

Electrochimie des solutions

Appareillage électrochimique

Introduction

⇒ L'appareillage électrochimique a une place très importante dans la mesure des phénomènes électrochimiques surtout lorsque l'on veut déterminer les paramètres cinétiques du transfert d'électron(s).

⇒ Cette appareillage doit permettre de:

- ▶ déterminer les paramètres électrochimiques d'un couple redox: potentiel d'équilibre, potentiel formel, paramètres cinétiques.
- ▶ réaliser l'étude d'un mécanisme réactionnel chimique lié au transfert d'électron(s).
- ▶ effectuer l'analyse qualitative et quantitative d'une espèce chimique en solution.
- ▶ réaliser une électrolyse préparative: l'électrosynthèse.

⇒ L'appareillage électrochimique se compose d'un potentiostat-galvanostat qui sert de générateur et d'appareil de mesure et d'une cellule électrochimique.

Potentiostat-Galvanostat

Introduction

- ⇒ Le potentiostat-galvanostat est l'appareil au cœur de l'électrochimie.
- ⇒ Il peut servir de voltmètre: être utilisé en potentiométrie ou pour déterminer les paramètres de décharge d'un accumulateur/pile.
- ⇒ En mode potentiostat, il sert de générateur de tension : DC, pulsée, AC, superposition AC/DC.
- ⇒ En mode galvanostat, il sert de générateur de courant: continu ou pulsé.
- ⇒ Lorsqu'il fonctionne en tant que générateur de tension, il enregistre le courant et peut aussi intégrer ou dériver ce dernier. Lorsqu'il fonctionne en tant que générateur de courant, il enregistre la différence de potentiel.

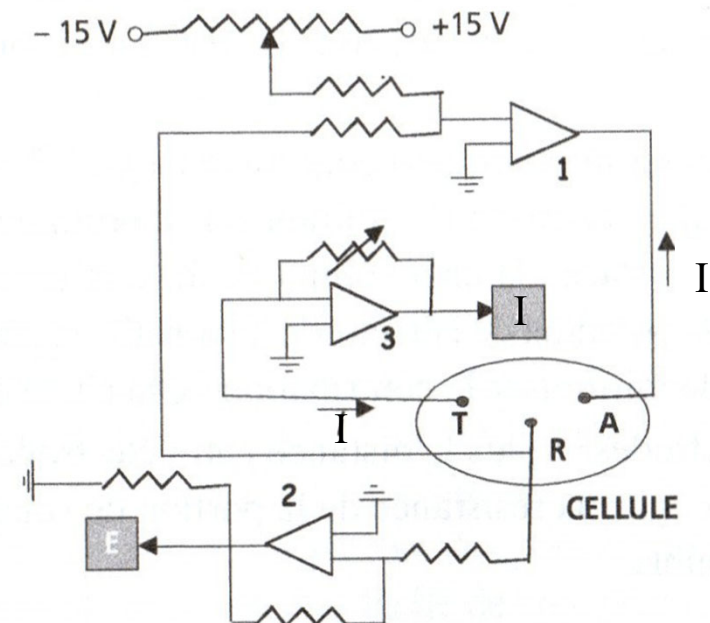
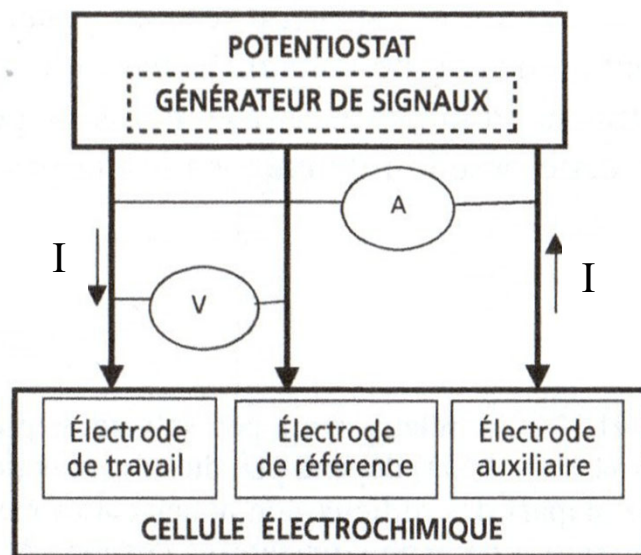
Principe de fonctionnement en mode potentiostat

- ⇒ Le mode potentiostat est basé le plus souvent sur un montage électrochimique à 3 électrodes.
- ⇒ Pour un domaine de recherche restreint tel que le transfert de molécules chargées à l'interface liquide-liquide, on peut avoir recours à un montage à 4 électrodes.

⇒ Les trois électrodes reliées à l'appareil sont:

- ▶ l'électrode de travail (T) ou working electrode (WE)
- ▶ l'électrode auxiliaire (A) ou counter electrode (CE)
- ▶ l'électrode de référence (R) ou reference electrode (RE)

⇒ Le schéma de gauche représente un montage classique et celui de droite le schéma électronique correspondant à un mode potentiostat, c'est-à-dire lorsque l'on applique une tension à la cellule électrochimique. La tension est appliquée entre la WE et la RE.



⇒ Dans le schéma électronique du potentiostat, on aperçoit 3 amplificateurs opérationnels:

▶ 1: comparateur qui compare la tension WE/RE imposée et la tension WE/RE réelle.

▶ 2: inverseur qui mesure la tension WE/RE

▶ 3: convertisseur courant-tension qui ajuste la gamme de courant pour obtenir une plage de tension WE/RE mesurée acceptable.

⇒ Le mode potentiostat à 3 électrodes permet d'appliquer une tension $U_{\text{imposé}}$ voulue entre WE et RE.

⇒ Comme le potentiel E_{RE} de la RE est constant cela signifie que le potentiel de l'électrode de travail E_{WE} est contrôlé et vaut:

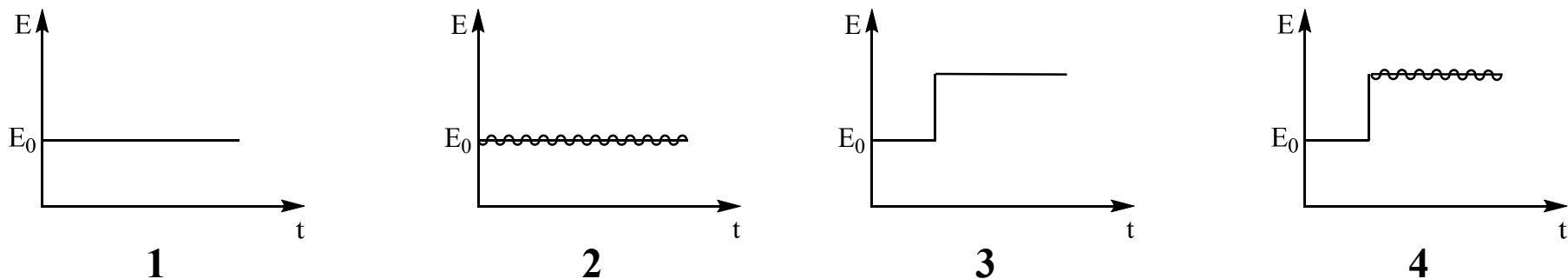
$$U_{\text{imposé}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}} \Rightarrow E_{\text{WE}} = U_{\text{imposé}} - E_{\text{RE}}$$

⇒ En mode potentiostat, la tension appliquée peut être une tension DC, pulsée, AC, superposition AC/DC.

⇒ Cette tension peut être dynamique $U = f(t)$ ou statique.

↪ Utilisation en mode statique où E_0 représente le potentiel de la WE lorsqu'aucun courant ne flue dans la cellule électrochimique.

↪ Le potentiel appliqué à la WE peut être: $E > E_0$ (oxydation) ou $E < E_0$ (réduction)



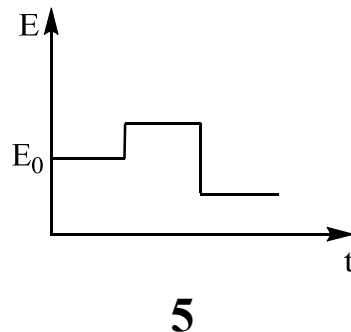
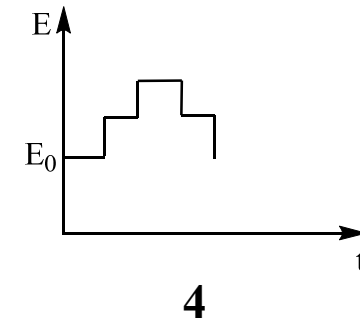
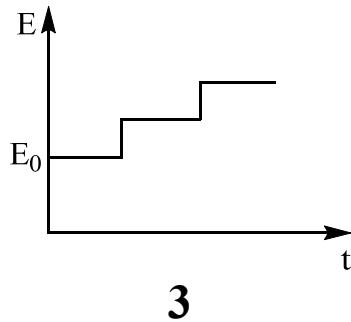
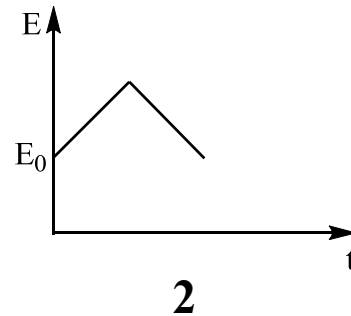
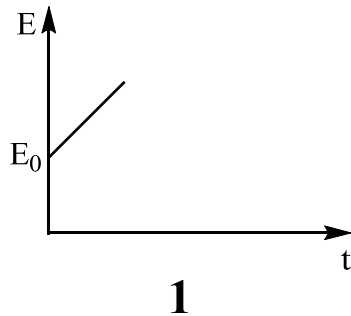
► 1: mesure du potentiel d'équilibre de la WE appelé open circuit potential OCP

► 2: application d'une tension AC d'environ 10 mV d'amplitude pour faire de la spectroscopie d'impédance électrochimique ESI. La fréquence de la tension AC varie de 0,5 Hz à 100 kHz. On mesure l'impédance de la WE en fonction de la fréquence.

► 3: application d'une tension DC continue pour réaliser une électrolyse à potentiel contrôlé ou une chronoampérométrie CA. On mesure $I = f(t)$

► 4: application d'une tension DC continue avec une surimposition AC pour réaliser une ESI sur une WE polarisée. Les caractéristiques amplitude et fréquence du signal AC sont les mêmes que précédemment. On mesure l'impédance de la WE en fonction de la fréquence.

↪ On peut réaliser une polarisation dynamique de la WE où l'on mesure $I = f(t)$. La variation du potentiel en fonction du temps est exprimée par la vitesse de balayage:



▶ 1: voltammétrie linéaire à balayage ou linear sweep voltammetry LSV

▶ 2: voltammétrie cyclique à balayage ou cyclic voltammetry CV

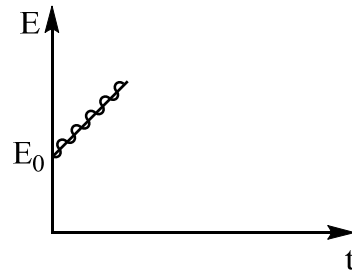
▶ 3: staircase LSV

▶ 4: staircase CV

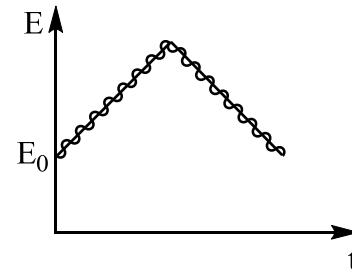
▶ 5: multistep chronoampérométrie*

* la multistep chronomampérométrie n'est pas exprimée par une vitesse de balayage mais par une fréquence d'inversion de potentiel.

➡ On peut réaliser une polarisation dynamique de la WE en surimposant une tension AC: AC-LSV (1) et AC-CV (2). On mesure $I = f(t)$

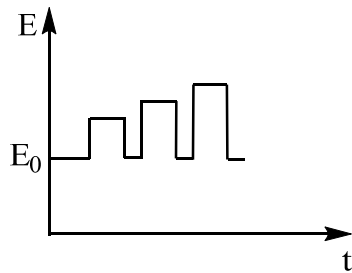


1

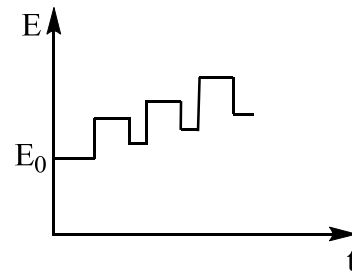


2

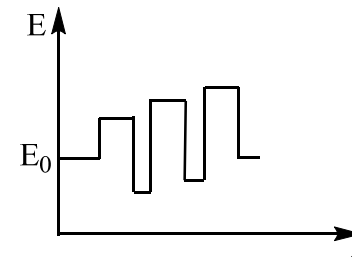
➡ On peut polariser la WE à l'aide d'une tension pulsée où l'on mesure $I = f(t)$:



1



2

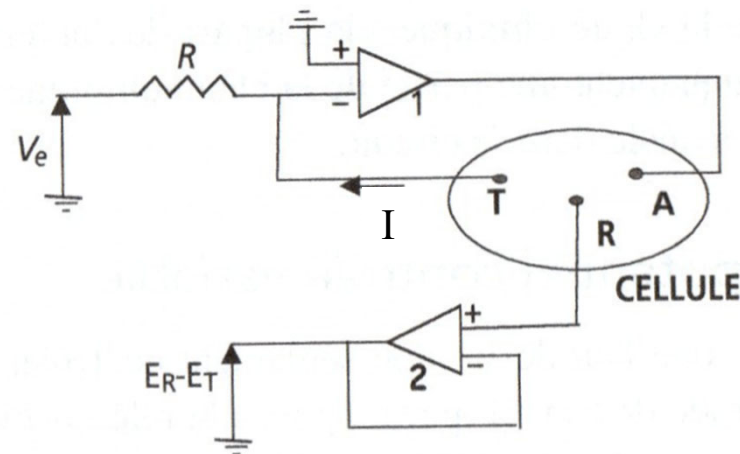
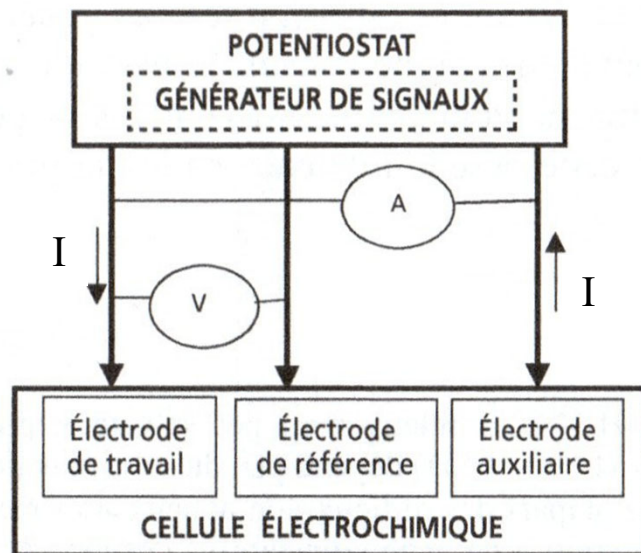


3

- ▶ 1: normal pulse voltammetry NPV
- ▶ 2: differential pulse voltammetry DPV
- ▶ 3: square wave voltammetry SWV

Principe de fonctionnement en mode Galvanostat

- ⇒ Le mode galvanostat est basé le plus souvent sur un montage électrochimique à 3 électrodes.
- ⇒ Le schéma du montage expérimental reste le même: électrode de travail WE, électrode auxiliaire CE et électrode de référence RE.



$$I = \frac{-V_e}{R}$$

↪ Dans le schéma électronique du galvanostat, on aperçoit 2 amplificateurs opérationnels avec les mêmes définitions que précédemment:

▶ 1: multiplicateur-inverseur.

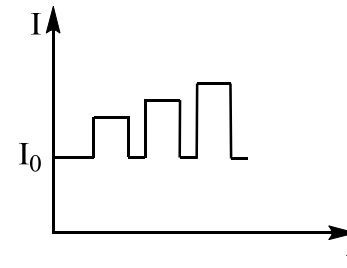
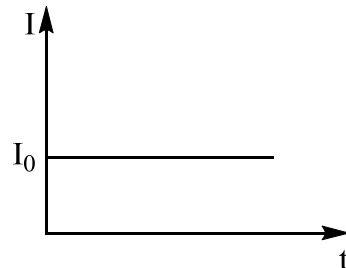
▶ 2: suiveur

⇒ Le mode galvanostat à 3 électrodes permet d'appliquer un courant et de mesurer la tension $U_{\text{mesuré}}$ entre la WE et la RE.

↪ Comme le potentiel E_{RE} de la RE est constant, cela signifie que le potentiel de l'électrode de travail E_{WE} est contrôlé et vaut:

$$U_{\text{mesuré}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}} \Rightarrow E_{\text{WE}} = U_{\text{mesuré}} - E_{\text{RE}}$$

↪ En mode galvanostat, le courant imposé peut être statique (schéma de gauche) ou pulsé (schéma de droite):



Cellules électrochimiques

Introduction

⇒ Les constituants d'une cellule électrochimique sont les suivants:

- ▶ les électrodes: WE, CE et RE
- ▶ le couple solvant-électrolyte support
- ▶ le ou les compartiments de la cellule électrochimique

Electrodes

⇒ Les électrodes conductrices sont classées selon plusieurs types:

- ▶ 1^{er} type: le métal et son ion soluble en présence (*e.g.* Cu^{2+}/Cu)
- ▶ 2^{ème} type: le métal et son ion peu soluble en présence (*e.g.* AgCl/Ag)
- ▶ 3^{ème} type: métal inerte (Pt, graphite...)
- ▶ 4^{ème} type: électrode spécifique (H^+ , Ca^{2+} ...)
- ▶ électrodes modifiées: surface inerte modifiée par des molécules ou des polymères...

⇒ Il existe aussi des électrodes semiconductrices modifiées en surface ou non.

Electrodes de travail WE

⇒ Electrodes polarisées par application d'une tension ou d'un courant:

▶ électrodes inertes opaques: Pt, Au, carbone vitreux, graphite...

▶ électrodes inertes translucides pour des applications photoélectrochimiques : indium-tin-oxide (ITO), fluorine-tin-oxide (FTO)

▶ électrodes modifiées: polymères conducteurs déposées sur une électrode inerte...

▶ électrode semiconductrice modifiées ou non.

▶ électrodes réactives: électrodes qui s'oxydent/se passivent pour des études en corrosion

⇒ Electrodes non polarisées:

▶ électrodes inertes opaques pour mesure d'un OPC ou comme électrode indicatrice en potentiométrie : Pt, Au, carbone vitreux, graphite...

▶ électrodes spécifiques pour application potentiométrique: H^+ , Ca^{2+} ...

⇒ Les électrodes métalliques doivent être régulièrement polie avant toute utilisation.

Contre électrode CE

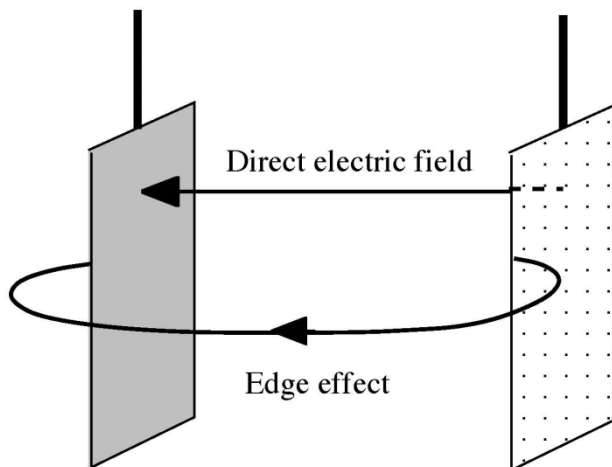
⇒ La contre électrode sert à suppléer le courant qui circule dans la cellule électrochimique, elle doit être la plus inactive possible.

⇒ En conséquence elle doit avoir les caractéristiques suivantes:

▶ elle doit être inerte: le plus souvent en Pt ou en carbone vitreux

▶ sa surface doit être plus grande que celle de l'électrode de travail pour diminuer la vitesse des réactions parasites qui se déroulent à sa surface: $v = |I_F| / nFA$

▶ ces lignes de champ électrique doivent couvrir la WE pour que la surface active A de la WE soit la plus proche possible de sa surface géométrique S.



⇒ Si les lignes de champ électrique de la CE ne couvrent pas la surface géométrique de la WE alors, on observera une hétérogénéité des surtensions η sur la surface d'électrode.

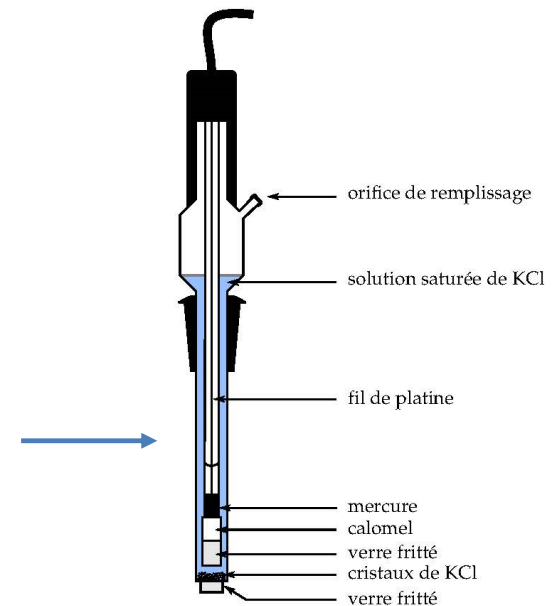
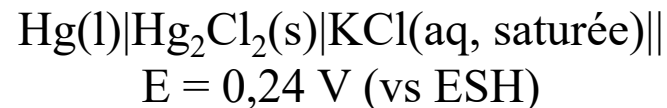
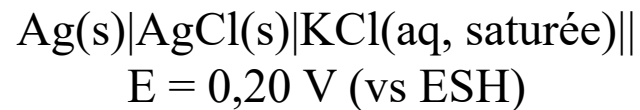
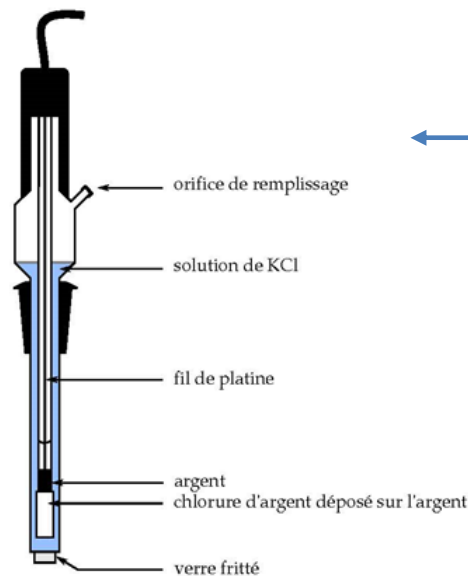
⇒ En conséquence, la cinétique du transfert électronique ne sera pas homogène sur toute la surface de la WE.

Electrodes de références

⇒ Il n'est pas facile de mettre en œuvre une ESH. D'autres électrodes de référence ont été développées pour pallier ce problème.

⇒ Pour toute électrode de référence, son potentiel est fixe, définit par la loi de Nernst où les quantités O et R à l'électrode ne varient pas lorsque un courant la traverse.

► électrodes de référence aqueuses:



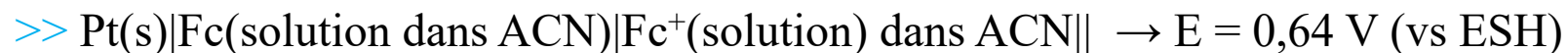
► électrodes de référence organiques:

⇒ Lorsque le solvant de la solution est organique, il est possible de construire des électrodes de référence comme celle décrites précédemment en utilisant le même solvant que celui de la solution électrochimique.

⇒ On peut avoir par exemple:



⇒ On peut aussi placer un fil de platine trempant dans une solution composée du solvant désiré et d'un couple redox dissout. On peut utiliser le couple Ferricinium / ferrocène (Fc^+/Fc):



Couple solvant-électrolyte support

Table 2. Dielectric Constants and Accessible Potential Range for Some Solvents a,b

	Dielectric constant	Working electrode	Reference electrode	Supporting electrolyte	Anodic limit (V)	Working electrode	Reference electrode	Supporting electrolyte	Cathodic limit (V)
Water	80	Pt	SCE	HClO ₄	1.5	Hg	SCE	TBAP	-2.7
Methanol	33					Hg	Hg pool	TEAB	-2.2 [423] ^c
H ₂ SO ₄ (96-99%)	>84					Hg	Hg pool	None	-0.7 [216]
CH ₃ COOH	6.2	Pt	SCE	NaOAc	2.0 [291]	Hg	SCE	TEAP	-1.7 [424]
CH ₃ CN	37.5	Pt	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	2.4 [327]	Pt	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	-3.5 [327]
DMF	36.7	Pt	Hg pool	LiClO ₄	1.5 [336]	Hg	Hg pool	TEAP	-3.5 [336]
NMP	32	Pt	Hg pool	LiClO ₄	1.4 [336]	Hg	Hg pool	TEAP	-3.3 [336]
HMPA	30	Pt	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	0.8 [327]	Hg	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	-3.6 [343]
NH ₃	23					Hg, Pt	Hg pool	TBAI	-2.3 [205]
(H ₂ NCH ₂) ₂	12.5	C	SCE	TEAP	0.1 [292]	Hg	SCE	TEAP	-2.65 [292]
Pyridine	13	Graphite	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	1.4 [349]	Hg	Hg pool	LiClO ₄	-1.7 [349]
DMSO	46.7	Pt	SCE	NaClO ₄	0.7 [347]	Hg	SCE	TEAP	-2.8 [347]
Sulfolane	44	Pt	SCE	NaClO ₄	2.3 [357]	Pt	SCE	NaClO ₄	-4 [357]
PC	69	Pt	SCE	TEAP	1.7 [370]	Hg	SCE	TEAP	-2.5 [370]
CH ₃ NO ₂	36.7	Pt	SCE	LiClO ₄	2.7 [184]	Hg	SCE	LiClO ₄	-1.2 [184]
THF	7.4	Pt	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	1.8 [223]	Pt	Ag/Ag ⁺	LiClO ₄	-3.6 [223]
(CH ₃ OCH ₂) ₂		Hg	SCE	TBAP	0.65 [224]	Hg	SCE	TBAP	-2.95 [224]
CH ₂ Cl ₂	8.9	Pt	SCE	TBAP	1.8 [262]	Pt	SCE	TBAP	-1.7 [262]

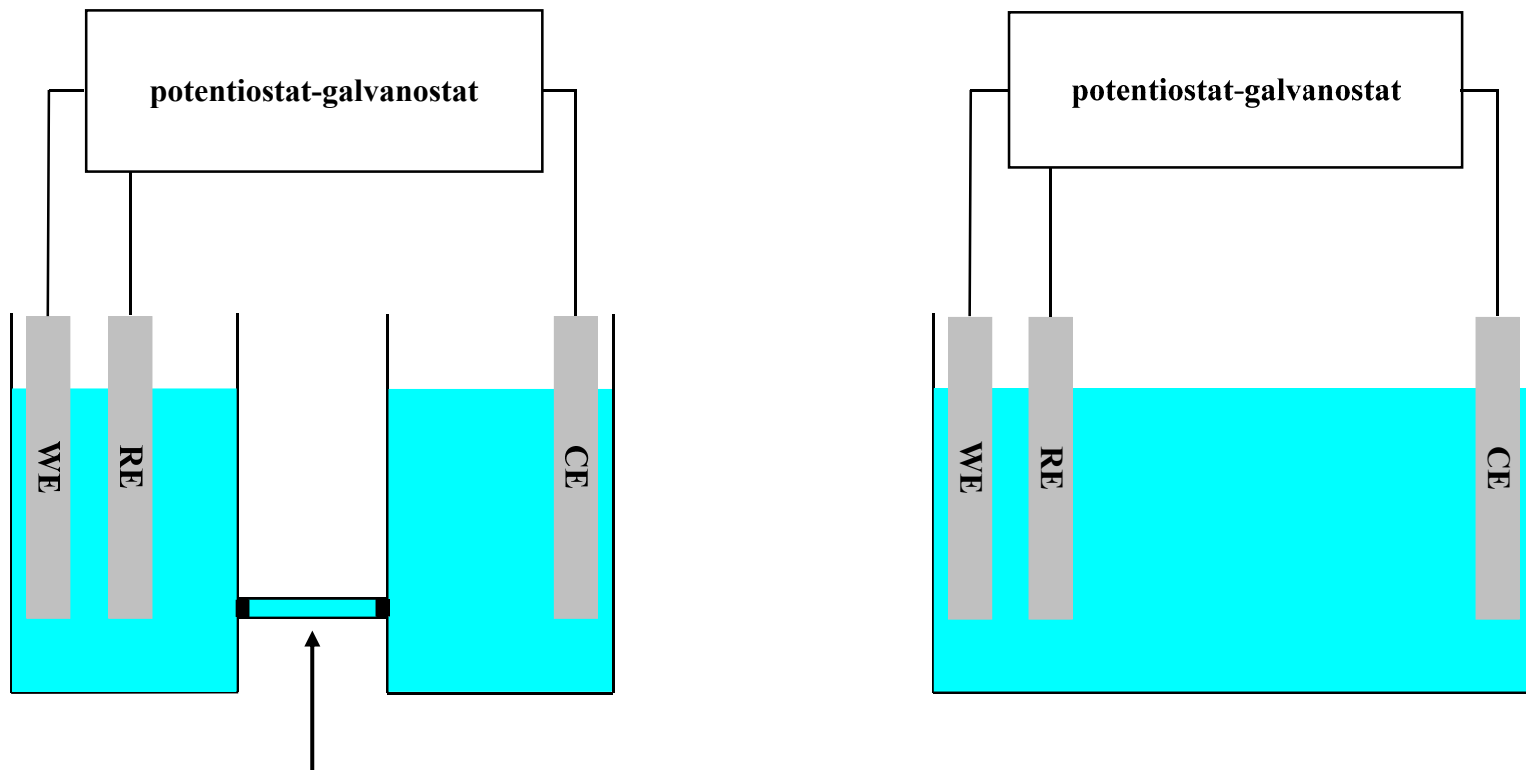
^aThe limit for the accessible potential for a solvent depends on many factors, such as supporting electrolyte, electrode material, and magnitude of permissible current density, and the numbers given are cited as illustrative values only.

^bDMF = dimethylformamide; NMP = N-methylpyrrolidone; HMPA = hexamethylphosphotriamide; DMSO = dimethyl sulfoxide; sulfolane = tetramethylene sulfone; PC = propylene carbonate; THF = tetrahydrofuran; TBAP, TBAI = tetrabutylammonium perchlorate or iodide, respectively; TEAP, TEAB = tetraethylammonium perchlorate or bromide, respectively.

^cReference numbers.

Les compartiments d'une cellule électrochimique

⇒ Les plus souvent on a affaire à une cellule fermée comportant 1 ou 2 compartiments:



jonction électrolytique protégée à ses extrémités

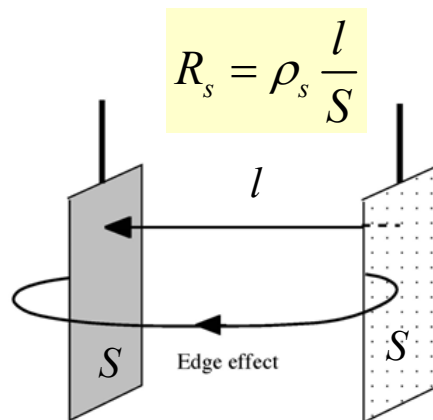
⇒ Pour des études en régime stationnaire, la solution est agitée par un agitateur magnétique ou par le mouvement de la WE (rotating disk electrode RDE).

↪ Il est possible d'atteindre un régime stationnaire en milieu non agité en adoptant une vitesse de balayage en potentiel très petite ou en utilisant une ultramicroélectrode comme WE.

⇒ En mode potentiostat, le plus important c'est de connaître le potentiel de la WE à chaque instant. Attendu que l'on applique le potentiel entre la WE et la RE on devait avoir:

$$U_{\text{imposé}} = E_{WE} - E_{RE} \Rightarrow E_{WE} = U_{\text{imposé}} - E_{RE}$$

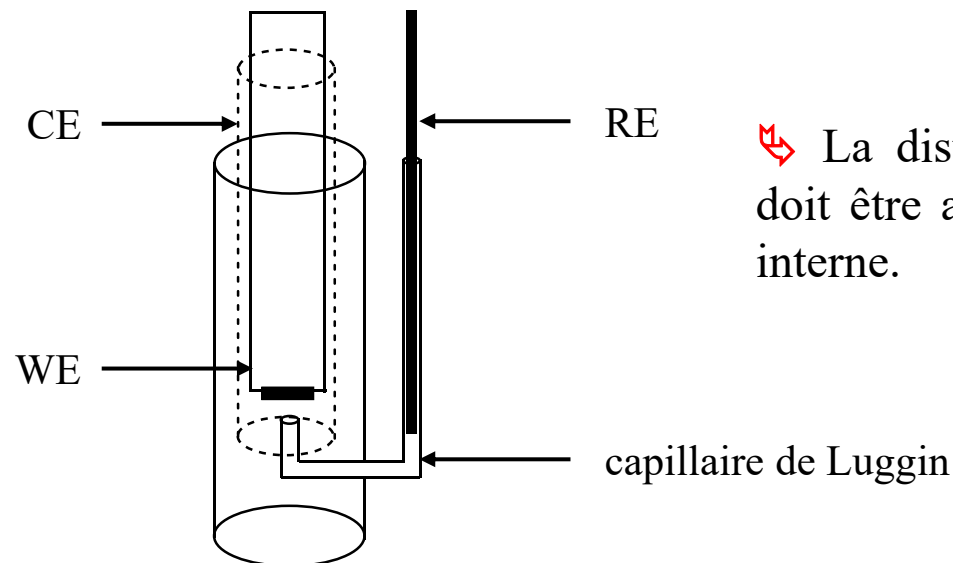
↪ Attendu que la résistance de la solution R_s entre la WE et la RE n'est pas nulle et que l'on doit aussi prendre en compte le potentiel de jonction entre la WE et la RE, le potentiel réel de l'électrode travail $E_{WE'}$, est:



$$E_{WE'} = E_{WE} - IR_s - \Delta\Phi^{S_1/S_2} \approx E_{WE} - IR_s$$

↪ Le terme IR_s est appelé chute ohmique ou IR drop et doit être minimalisé:

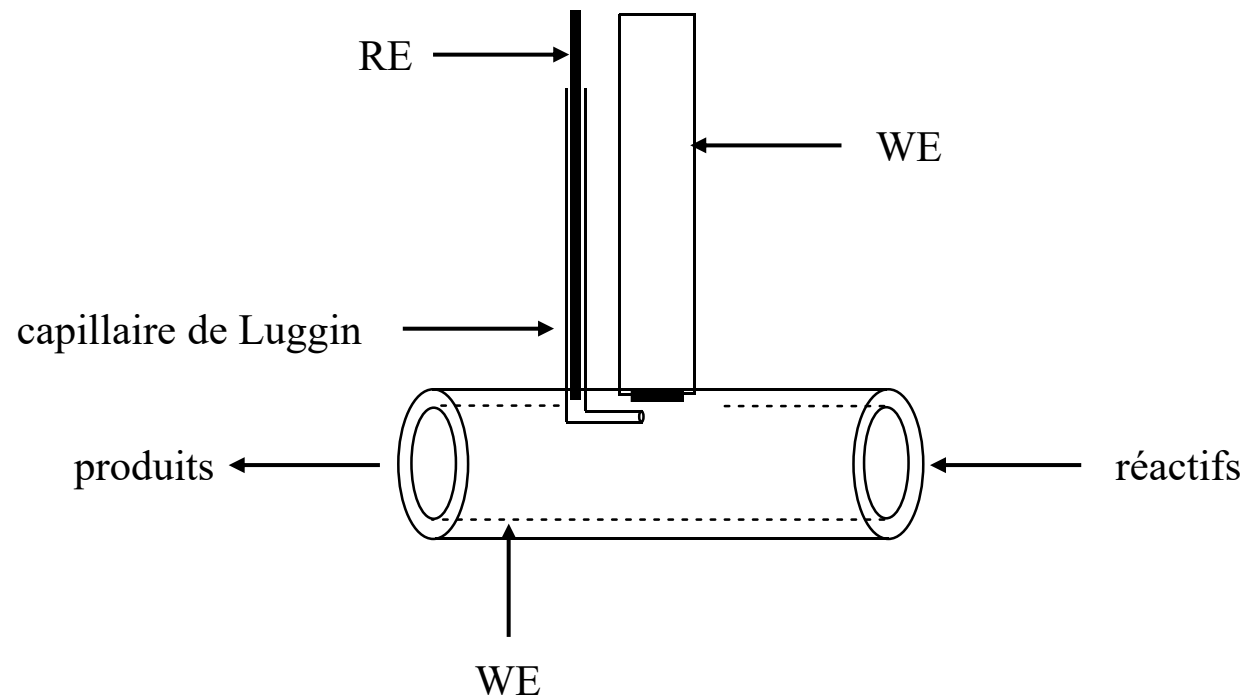
- ▶ limiter I en diminuant la surface géométrique de la WE
- ▶ augmenter la concentration de l'électrolyte support
- ▶ demander au potentiostat-galvanostat d'appliquer une résistance négative en série à la cellule électrochimique afin de contrecarrer R_s à travers un amplificateur opérationnel (programme de compensation IR interrupt)
- ▶ diminuer la distance entre la WE et la RE en plaçant la RE dans un compartiment relié au compartiment principal par un capillaire de Luggin.



↪ La distance optimale WE-capillaire de Luggin doit être au maximum égale à 2 fois son diamètre interne.

⇒ Pour améliorer le transport de matière on peut forcer le flux de réactifs en appliquant une pression à la solution au lieu de l'agiter.

⇒ On utilise alors une cellule en flux ou flow electrolytic cell:



⇒ Cette approche est particulièrement efficace lorsque l'on veut réaliser une électrolyse.

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.** M. M. Baizer, H. Lund, Organic electrochemistry: an introduction and a guide, Editions Marcel Dekker.