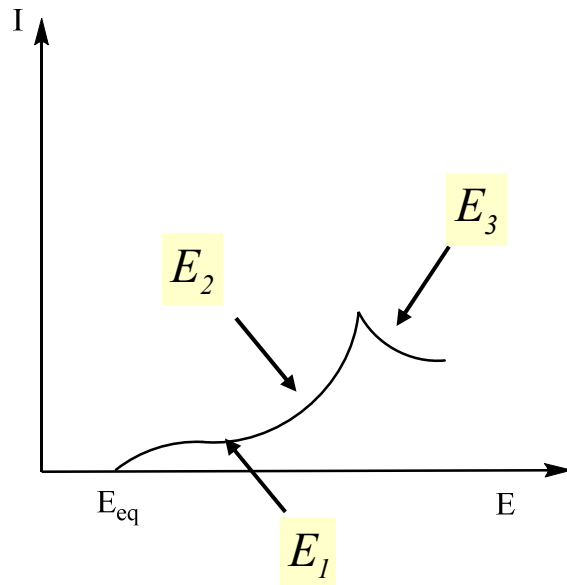
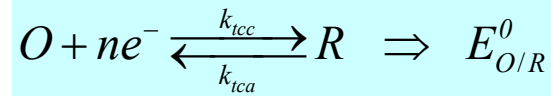
↪ Ce temps correspond au temps requis pour charger la capacité de la double couche électrochimique.

Système électrochimique contrôlé par la diffusion-convection

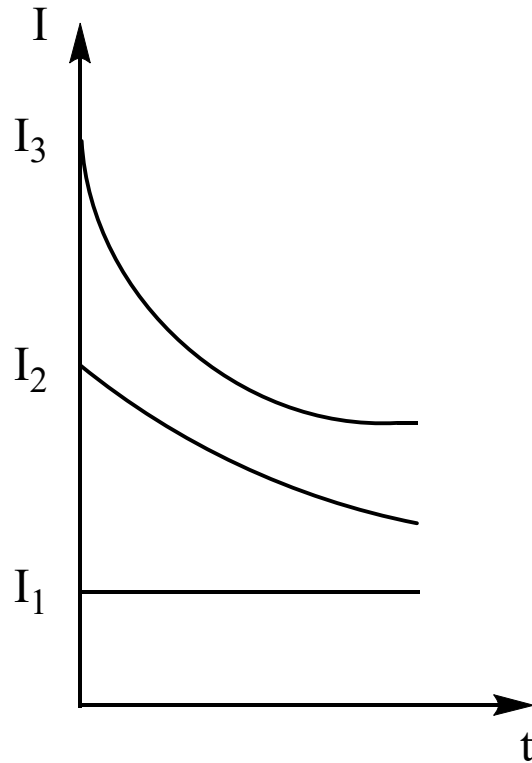
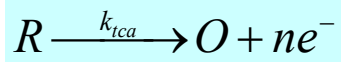
Allure de la courbe $I = f(t)$ en fonction du potentiel appliqué à la WE

⇒ Lorsque le système électrochimique est contrôlé par la diffusion-convection en diffusion semi-infinie plane, l'allure de courbe $I = f(t)$ dépend de l'échelon de potentiel appliqué à la WE, c'est à dire dépend de la zone $I = f(E)$ où se trouve ce potentiel.

⇒ Ci-dessous les courbes associées à l'étude d'une réaction d'oxydation:



Ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices



↪ La charge Q_F peut être obtenue par intégration de $I(t)$ et comparée à celle calculée par la loi de Faraday.

↪ Le courant $I_3(t)$ est pleinement gouverné par la diffusion de l'espèce R à l'électrode:

$$I_3(t) = nFA C_R^\infty \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}}$$

↪ Le courant $I_2(t)$ est gouverné par la diffusion de l'espèce R à l'électrode et par la cinétique du transfert électronique:

$$I_2(t) = \frac{nFA k_{tca} C_R^\infty \sqrt{D_R}}{\pi^{1/2} (k_{tca} + k_{tcc}) t^{1/2}}$$

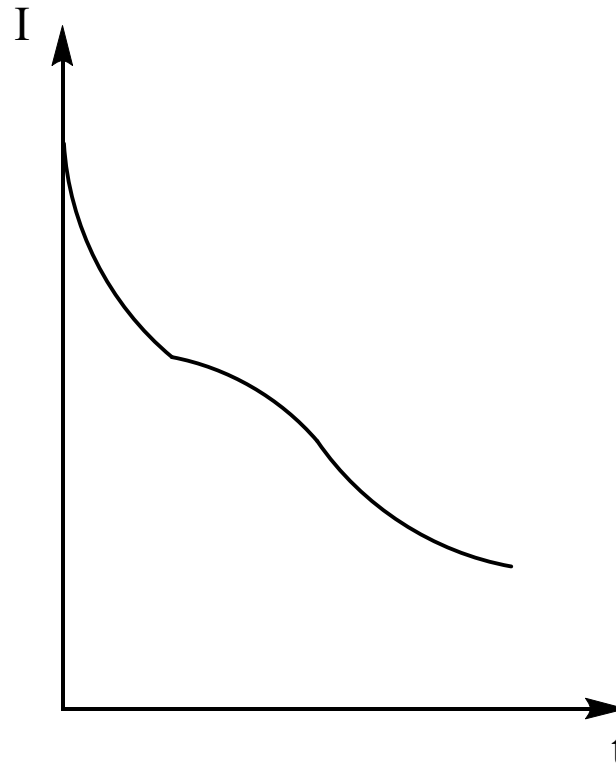
↪ Le courant $I_1(t)$ est gouverné par la cinétique du transfert électronique:

$$I_1(t) = nFA (k_{tca} C_R^0(t) - k_{tcc} C_O^0(t))$$

Système électrochimique contrôlé par l'adsorption

Allure de la courbe $I = f(t)$ du transfert électronique sur une espèce électro-active adsorbée

⇒ Lorsque l'on applique un potentiel très grand par rapport au potentiel d'équilibre E_{eq} , l'allure de la courbe $I = f(t)$ pour un transfert électronique sur une espèce électro-active adsorbée ressemble à:



Références bibliographiques

- ➡ 1. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD
- ➡ 2. H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.
- ➡ 3. F. Saenz, M. Tamski, J. Milani, C. Roussel, H. Frauenrath and J-. P. Ansermet, Chemical communications, 2022, 58, 689.
- ➡ 4. Y. Maruyama, K. Nagamine, A. Nomura, S. Iwasa and S. Tokito, Electrochemistry, 2020, 88, 34.
- ➡ 5. D.C. Levy-Clement, A. Fujishima, and C. Comninellis, Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34, 935.
- ➡ 6. H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku and Y. Kitasumi, Electrochemistry, 2022, 90, 102005.
- ➡ 7. F. M. De Oliveira, L. M. Da Silva and W. T. P. Dos Santos, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 848, 113291.
- ➡ 8. M. Tamski, F. Saenz and C. Roussel, unpublished work.

↪ **9.** J. F. Liu, C. Roussel, G. Lager, P. Tacchini and H. H. Girault, Analytical Chemistry, 2005, 77, 7687.