

**TRANSFORMATION DE MOLÉCULES À VALEUR
ENVIRONNEMENTALE EN UTILISANT DES
ÉLECTROCATALYSEURS POLYCRISTALLINS**

par :

Marie-Vanessa DJOKI

Mémoire présenté au Département de Chimie en vue de l'obtention du grade de Maître ès
Sciences (M.Sc.)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, Juillet 2013



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-95123-1

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-95123-1

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 31 juillet 2013

*le jury a accepté le mémoire de Madame Marie Vanessa Djoki Ekambi
dans sa version finale.*

Membres du jury

**Professeure Gessie Brisard
Directrice de recherche
Département de chimie**

**Professeur François Gitzhofer
Évaluateur interne
Faculté de génie**

**Professeur Patrick Ayotte
Président rapporteur
Département de chimie**

*À JESUS-CHRIST, mon
Sauveur et Maître, aux
quatre Ekambi et à Mel...*

SOMMAIRE

L'oxygène et les nitrates sont des molécules dont l'impact environnemental ne fait aucun doute. La réduction de l'oxygène présente un intérêt non seulement pour le développement des piles à combustibles, mais aussi pour l'étude de la corrosion. Les nitrates quant à eux sont, lorsque présents en trop grande quantité, nocifs à la santé humaine et animale et sont également, facteurs d'eutrophisation. L'une des méthodes prometteuses pour s'en débarrasser est la réduction électrochimique. Pour chacune de ces réactions de réduction, le choix de la surface catalytique est très important. En effet, plusieurs matériaux d'électrode peuvent être employés, que ce soit des métaux de transition, des métaux nobles ou encore des alliages bimétalliques. Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté vers trois matériaux en particulier qui sont le cuivre, le platine et l'argent. Ils ont chacun été utilisés comme disque pour la technique de l'électrode tournante à disque interchangeable et à anneau. Nous avons choisis cette technique pour étudier le mécanisme de chacune des réactions et en déterminer les intermédiaires.

L'étude du comportement de ces différents matériaux d'électrode a été réalisée en particulier en milieu acide HClO_4 0,25 M, avec quelques mesures en milieu basique NaOH et H_2SO_4 pour les comparer. Nous avons ainsi pu constater que lors de la réduction de l'oxygène sur le platine, la production de peroxyde d'hydrogène est plus faible par rapport à celle observée dans le cas du cuivre. D'autre part, on observe que la plus importante production de peroxyde d'hydrogène se fait avec l'argent comme matériau d'électrode. On note également que l'apport d'anions bloque la surface électrocatalytique et favorise la production de peroxyde d'hydrogène.

Le même phénomène de blocage de surface a été observé dans le cadre de la réduction des nitrates. En effet, nous avons étudié cette réaction sur les mêmes surfaces catalytiques que pour la réduction de l'oxygène. Nous avons remarqué un grand nombre d'intermédiaires de réactions, ce qui rendait difficile l'utilisation de l'électrode tournante à disque et anneau pour l'analyse du comportement. Nous avons également pu voir que le comportement diffère, dans le cas du platine, en fonction du pH du milieu. Les produits de réaction qu'on observe dans le

cas du cuivre sont également différents qu'on soit en milieu acide chlorhydrique ou sulfurique. En effet dans ce dernier milieu, les sulfates s'adsorbent et la réduction ne commence que lorsqu'ils sont complètement désorbés. Dans le cas des bromures, l'adsorption de ceux-ci forme une couche à la surface qui permet à la réaction de réduction de commencer à des potentiels beaucoup plus négatifs. Enfin, on a pu remarquer l'inactivité de l'électrode d'argent dans la réaction de réduction des nitrates.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, il est impératif de remercier la professeure Gessie M. Brisard pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche. Elle m'a permis d'acquérir des connaissances nouvelles, développer celles que j'avais déjà acquises, d'aiguiser mon esprit scientifique et critique. Dans le cadre spécifique de ce projet, elle m'a permis de découvrir le domaine de l'électrochimie.

Je tiens à remercier le professeur Andrzej Lasia, pour son assistance et toutes les discussions scientifiques que nous avons eues tant dans le cadre de ce projet de maîtrise que dans celui du cours d'électrochimie avancée.

Je remercie mes collègues de laboratoire, Alexandre Noël, Bertrand Kouamou pour leur aide et en particulier Servando L. León, pour sa bonne humeur d'abord et ensuite pour tous ses conseils scientifiques et techniques durant ces deux années. Je remercie Christian Désilets qui a été d'un grand secours sur le plan de la sécurité au laboratoire. Je suis reconnaissante à Réal Dubuc pour la fabrication des cellules, ainsi qu'à tout le personnel de soutien et les différents techniciens du département.

Je remercie mes parents monsieur et madame Ekambi, mes deux frères Ekambi Sammy et Ekambi Ronald qui m'ont toujours soutenue et encouragée. Ils sont pour moi une source de motivation et d'inspiration. Ma gratitude va également à Mel qui m'a aidée et surtout encouragée à finir l'écriture de ce mémoire. Je remercie la famille Mampuya, Donsaane Dontsi, Alain Horé, Annick Barragengana, Darielle Adou, Yvonne et tous mes amis qui de près ou de loin m'ont soutenue durant ces deux années de maîtrise.

Je remercie le Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) et l'Université de Sherbrooke pour le support financier apporté dans le cadre de ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
REMERCIEMENTS.....	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. REVUE DE LITTÉRATURE ET THÉORIE DES MÉTHODES.....	6
1.1) Principe de la réduction électrocatalytique.....	6
1.2) Revue de la littérature	10
1.2.1) Réduction électrochimique de l'oxygène.....	10
1.2.2) Réduction électrochimique des nitrates	13
1.2) Théorie des méthodes.....	19
1.2.1) Principe de l'électrode tournante à disque et anneau (ETDA)	19
1.2.2) Coefficient de capture N_0	21
1.2.3) Phénomène de collection	22
1.2.4) Effet de la concentration des intermédiaires de réaction.....	23
CHAPITRE 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	25
2.1) La voltammétrie cyclique	25
2.2) Les électrodes	28
2.3) Eau.....	30
2.4) Les solutions électrolytiques.....	30
2.5) Les gaz.....	30

CHAPITRE 3. RÉACTION DE RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE SUR DES SURFACES POLYCRISTALLINES DE PLATINE, DE CUIVRE ET D'ARGENT.....	31
3.1) Caractérisation du système.....	31
3.2) Détermination du potentiel de l'anneau.....	33
3.3) Réduction de l'oxygène sur le platine.....	35
3.3.1) <i>Réduction de l'oxygène sur le platine en milieu acide</i>	35
3.3.2) <i>Effet d'anions adsorbés sur la réaction électrocatalytique</i>	39
3.3.1) <i>Réduction de l'oxygène sur électrode de platine en milieu NaOH</i>	41
3.4) Réduction de l'oxygène sur électrode de cuivre.....	43
3.4.1) <i>Électrode de cuivre en milieu acide</i>	43
3.4.2) <i>Électrode de cuivre en milieu acide en présence d'oxygène</i>	46
3.4.3) <i>Effet d'anions sur la réaction électrocatalytique</i>	52
3.5) Réduction de l'oxygène sur l'argent et influence d'anions sur la réaction électrocatalytique.....	55
3.5.1) <i>Réduction de l'oxygène sur électrode d'argent</i>	55
3.5.2) <i>Effet des anions sur la réaction électrocatalytique</i>	60
CHAPITRE 4. RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DES NITRATES SUR ELECTROCATALYSEURS POLYCRISTALLINS DE PLATINE, CUIVRE ET ARGENT	62
4.1) Réduction des nitrates sur le platine.....	64
4.1.1) <i>Réduction des nitrates sur le platine : effet de la concentration</i>	64
4.1.2) <i>Effet de la vitesse de rotation</i>	70
4.1.1) <i>Effet de l'adsorption sur la réaction électrocatalytique</i>	73
4.2) Réduction des nitrates sur le cuivre.....	80
4.3) Réduction des nitrates sur l'argent.....	89
CONCLUSION.....	95

BIBLIOGRAPHIE..... 97

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Diagramme de Frost de l'azote et des composés azotés.	14
Figure 2: Électrode tournante à disque (disc) et anneau (ring) en vue de face et schématiquement (47).	20
Figure 3: Principe de fonctionnement de l'électrode tournante à disque et anneau (47).	21
Figure 4 : Voltammogrammes de la réduction du ferricyanure de potassium sur le disque et oxydation du ferrocyanure sur l'anneau, en milieu nitrate de potassium (48).	23
Figure 5: Représentation en perspective de la cellule électrochimique à trois compartiments; (A) vue de dessus et (B) vue de profil réalisée par Alexandre Noël, Labo Brisard.	26
Figure 6: Montage expérimental de voltammétrie cyclique constituée du rotateur et de la cellule électrochimique.	27
Figure 7: Électrode tournante à disque interchangeable et à anneau (A) et (B) kit d'insertion du disque (48).	29
Figure 8 : Voltammogrammes issus de l'oxydoréduction du couple Ferrocyanure-Ferricyanure de potassium en milieu KNO_3 1 M à la vitesse de balayage de 10 mV/s sur électrode tournante à disque de platine (B) et anneau 0,9V (vs Ag/AgCl) (A) : variation de la vitesse de rotation de 450 à 2500 RPM.	32
Figure 9: Voltammogramme cyclique du disque de platine polycristallin ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) en milieu (A) 0,25M de HClO_4 et (B) 0,25M de $\text{HClO}_4 + 0,01\text{M H}_2\text{O}_2$. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 10 mV/s.	34
Figure 10: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque de platine en milieu HClO_4 0,25 M à la vitesse de balayage de 10 mV/s et aux vitesses de rotation comprises entre 450 et 2500 RPM.	37
Figure 11: Voltammogramme cyclique du platine polycristallin en milieu HClO_4 0,25M + Br^- 0,001 M. La vitesse de balayage est de 10 mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM.	40
Figure 12: Voltammogrammes de la réduction de l'oxygène sur le disque (courbe A) et l'anneau de platine (courbe B) en présence de bromures : HClO_4 0,25 M + $\text{Br}^- 10^{-3}$ M. La vitesse de rotation est de 900 RPM, la vitesse de balayage est 10 mV/s.	42

Figure 13: Voltammogramme de la réduction de l'oxygène sur électrode de platine (5 mm) en milieu NaOH 1 M à la vitesse de balayage de 10 mV/s aux vitesses de rotation comprises entre 450 et 2500 RPM.	43
Figure 14: Courbes voltampérométriques du cuivre polycristallin dans (A) 0,25M de HClO ₄ et (B) 0,25M H ₂ SO ₄ . Ces voltampérogrammes sont obtenus à la vitesse de rotation de 900 RPM et à la vitesse de balayage de 10 mV/s sur un disque de 0,196 cm ² de surface géométrique.	45
Figure 15: (A) Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque de cuivre en milieu HClO ₄ 0,25M, à la vitesse de balayage de 10 mV/s. La vitesse de rotation est variée de 0 à 1600 RPM. (B) Détection de peroxyde d'hydrogène par oxydation sur l'anneau (E _A = 0,9V) de platine (N=0,25) durant le balayage de potentiel sur le disque. .	47
Figure 16: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque de cuivre en milieu HClO ₄ 0,25M, à la vitesse de rotation de 900 RPM. La vitesse de balayage est variée de 10 à 100 mV/s.	49
Figure 17 Représentation de Levich-Koutecky de la réduction de l'oxygène sur électrode de cuivre en milieu HClO ₄ 0,25M. Les données sont prises au potentiel E = 0,55 V.	51
Figure 18: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène sur électrode sur le disque de cuivre (A) et sur l'anneau de platine fixé 0,87 V (B). Les mesures sont effectuées en milieu HClO ₄ 0,25M et en milieu HClO ₄ 0,25M + Br ⁻ 1mM. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 10mV/s.	53
Figure 19: Voltammogramme cyclique du disque d'argent en milieu HClO ₄ 0,25 M. La vitesse de balayage est de 10mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM.	58
Figure 20: (A) Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque d'argent en milieu HClO ₄ 0,25M à 10 mV/s à différentes vitesses de rotation entre 100 et 2500 RPM. (B) Détection du peroxyde d'hydrogène par oxydation sur l'anneau de platine fixé à un potentiel E _a = 0,9 V vs Ag/AgCl.	59
Figure 21: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène sur le disque d'argent (courbes A) et l'anneau de platine (courbes B). Les mesures sont effectuées en milieu HClO ₄ en absence d'oxygène, lors de la réduction de l'oxygène en milieu HClO ₄ et en milieu HClO ₄ en présence de bromures. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 10 mV/s.	61

Figure 22: Voltammogramme cyclique du disque de platine polycristallin (5mm) en milieu HClO_4 0,25M + NO_2^- 20 mM. La vitesse de balayage est de 20mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM..... 63

Figure 23: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M à des concentrations inférieures à 20 mM. (A) disque de platine. (B) anneau de platine fixé à un potentiel $E=0,9\text{V}$ (vs Ag/AgCl). La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s..... 65

Figure 24: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M à des concentrations de nitrates supérieures à 20 mM. (A) disque de platine. (B) anneau de platine fixé à $E=0,9\text{V}$ (vs Ag/AgCl). La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage de 20 mV/s..... 67

Figure 25: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates en milieu acide HClO_4 0,25M + NO_3^- 10^{-3} M sur disque de platine (5mm) : variation de la vitesse de rotation de 100 à 2500 RPM. La vitesse de balayage est de 20 mV/s..... 71

Figure 26: Représentation de Levich-Koutecky pour la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M + NO_3^- 10^{-3} M sur électrode de platine. 72

Figure 27: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M (noire) et en présence de bromures 1mM (rouge) à 900 RPM de vitesse de rotation, 20 mV/s de vitesse de balayage sur électrode tournante à disque (A) et anneau (B) de platine polycristallin..... 74

Figure 28: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates sur électrode de platine en milieu acide HClO_4 0,25M + NO_3^- 10 mM en présence de bromures a deux concentrations : 0,0005 et 0,001 M. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est 20 mV/s..... 76

Figure 29 : Voltammogramme cyclique du platine polycristallin (5mm) en milieu NaOH 1 M. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s..... 78

Figure 30: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates sur électrode de platine polycristallin (5 mm) en milieu NaOH 1 M. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s: variation de concentration de 1 à 20 mM. 79

Figure 31: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates en milieu HClO_4 0,25M + NO_3^- 10 Mm pour une variation de la vitesse de rotation de 450 à 2500

RPM. (A) disque de cuivre polycristallin (5 mm); (B) anneau de platine avec un potentiel fixé de $E= 0,9V$. La vitesse de balayage est de $20mV/s$	82
Figure 32: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur électrode de cuivre polycristallin (5 mm) en milieu $HClO_4$ 0,25 M en présence de nitrates à une vitesse de rotation de 900 RPM et une vitesse de balayage de 20 mV/s : variation de la concentration de 1 à 50 mM.....	84
Figure 33: Comparaison des voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène en milieu $HClO_4$ et H_2SO_4 sur les monocristaux de cuivre (13)	86
Figure 34 : Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur le disque de cuivre polycristallin (5 mm) en milieu H_2SO_4 0,25M + NO_3^- 10 mM à une vitesse de rotation de 900 RPM: variation de la vitesse de balayage entre 10 et 50 mV/s.	88
Figure 35: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur électrode tournante à disque d'argent (5mm) et anneau de platine, à des vitesses de rotation de 900 et 1600 RPM. La vitesse de balayage est de 20 mV/s. Milieu $HClO_4$ 0,25M + NO_3^- $10^{-3}M$. A: disque d'argent; B : anneau de platine fixé a un potentiel de $E=0,9V$ (vs. Ag/AgCl).	91
Figure 36: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur électrode tournante à disque d'argent (5 mm) à des concentrations de 10 à 50 mM en milieu $HClO_4$ 0,25 M. La vitesse de rotation est de 900RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s.	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs de courants limites théoriques pour la réduction électrochimique de l'oxygène sur électrocatalyseur métallique (aire du disque= $0,196 \text{ cm}^2$) calculées à partir d'expérimentations réalisées en laboratoire par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de rotation et en milieu HClO_4 0,25M.....	9
Tableau 2: Coefficients de capture calculés à différentes vitesses de rotation pour le disque de 5 mm et l'anneau de 1 mm.....	31

INTRODUCTION

Les piles à combustible sont, depuis plusieurs années, un grand pôle d'intérêt. Ceci n'est pas seulement dû à leur aptitude à produire de l'électricité. En effet, utilisées comme source d'énergie, elles permettent également la production d'eau potable et de chaleur. Les piles alcalines, comptées parmi les plus efficaces, ont été utilisées pour les navettes spatiales. La production d'énergie dans ces piles se fait par l'entremise d'une réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène. À l'anode se fait l'oxydation de l'hydrogène, tandis que se fait à la cathode la réduction de l'oxygène. L'étude de cette dernière réaction est importante non seulement pour optimiser le fonctionnement des piles à combustible, mais aussi pour les études sur la corrosion. Il est ainsi établi que la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène (RRO) détermine la vitesse de corrosion métallique en milieu aéré (1). Ce phénomène menace la sécurité des biens et des personnes ainsi que la santé. À titre d'exemple, la corrosion peut être source de contamination des aliments en conserve par exemple (2). Elle est un problème industriel épineux, car à chaque seconde dans le monde entier, cinq tonnes d'acier sont transformées en oxydes de fer (3). Ainsi, en une journée, quatre cent trente-deux mille tonnes d'acier se transforment en oxyde engendrant de nombreuses pertes aux différents secteurs d'application techniques dans lesquels l'acier est utilisé :

- L'industrie du bâtiment : les charpentes, les armatures...
- Les industries de type chimique, pharmaceutique et pétrochimique : récipients à grande capacité de stockage, équipements soumis à la flamme ou à la haute pression;
- L'industrie automobile : équipements et carrosserie;
- Les équipements électroménagers et les outils de frappe tels que les marteaux.

Qu'elles soient directes ou indirectes, les conséquences engendrées par les accidents liés à la corrosion s'élèvent à 2 % du produit mondial brut (3). Durant plusieurs décennies, la réduction de l'oxygène a été étudiée presque exclusivement sur des métaux nobles tels que le platine et l'or. Ceci est motivé par le fait que dans les piles à combustibles, la réduction de l'oxygène à la

cathode est couplée à l'oxydation de l'hydrogène à l'anode. Ainsi, la capacité du platine à adsorber et désorber de grandes quantités de dihydrogène est très utilisée dans les piles à combustible, et il est aussi employé comme catalyseur dans les pots catalytiques de moteurs à combustion interne des véhicules (4). Seulement les coûts liés aux matériaux nobles sont considérablement élevés ; d'où l'intérêt d'envisager l'utilisation de matériaux moins coûteux, mais tout aussi efficaces.

Comprendre et contrôler le mécanisme de la réduction de l'oxygène permettraient d'avancer dans la recherche de nouvelles sources d'énergie, mais aussi dans la protection de l'environnement qui est au cœur des préoccupations humaines. En effet qu'elle soit d'origine humaine ou environnementale, la pollution est susceptible d'engendrer des conséquences irréparables telles que le réchauffement climatique. D'autre part, l'utilisation de sources d'énergie de plus en plus performantes tant en terme de quantité d'énergie produite qu'en terme de qualité, conduit tout de même à l'épuisement des réserves naturelles de gaz et de pétrole. Qu'ils soient physiques, biologiques, microbiologiques, thermiques ou chimiques, les polluants engendrent des pénuries en eau ; celle-ci associée aux maladies qu'entraînent la pollution, est la première cause mondiale de mortalité (5). De plus, en milieu aquatique, l'affluence en nutriments et en polluants conduit au manque d'oxygène. Cependant, cet élément est important pour les activités physiologiques des poissons et des invertébrés et sa diminution entraîne des conséquences négatives sur la vie de ces derniers. Contrairement à l'oxygène dissous, la présence de nitrate en milieu aquatique à des concentrations normales n'est pas directement nuisible aux espèces aquatiques. Cependant à des concentrations plus élevées, les nitrates permettent une croissance excessive des algues, causant ainsi de rudes conditions de vie pour les poissons et les invertébrés aquatiques. Les nitrates compromettent aussi la qualité de l'eau et sont ainsi au nombre de ces substances pouvant être nocives à la santé humaine.

Les nitrates sont utilisés comme engrais (nitrates de sodium et nitrates d'ammonium) ou comme explosifs lorsqu'ils sont associés à des dérivés de pétrole (nitrate d'ammonium couplé au mazout). Ils sont naturellement présents dans l'organisme. En trop grande quantité par contre, ils

peuvent être transformés en nitrites dans les intestins par les micro-organismes qui s'y trouvent. Ces derniers, à de bas pH comme celui de l'estomac, réagissent avec des amines pour former des nitrosamines ; ils peuvent également oxyder l'hémoglobine et ainsi empêcher l'absorption de l'oxygène (6). Cette dernière action est d'ailleurs responsable de la « maladie du bébé bleu » due à l'oxydation de l'atome ferreux de l'hémoglobine en atome ferrique.

Plusieurs méthodes ont été testées pour décontaminer les eaux et les sols contenant des nitrates. Parmi ces techniques se trouve la dénitrification. C'est un processus biologique qui permet, sous l'action de bactéries, de désoxygéner des ions nitrates en nitrite, monoxyde d'azote, oxyde nitreux puis diazote. Cependant la dénitrification aboutit très souvent à la production de monoxyde d'azote, lorsque les bactéries ont assouvi leur besoin en oxygène.

Dans le même but de décontaminer les eaux et les sols pollués par les nitrates, plusieurs méthodes faisant appel à des membranes (la nanofiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse) sont utilisées, mais leur efficacité n'est pas très bonne. En effet, on opère par transfert de pollution : les nitrates ne sont pas détruits, mais sont enlevés de l'eau ou du sol pour être mis dans un autre lieu qu'il faudra par la suite décontaminer.

La transformation des nitrates peut aussi être réalisée par méthode électrochimique. Cette méthode présente plusieurs avantages :

- Les nitrates sont réduits en des molécules utiles telles que l'hydrazine N_2H_4 (utilisé comme antituberculeux, comme colorant textile, comme inhibiteur de corrosion), l'ammoniaque (utilisé dans la fabrication d'engrais et de colorants, dans le traitement des minerais et comme solvant du cuivre), le diazote N_2 (utilisé pour la création d'atmosphère inerte, la fabrication de pesticides).
- La méthode est peu coûteuse : on obtient un bon rendement et des produits de grande pureté du fait qu'aucun réactif n'est ajouté pour procéder à la réduction.

- L'activité et la sélectivité peuvent être contrôlées par le potentiel électrochimique appliqué et les conditions physico-chimiques du milieu c'est-à-dire la température, et le pH par exemple.
- La vitesse de la réaction étant fonction du courant cathodique, on peut aisément l'évaluer.
- Les applications sont nombreuses et vont de la dénitrification de l'eau potable au traitement des déchets nucléaires en passant par le traitement des effluents industriels.

Considérant tout ce qui précède, il est intéressant de se pencher sur la réduction des nitrates dans le cadre de la lutte contre la pollution. Une problématique toute aussi intéressante pour la pollution est la réduction de l'oxygène pour la lutte contre la corrosion, mais surtout pour son importance dans les piles à combustibles. Ainsi, ce projet a pour objectif d'étudier différents matériaux d'électrode qui nous permettront de comprendre et de contrôler la sélectivité des réactions telles que l'électroréduction de l'oxygène d'une part et celle des nitrates d'autre part. Idéalement ces catalyseurs pourraient être intégrés, dans le cas de l'oxygène, comme substitut du platine pour les piles à combustible ; dans le cas des nitrates, ils pourraient être affiliés dans des électrolyseurs pour l'élimination des nitrates de l'eau, des rejets industriels, et ainsi permettre de générer de l'azote à partir des nitrates.

Pour atteindre l'objectif de ce projet, nous l'avons subdivisé en plusieurs parties. Premièrement, nous avons effectué l'étude de l'électroréduction de l'oxygène et des nitrates sur deux métaux de transition soient le cuivre et l'argent, ainsi que sur le platine. En effet, le cuivre est un antibactérien qui empêche la prolifération des bactéries, ce qui est un atout dans le cadre du traitement de l'eau potable. Sous certaines conditions, il est également résistant à la corrosion : à titre d'exemple, de la tuyauterie en cuivre retrouvée en Égypte dans la pyramide de Kheops, est encore en bon état après plus de cinq mille ans (7). Le cuivre est un matériau recyclable et peu coûteux. L'argent est extrêmement toxique pour les bactéries, les champignons, les larves et les mollusques. Ainsi étudier l'électroréduction de l'oxygène et des nitrates consistera à décrire les différents mécanismes de réactions ayant lieu avec chacun des matériaux. Il s'agira également de comparer l'efficacité et la sélectivité de ces matériaux pour les réactions suscitées. Le cuivre a

une très bonne activité vis-à-vis des nitrates par exemple, mais ne permet pas d'aboutir à l'azote (8).

Pour atteindre les objectifs généraux présentés précédemment, ce projet vise trois objectifs spécifiques :

(i) Décrire les mécanismes d'électroréduction de l'oxygène sur les différents électrocatalyseurs étudiés ;

(ii) Décrire les mécanismes d'électroréduction des nitrates sur les différents électrocatalyseurs étudiés ;

(iii) Étudier l'impact des halogénures dans les mécanismes d'électroréduction de l'oxygène et des nitrates.

L'originalité de ce projet se trouve dans l'utilisation de l'électrode tournante à disque et anneau, permettant la détection in-situ des espèces générées en solution. Dans ce travail, nous essayerons aussi d'apporter une meilleure compréhension de l'influence de l'adsorption des halogénures de l'électrolyte support sur les mécanismes de réaction.

L'organisation adoptée pour ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre résume la théorie liée au projet et rappelle les différentes notions nécessaires à une bonne compréhension du projet. Dans ce chapitre, nous faisons également un bref état de l'art sur le sujet en parlant des différents groupes de recherche qui l'étudient, leurs théories et leur état d'avancement. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes expérimentales utilisées ainsi que le matériel qui a permis de mener à bien ce projet. Le troisième chapitre porte sur la description des mécanismes d'électroréduction de l'oxygène sur le platine, le cuivre et l'argent. Le chapitre quatre est consacré à la description du processus réactionnel des nitrates sur les électrodes sus-citées.

CHAPITRE 1. REVUE DE LITTÉRATURE ET THÉORIE DES MÉTHODES

La réduction électrocatalytique tant en ce qui concerne les nitrates, l'oxygène que d'autres molécules, est d'un grand intérêt électrochimique. Elle fait partie des études faites pour une meilleure compréhension physique et chimique de l'interface. Ce premier chapitre est tout d'abord un aide-mémoire en ce qui concerne le principe de la réduction électrocatalytique. Il se veut aussi être un recensement de différents travaux pertinents faits en ce qui concerne cette réaction, tant pour l'oxygène que pour les nitrates. Enfin, ce chapitre est un rappel de la théorie liée à la voltammétrie cyclique et à l'électrode tournante à disque et à anneau.

1.1) Principe de la réduction électrocatalytique

La réduction électrocatalytique consiste à mettre en contact la molécule à réduire avec un électrocatalyseur qui sert de cathode. Un électrocatalyseur permet l'augmentation de la vitesse de la réaction électrochimique. C'est un substrat catalytique non consommé par la réaction. Les électrons reçus par la molécule permettent la réduction de celle-ci. La quantité d'électrons produite par la cathode est très dépendante de sa nature. Ainsi, l'énergie des électrons de la cathode est tenue d'être supérieure au niveau d'énergie de l'orbitale inoccupée la plus basse de la molécule à réduire. Pour ce faire, il faut un important apport d'énergie à la cathode sous forme de potentiel. Ainsi la surtension à imposer pour la réduction d'une molécule diffère d'un matériau d'électrode à un autre.

Ainsi, les électrons générés à la cathode constituent un flux responsable de la vitesse de la réaction faradique, c'est-à-dire une réaction impliquant un transfert d'électrons. Cette vitesse est une constante exprimée en moles par secondes, suivant l'équation[1.1]:

$$V\left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad [1.1]$$

Dans cette équation (9), V est la vitesse de la réaction faradique, N le nombre de moles, t le temps, i le courant, n le nombre d'électrons utilisés dans la réaction, F la constante de Faraday (96 485 C/mol). Lorsqu'une réaction de transfert de charge a lieu à l'interface métal-solution, elle est dite électrochimique. L'étude de la vitesse de telles réactions relève de la cinétique électrochimique. Une réaction électrochimique résulte d'un couplage de deux processus complémentaires :

- Entre les molécules électroactives et l'électrode, on a un transfert d'électrons
- Entre la solution et la surface de l'électrode, on a un transfert de matière pouvant se faire suivant trois modes :
 - ✓ La convection; les espèces sont mues par l'agitation de la solution.
 - ✓ La migration; sous l'effet d'un champ électrique, les particules chargées présentes en solution se mettent en mouvement.
 - ✓ La diffusion; lorsqu'on a un gradient de concentration, les particules se déplacent, sous l'effet de l'agitation thermique, des zones de forte concentration vers les zones de basses concentrations.

Les conditions physico-chimiques du milieu c'est-à-dire le pH, la température, le potentiel appliqué, la nature de l'électrode sont trois facteurs dont dépendent la sélectivité et l'efficacité de la réduction électrocatalytique. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les produits formés lors d'une réaction électrochimique. Prenons comme exemple la réduction électrochimique de l'oxygène. Le mécanisme de réduction de l'oxygène a été étudié par plusieurs auteurs. Parmi les premiers, on compte Damjanovic (10), Frumkin et Nekrasov(11).

Ces derniers introduisent en 1959, l'électrode tournante à disque et anneau pour l'étude de la réduction de l'oxygène. L'anneau est alors utilisé pour détecter les intermédiaires de réactions formés et constitue donc une méthode fiable en état stationnaire. Dans le cas de cette réaction, l'intermédiaire qu'ils détectent est le peroxyde (12). En effet, la réduction de l'oxygène en milieu acide peut se faire :

- suivant deux électrons, et le produit final est le peroxyde :



- suivant quatre électrons, et le produit final est alors l'eau;



En présence de certains matériaux, à l'instar des monocristaux de cuivre et d'argent, notre groupe de recherche a démontré qu'il était possible d'obtenir un mélange de peroxyde et d'eau, à l'aide de l'analyse des résultats obtenus avec la technique de l'électrode tournante à disque et anneau (ETDA) (13). Pour analyser les voltammogrammes cycliques obtenus en utilisant la technique suscitée, on utilise d'abord l'équation de Levich-Koutecky.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad [1.4]$$

Où i est le courant total, i_k le courant cinétique, ω la vitesse de rotation, B la constante définie par :

$$B = 0,2nFACD^{2/3}\nu^{-1/6} \quad [1.5]$$

n représente le nombre d'électrons transférés par oxygène; F la constante de Faraday (96 485 C/ég); A l'aire du disque (0,196 cm²); C la solubilité de l'oxygène en milieu HClO₄ (1,26*10⁻³ mol/L) D le coefficient de diffusion en milieu HClO₄ (1,93*10⁻⁵ cm²/s) ν est la viscosité cinématique (1,009*10⁻² cm²/s) (20). Ainsi le Tableau 1 représente la liste des courants limite calculés pour une réduction à deux et à quatre électrons, à différentes vitesses de rotation. Les courants sont calculés suivant l'équation :

$$I_D = 0,2nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad [1.6]$$

Tableau 1 : Valeurs de courants limites théoriques pour la réduction électrochimique de l'oxygène sur électrocatalyseur métallique (aire du disque= 0,196 cm²) calculées à partir d'expérimentations réalisées en laboratoire par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de rotation et en milieu HClO₄ 0,25M

RRO (2e ⁻) H ₂ O ₂					RRO (4e ⁻) H ₂ O			
ω RPM	I _D / mA	J _D /mA	I _A /mA	J _A /mA	I _D /mA	J _D /mA	I _A /mA	J _A /mA
100	0.15	0.76	0.04	0.349	0.3	1.52	0.077	0.698
400	0.3	1.52	0.077	0.698	0.6	3.049	0.154	1.396
450	0.32	1.63	0.082	0.765	0.64	3.252	0.164	1.489
900	0.45	2.29	0.115	1.047	0.9	4.573	0.23	2.095
1200	0.52	2.64	0.133	1.21	1.04	5.285	0.266	2.420
1600	0.6	3.05	0.154	1.396	1.2	6.098	0.307	2.793
2500	0.74	3.76	0.189	1.722	1.48	7.52	0.379	3.444

Dans ce tableau, I_D et I_A sont le courant du disque et le courant de l'anneau respectivement. J_D et J_A et sont la densité de courant du disque et de l'anneau respectivement.

1.2) Revue de la littérature

1.2.1) Réduction électrochimique de l'oxygène

L'oxygène est impliqué dans les piles à combustible comme oxydant, mais aussi dans le processus cathodique de corrosion des métaux en milieu aqueux. Comprendre le principe de réduction de cette molécule est donc d'un intérêt et d'une importance pratique. La réduction électrochimique de l'oxygène est une réaction qui, depuis des décennies, est étudiée par différents groupes de recherche. En 1987, Adzic et ses collaborateurs (14) ont étudié la réaction de réduction de l'oxygène sur l'électrode tournante à disque et sur l'électrode tournante à disque et anneau. Ils ont conclu que la réduction de l'oxygène peut se faire suivant un mécanisme direct, indirect, ou une combinaison de ces deux mécanismes.

Plusieurs groupes ont ensuite étudié cette réaction dans le but de trouver un matériau dont l'activité et la sélectivité pourraient être comparables à celles du platine. Ainsi, plusieurs matériaux autant de type mono ou bimétalliques, mono et polycristallin ont été testés. Le platine polycristallin, est le meilleur catalyseur connu en ce qui concerne la réaction de réduction de l'oxygène. Pendant plusieurs décennies il a été le centre d'attention en ce qui concerne cette réaction. Sur le platine, en dehors de la zone UPD de l'hydrogène, l'oxygène est réduit en grande partie suivant la réaction à 4 électrons ; on a cependant de petites quantités de peroxyde qui sont produites (15,16). Le recouvrement de la surface par l'oxygène chimisorbé contrôle non seulement la transition dans la pente de Tafel mais aussi l'adsorption d'oxygène (17). En éliminant l'hétérogénéité liée aux surfaces polycristallines, il est possible d'avoir une meilleure compréhension de la relation entre le recouvrement de surface en oxyde et la cinétique de réduction de l'oxygène. En 1984, Jüttner (18) compare le platine à l'or et à l'argent. Il observe que les monocristaux d'or de type (100) ont une meilleure efficacité que le platine en termes de densité de courant. Ces conclusions emmènent plusieurs chercheurs à se pencher sur les monocristaux. Ainsi, Markovic et ses collaborateurs (19) ont évalué l'activité de différentes surfaces monocristallines de platine soit Pt (100), Pt (111) et Pt (110) pour la RRO. Ils concluent

que l'énergie d'activation est la même pour les trois surfaces, quel que soit le pH du milieu. Ils remarquent aussi que lorsqu'il y a une forte adsorption des anions de l'électrolyte support tels les chlorures, bromures et (bi)sulfates, l'activité de ces surfaces monocristallines est plus grande. Ceci conduit à penser que les énergies d'adsorption des intermédiaires de réaction ne sont aucunement affectées par l'adsorption d'anions. Ces derniers, contrairement à ce qui a lieu sur le platine, ont une grande influence sur la corrosion et la dissolution des surfaces monocristallines de cuivre. Ces dernières ont été utilisées pour comprendre le mécanisme de réduction de l'oxygène. En utilisant l'électrode tournante à disque et anneau, T. Jiang et G. Brisard (20) ont démontré que le mécanisme de réduction de l'oxygène dépend de la surface électrocatalytique. En effet, en milieu acide perchlorique 0,1M, en utilisant le Cu (111), on obtient le peroxyde d'hydrogène, c'est à dire le mécanisme à deux électrons; l'utilisation du Cu (100) permet la production de l'eau (mécanisme à quatre électrons). La réaction est d'ordre un sur ces deux surfaces monocristallines. Plus noble que le cuivre, l'argent a été beaucoup moins étudié que le platine en ce qui concerne la réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire. En milieu H_2SO_4 et KOH, Jüttner (18) puis McIntire et Peck (21) ont conclu que le mécanisme est à quatre électrons, indépendamment des influences structurales de surface. Le groupe de G. Brisard (13) observe ensuite, grâce à l'électrode tournante à disque et anneau, qu'on produit simultanément le peroxyde et l'eau. Bliznac et ses collaborateurs (22) observent que, sur les surfaces monocristallines d'argent, le pH joue un rôle important dans la détermination du mécanisme de réaction. En milieu basique, l'interaction entre $Ag-O_{2,ad}$ et $Ag-O_{ad}$ est assez grande pour faciliter la dissociation de la liaison O-O, ce qui conduit à un mécanisme à quatre électrons. Cependant, en milieu acide perchlorique, à cause de l'impossibilité de dissociation de la liaison O-O, on observe un mécanisme à deux électrons. En effet, l'adsorption d'anions de l'électrolyte support bloque les sites d'adsorption de l'oxygène, influence l'énergie d'adsorption des intermédiaires d'oxygène et entraîne une faible énergie d'adsorption pour ces derniers.

Parallèlement à l'étude des monocristaux, les chercheurs ont exploré une piste qui semble être intéressante, celle des alliages bimétalliques. En effet, en alliant un métal noble (tel que le platine ou le palladium), à un autre moins noble (tel que le nickel ou le cuivre), on obtient des propriétés

catalytiques différentes. D'autre part, la présence d'un matériau de transition permet de diminuer la quantité de métal noble utilisé, et on obtient ainsi un matériau à un prix moins élevé que celui du métal noble. Plusieurs types d'alliages sont préparés. C'est le cas des particules cœur-coquilles qui sont faites d'un métal qui constitue le squelette, entouré de particules d'un autre métal formant une coquille. Schuze (23) et ses collaborateurs ont réalisé la synthèse de particules cœur-coquille de type PdCu-Pt. Ils concluent que ces particules présentent de grands avantages structuraux en termes de propriétés catalytiques. En effet, en effectuant une comparaison avec le PdCu/C et le Pt/C, ils constatent que les particules PdCu-Pt/C ont une activité pour la réduction électrochimique de l'oxygène à de plus faibles surtensions. Ils parviennent à la conclusion que, suivant le critère de potentiel, le classement de catalyseurs de platine et de palladium serait : PdCu/C < PdCuPt/C < Pt/C < PdCu-Pt/C. Ce matériau constitué de cœur-coquille, d'après l'analyse des courbes de Tafel, présenterait pour la réduction électrochimique de l'oxygène (RRO), un mécanisme similaire à celui observé sur les surfaces de platine et de palladium (24). Dans cette même vision, Godinez-Salomón et ses collaborateurs (25) constatent une meilleure activité des cœur-coquilles de type Ni-Pt/C, comparativement au platine. Ils supposent que la présence de nickel dans la matrice de platine conduirait à une plus grande interaction électronique et à un réarrangement des atomes de platine, augmentant ainsi le nombre de sites actifs pour la réduction de l'oxygène. Les conclusions de ces deux groupes de recherche sont similaires : les matériaux faits de cœur-coquilles seraient à considérer pour la catalyse dans les membranes échangeuses de protons pour les piles à combustible.

D'autres groupes ont fait des tests sur les catalyseurs bimétalliques. C'est le cas de Xioping Wang et ses collaborateurs (26). Ils ont préparé plusieurs bimétalliques de type Pd-Métal (Cu, Ni, Fe) supportés sur carbone par co-imprégnation. Ils ont remarqué que par rapport au palladium, on observe un accroissement d'activité de 40 % pour le Pd-Ni, de 150 % pour le Pd-Fe et de 260 % pour le Pd-Cu, ce qui fait de celui-ci le plus efficace. Le pourcentage de conversion de l'oxygène enregistré pour ces matériaux est de 0,07 %. L'oxygène est presque totalement converti en eau. Ces paramètres s'apparentent à ceux observés par Stamenkovic et ses collaborateurs (27) et furent confirmés plus tard par Gasteiger et ses collaborateurs (28) sur le

platine et les alliages de platine. En effet, Stamenkovic (27) a observé que, dans la zone UPD de l'hydrogène sur le Pt₃Ni, l'adsorption d'anions de l'électrolyte support est différente de celle observée sur le platine polycristallin. D'autre part, la formation des oxydes se fait à des potentiels plus positifs sur le Pt₃Ni, ce qui suggère que le métal de transition apporte un changement dans l'interaction du platine avec les anions de l'électrolyte support et avec l'eau. Finalement, il observe un courant limite de diffusion, lors des expériences de voltammétrie cyclique, suivi d'une zone où sont observés simultanément le courant de diffusion et le courant cinétique. Fort de ces résultats et des observations faites sur l'anneau, il conclut que, comme sur le platine polycristallin, la réaction de réduction de l'oxygène se fait suivant le mécanisme à quatre électrons sur le Pt₃Ni, et produit de l'eau.

1.2.2) Réduction électrochimique des nitrates

L'importance des nitrates, tant du point de vue de l'écosystème que de la pureté des eaux potables, a suscité l'intérêt de plusieurs groupes de recherche. L'intérêt électrochimique de cette réaction naît de la limitation des autres techniques comme la dénitrification biologique ou la réduction catalytique. La technique électrochimique permet la production de composés azotés tels que l'ammoniaque, l'hydroxylamine ou l'oxyde de diazote, qui sont utiles pour l'Homme. Le diagramme de Frost à la Figure 1 met en évidence des produits dérivés de l'azote. Dans cette partie, nous présentons l'état de l'art en ce qui concerne la réduction des nitrates.

La réduction électrocatalytique des nitrates consiste à transférer des électrons aux molécules de NO₃⁻ pour permettre leur réduction. Ces électrons proviennent d'une cathode, matériau d'électrode avec lequel les nitrates en solution sont mis en contact. L'activité et la sélectivité par rapport à la production d'azote sont fonction aussi bien des conditions du milieu que de la nature du matériau de cathode. (29).

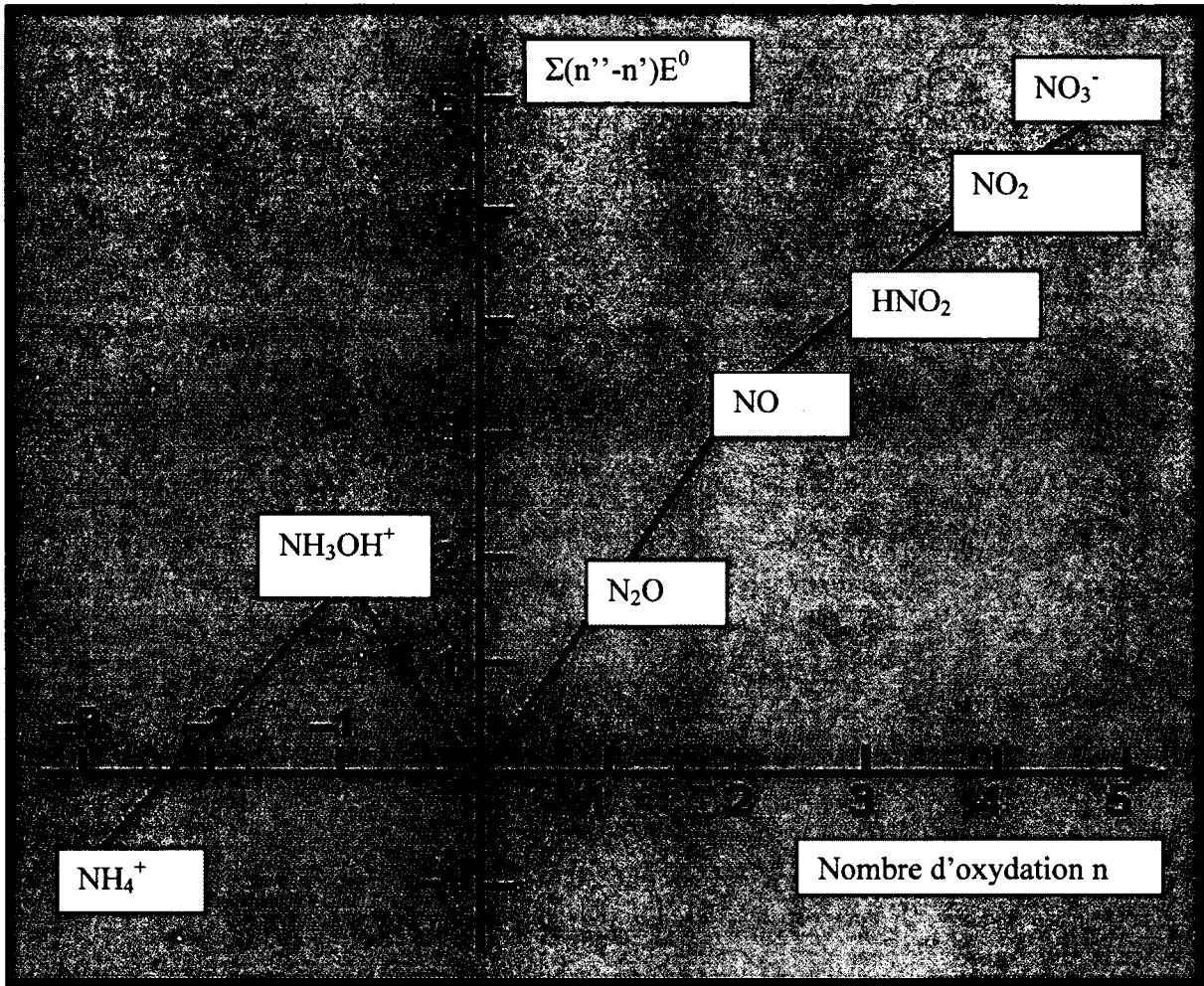


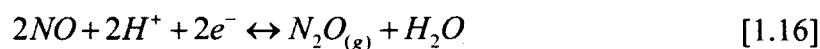
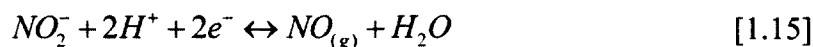
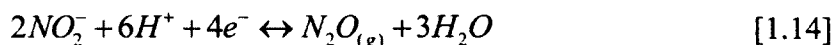
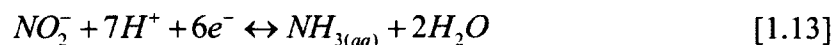
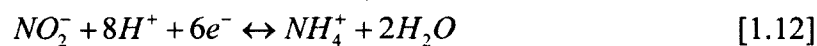
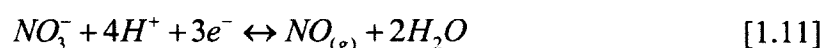
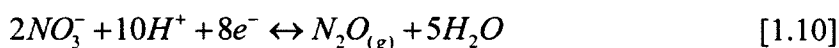
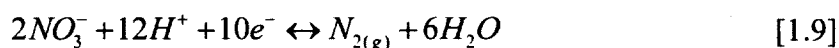
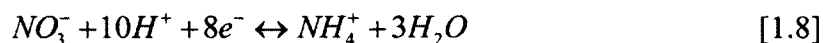
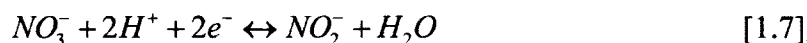
Figure 1: Diagramme de Frost de l'azote et des composés azotés.

Les métaux couramment utilisés pour cette réaction sont ceux du groupe VIII B, en particulier le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium et l'iridium. Ceci est dû à deux principales raisons :

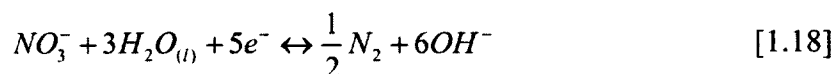
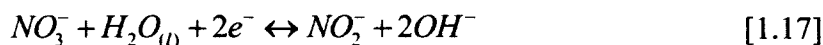
- La faculté que possèdent ces matériaux de rompre la liaison entre deux hydrogènes par adsorption dissociative;
- La protection contre la formation d'oxydes et d'hydroxydes.

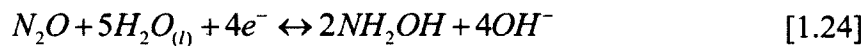
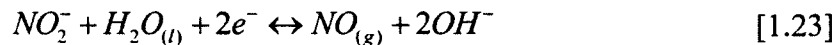
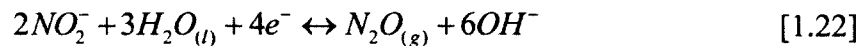
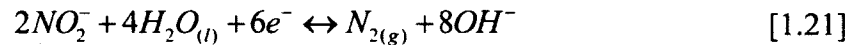
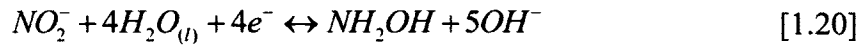
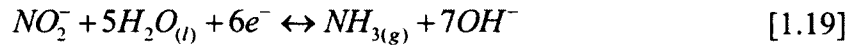
Contrairement à la réduction de l'oxygène dans laquelle on peut avoir un même mécanisme en milieu acide et alcalin, la réduction des nitrates est très complexe et le mécanisme est très dépendant du pH du milieu.

- En milieu acide, les réactions souvent observées en fonction des matériaux sont les suivantes :



- En milieu basique ou neutre, on a les réactions suivantes :



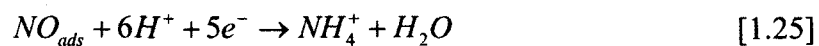


Ces mécanismes ont été proposés par Plieth et ses collaborateurs (30) et constituent les principales réactions impliquées dans la réduction des nitrates. D'autres exemples dans la littérature présentent des matériaux monométalliques supportés sur alumine, charbon et silice. Ainsi Epron et ses collaborateurs (31) présentent le palladium sur cérine (Pd/CeO₂), qui est le seul, comparé au palladium sur carbone (Pd/C) ou sur alumine (Pd/Al₂O₃), à présenter une activité vis-à-vis de la réduction des nitrates. Sa forte sélectivité envers la formation de l'ammoniaque et la contamination par les carbonates et bicarbonates qu'il engendre lors des traitements d'eaux de boisson sont les facteurs limitant de ce catalyseur. Petrii et Safonova (32) ont également démontré l'inefficacité du palladium et du platine pour cette réaction. En effet, l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le platine et le palladium est plus élevée que celle des nitrates. Il en résulte un blocage de l'électrode par l'hydrogène adsorbé à des potentiels auxquels les nitrates devraient se réduire.

Le groupe de Koper (33) a étudié et comparé plusieurs métaux pour la réduction de l'oxygène. Ils utilisent comme élément comparateur la densité de courant obtenue en voltammétrie cyclique. Par ordre d'activité décroissante, ils parviennent aux classements suivants :

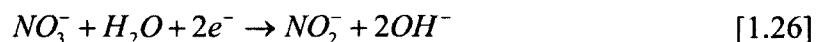
- Métaux de transition : Cu > Ag > Au
- Métaux nobles : Rh > Ru > Ir > Pd ≈ Pt

Par spectroscopie de masse, il a déterminé un mécanisme de réaction, et identifié l'étape limitante en termes de cinétique comme étant le passage des nitrates en nitrites. Il n'a détecté aucune trace de diazote ni de diazote d'oxygène et il a stipulé que c'est lié à la forte adsorption de NO à l'électrode. Il est alors plus aisément réduit en ion ammonium suivant l'équation :

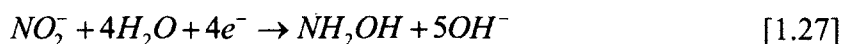


Par la suite, Kyriacou et Polatides (34) ont testé des matériaux d'électrodes tels que le cuivre, le zinc, le plomb, le carbone, l'aluminium, le palladium supporté sur carbone en milieu neutre. Après douze heures d'électrolyse dans une cellule à deux compartiments, ils ont détecté pour chacune de ces électrodes, des molécules de NO, N₂O, NH₃, NO₂⁻ et N₂. L'aluminium est apparu alors comme un matériau de choix pour la conversion des nitrates en azote, avec un taux de 35,3 % de NO₃⁻ converti en N₂. Cependant, ce métal est attaqué par la corrosion lors des mesures, ceci affecte la reproductibilité des résultats. D'après la loi de Nernst, un pH situé autour des valeurs basiques déplace les potentiels cathodiques et tend à défavoriser la réduction. Les travaux de Reyter et ses collaborateurs (35) montrent des voltammogrammes de réduction des nitrates sur électrode de cuivre en milieu NaOH. On dénote la présence de trois vagues de potentiels qu'ils attribuent aux trois réactions suivantes :

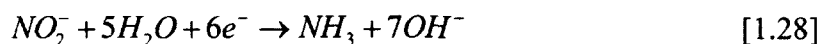
- E= -0,73 V vs ENH



- E= -0,93 V vs ENH



- E= -1,13 V vs ENH



Par spectroscopie UV-Visible ils ont détecté la présence de deux produits de réaction, soient l'ammoniaque et les nitrites. Ces résultats confirment ceux obtenus par De Vooy (36) et ses collaborateurs, qui n'ont pas détecté de diazote lors de la réduction des nitrates et ont indiqué des similarités entre ce mécanisme et celui qu'ils observent en milieu aqueux. Basé sur des résultats voltammétrie uniquement, Badéa et Badéa (37) présentent un nouveau chemin réactionnel sur le cuivre dont les produits finaux sont l'ammoniaque à -1,64V vs ENH et l'azote moléculaire au potentiel 1,47 V vs ENH. Pletcher et Poorabedi (38) sont parmi les premiers à travailler avec le cuivre pour la réduction des nitrates en milieu acide. D'après ces derniers, il est nécessaire d'avoir un excès de protons dans le milieu pour permettre la réduction des nitrates. Ainsi, le cuivre, à des pH supérieurs à trois, est très peu pour la réduction des nitrates (39). Lorsqu'ils ont effectué la représentation du courant de plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, ils ont observé une linéarité qui démontre que le processus est contrôlé par la diffusion. A la suite de cela, ils ont déterminé, en utilisant l'équation de Levich, le coefficient de diffusion à 25 °C, soit $D=1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Par spectroscopie UV-Visible, ils ont observé que 80 % des nitrates sont convertis en ammoniaque. Dans les mêmes conditions, De Vooy et ses collaborateurs (33, 36) ont observé une absence de diazote et de monoxyde de diazote. En revanche, l'oxyde d'azote est présent en abondance. Ils ont conclu que la réaction de réduction de NO en N_2O est une réaction lente. Ils ont noté que la présence de NO conduit à la dissolution du cuivre. Pour y remédier, ils procèdent à une électrodéposition du cuivre sur le palladium. Ils ont observé que la stabilité est plus grande et aussi qu'il y a formation de N_2O et de N_2 . Ils ont proposé un chemin réactionnel plus tard représenté par N. Aouina (40) de la manière qui suit :

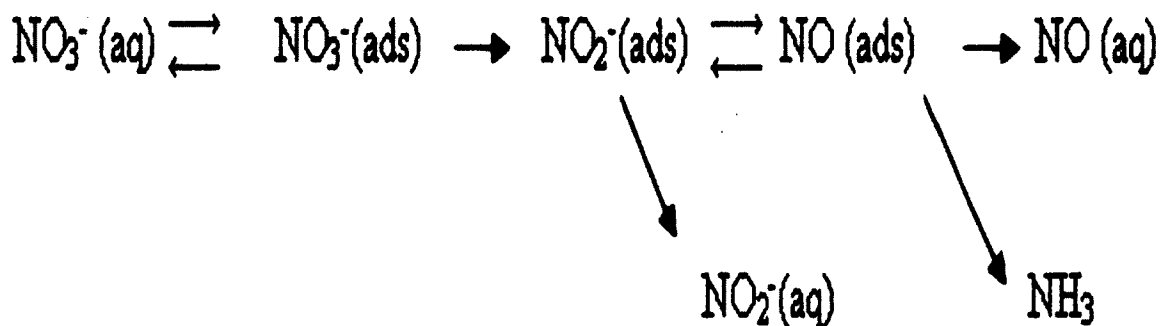


Schéma1 : Schéma réactionnel pour la réduction des nitrates sur le cuivre en milieu acide (40)

1.2) THÉORIE DES MÉTHODES

1.2.1) Principe de l'électrode tournante à disque et anneau (ETDA)

Dans son livre intitulé *Physiochemical Hydrodynamics* paru d'abord en russe, Benjamin Levich (41) est le premier à avoir développé la théorie de l'électrode tournante à disque. Cette technologie toute nouvelle s'est répandue aux USA et au Royaume Uni après la traduction en anglais du livre, ce avec l'intervention de plusieurs chercheurs dont John Albery, Stanley Bruckenstein, Dennis Johnson (42-45) pour ne citer que ceux-là. L'usage de ce nouveau système permet par ailleurs de confirmer que la réduction de l'oxygène sur le platine produit de petites quantités de peroxydes (46). Après le succès de l'électrode tournante à disque, germe l'idée de lui mettre un anneau autour et l'électrode tournante à disque et à anneau est ainsi mise au point.

Constituée d'un disque central et entourée d'un anneau concentrique, cette électrode a d'abord été développée par Frumkin et Nekrasov (12) pour la détection des intermédiaires instables de réactions. La Figure 2 montre une schématisation de l'électrode. D'après sa géométrie, le flux axial apporte les molécules au niveau de la surface du disque. Il en résulte un flux radial qui transporte une fraction de ces molécules à la surface de l'anneau. Ainsi, il est possible de détecter à l'anneau les produits générés par la réaction qui se déroule sur le disque.

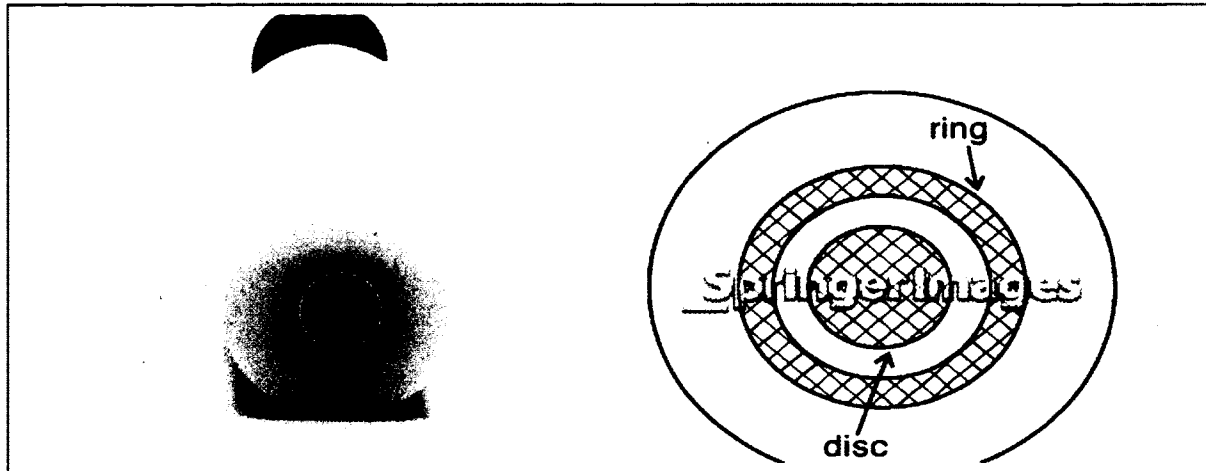


Figure 2: Électrode tournante à disque (disc) et anneau (ring) en vue de face et schématiquement (47).

L'avantage d'avoir deux électrodes sur lesquelles le courant ou le potentiel peut être contrôlé individuellement réside en ce que l'anneau permet d'obtenir des informations additionnelles à celles obtenues sur le disque. En effet, les courbes obtenues sur l'anneau permettent de décrire le mécanisme de la réaction ayant lieu sur le disque (Figure 3 (47)). Il s'avère donc important de décrire le transport des molécules entre les deux électrodes. Pour ce faire, deux paramètres doivent être pris en considération:

- Le coefficient de capture
- Le temps de transit

Le coefficient de capture représente la fraction (de 0 à 1) de molécules, comprise idéalement entre 20 et 30 %, qui passent du disque vers l'anneau. Le temps de transit, pour sa part, est fonction de la distance entre les deux électrodes et de la vitesse de rotation. Il représente la durée requise pour qu'une molécule passe du disque à l'anneau.

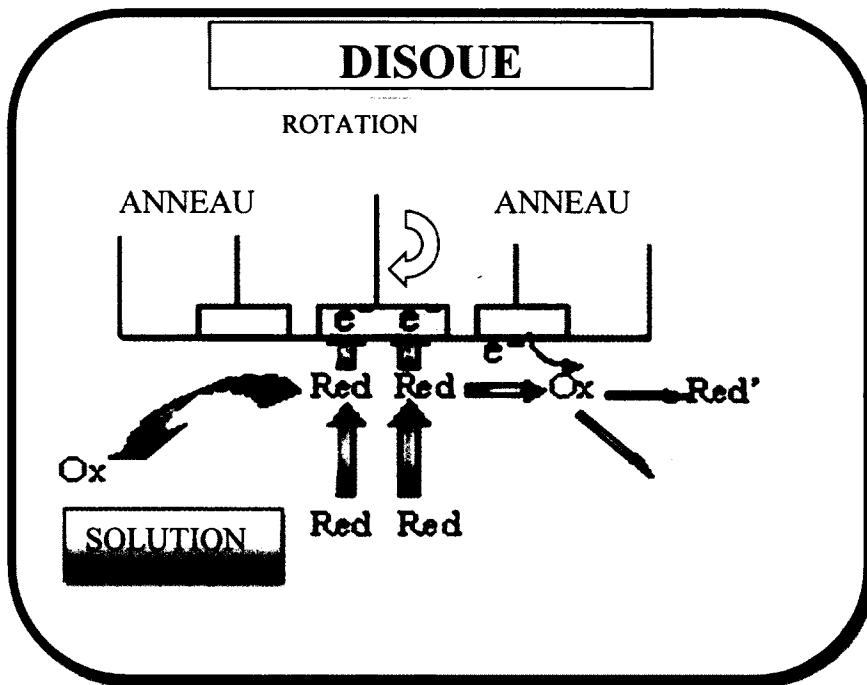


Figure 3: Principe de fonctionnement de l'électrode tournante à disque et anneau (47)

1.2.2) Coefficient de capture N_0

Supposons qu'on a un courant constant au niveau du disque qui permet de générer un flux constant d'intermédiaires et que l'anneau est fixé à un potentiel tel que toutes les espèces qui y arrivent soient « détruites ».

Disque(I_D) : $A \rightarrow B$

Anneau(I_A) : $B \rightarrow A$

Le courant à l'anneau et celui au disque sont alors reliés par une constante inférieure ou égale à un et appelée coefficient de capture. Ce coefficient est noté N_0 .

$$N_0 = -I_A / I_D \quad [1.29]$$

Dans cette équation, I_A est le courant de l'anneau et I_D celui du disque. Le coefficient de capture est alors la fraction d'intermédiaires qui s'échappent de la solution vers la surface de l'anneau. Ce coefficient repose sur la configuration géométrique et sa valeur peut être déterminée grâce aux rayons internes et externes de l'électrode tournante à disque et anneau (ETDA). Pour calculer ce coefficient, on utilise le couple ferrocyanure/ferricyanure. Ce couple est choisi car ses demi-réactions sont à un électron et sont complètement réversibles. À différentes vitesses de rotation, on récolte des voltammogrammes cycliques de l'ETDA dans une solution un molaire de nitrate de potassium (KNO_3) contenant une faible quantité de Ferro-Ferricyanure (48). À des potentiels de réduction, le balayage conduit à la réduction des ferricyanures en ferrocyanures sur le disque. Les ferrocyanures générés se retrouvent dans la solution et une partie atteint l'anneau. Celui-ci est fixé à un potentiel constant et très positif pour permettre l'oxydation des ferrocyanures. On observe alors sur l'anneau un courant anodique correspondant à l'oxydation des ferrocyanures en ferricyanures (48) permettant ainsi de quantifier N_0 .

1.2.3) Phénomène de collection

Lorsque le potentiel du disque est fixé de façon à obtenir un courant limite, la relation entre le courant limite de l'anneau ($I_{A,L}$) et celui du disque ($I_{D,L}$) est décrite par :

$$I_{D,L} = \beta^{-2/3} I_{A,L}^0 \quad [1.30]$$

Ainsi,

$$I_{A,L} = I_{A,L}^0 (1 - N_0 \beta^{-2/3}) \quad [1.31]$$

β est un rapport fonction des rayons du disque et de l'anneau (49), $N_0 \beta^{-2/3}$ étant toujours inférieur à un, et donc le facteur $(1 - N_0 \beta^{-2/3})$ est donc toujours positif et est appelé coefficient de collection.

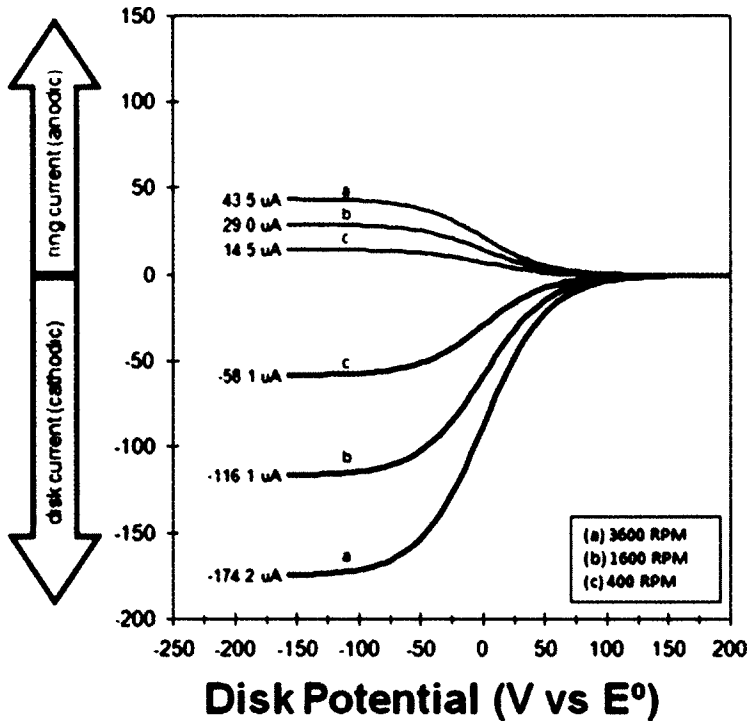


Figure 4 : Voltammogrammes de la réduction du ferricyanure de potassium sur le disque et oxydation du ferrocyanure sur l’anneau, en milieu nitrate de potassium (48).

1.2.4) Effet de la concentration des intermédiaires de réaction

Lors d’une réaction sur ETDA, on applique à l’anneau un potentiel fixe pouvant oxyder ou réduire l’intermédiaire de réaction que l’on veut observer. Considérons que la concentration en solution des intermédiaires de réaction est différente de zéro. En absence de courant sur le disque, on a un courant limite sur l’anneau. Aux conditions limites, on obtient l’équation suivante :

$$i_{A,L} = i_{A,L}^0 - N_0 i_D \quad [1.32]$$

Dans cette équation, $i_{A,L}$ représente le courant limite de l'anneau. $i_{A,L}^0$ est le courant limite de l'anneau lorsque le courant du disque est nul; N_0 le coefficient de capture et i_D le courant du disque.

Cette équation renseigne sur deux cas de figure qu'on retrouverait :

- Si un intermédiaire est formé à la surface du disque, lors de sa destruction sur l'anneau, le courant de celui-ci diffère du courant limite résiduel par un facteur $N_0\beta^{-2/3}$
- Si un intermédiaire est détruit sur le disque, le courant de l'anneau décroît d'un facteur $N_0\beta^{-2/3}$.

En plus des précédentes équations, celle de Levich-Koutecky [1.33] permettra de déterminer la constante de demi-réaction.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \left(\frac{1}{0.62nFAD^{(2/3)}\nu^{-1/6}C} \right) \omega^{-1/2} \quad [1.33]$$

Dans les prochaines sections, nous utiliserons les équations ci-dessus pour déterminer le coefficient de capture[1.29], caractériser le système et étudier les différentes réactions de réduction. Avant d'en arriver à ce point, il importe de définir le matériel employé pour ces différentes mesures. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1) La voltammétrie cyclique

La technique de voltammétrie désigne une méthode impliquant une variation du potentiel d'électrode et la mesure du courant. Le potentiel d'électrode est balayé linéairement d'une valeur initiale à une valeur finale. Le terme cyclique, lorsqu'associé à la voltammétrie, désigne un balayage de potentiel aller-retour, entre les deux valeurs extrêmes de potentiel en une ou plusieurs fois consécutives.

Bien qu'on puisse appliquer la voltammétrie cyclique à différents types d'électrodes tournantes (électrode tournante à disque, électrode tournante à disque et anneau, électrode tournante cylindrique), le principe est le même; la vitesse de rotation est constante et l'électrode est balayée d'un potentiel à un autre à une vitesse de balayage constante. La zone de potentiel dépend de l'objectif de l'expérimentation. Lors des mesures effectuées sur le platine en milieu acide, le potentiel est varié entre le dégagement d'hydrogène (-400 mV vs Ag/AgCl) et l'oxydation de l'eau (1200 mV vs Ag/AgCl). Dans le cas des électrodes d'argent et de cuivre, le potentiel varie entre le dégagement d'hydrogène (respectivement -500 mV et -800 mV vs Ag/AgCl) et l'oxydation de l'électrode (respectivement 1200 mV et 100 mV vs Ag/AgCl). Lors d'une réaction de réduction par exemple, le courant cathodique résulte du flux d'électrons de l'électrode vers la solution. Le transfert de l'électron est limité par la vitesse à laquelle la forme oxydée atteint la surface de l'électrode. Lorsque ce courant atteint une valeur maximale, on parle de courant limite cathodique.

- Cellule électrochimique

Les mesures sont faites dans une cellule électrochimique à trois compartiments qui est celle illustrée à la Figure 5. Il s'agit d'une cellule en verre constituée de trois électrodes plongées dans une solution électrolytique et connectées à un bipotentiostat.

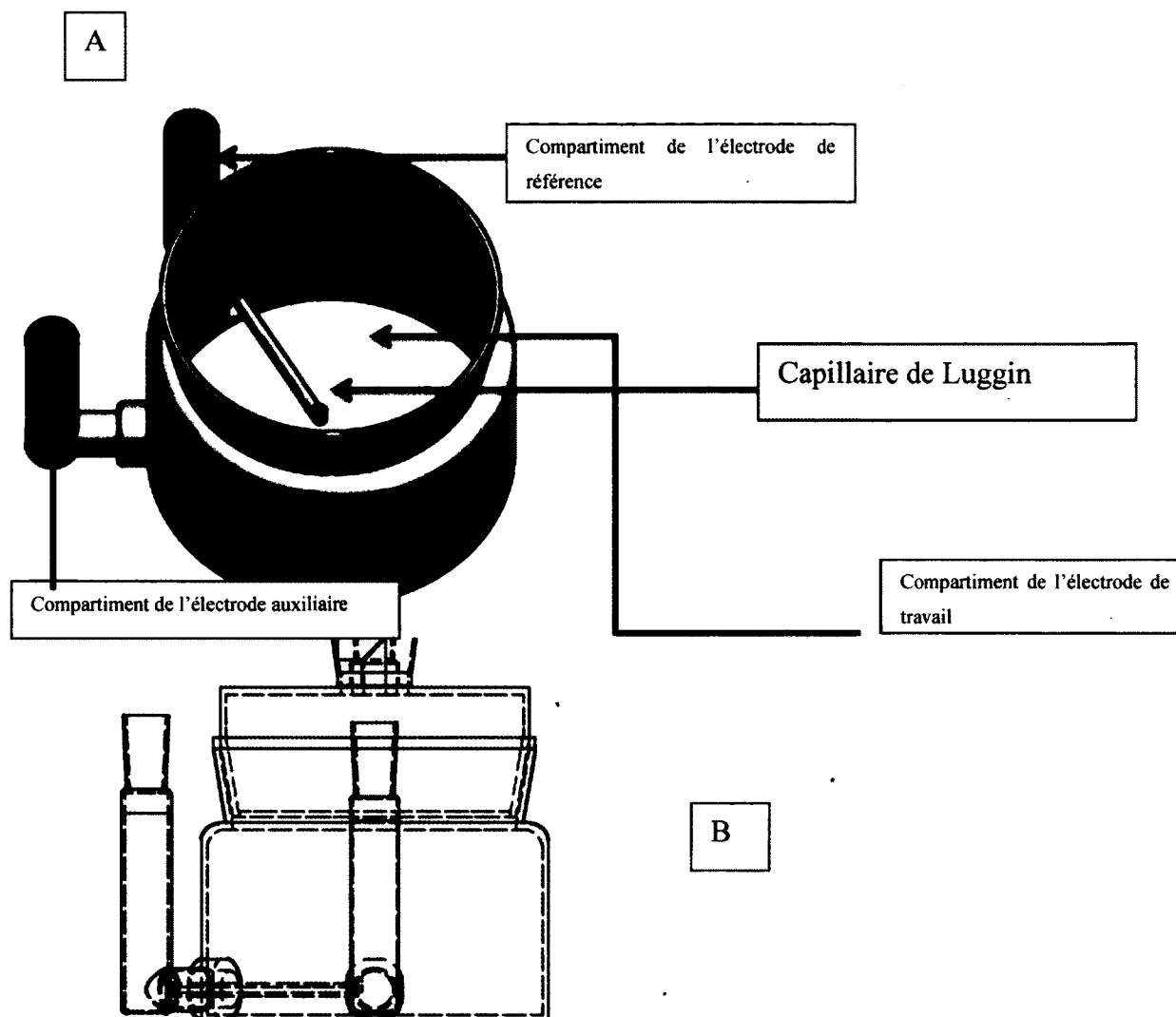


Figure 5: Représentation en perspective de la cellule électrochimique à trois compartiments; (A) vue de dessus et (B) vue de profil réalisée par Alexandre Noël, Labo Brisard.

La solution électrolytique contenue dans la cellule électrochimique est constamment agitée par la rotation de l'électrode. Le système est donc monté comme le montre la Figure 6 : l'électrode de travail est plongée dans la solution par le haut et est connectée à un rotateur. On a également les électrodes auxiliaire et de référence qui plongent dans la solution électrochimique et sont reliés à un bipotentiostat pour la mesure du courant et du potentiel respectivement. Les mesures sont prises par un bipotentiostat AFCBP1 de Pine Instruments Company. L'acquisition des données se fait grâce au logiciel PineChem version 2.8.0 et ces données sont stockées dans un ordinateur puis traitées conjointement avec le logiciel Microsoft Excel 2007 et le logiciel Origin version 6.0

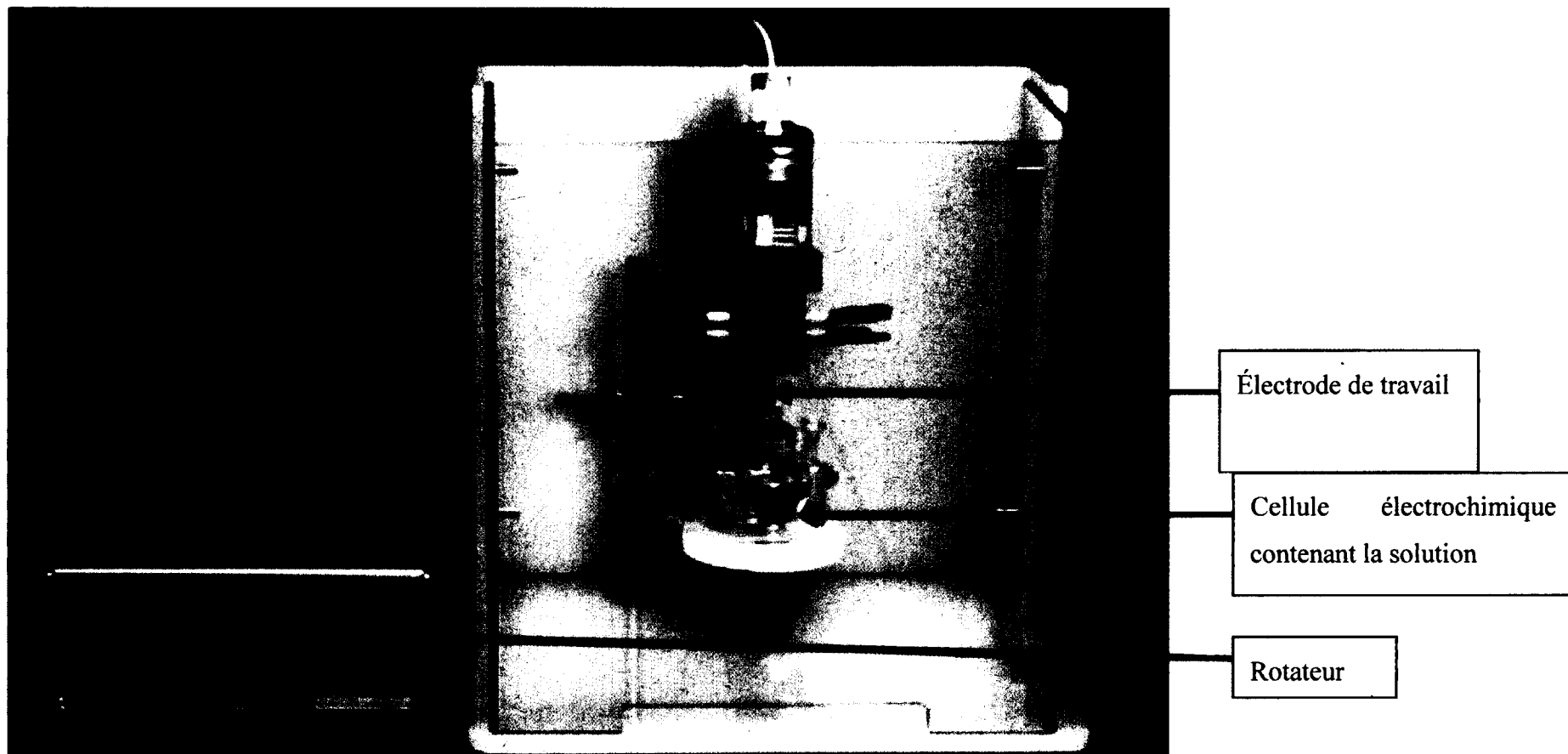


Figure 6: Montage expérimental de voltammétrie cyclique constituée du rotateur et de la cellule électrochimique.

2.2) Les électrodes

La méthode de voltammétrie cyclique que nous employons permet d'utiliser trois électrodes :

- L'électrode de travail

Le système employé pour les différentes mesures est celui de l'électrode tournante à disque interchangeable et anneau de platine. Elle est constituée d'un disque métallique moulé dans du téflon (Figure 7) entouré d'un anneau de platine. Avant chacune des expériences, le disque métallique est poli avec de l'alumine 0,05 micron (Buehler Canada) et est ensuite rincé à l'eau ultra pure pour enlever toute trace d'alumine. Le polissage est effectué avant l'insertion, ce qui permet de préserver l'intégrité de l'électrode. Après avoir inséré le disque, on procède à un rinçage à l'eau ultra pure. Lorsque cela est nécessaire, on effectue un rinçage à l'acétone pour enlever les graisses présentes sur la surface. On plonge ensuite l'électrode dans une solution d'acide ultra propre prévue à cet effet, pour environ 10 secondes. L'électrode est rincée une dernière fois à l'eau ultra propre et l'expérience peut ensuite commencer.

Lors des mesures effectuées avec les disques d'argent et de cuivre, L'électrode de travail est introduite dans la solution électrolytique à un potentiel négatif (-0,4 V vs Ag/AgCl). Cette action permet d'effectuer une protection cathodique, évitant ainsi que le métal s'oxyde et que les oxydes formés ne forment un film à la surface de l'électrode. L'électrode tournante à disque et anneau que nous avons utilisé est le modèle AFE6R1PT de chez Pine Instruments Company. Le disque de platine que nous avons utilisé est le modèle AFED050P040PT et celui d'argent le modèle AFED050P040AG de la même compagnie que l'électrode tournante à disque et anneau. Le disque de cuivre que nous avons utilisé est le modèle 7440-50-8 provenant de la compagnie Alfa Aesar. La pureté de ces matériaux est de 99,999 % et ils ont tous 5 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur.

- L'électrode de référence de Ag/AgCl est reliée à la cellule par un capillaire de Luggin;

- L'électrode auxiliaire faite de platine et relié à la cellule par un verre fritté.

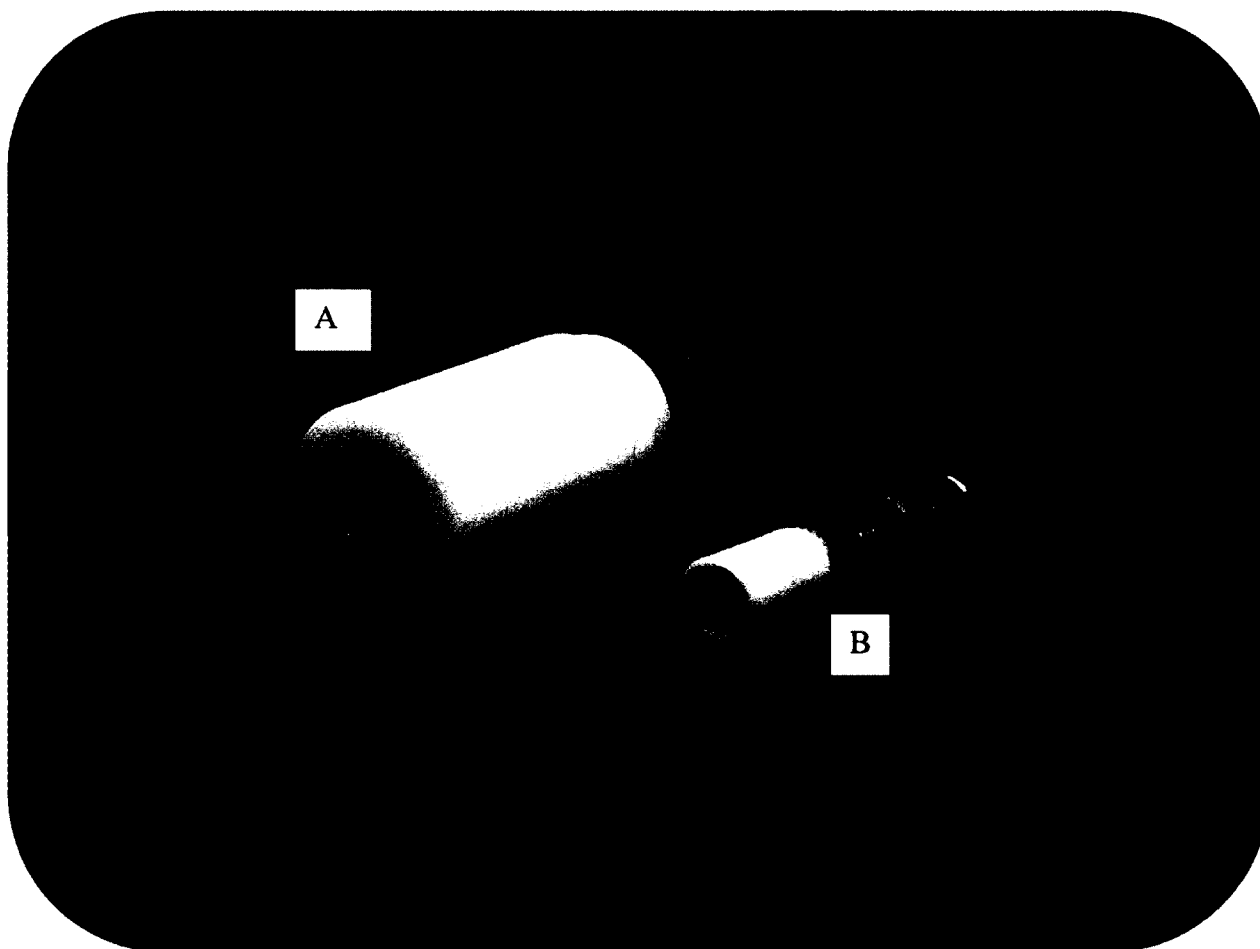


Figure 7: Électrode tournante à disque interchangeable et à anneau (A) et (B) kit d'insertion du disque (48).

2.3) Eau

Lors de la préparation des solutions, on utilise de l'eau ultra pure, de résistivité 18.2 M Ω . Elle est obtenue à partir d'un système de grade analytique de déionisation Milli-Q UV PLUS de Millipore. L'eau contenue dans le système est préalablement filtrée. Il est important que l'eau servant au rinçage de la verrerie et à la préparation des solutions soit propre et exempte de tout contaminant ; en effet la présence de ceux-ci pourrait influencer le signal électrochimique. Dans une solution très propre d'acide, on effectue une mesure de voltammétrie sur le platine polycristallin, qui est très sensible aux impuretés.

2.4) Les solutions électrolytiques

Les solutions d'acide concentrées proviennent de la compagnie SEASTAR CHEMICALS Inc. L'acide chlorhydrique est de pureté 99,999%, double distillation sur quartz, ébullition sous vide 65-71%. L'acide sulfurique concentré et de pureté 99,999%, ébullition sous vide 95-98%. Les solutions d'acide bromhydrique sont préparées à partir d'une solution mère de HBr de pureté 99,999% à 48%. La solution d'acide iodhydrique provient d'une solution mère HI de pureté 99,999%. Pour la réduction des nitrates, on utilise le nitrate de sodium ultra pur, soit 99,995% de la compagnie Sigma-Aldrich.

2.5) Les gaz

Avant chaque mesure, on effectue un bullage à l'argon ultra pur, soit 99,999 % provenant de la compagnie Praxair Canada, ce qui permet de désoxygéner l'électrolyte support. Pour la réduction de l'oxygène moléculaire, on emploie de l'oxygène ultra pur à 99,999 % de Praxair Canada.

CHAPITRE 3. RÉACTION DE RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE SUR DES SURFACES POLYCRISTALLINES DE PLATINE, DE CUIVRE ET D'ARGENT

3.1) Caractérisation du système

Lors d'une expérience de voltammétrie cyclique, le courant du disque et celui de l'anneau sont reliés par le coefficient de capture N qui est caractéristique de chaque système. Dans notre cas, le disque est de diamètre 5 mm et l'anneau a une largeur de 1 mm. Pour caractériser le système, on fait une réaction d'oxydoréduction du couple ferrocyanure-ferricyanure de potassium dans une solution un molaire de nitrate de potassium. À différentes vitesses de rotation, soit de 450 à 2500 RPM. On enregistre les voltammogrammes cycliques que montre la Figure 8. On a ici l'oxydoréduction du couple ferri – ferrocyanure de potassium en milieu KNO_3 1M. On observe que le courant augmente en fonction de la vitesse de rotation. À chacune des vitesses de rotation, on calcule, au potentiel 0,0V (vs Ag/AgCl), le coefficient de capture du système. On obtient le tableau suivant :

Tableau 2: Coefficients de capture calculés à différentes vitesses de rotation pour le disque de 5 mm et l'anneau de 1 mm.

Vitesse de rotation	Coefficient de capture
450 RPM	26,9 %
900 RPM	25,0%
1600 RPM	24,2 %
2500 RPM	25,2 %

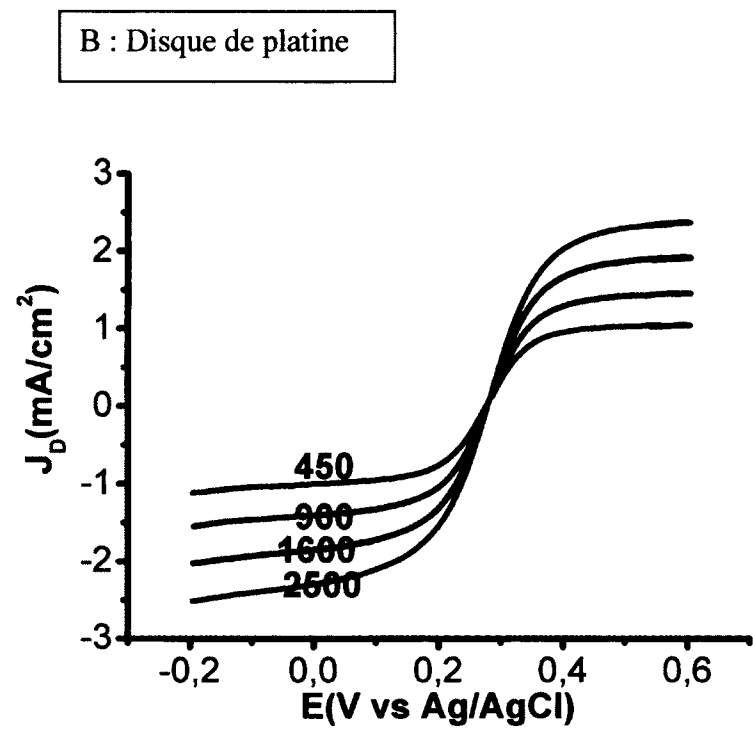
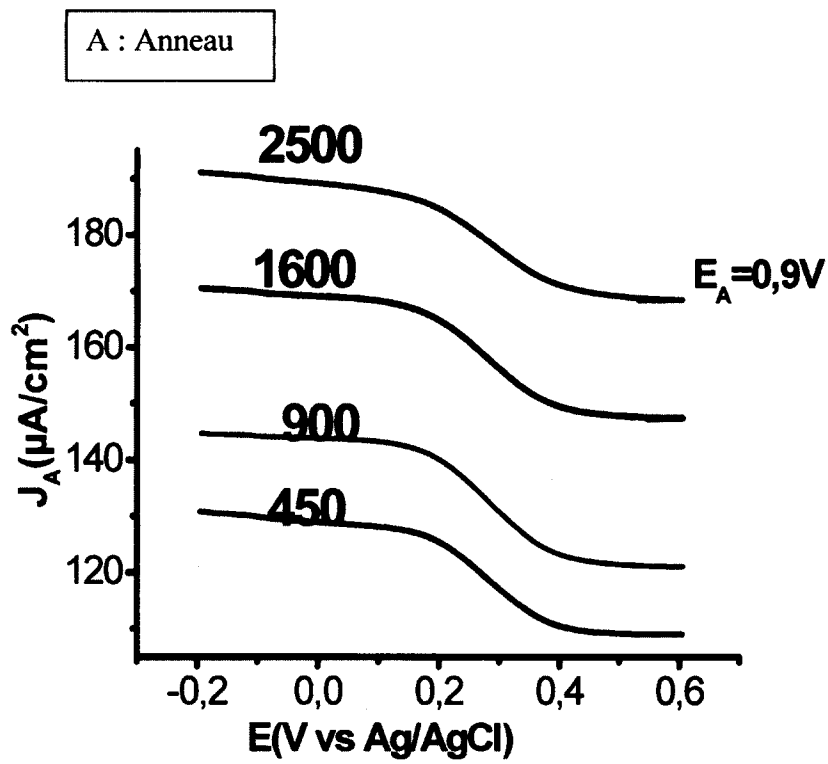


Figure 8 : Voltammogrammes issus de l'oxydoréduction du couple Ferrocyanure-Ferricyanure de potassium en milieu KNO_3 1 M à la vitesse de balayage de 10 mV/s sur électrode tournante à disque de platine (B) et anneau 0,9V (vs Ag/AgCl) (A) : variation de la vitesse de rotation de 450 à 2500 RPM

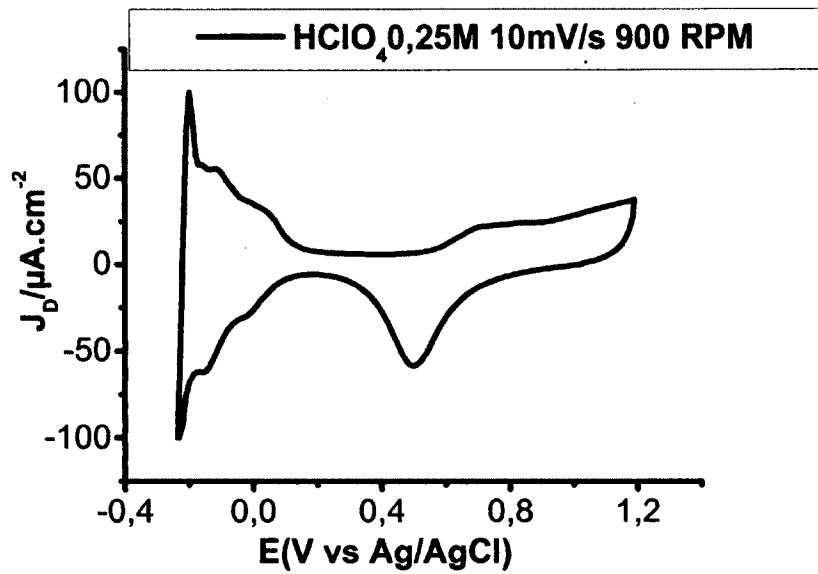
Le coefficient de capture du système a ainsi été évalué à 25,3%. Ces valeurs sont calculées à partir des densités de courant de la Figure 8. On peut constater que la vitesse de rotation ne fait pas varier de beaucoup ce coefficient. En effet, lorsqu'on augmente la vitesse de rotation, l'aire de surface du disque tout comme celui de l'anneau ne changent pas.

Les densités de courant au disque et à l'anneau augmentent avec la vitesse de rotation comme le montre l'équation [1.3]. Cependant, l'aire de surface de l'anneau augmente simultanément et ainsi on garde un rapport constant par rapport à la vitesse de rotation.

3.2) Détermination du potentiel de l'anneau

Avant d'effectuer des balayages anodiques, il est préférable d'opérer une protection cathodique de la surface de l'électrode de travail. Il s'agit d'appliquer, pendant soixante secondes, une polarisation dans la région du dégagement d'hydrogène. Ensuite, à différentes vitesses de rotation, soit 400, 600, 900, 1200, 1600 et 2500 RPM, on effectue la réduction électrochimique de l'oxygène. L'anneau est maintenu à un potentiel fixe pour permettre la détection de produits de réaction. Dans notre cas, il est fixé à $E_a=0,9$ V (vs Ag/AgCl), potentiel auquel on peut détecter la présence de peroxyde d'hydrogène. Ce potentiel a été choisi après avoir effectué un voltammogramme sur le platine en présence de peroxyde d'hydrogène. En effet, sur une électrode de platine polycristallin de 5 mm, on a réalisé, en milieu acide perchlorique et en présence de peroxyde d'hydrogène, un balayage à 10 mV/s pour en connaître le potentiel d'oxydation. L'oxydation du peroxyde se fait à des potentiels proches de 0,9V. Ceci se voit à l'observation du plateau de courant sur la courbe de la Figure 9B représentant le voltammogramme du disque de platine polycristallin. La réaction est effectuée en milieu HClO_4 0,25 M en présence de peroxyde à 0,01 M. le flot laminaire est assuré à une vitesse de 900 RPM. Ainsi, il y a une zone de courant stable qu'on observe entre -0,1 et 0,5 V. Cependant, le courant dans cette zone est assez faible.

A



B

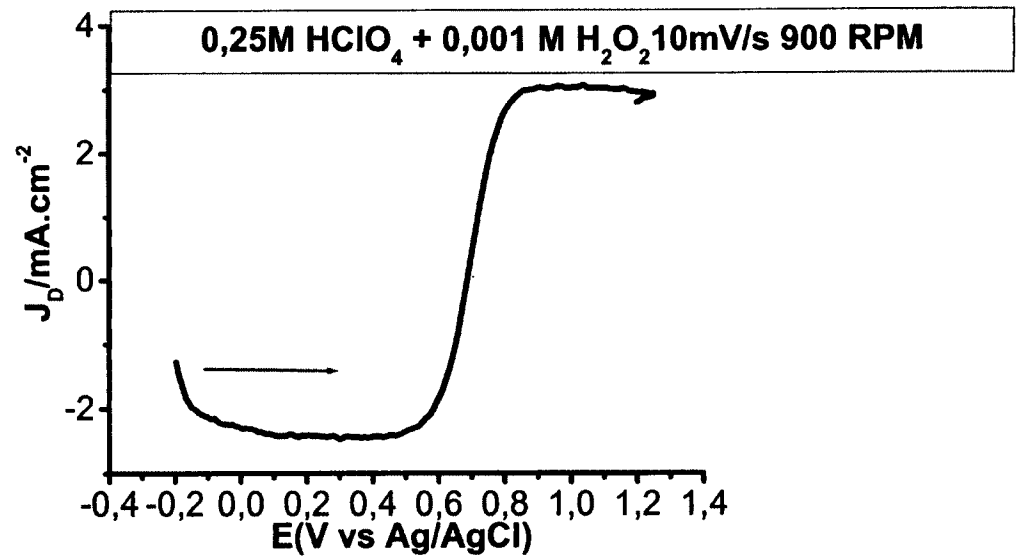


Figure 9: Voltammogramme cyclique du disque de platine polycristallin ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) en milieu (A) 0,25M de HClO_4 et (B) 0,25M de HClO_4 + 0,01M H_2O_2 . La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 10 mV/s.

On a ensuite une rapide augmentation qui aboutit sur un courant de plateau. Les potentiels plus élevés que 0,9 V ne sont pas choisis afin d'obtenir des valeurs en courant liées uniquement à l'oxydation des peroxydes et pas l'eau par exemple. Nous avons ainsi déterminé que l'anneau de platine doit être fixé à 0,9V vs Ag/AgCl en milieu acide perchlorique, durant la réduction de l'oxygène moléculaire. Ce potentiel est jugé optimal parce qu'il ne se situe pas entre la zone de dégagement d'hydrogène ni celle de formation de l'eau. En effet dans ces deux zones, on pourrait avoir des densités de courant dues aux deux réactions concomitantes. Ce potentiel est celui qui sera utilisé pour détecter les intermédiaires lors des réactions de réduction qui constituent le sujet des sections suivantes.

3.3) Réduction de l'oxygène sur le platine

3.3.1) Réduction de l'oxygène sur le platine en milieu acide

Le platine polycristallin a été étudié comme catalyseur de la réduction de l'oxygène par différents groupes de recherche. Le but de la présente étude est d'apporter des informations complémentaires par l'observation des courbes à l'anneau. Avant chaque expérimentation, on a effectué une voltammétrie cyclique de l'électrode de platine en milieu HClO₄. Cette procédure permet de vérifier la propreté de la solution, de l'électrode, et d'assurer ainsi la reproductibilité des résultats. Ces voltammogrammes doivent être comparables à celui de la Figure 9A, réalisé en présence d'argon. Puis, on fait barboter de l'oxygène dans la solution. La Figure 10A montre les voltammogrammes indiquant la réduction de l'oxygène en milieu HClO₄ en présence d'oxygène, à des vitesses de rotation allant de 450 à 2500 RPM. On peut remarquer que l'augmentation de la vitesse de rotation permet l'augmentation du courant. Les courbes de polarisation obtenues sur le disque montrent trois zones courant-potentiel bien distinctes. On observe une zone de courant stable. Elle est suivie d'un plateau de diffusion bien défini. Enfin, vient la zone de dégagement d'hydrogène pas très définie. La Figure 10B montre les courbes de l'anneau à 0,9V vs Ag/AgCl. Celles-ci montrent un courant stable, suivie de deux augmentations succinctes suivies à chaque

fois par une diminution de courant avant d'entrer dans la zone d'évolution de l'hydrogène. Ces deux évolutions suggèrent que la réduction de l'oxygène se ferait en deux étapes. En effet on formerait d'abord un produit qui est le peroxyde d'hydrogène, d'où l'augmentation de courant qui commence à 0,6V vs Ag/AgCl. Ensuite on assiste à la diminution de courant qui serait liée à l'utilisation du produit formé dans une autre réaction qui serait la réduction du peroxyde d'hydrogène formé. Cette diminution, qui s'étend sur une plus courte plage de potentiel que l'augmentation, s'effectue à environ 0,4V vs Ag/AgCl. Vu qu'elle n'est pas équivalente en courant et en potentiel à l'augmentation observée, on suggère que toute la quantité de peroxyde formée lors de la réduction de l'oxygène n'est pas consommée dans la deuxième réaction. La deuxième augmentation commence à 0,3V vs Ag/AgCl. Celle-ci est liée à la formation d'un nouveau produit qui serait l'eau. Le calcul de la quantité de peroxyde formé confirme bien cette hypothèse. En effet, au potentiel 0,5 V, on a un pourcentage de 3,70% de peroxyde formé. A 0,0 V, la quantité de peroxyde formé augmente et devient 4,68%.

Les précédentes observations suggèrent que la réduction électrochimique de l'oxygène ne conduit pas majoritairement à la formation de peroxyde d'hydrogène. Nous avons calculé le peroxyde à partir de la méthode décrite par Allen Bard et ses collaborateurs (50). Le calcul du pourcentage de peroxyde formé permet d'obtenir une valeur moyenne de 4,2%. On observe que le rendement de peroxyde obtenu est assez faible. Cependant il est proche de celui précédemment obtenu sur des films de platine (51). D'autre part, plusieurs travaux (52) concluent que la réduction de l'oxygène sur le platine se fait majoritairement à quatre électrons, sauf dans la zone UPD de l'hydrogène où on ne forme que de faibles quantités de peroxyde d'hydrogène. La courbe enregistrée à l'anneau permet d'observer deux pics avant le dégagement d'hydrogène. Ceux-ci pourraient correspondre à la formation de peroxyde. En fait, il semble que la formation de peroxyde d'hydrogène se fait via deux étapes énergétiques différentes (états de surface). Ceci peut être lié aux deux énergies d'adsorption-désorption de l'hydrogène dans la zone UPD du platine.

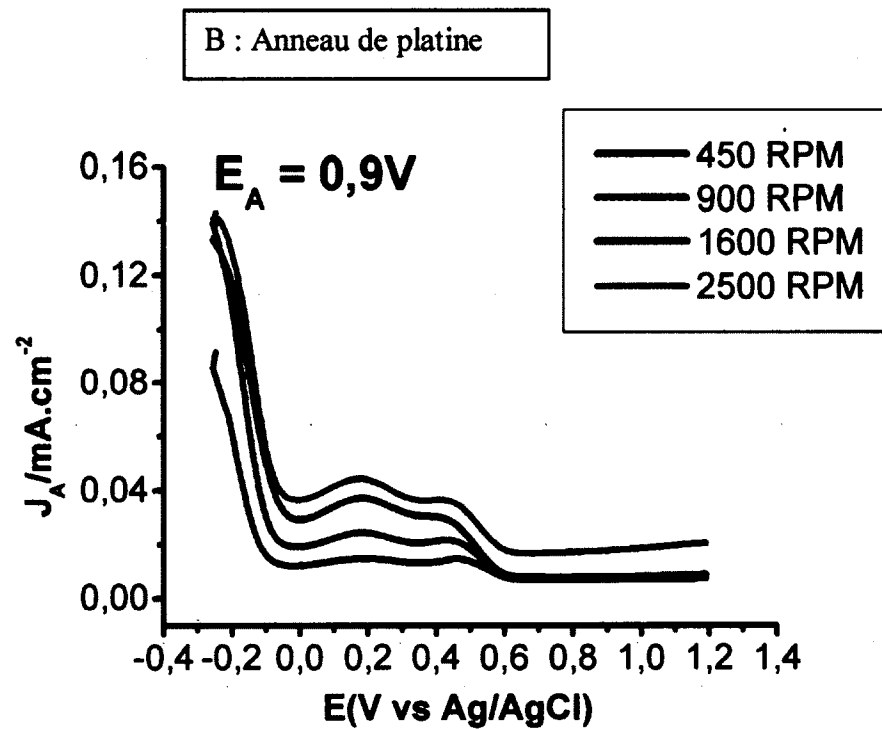
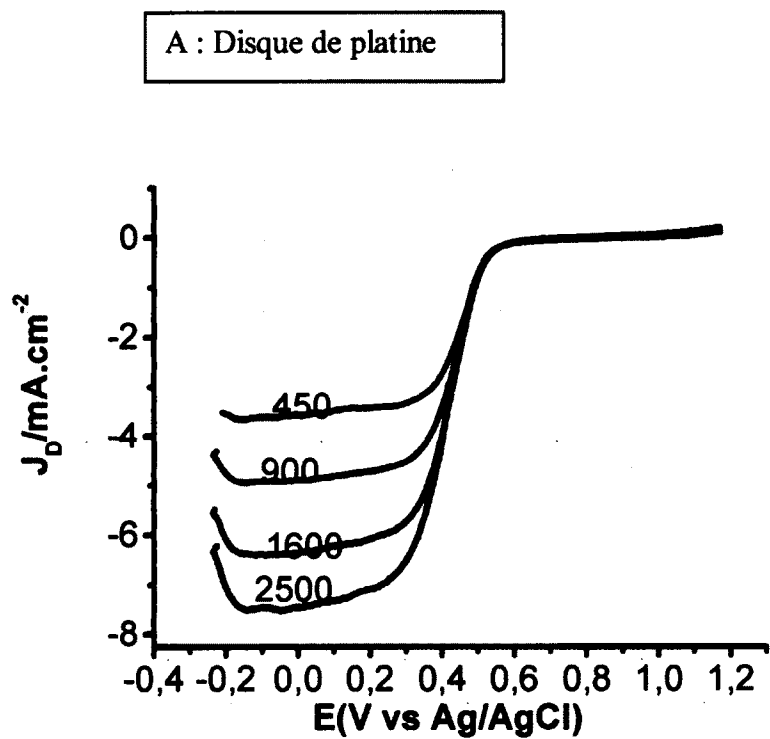


Figure 10: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque de platine en milieu HClO_4 0,25 M à la vitesse de balayage de 10 mV/s et aux vitesses de rotation comprises entre 450 et 2500 RPM.

Il est donc important de déterminer le nombre d'électrons ayant servi à la réaction. Pour cela on procède au tracé des courbes de Levich- Koutecky et on détermine le courant cinétique. Le calcul de ces électrons permettrait de confirmer que la réduction de l'oxygène se fait à quatre électrons comme il a été montré dans des études précédentes (53). Seulement, il n'avait jusqu'ici pas été possible de dire si le mécanisme passait directement par quatre électrons ou s'il passait par le peroxyde. Les résultats sur l'anneau permettent de confirmer que le mécanisme passe effectivement par le peroxyde, et de ce fait, le mécanisme n'est pas direct, mais se fait en deux phases. Ainsi, l'oxygène est d'abord réduit en peroxyde. Cette réaction utilise deux électrons. Elle serait la raison de la première vague d'augmentation de courant dans la plage de potentiel de 0,6 à 0,3 V vs Ag/AgCl sur le disque, puis diminution de courant observée sur la courbe correspondant à l'anneau. Le peroxyde ainsi formé serait ensuite réduit en eau. Cette réaction utilise, de même que la précédente, deux électrons. On pourrait associer cette réaction à la deuxième vague d'augmentation puis diminution de courant observée à des potentiels plus négatifs.

La réduction de l'oxygène sur le platine montre une activité intéressante. Lors de la réduction de l'oxygène, on aurait ainsi un processus électrochimique à deux ou à quatre électrons, le facteur déterminant est la vitesse à laquelle se désorbent les peroxydes. Dans le cas des matériaux tels que le cuivre, la réduction de l'oxygène se réaliserait préférentiellement d'après le processus à deux électrons, parce que ceux-ci permettent une vitesse de désorption des peroxydes élevée. Cependant, d'autres matériaux permettent la prédominance du mécanisme à quatre électrons à cause de la faible vitesse de désorption. Ce mécanisme est appelée mécanisme en série lorsque la réduction complète en eau est faite avec un intermédiaire de peroxyde. C'est notamment le cas observé lors de la réduction directe de l'oxygène sur le platine. Cependant, le mécanisme peut être affecté par la présence ou l'absence de certaines molécules. Ainsi, la section suivante montre l'effet de la présence d'anions en solution lors de la réduction de l'oxygène sur le platine.

3.3.2) Effet d'anions adsorbés sur la réaction électrocatalytique

Il a plusieurs fois été démontré que l'adsorption influence le mécanisme de réaction (24). En effet, en dehors de l'adsorption des espèces oxygénées (une des étapes déterminantes de la réaction de réduction) d'autres anions tels que les (bi) sulfates ou les halogénures peuvent, en s'adsorbant, grandement affecter l'activité du platine en ce qui concerne la réduction de l'oxygène. Pour observer l'effet des halogénures lors de la réduction de l'oxygène, nous avons choisi de placer l'anneau au potentiel fixe de 0,9V. Ceci a été choisi après avoir effectué un voltammogramme cyclique du platine en milieu perchlorique en présence de bromures. On observe ainsi le potentiel auquel les bromures commencent à s'oxyder, qui dans ce cas est 0,9V.

La Figure 11 montre le voltammogramme cyclique du disque de platine polycristallin en milieu HClO_4 0,25M en présence de 0,001M de bromures, à 20 mV/s et 900 RPM de vitesse de rotation. On observe que dans la zone de dégagement d'hydrogène, les pics d'adsorption/désorption sont presque inexistantes. Cette zone fait place à la double couche qui s'étale sur une plus grande zone de potentiel qu'observé dans le cas du platine en milieu acide en absence de bromures. En effet le courant est plus grand en présence de bromures qu'il est difficile d'observer les pics caractéristiques du platine. On constate également que les pics de formation et de réduction d'oxydes de surface sont inexistantes. Ceci suggère que les bromures s'adsorbent à la surface du disque de platine, formant une couche qui empêche la formation de l'oxyde de platine. En présence d'oxygène, nous observons une modification importante dans la cinétique de réaction. La Figure 12A représente la réduction de l'oxygène sur le disque de platine en milieu HClO_4 0,25 M en présence de bromures. On observe sur la courbe de réduction, une augmentation lente du courant représentant la partie cinétique du processus. Un pic est observé au lieu d'un plateau. En présence de bromures, la réduction de l'oxygène présente un voltammogramme cyclique différent. Tout d'abord, le plateau de diffusion bien défini fait place à un pic. La pente de Tafel est déplacée vers des potentiels plus négatifs. Ce pic apparaît dans la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le platine. Il correspondrait à la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le platine, qui est également à la zone de réduction de

l'oxygène. La Figure 12B montre la courbe obtenue sur l'anneau en milieu HClO_4 0,25 M en présence de bromures. On constate que lorsque l'anneau est fixe au potentiel 0,9 V, on a un plus petit courant que si le potentiel est de 1,2 V. Ce potentiel est choisi vu qu'il permettrait d'observer l'oxydation de bromures en dibrome. On observe cependant la présence des deux pics de formation de peroxyde d'hydrogène. Nous avons en effet constaté dans ce cas que la réduction était bloqué jusqu'à la désorption complète des bromures et que ceux-ci permettaient au dégagement d'hydrogène de s'effectuer a des potentiels plus négatifs. Ce pic observé sur le disque pourrait correspondre à l'adsorption/désorption des bromures. Le courant étant beaucoup plus grand que celui observée a 0,9 V, il est possible qu'il résulte de la contribution des peroxydes et des bromures. Lors de l'adsorption des bromures, les sites d'adsorption de l'oxygène sont bloqués. La réduction ne commence qu'à la désorption des bromures. Le chemin suivi est à quatre électrons, mais passe également par la formation de peroxyde d'hydrogène. Le calcul du pourcentage de peroxyde d'hydrogène formé aboutit à 10,81%. Ceci est plus élevé que celui observé en absence de bromures.

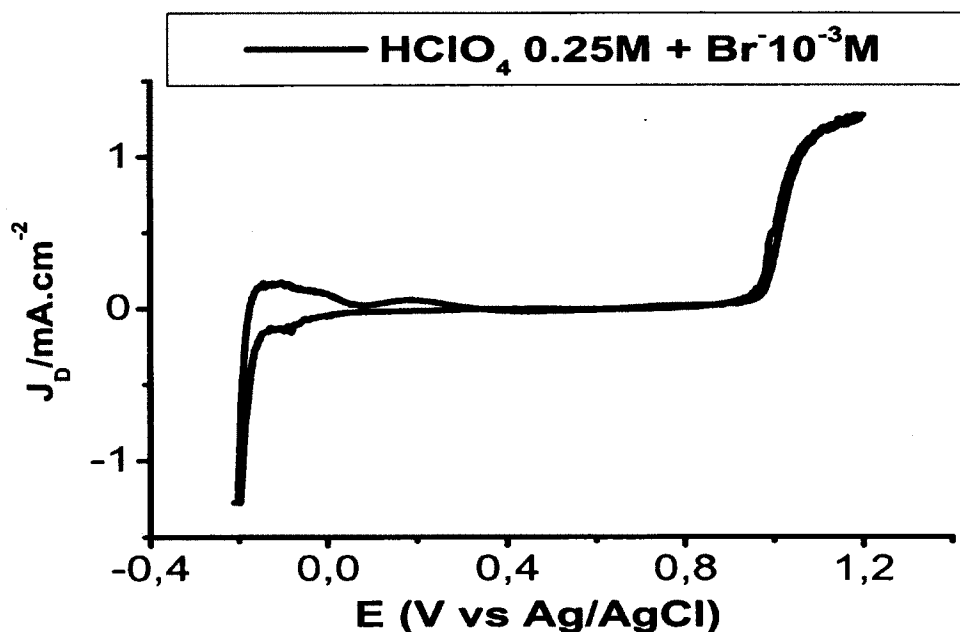


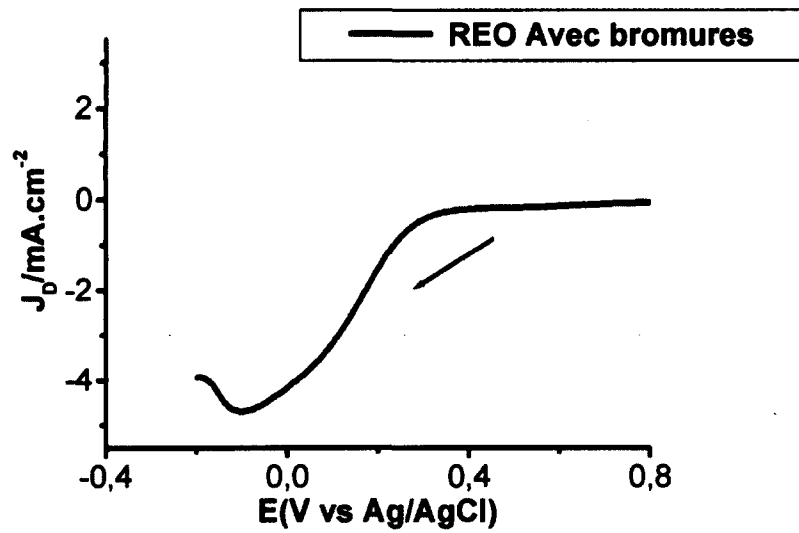
Figure 11: Voltammogramme cyclique du platine polycristallin en milieu HClO_4 0,25M + Br^- 0,001 M. La vitesse de balayage est de 10 mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM.

La présence des bromures accroît donc la production de peroxyde d'hydrogène, et le courant de réduction décroît. D'autre part la formation de peroxyde d'hydrogène survient à des potentiels plus négatifs. Tout ceci est attribué au blocage des sites d'adsorption à la surface (54). Les précédentes observations permettent ainsi de s'interroger sur l'influence du milieu électrolytique. Nous avons donc réalisé en milieu alcalin, la réduction de l'oxygène sur électrode de platine que nous discutons dans la section suivante. Nous avons ensuite procédé à la réduction de l'oxygène sur le platine en milieu alcalin et en présence de bromures.

3.3.1) Réduction de l'oxygène sur électrode de platine en milieu NaOH

Les résultats précédents ont permis de comprendre l'importance de la composition de la solution électrocatalytique. Au regard de toutes ces observations, il serait pertinent d'observer ce qui se produira, dans les mêmes conditions, en milieu basique. La Figure 13 représente la réduction de l'oxygène sur l'électrode de platine en milieu NaOH 1 M. La vitesse de balayage utilisée est de 10 mV/s. On a fait varier la vitesse de rotation de 450 à 2500 RPM. On observe que plus on augmente la vitesse de rotation, plus le courant augmente. D'autre part, l'allure des courbes semble bien différente de celle qu'on observait en milieu acide. En effet, on a un courant proche de zéro entre 0,8 et 0,0 V. Ensuite on observe une diminution jusqu'au potentiel -0,4 V. L'allure qu'on observe par la suite est assez complexe à décrire, vu qu'il ne s'agit ni d'un plateau ni d'un minimum. Nous avons donc procédé à des voltammétries cycliques, pour voir si la courbe retour présenterait un pic ou un plateau plus défini. Nous obtenons ainsi des courbes de même allure à l'aller et au retour. Ces courbes sont tout de même en certains points, comparables à celles précédemment observées lors de la réduction de l'oxygène en milieu acide sur électrode de platine. Et dans ce cas-là, le pic observé avait été attribué à l'adsorption/désorption des espèces en solution. Dans ce cas, il pourrait également s'agir d'une adsorption/désorption compétitive de l'adsorption/désorption de l'oxygène. En effet, il est possible que l'adsorption des hydroxydes occupe des sites sur le platine et diminue le nombre de sites disponibles pour rompre la liaison O-O. Ainsi, sur le platine, la cinétique est affectée par l'adsorption des espèces en solution.

A



B

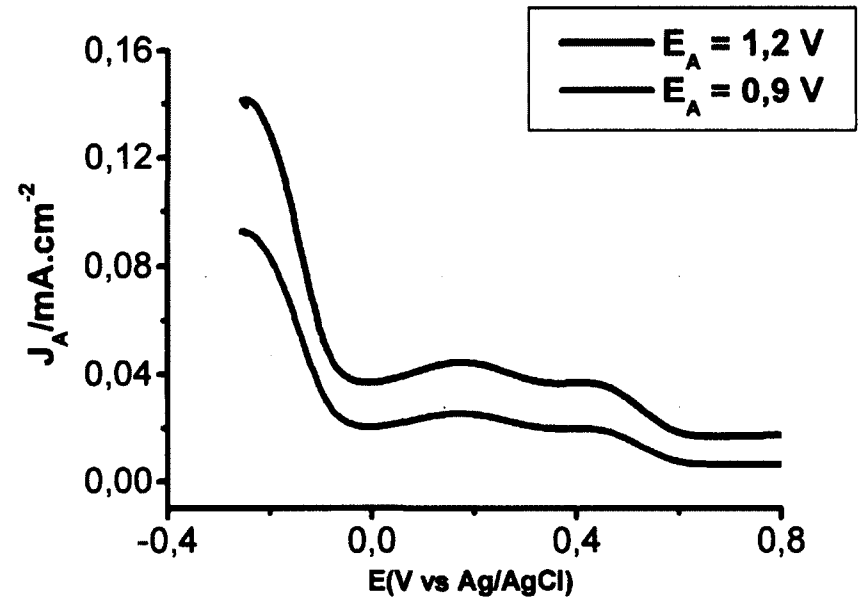


Figure 12: Voltammogrammes de la réduction de l'oxygène sur le disque (courbe A) et l'anneau de platine (courbe B) en présence de bromures : HClO_4 0,25 M + Br^- 10^{-3} M. La vitesse de rotation est de 900 RPM, la vitesse de balayage est 10 mV/s

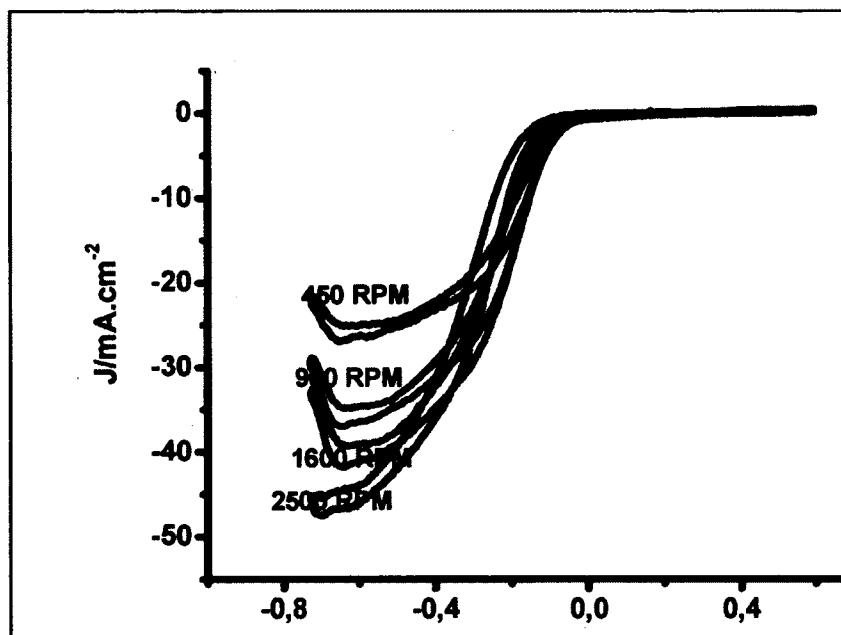


Figure 13: Voltammogramme de la réduction de l'oxygène sur électrode de platine (5 mm) en milieu NaOH 1 M à la vitesse de balayage de 10 mV/s aux vitesses de rotation comprises entre 450 et 2500 RPM.

La réduction semble produire majoritairement de l'eau mais donne également de petites quantités de peroxydes d'hydrogène. Il pourrait alors être intéressant de comparer ce comportement à celui d'un matériau de transition tel que le cuivre.

3.4) Réduction de l'oxygène sur électrode de cuivre

3.4.1) *Électrode de cuivre en milieu acide*

L'étude des phénomènes de l'interface a permis de mieux comprendre la modification des surfaces sur les métaux nobles. Aujourd'hui beaucoup de recherches sont faites dans le but de comprendre cette modification sur les métaux de transition tels que l'or, le cuivre, le nickel et

l'argent. Le cuivre est un métal très sensible à l'oxydation. En effet en présence d'oxygène, il se forme rapidement une couche d'oxyde à la surface du métal. En milieu HClO_4 , la Figure 14A montre un voltampérogramme cyclique du cuivre polycristallin en milieu HClO_4 0,25M. Pour éviter l'oxydation de la surface durant l'expérimentation, les voltammogrammes sont réalisés après une protection cathodique de l'électrode qui consiste à maintenir l'électrode à un potentiel négatif pendant une minute avant le début de la mesure. On observe l'oxydation de la surface qui commence au potentiel $E = -0,07$ V puis le dégagement d'hydrogène débutant au potentiel $E = -0,6$ V (vs Ag/AgCl). Entre ces deux potentiels on observe la capacité de la double couche. Cette observation a précédemment été faite par Brisard et collaborateurs (55) et ensuite par Bertrand (13) pour le cas de la surface monocristalline de cuivre Cu (100). Pour observer l'influence de l'adsorption spécifique d'anions, nous avons effectué un voltammogramme cyclique du cuivre en milieu H_2SO_4 (Figure 14B). En effet, entre les surfaces métalliques et les bisulfates, il peut y avoir une forte interaction. Lors de la réduction de l'oxygène ou du dégagement d'hydrogène, la présence d'anions adsorbés peut bloquer les sites normalement réservés à la réaction. Cette adsorption n'est pas évidente sur le cuivre polycristallin mais elle a été mise en évidence sur des surfaces Cu (hkl) (13).

On peut noter également la présence d'une zone d'adsorption/désorption (56) liée à la présence d'espèces oxygénées (57). La concentration en H_3O^+ près de l'électrode s'accroît suite à l'adsorption spécifique d'anions bisulfates. Cette augmentation de concentration réduit la surtension nécessaire au dégagement d'hydrogène. Il est important de connaître le comportement de base du cuivre avant d'étudier la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène (RRO) dans les milieux acides mentionnés. La RRO peut s'effectuer selon le transfert de deux ou quatre électrons. L'électrode tournante à disque et anneau peut nous permettre de détecter l'intermédiaire de réaction, et le potentiel de l'anneau de platine polycristallin est fixé à 0,9 V pour observer l'oxydation des peroxydes.

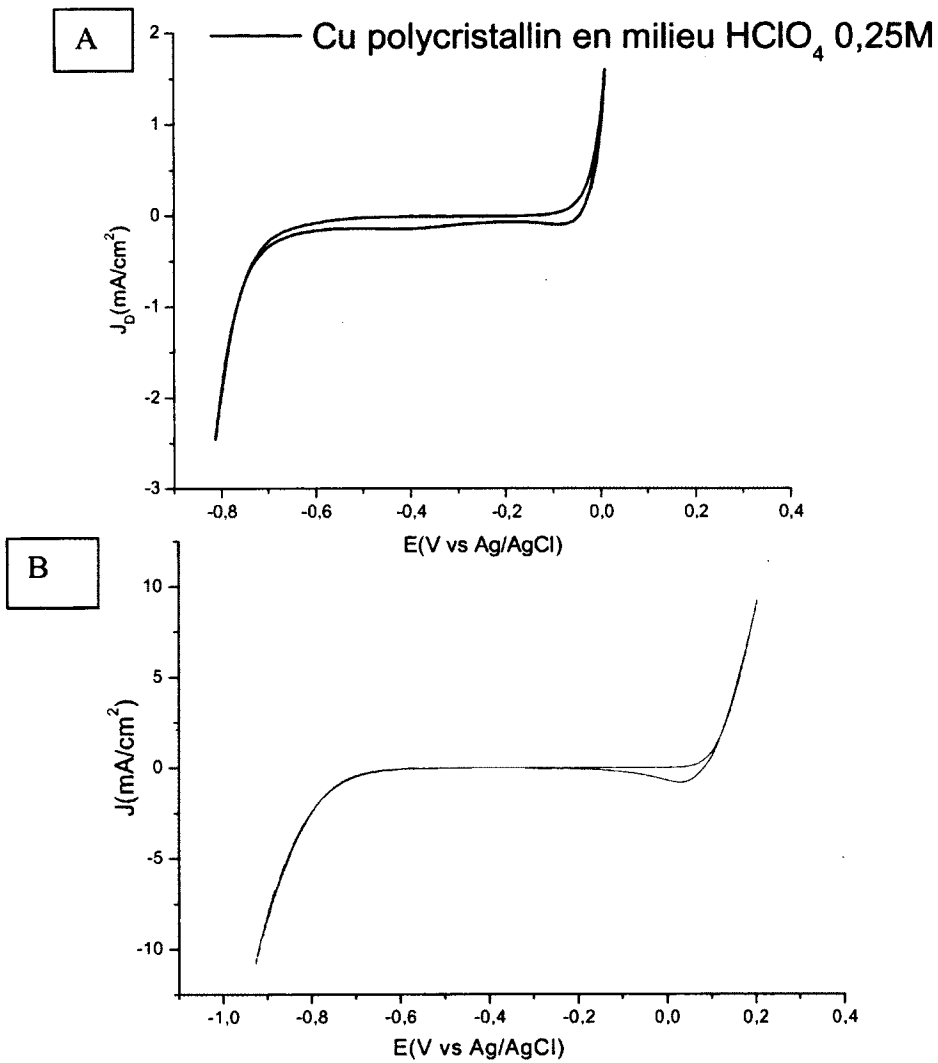


Figure 14: Courbes voltampérométriques du cuivre polycristallin dans (A) 0,25M de HClO₄ et (B) 0,25M H₂SO₄. Ces voltampérogrammes sont obtenus à la vitesse de rotation de 900 RPM et à la vitesse de balayage de 10 mV/s sur un disque de 0,196 cm² de surface géométrique.

3.4.2) *Électrode de cuivre en milieu acide en présence d'oxygène*

Pour mener à bien les expériences et pour en assurer la reproductibilité, un voltammogramme cyclique de l'électrode de cuivre dans une solution de 0,25M HClO₄ est enregistré avant chaque mesure. Ceci permet de vérifier l'état de surface et de s'assurer de l'absence d'oxydes avant le début de l'expérience. On effectue ensuite la mesure de réduction électrochimique en réalisant un balayage anodique (vers des potentiels plus positifs) puis cathodique (vers des potentiels plus négatifs). La mesure électrochimique est précédée d'une protection cathodique. Celle-ci consiste à maintenir l'électrode à un potentiel négatif pendant une durée de temps déterminée, avant d'effectuer l'expérience. Ceci permet de garder une surface polie et inhibe la formation d'oxydes.

Dans cette série d'expériences, l'aire de surface de l'électrode est maintenue constante par l'usage d'une surface polie de diamètre connu ($d = 0,5 \text{ cm}$) dans une électrode tournante à disque et de cuivre ($A = \pi r^2 = 0,196 \text{ cm}^2$) et anneau de platine. Après avoir vérifié la propreté de la surface de cuivre et observé la propreté de la solution et l'absence d'oxydes à la surface, on fait barboter de l'oxygène ultra pur jusqu'à saturation de l'électrolyte support.

L'usage de l'électrode tournante permet un grand contrôle sur la vitesse de l'électrolyte vers l'électrode. D'autre part, on obtient un flux laminaire très reproductible au cours des expériences. Ces dernières permettent de confirmer ce qu'on peut prédire au travers de l'équation de Levich-Koutecky. La Figure 15A montre le voltammogramme cyclique issu de la réduction de l'oxygène en milieu HClO₄ 0,25M, sur l'électrode de cuivre à la vitesse de balayage de 10 mV/s. La vitesse de rotation est variée de 0 à 1600 RPM. La Figure 15B montre la courbe de l'anneau maintenu au potentiel de 0,9V vs Ag/AgCl pour la détection du peroxyde d'hydrogène. En effet le courant de chacun des points des courbes de courant versus potentiel montrées dans la Figure 15 montre une dépendance par rapport aux conditions de transport de masse. Ceci peut se voir à la variation de courant par rapport à la vitesse de balayage.

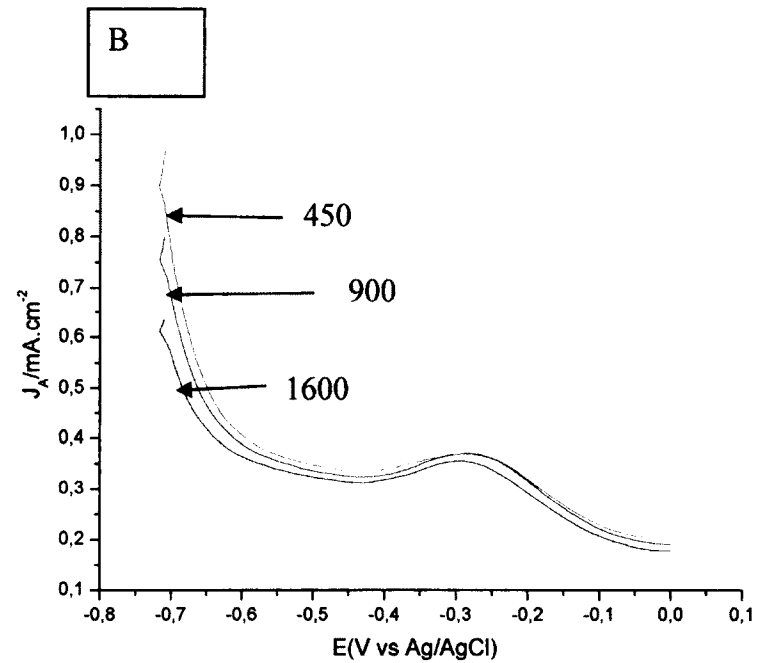
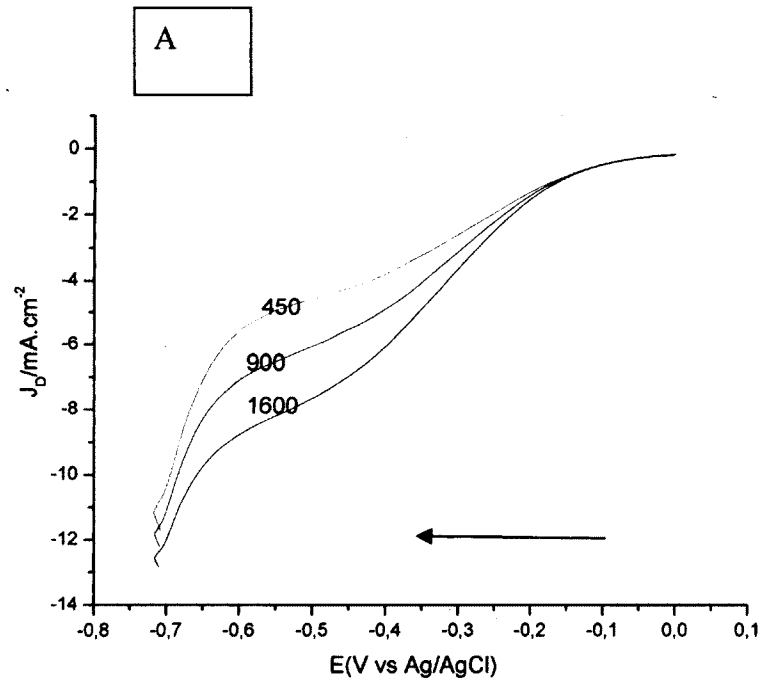


Figure 15: (A) Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque de cuivre en milieu HClO_4 0,25M, à la vitesse de balayage de 10 mV/s. La vitesse de rotation est variée de 0 à 1600 RPM. (B) Détection de peroxyde d'hydrogène par oxydation sur l'anneau ($E_A = 0,9\text{V}$) de platine ($N=0,25$) durant le balayage de potentiel sur le disque.

En général, le courant ou la vitesse de la réaction électrochimique) dépend de la vitesse du processus. Ainsi, la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire sur le cuivre dépend d'une série de processus. Il y a d'abord un transfert de masse du sein de la solution vers l'électrode. Dans ce cas de figure, la diffusion est la méthode prédominante du transfert de masse. On assiste également au transfert des électrons qui s'effectue à la surface de l'électrode. Ensuite, viennent les réactions électrochimiques suivant le transfert électronique. Enfin, les réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption peuvent être observées. Lorsqu'on observe les courbes de balayage de 0V et -0,8V (Figure 15), on constate que le courant du disque varie très peu avec la vitesse de rotation entre les potentiels 0,1 et -0,3 V puis entre -0,6 et -0,7 V. L'observation de la courbe suggère que la formation de peroxyde d'hydrogène s'effectue à environ -0,3V. À ce potentiel commence la formation d'un plateau pas très bien défini ce qui permet de supposer une production de peroxyde d'hydrogène limitée. Enfin, le dégagement d'hydrogène s'effectue à -0,7V.

Les courbes à l'anneau reflètent la réaction qui se fait sur le disque. En effet, l'oxygène est réduit en peroxyde d'hydrogène sur le disque. L'anneau étant au potentiel de détection des peroxydes, on peut suggérer que l'augmentation de courant observée correspond à la formation de peroxyde d'hydrogène. Ceci peut être justifié par l'augmentation de courant à -0,3 V qui correspond à la pente observée sur le disque. On constate que le courant ne varie que très peu en fonction de la vitesse de rotation. Ces observations montrent qu'il y a effectivement production de peroxyde d'hydrogène mais que celle-ci ne dépend pas de la vitesse de rotation. L'allure de la courbe laisse penser que la formation de peroxyde d'hydrogène sur le disque pourrait être associée à une réaction chimique sur l'anneau. Celle-ci pourrait être une adsorption des anions. Les courbes à l'anneau reflètent la réaction qui se fait sur le disque. En effet, l'oxygène est réduit en peroxyde d'hydrogène sur le disque. L'anneau étant au potentiel de détection des peroxydes, on peut suggérer que l'augmentation de courant observée correspond à la formation de peroxyde d'hydrogène. On constate que le courant ne varie que très peu en fonction de la vitesse de rotation. De ce qui précède, il est possible de parler de cinétique mixte dans la formation de

peroxyde d'hydrogène avant la zone de plateau. En effet, le calcul de la quantité de peroxyde d'hydrogène au potentiel 0,3 V permet d'obtenir une valeur de 34,9 %.

Outre la vitesse de rotation, la concentration des espèces en solution ainsi que la vitesse de balayage sont deux paramètres importants. La Figure 16 montre la variation de la réduction de l'oxygène sur le disque de cuivre en milieu HClO_4 à 10 et 100 mV/s. On n'observe pas de changement significatif dans l'allure de la courbe et la densité de courant. Ceci suggère que la réduction de l'oxygène n'est pas une réaction de surface.

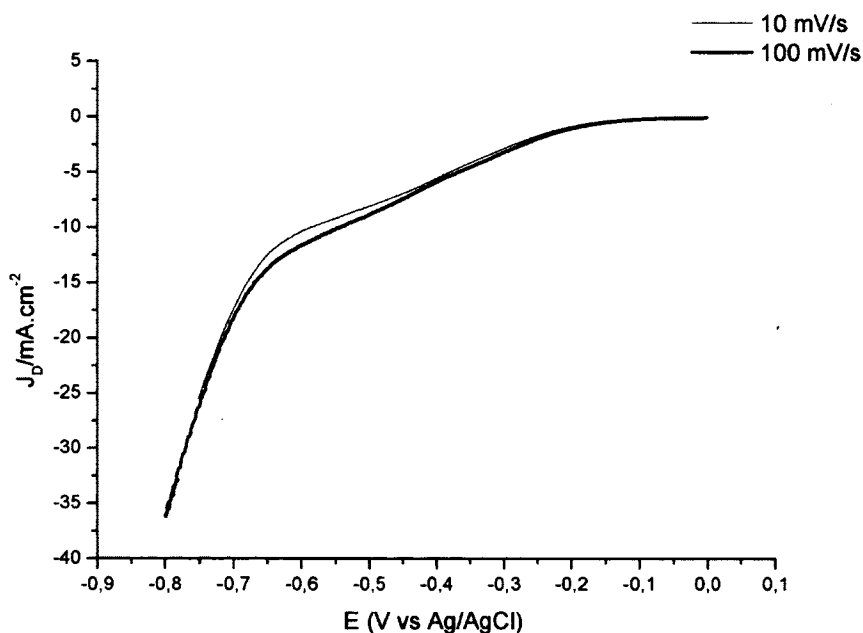


Figure 16: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque de cuivre en milieu HClO_4 0,25M, à la vitesse de rotation de 900 RPM. La vitesse de balayage est variée de 10 à 100 mV/s.

On a également tracé des courbes de Levich-Koutecky représentées à la Figure 17.

On observe la présence d'un courant cinétique de $0,042 \text{ mA/cm}^2$. Cependant la courbe ne passe pas par zéro. Ceci permet de penser que la réaction n'est pas purement cinétique. Elle est donc beaucoup plus complexe et pourrait réunir la cinétique à deux et à quatre électrons.

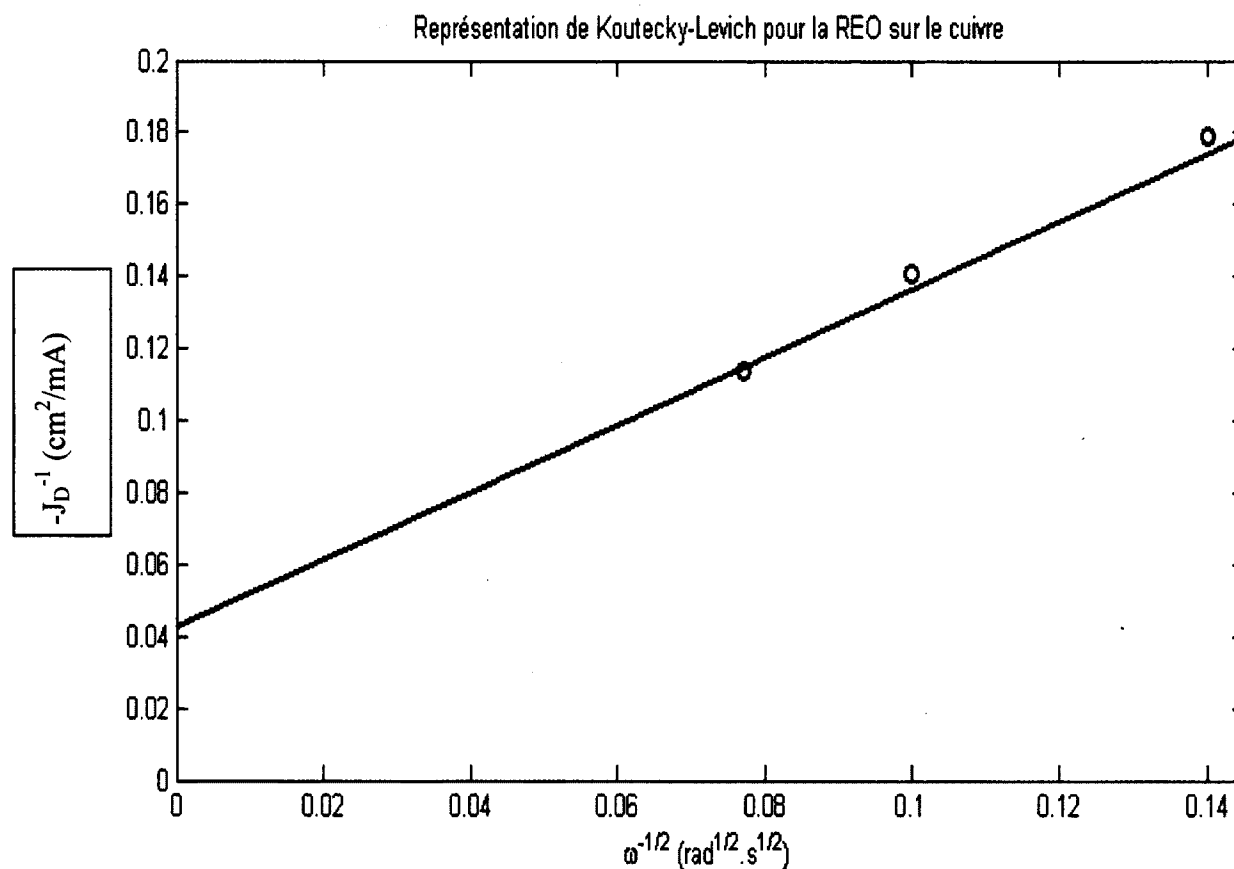


Figure 17 Représentation de Levich-Koutecky de la réduction de l'oxygène sur électrode de cuivre en milieu HClO_4 0,25M. Les données sont prises au potentiel $E = 0,55 \text{ V}$.

La cinétique de la réaction pourrait être associée, comme le montre les courbes de l'anneau, à la présence d'espèces adsorbées. Ainsi pour mieux apprécier l'effet d'anions sur la cinétique de réaction, nous avons procédé à des ajouts de bromures dans la solution.

3.4.3) Effet d'anions sur la réaction électrocatalytique

La réaction de réduction de l'oxygène est une réaction sensible à l'adsorption. Ceci a été remarqué déjà dans notre équipe de recherche par Jiang et Brisard (20), mais également par d'autres auteurs tels que Schmidt et ses collaborateurs (24). En effet, lorsqu'on effectue, dans les mêmes conditions, la réduction de l'oxygène en milieu acide sulfurique et en milieu acide perchlorique, on remarque que l'activité est plus faible en milieu acide sulfurique et qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide. Étant donné que les sulfates sont des anions qui s'adsorbent facilement, plusieurs auteurs s'accordent pour dire que l'adsorption des sulfates est à l'origine de la baisse d'activité (20, 24). Il a également été démontré que le mécanisme de réaction pouvait être affecté par la présence d'anions adsorbés. Ainsi, nous avons pensé observer l'impact de l'adsorption des bromures sur la réduction de l'oxygène en milieu acide perchlorique. Nous avons choisi le milieu acide perchlorique pour qu'il n'y ait pas d'adsorption "parasite" liée par exemple à l'électrolyte support.

L'expérience commence par un voltammogramme cyclique de l'électrode de cuivre en milieu acide perchlorique en présence d'argon. Ensuite la solution est saturée d'oxygène et on effectue la mesure voltamétrique correspondante. Ensuite on injecte une quantité de bromures correspondant à une concentration donnée et on récolte le voltammogramme. On a effectué cette expérience à différentes concentrations et différentes vitesses de rotation les résultats ne se sont pas avérés pertinents parce que la courbe restait la même quel que soit la concentration des bromures. La Figure 18A montre la courbe du disque de cuivre en milieu HClO_4 0,25M en présence d'oxygène et en présence d'oxygène et de 1mM de bromures, à la vitesse de rotation de 900 RPM et à 10mV/s de balayage.

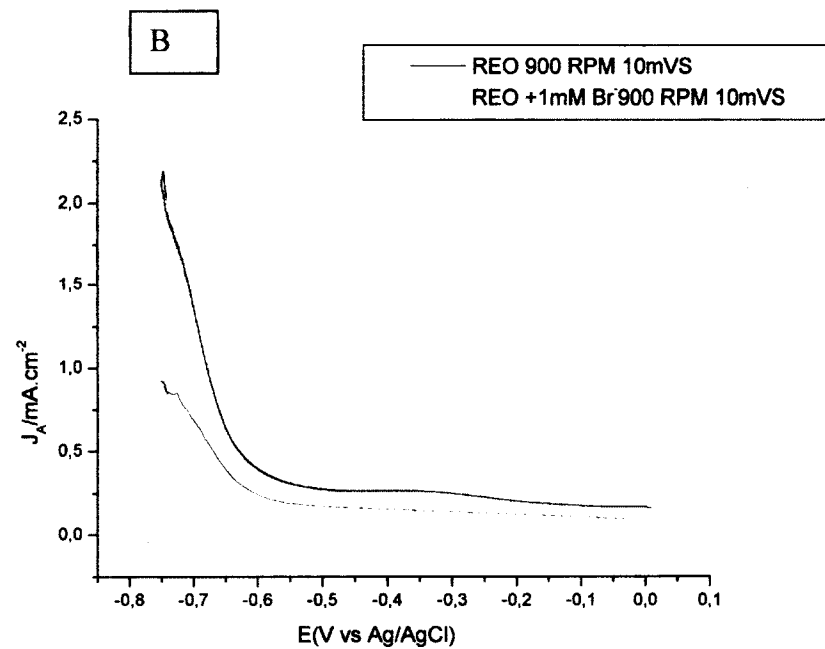
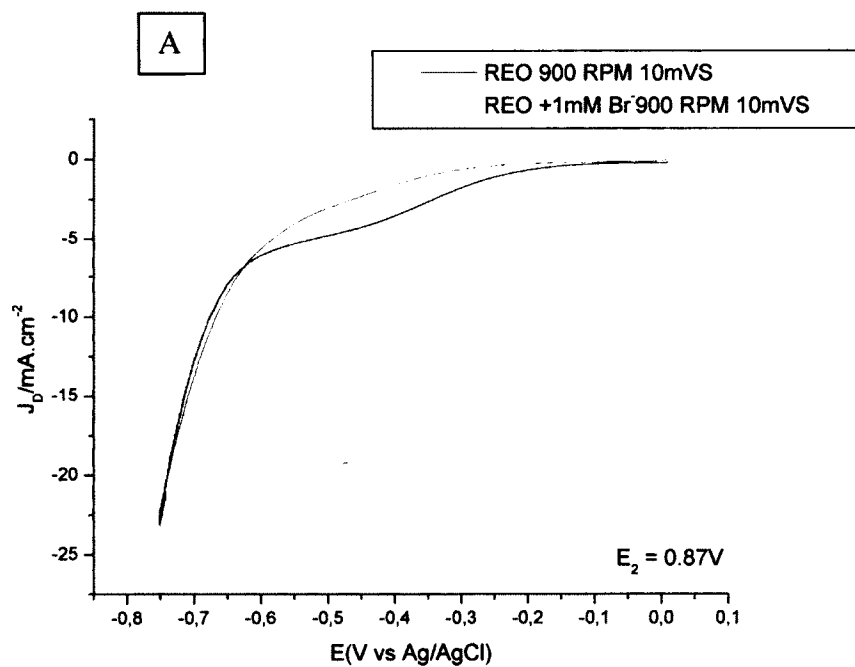


Figure 18: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène sur électrode sur le disque de cuivre (A) et sur l'anneau de platine fixé 0,87 V (B). Les mesures sont effectuées en milieu HClO_4 0,25M et en milieu HClO_4 0,25M + Br^- 1mM. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 10mV/s.

On peut observer que l'absence de bromures permet d'obtenir un plateau pas très bien défini entre -0,3 et -0,7 V vs Ag/AgCl. Lorsqu'on ajoute les bromures en solution, le plateau n'est plus visible. On suggère que les bromures s'adsorbent au même potentiel que commence la réduction de l'oxygène. Celle-ci finit par s'effectuer en même temps que la désorption des anions. Ensuite cette désorption se poursuit jusque dans la zone de dégagement d'hydrogène. Il est possible d'attribuer la légère variation de courant observée dans cette zone à la fin de la désorption des bromures. Une charge excédentaire due à la désorption des anions a été observée dans cas des chlorures (20).

La Figure 18B montre le voltammogramme obtenu lors de la réaction sur l'anneau pendant la réduction d'oxygène sur le disque de cuivre en milieu HClO_4 0,25M et en milieu HClO_4 0,25M+ Br- 1mM. La vitesse de rotation est de 900 RPM, le balayage est à 10mV/s et le potentiel de l'anneau est fixé à 0,9V vs Ag/AgCl. En absence de bromures, la réaction à l'anneau montre que l'espèce formée par la réaction sur le disque, soit le peroxyde d'hydrogène est consommé lors de la réaction sur l'anneau. En effet, le platine permet de décomposer le peroxyde d'hydrogène pour donner de l'oxygène.

La courbe à l'anneau montre une allure similaire pour la RRO en présence et en absence de bromures, la différence majoritaire étant la grandeur du courant. Ce qui permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle même si sur le disque on ne semble pas voir de réduction d'oxygène, il y en a bien une qui s'effectue. On observe que la valeur de courant est plus petite qu'en absence de bromures. D'autre part, la présence d'anions permet de légèrement décaler le potentiel de dégagement d'hydrogène et la valeur de courant lié à celui-ci. La valeur de courant indique que la quantité de peroxyde d'hydrogène disponible pour la réaction à l'anneau est moins grande. En effet, au niveau du disque de cuivre, l'adsorption des bromures qui commence plus tôt que la réduction de l'oxygène a une influence sur celle-ci. La conséquence immédiate est qu'on obtient un taux de conversion d'oxygène en peroxyde d'hydrogène plus élevé, mais à des potentiels beaucoup plus négatifs, d'où la faible proportion de peroxydes disponible à l'anneau. D'autre part, le peroxyde d'hydrogène est connu comme étant un oxydant plus fort que certains

des halogénures en milieu acide. C'est notamment le cas pour les chlorures et les bromures. Ainsi, on peut suggérer qu'outre la réaction de surface des bromures, c'est-à-dire leur adsorption et leur désorption, on assiste également à une réaction chimique. En effet, en présence d'un acide fort tel que l'acide perchlorique, les bromures peuvent être oxydés en dibrome. La présence de peroxyde d'hydrogène en solution peut être expliquée par le fait que lors de la réduction de l'oxygène, toute la quantité de peroxydes n'arrive pas à l'anode. Une fraction est perdue dans la solution. Donc, les peroxydes présents en solution pourraient oxyder les bromures qui s'y trouvent, d'où la réaction chimique sous-jacente. Cette réaction serait à l'origine de l'activation de l'électrode. Ceci pourrait expliquer les dépôts brunâtres observés sur l'électrode après les expérimentations, ce qui exigeait que celle-ci soit repolie avant l'expérimentation. En outre, le décalage de potentiel dans la zone de dégagement d'hydrogène peut être attribué à la désorption des bromures. En effet, d'après la courbe observée sur le disque de cuivre, nous avons suggéré que l'adsorption des bromures commence avant la réduction de l'oxygène, puis sa désorption se termine dans la zone de dégagement d'hydrogène; ce serait la raison pour laquelle celle-ci est retardée et commence à des potentiels plus négatifs.

Ainsi sur le cuivre, on peut remarquer la formation de peroxyde d'hydrogène lors de la réduction de l'oxygène, et également l'impact de la présence d'anions adsorbés sur celle-ci. Il serait donc intéressant d'observer les mêmes effets lors de la réduction de l'oxygène sur métal dont le voltammogramme présente des similarités avec celui du cuivre. Ainsi la prochaine section montre la réduction de l'oxygène sur l'argent et l'impact des espèces adsorbées lors de la réduction catalytique.

3.5) Réduction de l'oxygène sur l'argent et influence d'anions sur la réaction électrocatalytique

3.5.1) Réduction de l'oxygène sur électrode d'argent

L'argent est un matériau dont le voltammogramme est similaire à celui de l'électrode de cuivre, mais qui permet d'observer la réduction à des potentiels plus positifs que ceux auxquelles on a pu travailler sur l'électrode de cuivre. La Figure 19 montre le voltammogramme cyclique du disque d'argent en milieu HClO_4 0,25 M. La vitesse de balayage est de 10mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM. Le voltammogramme cyclique de l'argent ne montre pas de zone UPD de l'hydrogène comme c'est le cas pour le platine. Il montre une zone de dégagement de l'hydrogène à des potentiels très négatifs, et une zone d'oxydation à des potentiels plus positifs. Après l'obtention de notre voltammogramme de base, on fait barboter de l'oxygène pour en effectuer la réduction.

La Figure 20A montre le voltammogramme de réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque d'argent en milieu HClO_4 0,25M à 10 mV/s. On fait varier la de rotation entre 100 et 2500 RPM. On observe que le courant augmente en fonction de la vitesse de rotation. On observe un plateau de diffusion, beaucoup moins défini que celui observé sur le platine et dont l'allure est similaire à celui du cuivre, ce qui pourrait faire penser à une cinétique de la réaction de réduction similaire. Cependant, les courbes observées à l'anneau sont très différentes. En effet la

Figure 20B représente la détection du peroxyde d'hydrogène par oxydation sur l'anneau de platine lors de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque d'argent en milieu HClO_4 0,25M. Le potentiel est fixé 0,9 V vs Ag/AgCl. On observe une augmentation du courant entre les potentiels 0,2 et -0,2 V jusqu'à un maximum atteint à -0,2 V. Puis le courant diminue jusqu'à des potentiels très négatifs. L'augmentation correspondrait à la formation de peroxyde et son oxydation sur l'anneau.

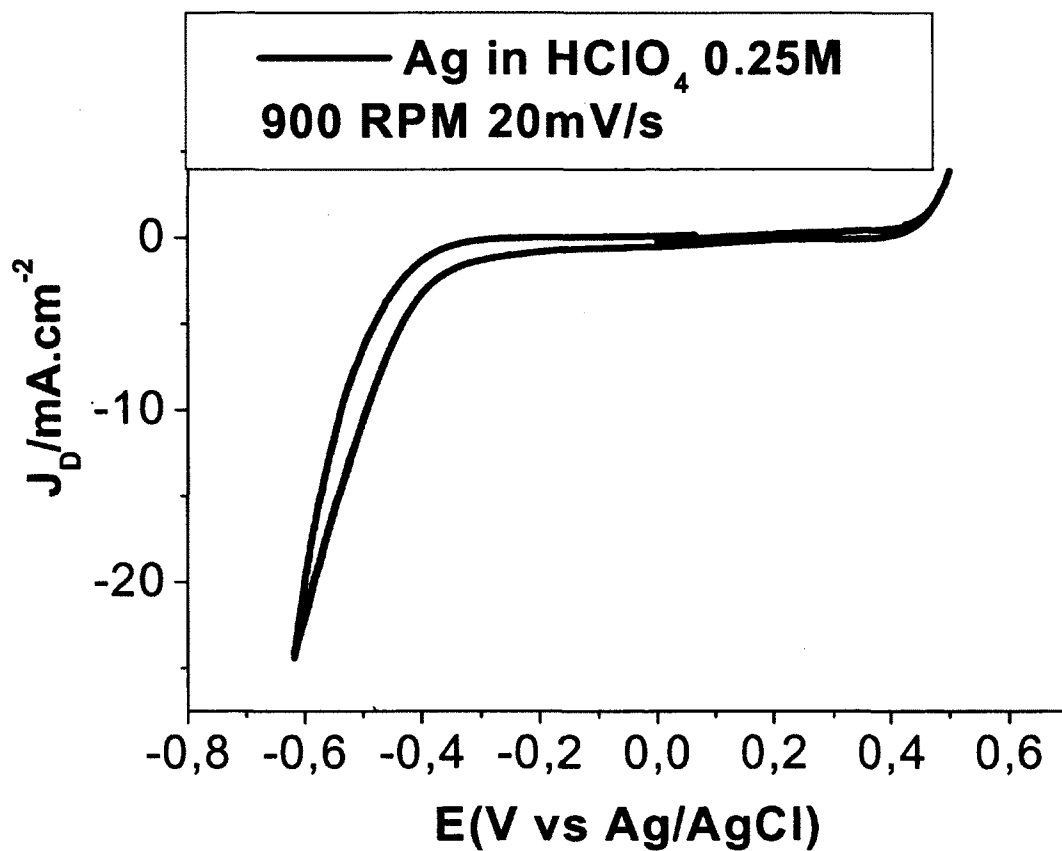


Figure 19: Voltammogramme cyclique du disque d'argent en milieu HClO₄ 0,25 M. La vitesse de balayage est de 10mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM.

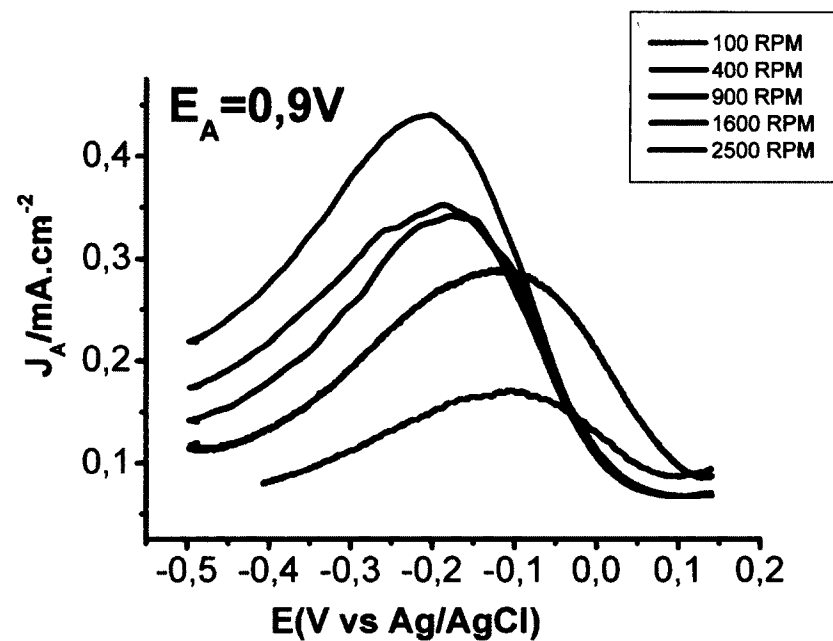
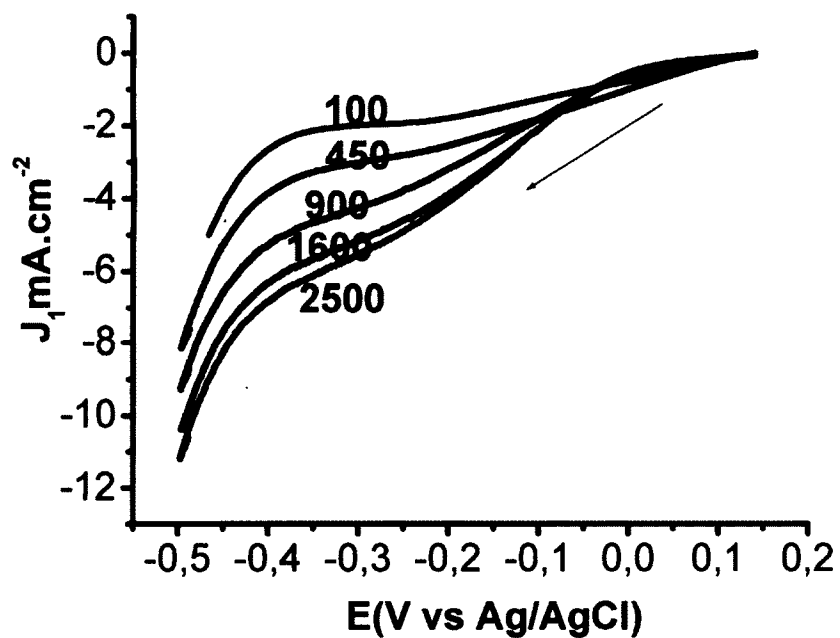


Figure 20: (A) Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène moléculaire sur le disque d'argent en milieu HClO_4 0,25M à 10 mV/s à différentes vitesses de rotation entre 100 et 2500 RPM. (B) Détection du peroxyde d'hydrogène par oxydation sur l'anneau de platine fixé à un potentiel $E_a = 0,9$ V vs Ag/AgCl.

Ainsi, la quantité de peroxyde d'hydrogène apportée à l'anneau est grande et donc le courant augmente. Ensuite ce peroxyde d'hydrogène formé est réduit en eau, ce qui correspond à la décroissance de courant observée avant le dégagement d'hydrogène. Le calcul de la quantité de peroxyde d'hydrogène formée permet de vérifier cette hypothèse. En effet, au potentiel -0,1 V, on a une quantité moyenne de 56,5% de peroxyde d'hydrogène. Ce même calcul permet d'obtenir, au potentiel -0,3 V, un pourcentage de 22,5. Les quantités de peroxydes formées sur ce matériau sont très importantes par rapport à celles observées dans le cas des deux matériaux précédents. A des fins de comparaison, il est donc pertinent de décrire l'impact des halogènes sur le mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène sur l'argent.

3.5.2) *Effet des anions sur la réaction électrocatalytique*

Il est intéressant d'observer l'effet de l'adsorption des bromures dans la réduction de l'oxygène sur l'argent. On peut déduire que le mécanisme est complètement modifié. La Figure 21A représente la réduction de l'oxygène en milieu HClO_4 sur le disque d'argent en présence de bromures. En effet, on observe que la courbe sur le disque montre un courant limite et la réduction ne commence qu'à -0,3 V, ce qui est environ 350 mV plus négatif qu'en absence de bromures. D'autre part, la courbe sur l'anneau montre, avant le dégagement d'hydrogène, un courant limite pratiquement nul. Ceci rend pratiquement impossible le calcul des rendements de peroxyde d'hydrogène lors de la réduction de l'oxygène sur l'argent. Ceci est en effet la preuve que la surface est complètement bloquée, mais aussi qu'on passe d'un mécanisme où la réduction donne de l'eau en passant par le peroxyde d'hydrogène, à un mécanisme qui donne directement de l'eau, c'est-à-dire que la réaction se fait à quatre électrons directement.

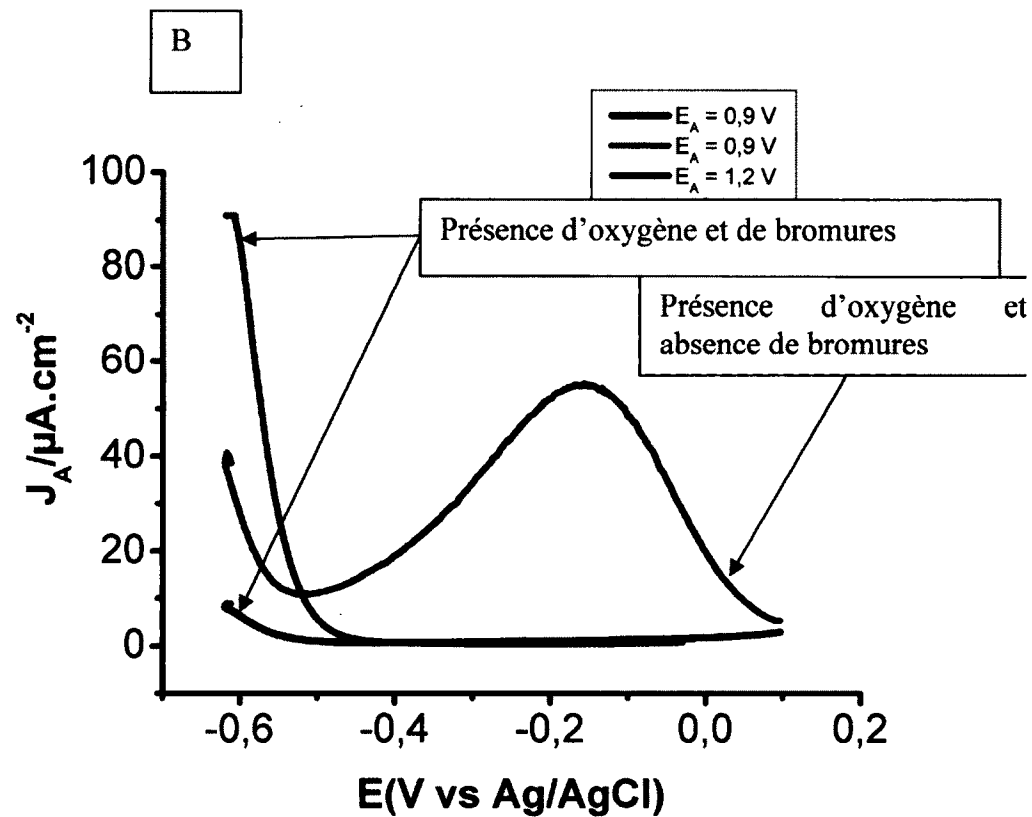
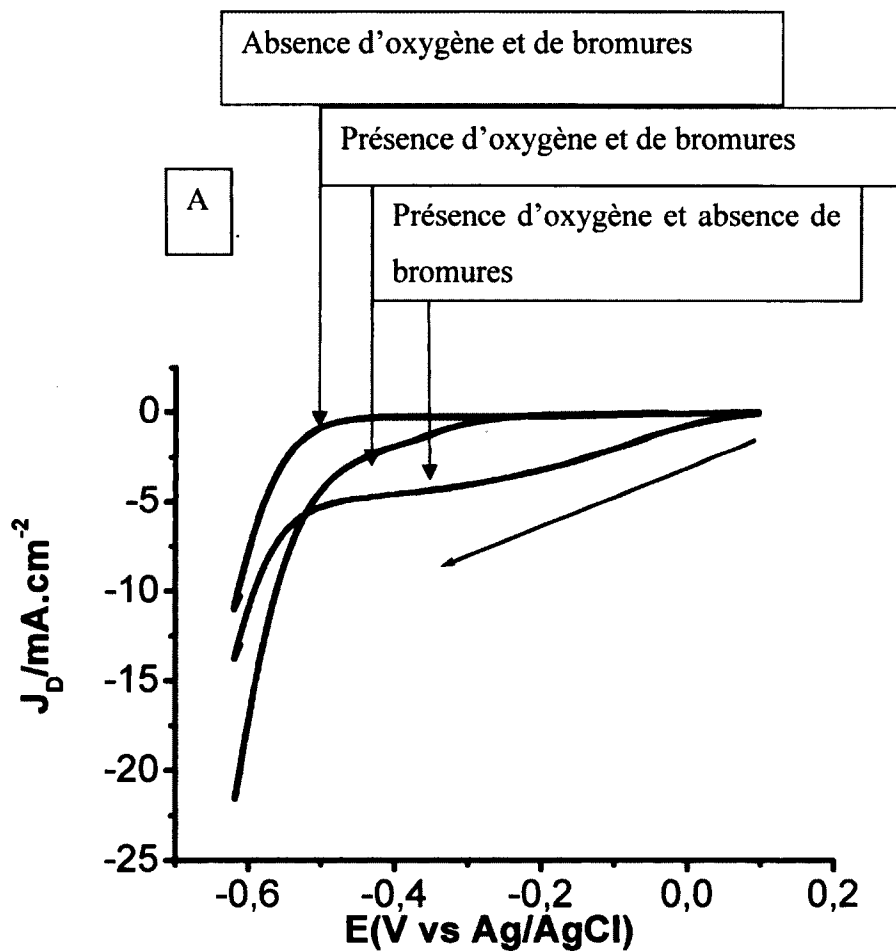


Figure 21: Voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène sur le disque d'argent (courbes A) et l'anneau de platine (courbes B). Les mesures sont effectuées en milieu HClO_4 en absence d'oxygène, lors de la réduction de l'oxygène en milieu HClO_4 et en milieu HClO_4 en présence de bromures. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 10 mV/s.

CHAPITRE 4. RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DES NITRATES SUR ELECTROCATALYSEURS POLYCRISTALLINS DE PLATINE, CUIVRE ET ARGENT

À cause de son intérêt environnemental et surtout des produits de réaction réutilisables qu'on peut en tirer, la réduction des nitrates est une réaction qui présente un intérêt électrochimique dans le nombre de produits formés lors de cette réaction. En effet, on peut obtenir, des nitrites, de l'ammoniac, de l'azote et plusieurs autres composés (30). L'étape déterminante de ce processus a été identifiée par plusieurs auteurs comme étant la réduction des nitrates en nitrites. Cependant, pour passer des nitrites à un autre produit, plusieurs paramètres peuvent être déterminants. En effet, le milieu électrochimique, la présence ou l'absence d'espèces adsorbées et la nature du catalyseur sont trois paramètres importants lors de la réduction.

En effet, selon le matériel d'électrode utilisé, on peut avoir l'un ou l'autre des produits. Ultimement, on souhaitera obtenir de l'azote. Cependant, ceci n'a été observé que dans le cas des alliages entre un matériau noble et un métal de transition, et aussi surtout avec des nano cristaux. Ainsi dans le cadre de cette maîtrise, on a réalisé une étude comparative des trois métaux déjà étudiés pour la réduction de l'oxygène. La première étape consiste à déterminer le potentiel auquel on doit fixer l'anneau. Ceci est assez fastidieux vu que dans le cas de cette réaction, on a différents mécanismes possibles et donc différents intermédiaires de réaction possibles. Parmi ces réactions, plusieurs auteurs (30, 33, 36) définissent celle du passage des nitrates en nitrites comme étant l'étape déterminante de la réaction. Ainsi, nous avons choisi d'observer sur l'anneau la réaction d'oxydation des nitrites qui seraient éventuellement formés à partir des nitrates. Pour cela, on effectue un voltammogramme cyclique du platine en milieu acide perchlorique en présence de nitrites, pour observe le potentiel auquel ceux-ci commencent à s'oxyder. La

Figure 22 présente le voltammogramme cyclique d'une électrode de platine polycristallin en milieu HClO_4 0,25 M en présence de 20 mM de nitrites. La concentration en solution est

maintenue uniforme par une rotation à la vitesse de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s. L'observation de ce voltammogramme montre l'absence de zone UPD de l'hydrogène. Ensuite, on observe une double couche bien plus mince que celle observée dans le cas du platine polycristallin en milieu acide perchlorique (Figure 9). À partir de 0,8 V, on peut observer une augmentation de courant qui correspondrait à l'oxydation des nitrites.

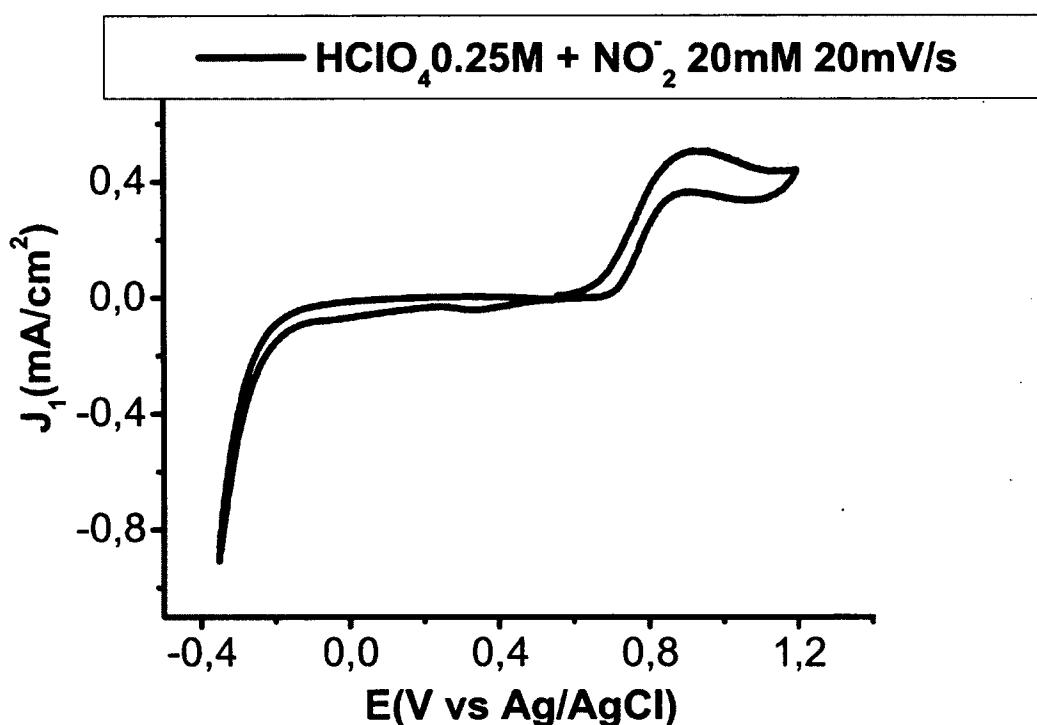


Figure 22: Voltammogramme cyclique du disque de platine polycristallin (5mm) en milieu HClO_4 0,25M + NO_2^- 20 mM. La vitesse de balayage est de 20mV/s et la vitesse de rotation est de 900 RPM.

Cependant, cette augmentation semble être maximale à 1V avant l'oxydation de l'eau. Ainsi, nous placerons l'anneau à un potentiel fixe de 0,9V parce que si celui-ci est placé à 0,8V, l'oxydation des nitrites est minimale et leur détection sera donc inefficace. Placer l'anneau à ce potentiel serait susceptible de biaiser les valeurs en courant liées à l'oxydation des nitrites. Comme dans le cas l'étude de la réduction de l'oxygène, il serait intéressant de commencer par un matériau dont le comportement est connu et caractéristique. Nous décrivons donc dans la section suivante la réduction des nitrates sur le platine.

4.1) Réduction des nitrates sur le platine

4.1.1) Réduction des nitrates sur le platine : effet de la concentration

La cinétique et les mécanismes de réduction des nitrates sont étudiés tant sur les métaux nobles que sur ceux dits de transition. Cette réaction présente un intérêt certain qui est d'autant plus important que l'on a une multitude de produits de réaction. Parmi ces derniers, on peut citer l'hydroxylamine, l'ammoniac, l'oxyde nitreux utilisé comme anesthésique en milieu hospitalier et également d'autres composés azotés plus ou moins stables. Il a été remarqué qu'à des concentrations inférieures à 0,1M de nitrates en milieu acide, en utilisant le platine comme catalyseur, la réduction se fait à des potentiels inférieurs à 0,8V (58). En outre, on remarque la présence d'une espèce fortement adsorbée, celle-ci est le NO_{ads} qui se formerait entre 0,3 et 0,8 V (58). La

Figure 23 montre le voltammogramme de l'électrode de platine polycristallin en milieu acide perchlorique, en présence de nitrates de concentrations comprises entre 1 et 20 mM. La concentration de la solution est maintenue uniforme par une rotation de 900 RPM et les voltammogrammes sont enregistrés à la vitesse de balayage de 20 mV/s. On observe la région de l'évolution de l'hydrogène qui s'étend de -0,47 à -0,4 V.

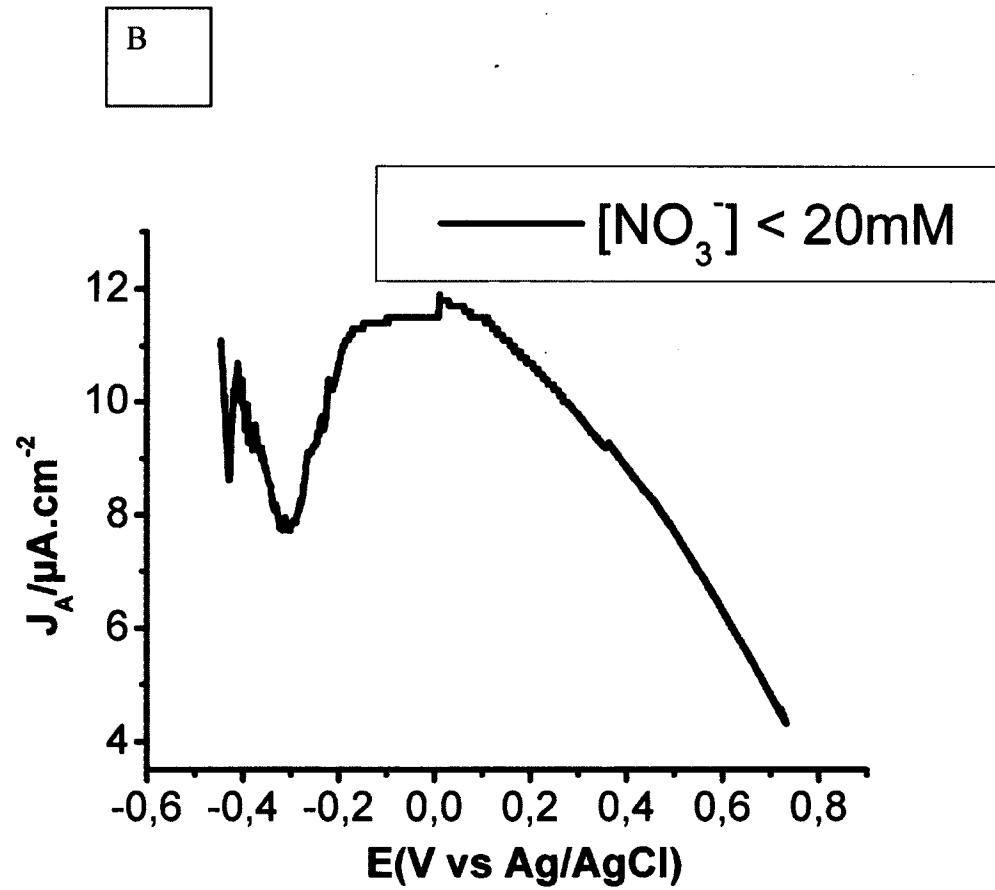
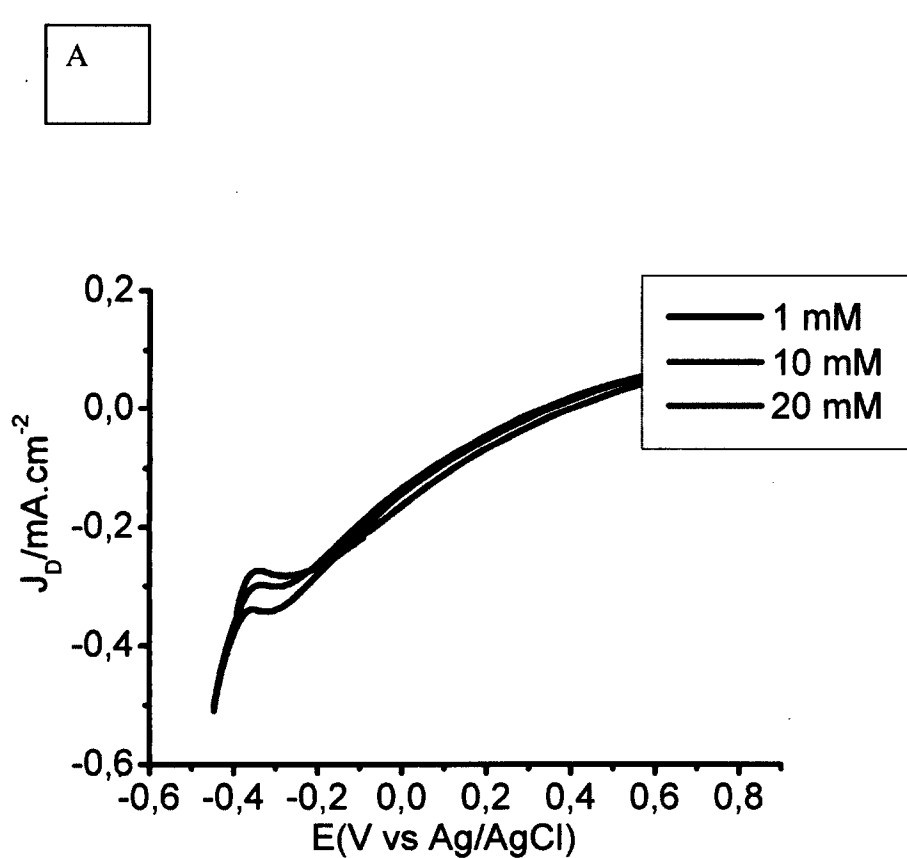


Figure 23: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M à des concentrations inférieures à 20 mM. (A) disque de platine. (B) anneau de platine fixé à un potentiel $E=0,9\text{V}$ (vs Ag/AgCl). La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s.

On observe ensuite, de -0,4 à -0,2 V un plateau mal défini qui montre la réduction des nitrates. À partir de -0,2 V, on observe une augmentation en courant qui se prolonge jusqu'à des potentiels plus positifs. Cette zone de potentiels pourrait être la plateforme de plusieurs réactions simultanées. Pour vérifier ceci, il serait intéressant d'observer les résultats obtenus sur l'anneau lors de l'oxydation des produits de réaction. L'avantage majeur de l'électrode tournante à disque et anneau est que les résultats obtenus sur le disque sont complétés par ceux de l'anneau. En effet, les produits formés au niveau du disque sont soit oxydés, soit réduits, dépendamment du potentiel fixé. Dans le cas de la réaction de réduction des nitrates, nous avons choisi d'observer la réaction d'oxydation des nitrites sur l'anneau à 0,9V vs Ag/AgCl; en effet la réduction des nitrates en nitrites serait l'étape déterminante de la réaction comme cela est mentionné dans la littérature (33). La

Figure 23B représente le voltammogramme de l'anneau de platine polycristallin en milieu acide perchlorique en présence de 20 mM de nitrates. La concentration de la solution est maintenue uniforme par une agitation de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s. On observe une augmentation de courant entre 0,8 et 0,1 V. Celle-ci se termine par un plateau qui s'étend de 0,1 à -0,1 V. On observe ensuite une diminution jusqu'à un minimum à -0,3 V suivi d'une augmentation dans la zone de l'évolution de l'hydrogène.

Lors du balayage vers des potentiels négatifs et en comparant les courbes obtenues sur l'anneau à celles obtenues sur le disque, on observe à -0,3V que le pic sur l'anneau se produit au même potentiel que le plateau atteint au disque. Vu que le potentiel auquel l'anneau est fixé permettrait de détecter la présence des nitrites, l'augmentation du courant qu'on observe dans aux potentiels plus positifs que 0 V, suggère qu'il y a une présence de nitrites antérieure à la réaction électrochimique sur le disque. Ceci pourrait être le fruit d'une réaction chimique qui se produirait avant la réaction électrochimique, phénomène précédemment observé par d'autres groupes de recherche (8, 33). Après cette diminution, on observe une augmentation de courant qui correspondrait à un plus grand apport de nitrites au niveau de l'anneau.

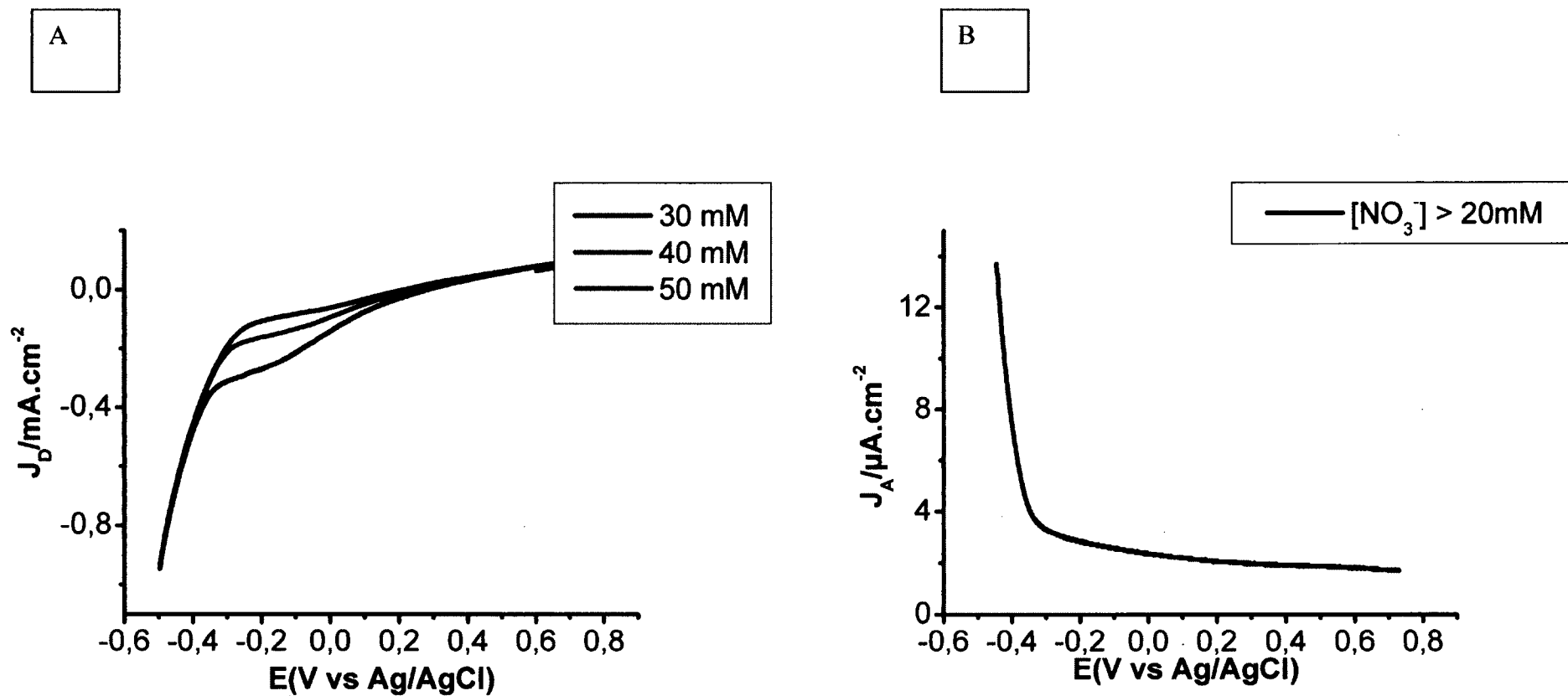


Figure 24: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu $HClO_4$ 0,25M à des concentrations de nitrates supérieures à 20 mM. (A) disque de platine. (B) anneau de platine fixé à $E=0,9$ V (vs Ag/AgCl). La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage de 20 mV/s.

Au vu de tout ce qui précède, les observations sur le disque et l'anneau permettent de suggérer que lors de la réduction des nitrates, on observe d'abord une réduction chimique des nitrates en nitrites. Ensuite, on assiste à la réduction électrochimique des nitrates en nitrites. Ces derniers sont ensuite transformés en un ou plusieurs produits azotés. Tous ces résultats ont été observés à des concentrations inférieures à 20 mM.

Quel que soit la concentration des nitrates en solution, le voltammogramme cyclique du platine en milieu acide perchlorique présente une partie influencée par la cinétique et la diffusion puis une zone régie uniquement par la diffusion. Le courant cinétique dépendant de la vitesse de rotation et de la concentration de l'espèce en solution. On a ainsi observé en premier la variation de la concentration des nitrates en solution. On a ainsi fait varier la concentration de 1 mM à 50 mM. On a pu observer deux comportements distincts, selon la valeur de la concentration. À des concentrations inférieures ou égales à 20 mM, le courant augmente au fur et à mesure qu'augmente la concentration des nitrates. À des concentrations supérieures à 20 mM, la tendance est inversée. Ainsi, lorsqu'on part de 30 à 50 mM, le courant augmente lorsque la concentration diminue. De même, le comportement observé sur l'anneau est différent.

Dans les basses concentrations, on observe une augmentation de courant jusqu'à une valeur maximale, puis celui-ci commence à décroître avant le dégagement d'hydrogène. L'augmentation correspond à la réduction des nitrates en nitrites sur le disque, qui se traduit par la réaction d'oxydation de ces nitrites sur l'anneau. Ensuite, ces nitrites passent, par réduction, sous forme d'un autre intermédiaire de réaction. Le mécanisme ici est constitué juste de deux réactions. À des concentrations plus élevées, l'anneau présente un courant limite supérieur à zéro, qui augmente lentement jusqu'au dégagement d'hydrogène. Ainsi, il est possible qu'au début de la réaction, il y a déjà une petite quantité de nitrite présente dans la solution. Ces nitrites proviennent d'une réaction chimique précédant la réaction de réduction électrochimique qui a lieu, comme précédemment observé dans les concentrations plus basses.

La

Figure 24A présente le voltammogramme d'une électrode de platine polycristallin en milieu HClO_4 0,25 M, en présence de concentrations de nitrates variant de 30 à 50 mM. La solution est maintenue uniforme par une rotation de 900 RPM et les voltammogrammes sont enregistrés à une vitesse de balayage de 20 mV/s. On observe que la zone du plateau est beaucoup mieux définie que celle observée à des concentrations de nitrates plus petites. D'autre part, l'augmentation de la concentration des nitrates est associée à une diminution du courant. Ceci peut être attribué au changement de l'ordre de réaction qui se produirait entre 20 et 30 mM.

La Figure 24B représente le voltammogramme de l'anneau de platine polycristallin en milieu HClO_4 0,25M en présence de nitrates de concentration supérieure à 20 mM. Le potentiel de l'anneau est fixé à 0,9V, la vitesse de rotation est de 900 RPM et le voltammogramme est enregistré à la vitesse de balayage de 20 mV/s. En balayant le potentiel du disque vers des valeurs négatives, on observe une densité de courant limite de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur l'anneau jusqu'au potentiel de dégagement d'hydrogène sur le disque. Le courant non nul confirme les résultats précédemment obtenus selon lesquels il se trouve déjà des nitrites en solution résultant de la réduction chimique. Cependant, contrairement à ce qu'on observe à des concentrations inférieures à 20 mM (Figure 23B), on ne peut confirmer ici que le processus se poursuit après la réduction des nitrates en nitrites. En effet on n'observe pas une diminution significative des nitrites susceptible de montrer que ceux-ci se transforment en une autre espèce (Figure 24B).

4.1.2) *Effet de la vitesse de rotation*

Un autre paramètre tout aussi important est la vitesse de rotation. Elle permet de déterminer le courant cinétique et le nombre d'électrons consommés dans la réaction. Lors de la réduction des nitrates sur le platine, la variation de la vitesse de rotation permet la variation du courant. La

Figure 25 représente le voltammogramme du platine polycristallin en milieu acide perchlorique 0,25M en présence de 10 mM de nitrates. La vitesse de rotation est variée de 100 à 2500 RPM. Les courbes sont enregistrées à la vitesse de balayage de 20 mV/s. On peut observer que, quel que soit la vitesse de rotation, l'allure de la courbe est la même. Cependant, la valeur en courant n'augmente pas linéairement avec la vitesse de rotation. D'autre part, on constate que les valeurs de potentiel de la zone régie par la diffusion sont déplacées vers des potentiels plus négatifs, en fonction de la vitesse de rotation.

À des vitesses plus élevées, soient 1600 et 2500 RPM, on observe une perte considérable du plateau. En effet, le plateau qu'on observe à 900 RPM de rotation s'étend sur environ 100 mV; cette valeur est presque réduite de moitié à 1600 RPM. À la vitesse de rotation de 2500 RPM, le plateau n'est plus large que de quelques millivolts. Ce comportement peut s'expliquer par une diminution de la cinétique du processus global.

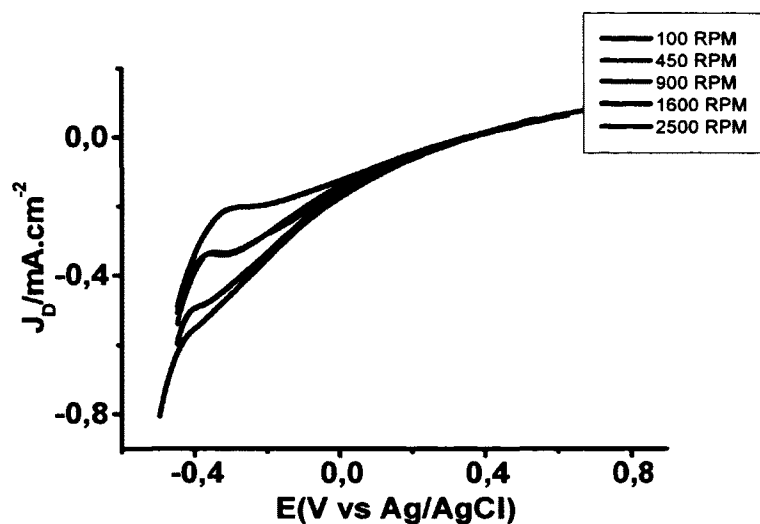


Figure 25: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates en milieu acide HClO_4 0,25M + NO_3^- 10^{-3} M sur disque de platine (5mm) : variation de la vitesse de rotation de 100 à 2500 RPM. La vitesse de balayage est de 20 mV/s.

Cette contribution cinétique est observable à la Figure 26. Elle représente la courbe de Levich-Koutecky pour la réduction des nitrates en milieu acide sur l'électrode de platine. On observe que la courbe ne passe pas par zéro.

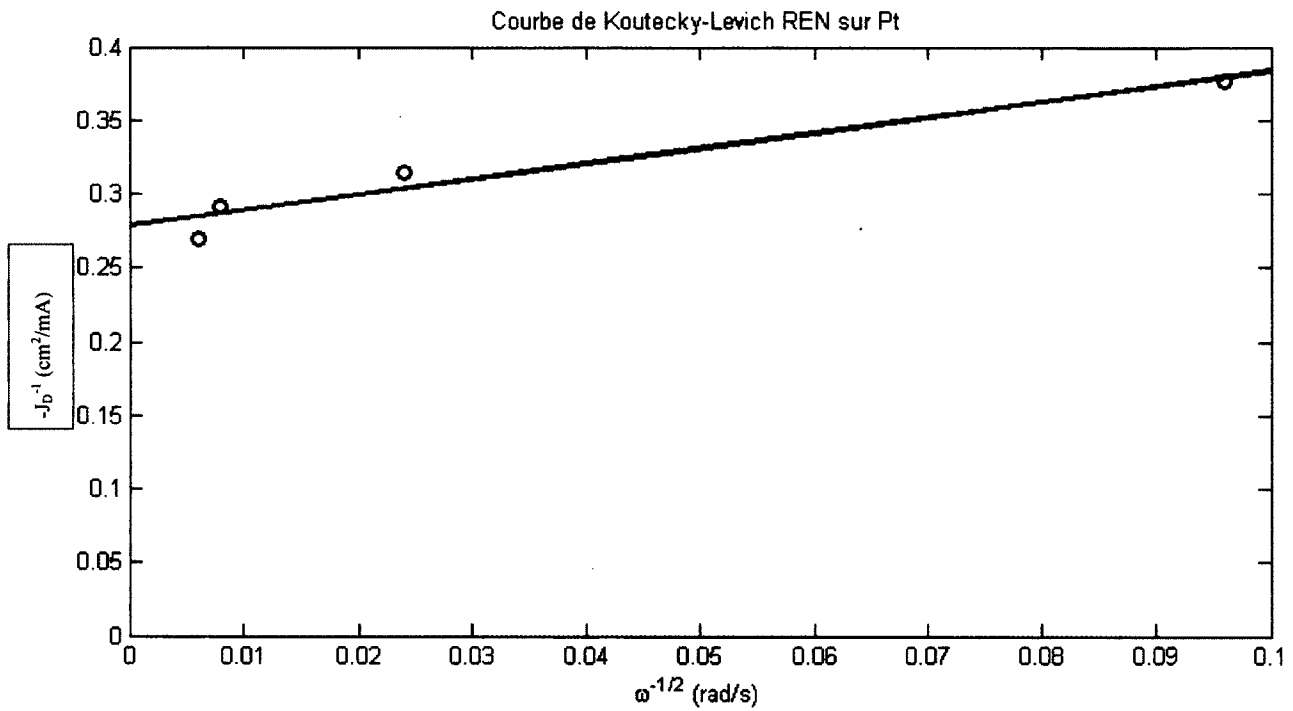


Figure 26: Représentation de Levich-Koutecky pour la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M + NO_3^- 10^{-3} M sur électrode de platine.

4.1.1) Effet de l'adsorption sur la réaction électrocatalytique

Plusieurs auteurs ont comparé la réduction des nitrates en milieu acide perchlorique et sulfurique (30, 32, 39). Une observation a été faite, de manière générale : à des mêmes conditions (concentration, vitesse de rotation, vitesse de balayage), on observe que les valeurs de courant sont plus faibles en milieu acide sulfurique. D'autre part, ce n'est qu'en milieu perchlorique qu'on a déjà pu obtenir l'azote comme produit de réaction final de la réaction de réduction des nitrates (33, 36). Même à des concentrations plus faibles d'acide perchlorique, cette réaction est plus efficace qu'en milieu acide sulfurique de haute concentration. Ces auteurs s'accordent tous pour attribuer cette différence à l'adsorption des sulfates à la surface de l'électrode. En s'adsorbant, ceux-ci bloquent la surface de réaction et la réduction ne peut commencer qu'après la désorption des ions sulfates. Ce phénomène entraîne la réduction des nitrates à des potentiels plus négatifs, produisant des courants faibles. De ce qui précède, on peut affirmer avec certitude que l'adsorption influence de manière significative la cinétique de réaction. Dans le cas particulier du platine, la grande différence peut être observée dans la zone UPD de l'hydrogène. Ce phénomène se montre intéressant à observer sur l'anneau.

La Figure 27 représente le voltammogramme de l'électrode de platine polycristallin en milieu acide perchlorique 0,25M en présence de nitrates de concentration 10 mM et de bromures de concentration 1 mM. La vitesse de rotation est de 900 RPM, et le voltammogramme est enregistré à la vitesse de balayage de 20 mV/s. On compare en les superposant, les courbes en présence et en absence de bromures. On constate première que la valeur de courant est beaucoup plus élevée en absence de bromures. D'autre part, l'allure de la courbe est différente. Le plateau de diffusion commence 250 millivolts plus tôt en présence de bromures. Ce plateau est cependant mal défini et se termine avec le dégagement d'hydrogène. Ce dernier, commence également à des potentiels beaucoup plus positifs en présence de bromures. On peut suggérer que l'adsorption des bromures bloque la surface de réaction, et ils ne se désorbent pas complètement.

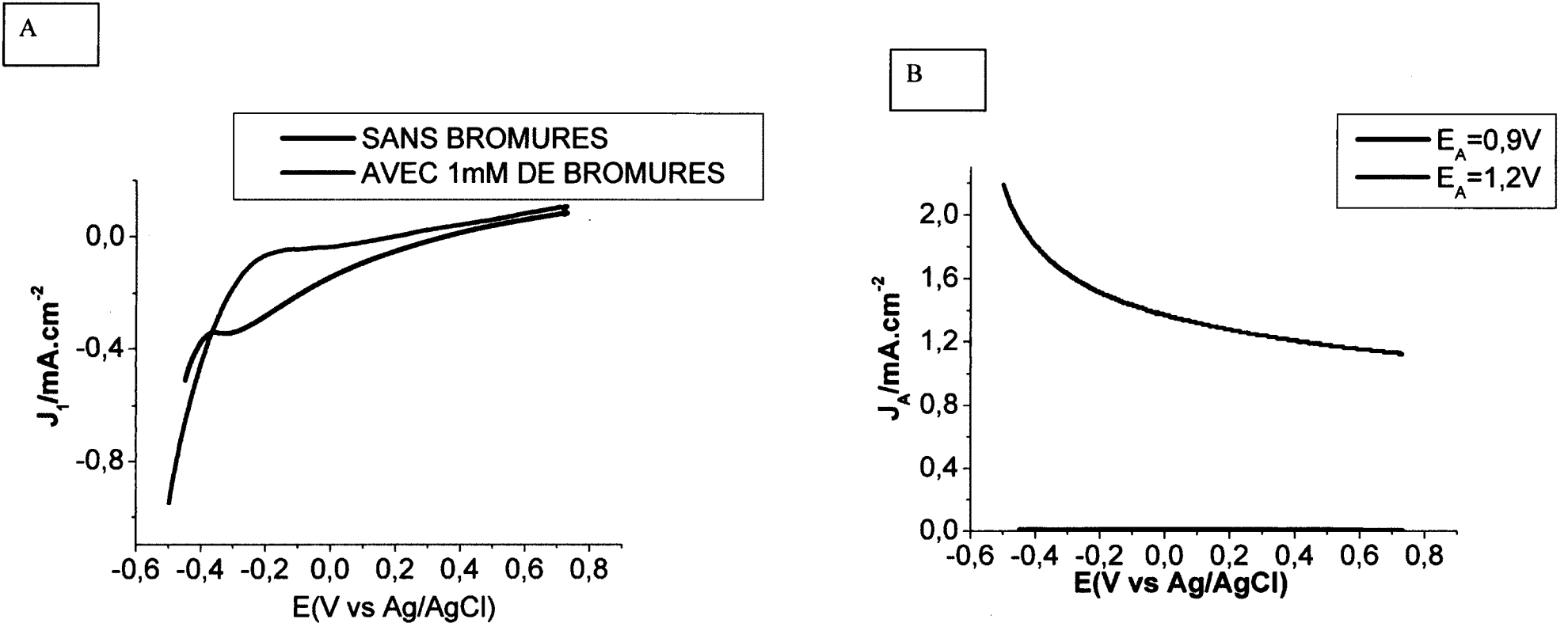


Figure 27: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu HClO_4 0,25M (noire) et en présence de bromures 1mM (rouge) à 900 RPM de vitesse de rotation, 20 mV/s de vitesse de balayage sur électrode tournante à disque (A) et anneau (B) de platine polycristallin

La réduction des nitrates n'aurait donc lieu que dans la zone de dégagement d'hydrogène, d'où la diminution de la valeur en courant observée en présence de bromures. Les observations sur l'anneau permettent de confirmer les précédentes observations.

En effet, la Figure 27B représente le voltammogramme de l'anneau de platine polycristallin en milieu acide perchlorique, en présence et en absence de bromures. Le potentiel de l'anneau est fixé, en présence des bromures à 1,2 V en en absence de ceux-ci, à 0,9V. Ce potentiel fut choisi parce qu'à 1,2V on peut détecter l'oxydation des bromures sur le platine. À ce même potentiel, on peut détecter l'oxydation des nitrites. Cependant, il est important de prendre en compte la réaction d'oxydation de l'eau à ce potentiel. On observe un courant beaucoup plus grand en présence de bromures, permettant de suggérer que les nitrites sont beaucoup moins présents. La courbe montre une diminution jusqu'à un courant limite non nul, très élevé par rapport au courant limite des nitrites précédemment observé (Figure 23B, Figure 24B).

La Figure 28 représente les voltammogrammes issus de la réduction des nitrates sur le disque de platine polycristallin en milieu acide perchlorique à deux concentrations différentes de bromures. La concentration de la solution est maintenue uniforme par l'agitation à 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s. On observe que l'allure de la courbe et surtout la valeur en courant sont identiques pour ces deux concentrations de bromures. On peut ainsi suggérer qu'il n'y a ni oxydation ni réduction des bromures sur le disque de platine. On aurait ainsi affaire à une réaction de surface.

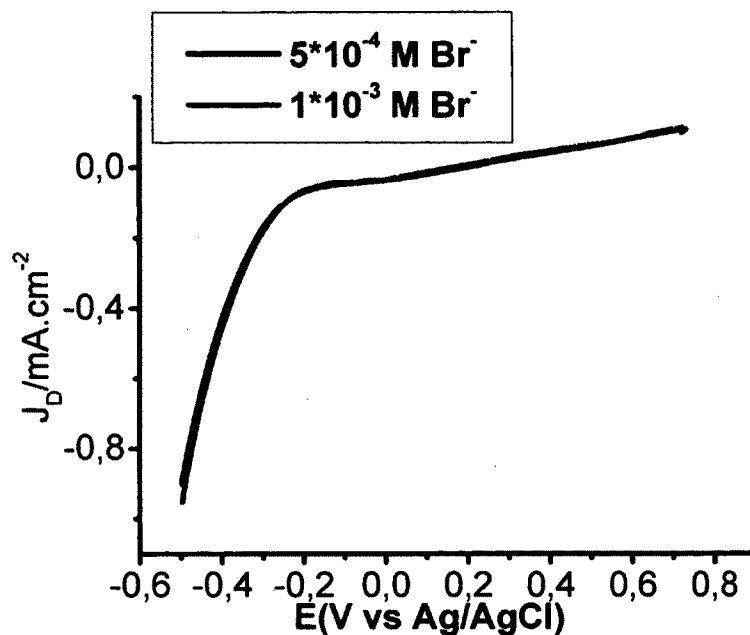


Figure 28: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates sur électrode de platine en milieu acide HClO_4 0,25M + NO_3^- 10 mM en présence de bromures a deux concentrations : 0,0005 et 0,001 M. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est 20 mV/s.

En effet, ces résultats suggèrent que les bromures forment une monocouche à la surface jusqu'à des potentiels assez négatifs pour permettre leur désorption. Cette dernière réaction précéderait la réduction des nitrates. Ainsi, il est donc évident que l'électrolyte et la présence ou l'absence d'espèces adsorbées ont un grand impact sur la cinétique de la réaction de réduction des nitrates. Il serait donc intéressant d'observer cette même réaction en milieu alcalin.

4.1.2) Réduction des nitrates sur le platine en milieu basique

Le voltammogramme cyclique du platine en milieu NaOH 1M présente une zone UPD de l'hydrogène dans les potentiels compris entre -0,3 et -0,8V (vs Ag/AgCl). En allant des potentiels plus négatifs vers les plus positifs, on peut observer sur la Figure 29 , la double couche suivie de la formation de l'oxyde de platine. Cet oxyde est réduit à des potentiels plus négatifs que 0,0V (vs Ag/AgCl). La Figure 30 présente les voltammogrammes issus de la réduction des nitrates en milieu NaOH sur un disque de platine de 5 mm. On peut observer que la zone UPD a subi des modifications. On n'observe qu'un pic d'adsorption et un de désorption à peine présent, contrairement à la courbe de base dans laquelle on pouvait voir deux énergies d'adsorption d'hydrogène différentes. La double couche est plus grande, plus épaisse et se retrouve à des potentiels proches de -0,6 V (vs Ag/AgCl), contrairement à la courbe de base (Figure 29 où le potentiel de double couche est proche de -0,4 V (vs Ag/AgCl)).

La zone de d'oxyde de platine est décalée à des potentiels plus négatifs que sur la courbe de base. Ces observations nous conduiront à suggérer la formation d'ammoniaque. En effet, la réduction des nitrates sur platine polycristallin ne conduit, d'après Koper et ses collaborateurs, (59) à aucun autre produit que celui-là. Il aurait été intéressant d'observer les résultats sur l'anneau de platine, en imposant à celui-ci un potentiel auquel on pourrait détecter l'ammoniaque, pour confirmer cette hypothèse. Cela n'a malheureusement pu être possible à cause des difficultés techniques liées aux appareils.

La Figure 30 montre l'effet de la variation de la concentration des nitrates. Celle-ci a été opérée entre 1 et 20 mM de nitrates. De 1 à 5 mM la variation en courant est très faible et pratiquement négligeable. Entre 5 et 20 mM, la variation en courant est très importante. L'allure de la courbe, à diverses concentrations de nitrates est la même. On suggère alors qu'une plus grande quantité d'ammoniaque est produite à fortes concentrations de nitrates.

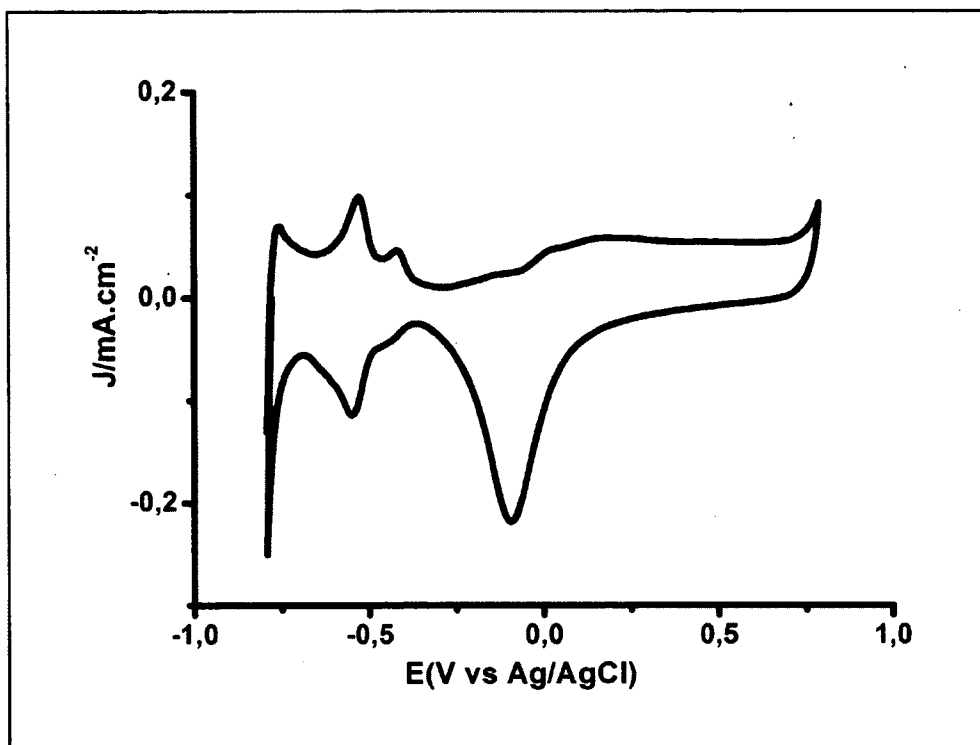


Figure 29 : Voltammogramme cyclique du platine polycristallin (5mm) en milieu NaOH 1 M. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s.

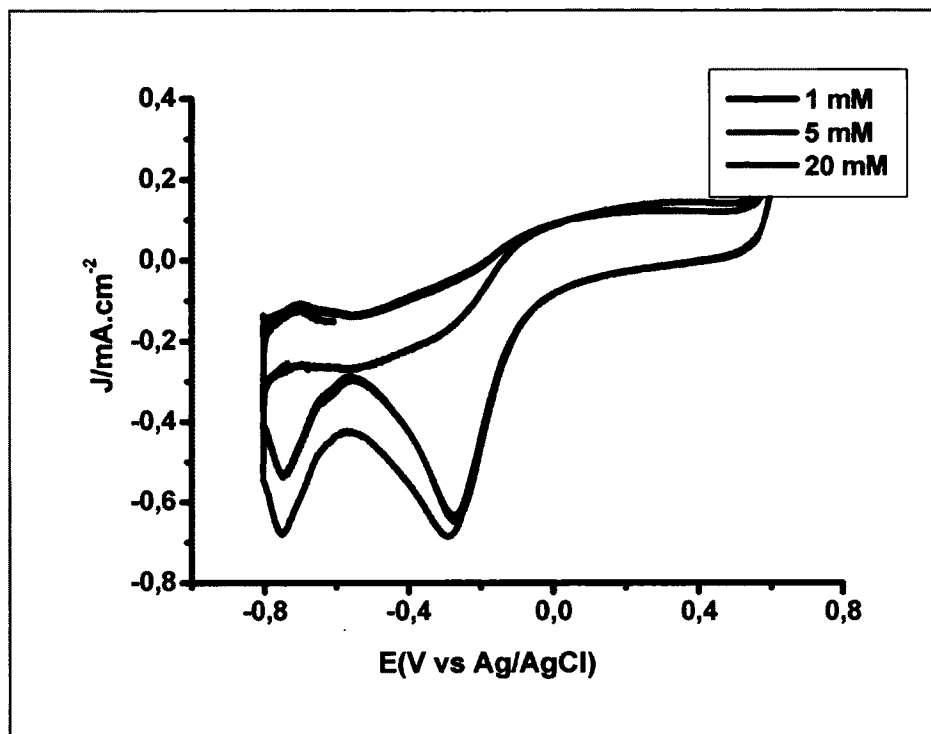


Figure 30: Voltammogrammes issus de la réduction des nitrates sur électrode de platine polycristallin (5 mm) en milieu NaOH 1 M. La vitesse de rotation est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s: variation de concentration de 1 à 20 mM.

4.2) Réduction des nitrates sur le cuivre

Basé sur le mécanisme réactionnel présenté d'abord par Wärna et ses collaborateurs (60) et plus tard repris par d'autres groupes de recherche (8, 33, 40), il a été établi que la capacité des ions nitrates à s'adsorber sur le matériau d'électrode conditionne l'activité de l'électrode de travail. En comparant les métaux de transition pour cette réaction, Dima et coll. (33) ont observé que le cuivre présente une plus grande activité que l'argent et l'or. En milieu K_2SO_4 , en utilisant le cuivre comme catalyseur, ils ont rapporté la présence de NO_2^- , NH_3 , N_2 , N_2O et NO . Cependant, par spectroscopie de masse DEMS, De Vooy et coll. (8) ont affirmé l'absence du N_2O et du N_2 lors de la réduction des nitrates sur le cuivre. Nous avons ainsi trouvé ce matériau intéressant à analyser en utilisant l'électrode tournante à disque et anneau et de tenter de résoudre ce différent.

La Figure 31A A représente le voltammogramme de l'électrode de cuivre polycristallin en milieu $HClO_4$ 0,25M en présence de 10 mM de nitrates. La vitesse de rotation de l'électrode fut variée de 450 à 2500 RPM et la vitesse de balayage était de 20 mV/s. On observe un courant limite qui s'étend sur une zone de potentiel de 0,1 à -0,1 V. Le courant diminue ensuite progressivement jusqu'à une zone régie par la diffusion. C'est un plateau mal défini qui commence à -0,4V et qui se prolonge, aux potentiels plus négatifs, dans la zone d'évolution de l'hydrogène. On peut constater que, comparé à l'activité observée sur le platine, les courants sont 10 fois plus élevés avec le cuivre.

En effet, plusieurs produits ont été détectés par différents auteurs (34), en utilisant le cuivre comme catalyseur, et au nombre de ceux-ci, on compte le N_2 et le N_2O . Ces deux produits se sont par contre révélés absents lors de la réduction des nitrates sur électrode de cuivre. Cependant, la turbulence observée entre 1600 et 2500 RPM lors de la réduction des nitrates sur le platine n'est pas visible dans le cas présent. Les résultats obtenus sur l'anneau s'avèrent importants, pour l'interprétation des résultats obtenus sur le disque.

La Figure 31B représente le voltammogramme de l'anneau de platine polycristallin en milieu acide perchlorique en présence de nitrates. L'anneau est fixé à 0,9 V pour permettre l'oxydation des nitrites provenant de la réduction des nitrates.

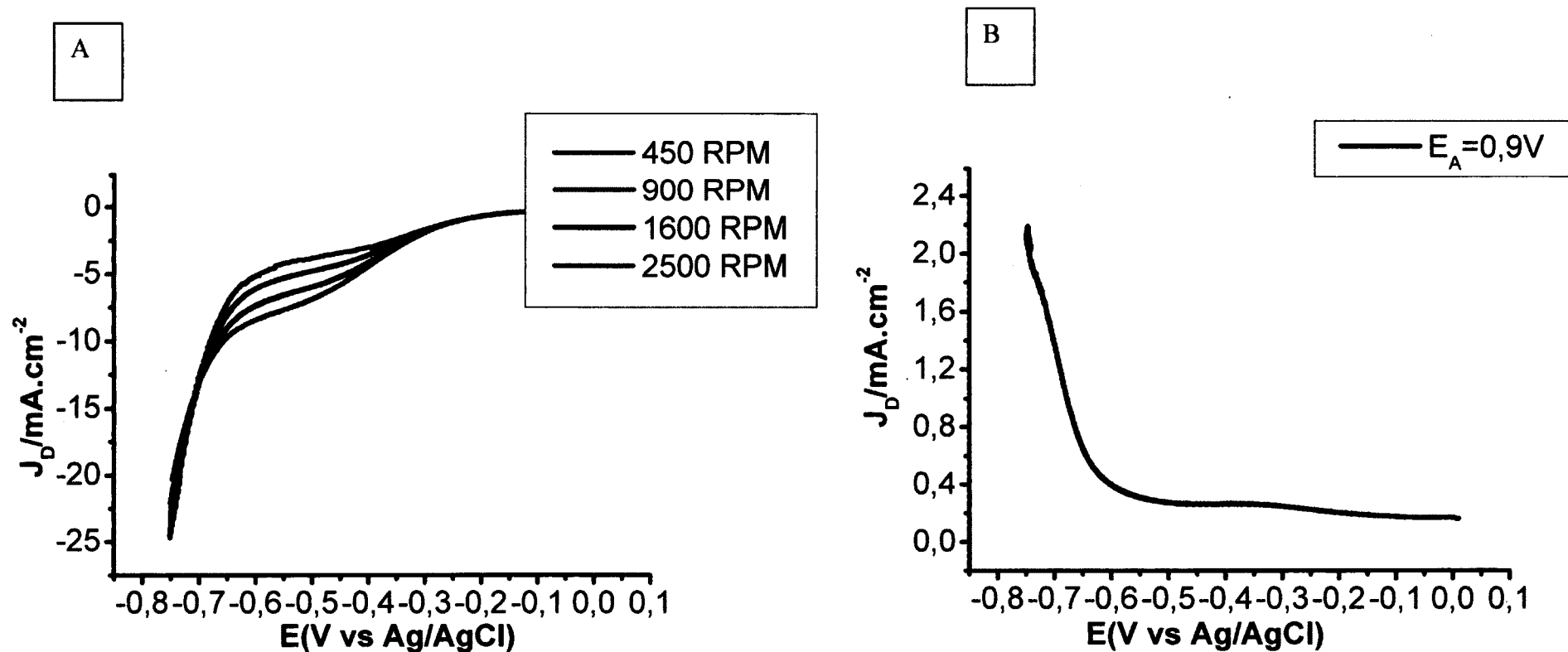


Figure 31: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates en milieu HClO₄ 0,25M + NO₃⁻ 10 Mm pour une variation de la vitesse de rotation de 450 à 2500 RPM. (A) disque de cuivre polycristallin (5 mm); (B) anneau de platine avec un potentiel fixé de $E = 0,9$ V. La vitesse de balayage est de 20mV/s.

L'observation de la courbe de l'anneau montre un courant limite non nul puis une augmentation entre -0,2 et -0,5 V puis un retour au courant limite avant le dégagement d'hydrogène. Le courant limite vient du fait que les nitrites sont déjà présents en solution. Ils proviendraient d'une réduction chimique qui précède la réduction électrochimique. Ce comportement a précédemment été observé dans le cas du platine. L'augmentation observée montre qu'on a une oxydation de nitrites, mais elle est faible et suivie par une autre réaction avant le dégagement d'hydrogène. Dans ce cas, comme dans celui du platine on constate qu'un autre intermédiaire apparaît dans la réduction. Ceci confirme les résultats observés par d'autres auteurs et qui révèlent que l'étape limitante de la réduction électrochimique des nitrates est la réduction des nitrates en nitrites.

L'allure des courbes qu'on observe dans le cas du cuivre est en plusieurs points, différente de celle observée pour le platine que certains auteurs jugent d'ailleurs inefficace pour cette réaction (32). Premièrement, on a une zone régie par la cinétique-diffusion beaucoup moins présente que dans le cas du platine. Le plateau de diffusion apparaît à des potentiels plus positifs que le dégagement d'hydrogène. La densité de courant est beaucoup plus élevée que celle observée pour le platine. Lorsqu'on fait varier la vitesse de rotation, on peut observer l'augmentation du courant de manière proportionnelle. Bien que nous ne l'ayons pas réalisé, le tracé des courbes de Koutecky-Levich pourrait permettre de déterminer le courant cinétique et ainsi le nombre d'électrons employés dans la réaction de réduction. Ces expériences permettent de confirmer que pour la réduction des nitrates en milieu acide, le cuivre est plus efficace que le platine. Ceci se voit en termes de densité de courant et dans les produits de réaction obtenus dans chacun des cas. Il serait cependant intéressant de confirmer ces résultats par des techniques telles que la spectroscopie de masse pour déterminer les produits réellement formés. En absence de tels résultats, nous pouvons cependant, en référence aux résultats précédemment observés dans la littérature, et aussi aux différentes observations et analyse faites des résultats obtenus aux cours des expérimentations affirmer que contrairement à la réduction des nitrates sur le platine au cours le cuivre permet la formation de plusieurs produits de réaction. Cependant, la première étape reste la réduction des nitrates en nitrites, qu'on a pu détecter grâce à l'anneau.

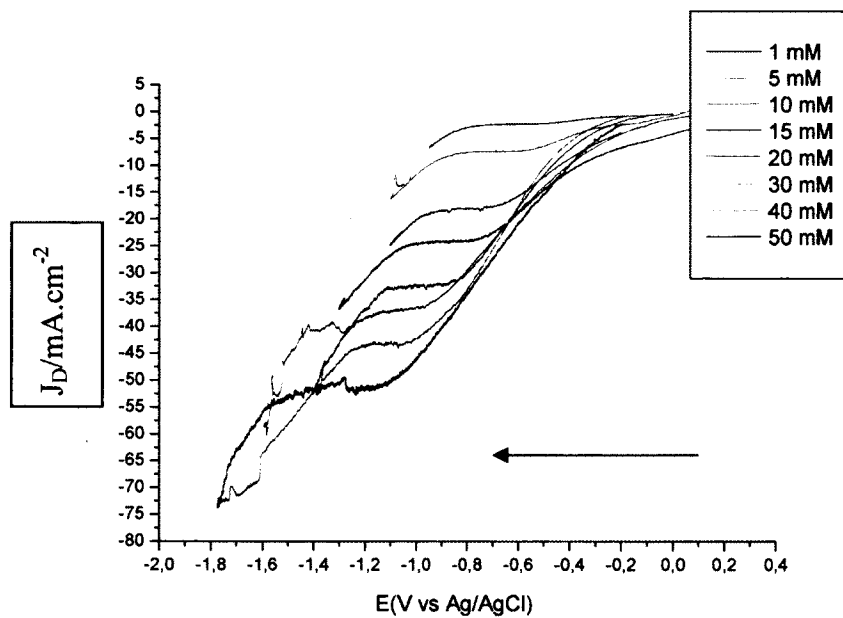


Figure 32: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur électrode de cuivre polycristallin (5 mm) en milieu HClO_4 0,25 M en présence de nitrates à une vitesse de rotation de 900 RPM et une vitesse de balayage de 20 mV/s : variation de la concentration de 1 à 50 mM.

Lors de la réduction des nitrates sur le platine, on a pu observer qu'en faisant varier la concentration des nitrates, on pouvait obtenir des mécanismes de réaction différents. On a ainsi observé que de 1 à 20 mM, la variation de courant en fonction de la concentration était différente de celle observée à partir de 30 mM. Nous avons ainsi trouvé intéressant d'observer cette variation dans le cas de la réduction des nitrates en milieu acide sur le cuivre. La Figure 32 représente le voltammogramme cyclique de l'électrode de cuivre polycristallin en milieu acide perchlorique 0,25M en présence de différentes concentrations de nitrates, la concentration de la solution est maintenue uniforme par l'agitation à 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s. On fait varier la concentration de 1 à 50 mM. Cette variation de la concentration permet d'observer plusieurs aspects. D'abord, plus on augmente la concentration des nitrates, plus on observe que la réduction se fait à des potentiels beaucoup plus négatifs et aussi que le dégagement d'hydrogène est de plus en plus repoussé vers des potentiels négatifs. On peut donc suggérer que l'augmentation de la concentration permet non seulement d'augmenter la quantité de nitrites formés, mais permet aussi la formation de nouveaux produits de réaction, résultant de la réduction des nitrites. Ces produits seraient alors formés à des potentiels beaucoup plus négatifs que ceux de la formation des nitrites. La deuxième observation est que plus on augmente la concentration, plus la densité de courant augmente. En effet, vu qu'il est probable que les produits formés aient augmenté, il est légitime de s'attendre à une augmentation de courant. Enfin, l'allure de la courbe reste la même et le courant augmente avec l'augmentation de la concentration de nitrates. Le comportement reste le même de 1 à 50 mM. Ce comportement est différent de celui observé dans le cas du platine où on pouvait observer, à des concentrations inférieures ou égales à 20 mM, un comportement différent de celui observé à des concentrations supérieures à 20 mM. Il a donc été jugé nécessaire d'établir un ordre de réaction pour la réduction des nitrates en milieu acide sur l'électrode de cuivre polycristallin.

Ces différentes observations sont très intéressantes car elles confirment premièrement les résultats observés dans la littérature selon lesquels l'étape déterminante de cette réaction est le passage des nitrates en nitrites. Par l'analyse des voltammogrammes du disque et de l'anneau, nous avons pu observer la présence des nitrites en grande majorité comme produit de réaction.

Ces derniers ont également marqué leur présence dans le cas de la réduction des nitrates sur le platine. D'autre part, ces résultats suggèrent qu'avec le cuivre, les produits de réaction sont bien plus nombreux.

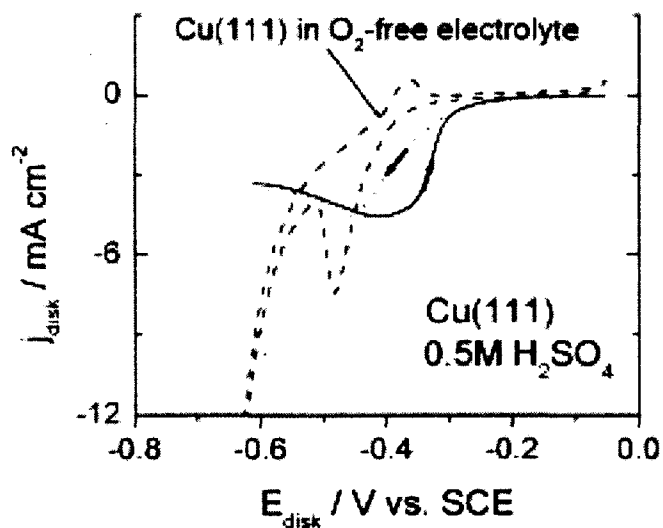
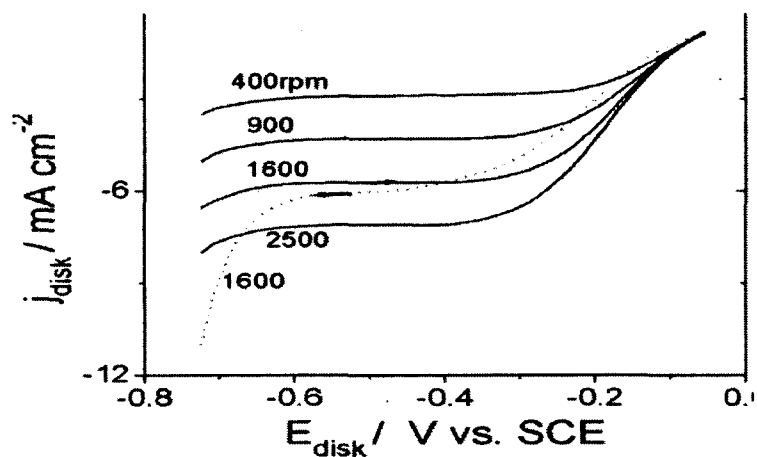


Figure 33: Comparaison des voltammogrammes issus de la réduction de l'oxygène en milieu HClO_4 et H_2SO_4 sur les monocristaux de cuivre (13)

Il a déjà été établi que l'adsorption d'anions influence de manière significative le mécanisme de réaction. Lors de la réduction des nitrates en milieu acide sur le platine, on a pu observer que les bromures formaient une monocouche sur la surface de l'électrode. Se faisant, ils empêchaient les nitrates de s'adsorber en bloquant les sites actifs. Or, l'activité d'une surface d'électrode est très dépendante de la capacité qu'ont les nitrates de s'adsorber sur cette surface. La monocouche ainsi formée devait se désorber avant qu'il puisse y avoir adsorption puis réduction des nitrates. La valeur du courant en est donc beaucoup affectée et aussi la valeur en potentiel. En effet, on a pu observer que la réduction des nitrates se faisait, en cas d'adsorption des bromures, dans la zone de dégagement d'hydrogène, qui correspond également à la zone de désorption des bromures. Cependant, cette expérience consistait à l'apport extérieur d'espèces adsorbées. Nous avons ensuite souhaité observer l'effet d'anions présents dans l'électrolyte support. Ce genre de travail a déjà été effectué dans notre groupe de recherche (13). Il s'agissait cependant dans ce cas de monocristaux lors de la réduction de l'oxygène. La Figure 33 montre la différence observée dans la cinétique de la réaction de l'oxygène lorsqu'on utilise l'acide perchlorique ou sulfurique comme électrolyte. À titre de comparaison, nous avons effectué la réduction des nitrates en remplaçant l'acide perchlorique par l'acide sulfurique. La Figure 34 représente la variation de la vitesse de balayage de 10 à 50 mV/s en milieu acide sulfurique 0,25 M en présence de 10 mM de nitrates. La concentration de la solution est maintenue uniforme par l'agitation à 900 RPM. À la différence des perchlorates, les (bi) sulfates sont des espèces qui s'adsorbent bien sur le métal et sont susceptibles d'y former une monocouche. L'allure de la courbe est différente de celle observée en milieu acide perchlorique dans les mêmes conditions. On remarque que le plateau de diffusion qu'on observait précédemment fait place à un pic bien défini qui apparaît avant le dégagement d'hydrogène. La densité de courant est plus faible que celle observée dans le cas de la réduction en milieu acide perchlorique. Le pic observé correspond à l'adsorption/désorption des (bi) sulfates sur le cuivre. Leur adsorption, comme dans le cas des bromures sur le platine, bloque les sites d'adsorption. Ceci est d'autant plus important que l'adsorption des nitrates est préalable à leur réduction en nitrites. Ainsi, la réduction des nitrates ne commence qu'après la

désorption des (bi) sulfates. Le courant ici dépend de la vitesse de balayage et pas de celle de rotation.

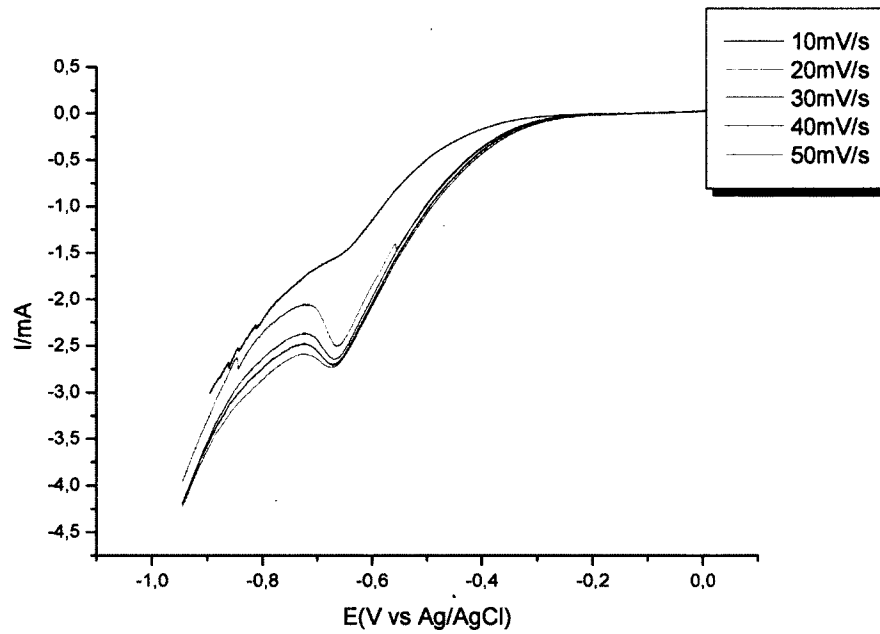


Figure 34 : Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur le disque de cuivre polycristallin (5 mm) en milieu H_2SO_4 0,25M + NO_3^- 10 mM à une vitesse de rotation de 900 RPM: variation de la vitesse de balayage entre 10 et 50 mV/s.

Ainsi nous avons observé que le cuivre est bien plus actif que le platine. Aussi, la présence d'anions de l'électrolyte support est susceptible de modifier la cinétique de réaction en s'adsorbant sur le cuivre. Il est possible cependant d'étudier ce matériau qu'a des potentiels assez négatifs pour éviter la formation de l'oxyde. L'argent pour sa part présente l'avantage de potentiels plus positifs que le cuivre. La section suivante s'intéresse donc à la réduction des nitrates sur l'électrode d'argent.

4.3) Réduction des nitrates sur l'argent

Les éléments du groupe IB tels que l'argent et le cuivre, et ceux du groupe IIB tels que le zinc et le cadmium ont démontré une activité particulièrement élevée pour la réduction des nitrates en milieu acide et neutre (61). Ces auteurs ont démontré que la réduction des nitrates sur le cuivre et le zinc conduit à la formation de l'ammoniac. En accord avec les précédents résultats obtenus par Pletcher et Poorabedi (38), ils ont suggéré que les produits principalement obtenus sur l'électrode d'argent, et également sur celle de cadmium, lors de la réduction des nitrates en milieu acide sont les nitrites. Cependant, il a été montré que si on polarise l'électrode d'argent à des potentiels plus négatifs, soit en zone d'évolution de l'hydrogène, on peut obtenir une deuxième réaction, réduisant les nitrites en ammoniac. Bien que les électrodes nanocristallines d'argent aient démontré une grande activité pour la réduction des nitrates, on associe cet accroissement à la grande surface de réaction créée par les nanoparticules. En effet, ils ont aussi observé avec l'électrode polycristalline d'argent, des voltammogrammes cycliques qui laissaient penser à une absence de réaction. Nous avons ainsi jugé intéressant d'étudier cette réaction sur cette électrode, en observant les résultats sur l'anneau pour infirmer ou confirmer les précédents résultats obtenus avec l'électrode polycristalline.

La Figure 35 A montre des voltammogrammes effectués sur électrode polycristalline d'argent en milieu acide perchlorique 0,25M en présence de nitrates de concentration 10^{-3} M. La vitesse de

rotation utilisée est de 900 RPM et la vitesse de balayage est de 20mV/s. Le voltammogramme classique de l'électrode d'argent en milieu acide permet de voir une zone d'évolution qui se termine à -0,6V. La première observation ici est que ce potentiel est de 200 mV plus négatif. Ceci a été fait dans le but de détecter la moindre activité de réduction des nitrates possible. La courbe montre ainsi une zone d'évolution de l'hydrogène, suivi par la région de la double couche de l'argent où il n'y a aucune réaction. L'échelle de courant obtenue lors de cette réaction est similaire à celle obtenue lors du balayage sur une électrode polycristalline d'argent, en absence de nitrates. Ceci est en adéquation avec les résultats précédemment obtenus par Koper et ses collaborateurs (33). En effet, ils observent que l'activité électrochimique des nitrates des très faible et difficilement détectable sur l'électrode d'argent, mais celle-ci montre une densité de courant plus élevée que celle observée sur l'or. En milieu H_2SO_4 , ils observent que le voltammogramme cyclique montre la double couche, et une grande zone d'évolution de l'hydrogène, où ils suggèrent que se produit la réduction.

Cependant, la différence principale observée entre leurs résultats et les nôtres est que la double couche observée par nous est très mince tandis que la leur est épaisse. D'autre part, leur échelle de courant est beaucoup plus faible que la nôtre. Cependant, l'allure de la courbe est pratiquement la même. Ces différences observées, nous suggérons qu'elles sont essentiellement liées à la nature de l'électrolyte. En effet, ce même groupe a observé que les densités de courant, et l'allure de la courbe sont différentes selon qu'on travaille en milieu H_2SO_4 ou en milieu $HClO_4$. Les densités de courant sont plus élevées en milieu acide perchlorique et donc l'activité y est plus grande. Ceci résulte du fait que l'adsorption des anions sulfate influence négativement la réduction. Ainsi, on peut suggérer que les résultats obtenus sur le disque d'argent polycristallin en milieu acide perchlorique sont bien en adéquation avec ceux précédemment obtenus dans les mêmes conditions. Il importe cependant de confirmer les résultats obtenus sur le disque par ceux obtenus sur l'anneau.

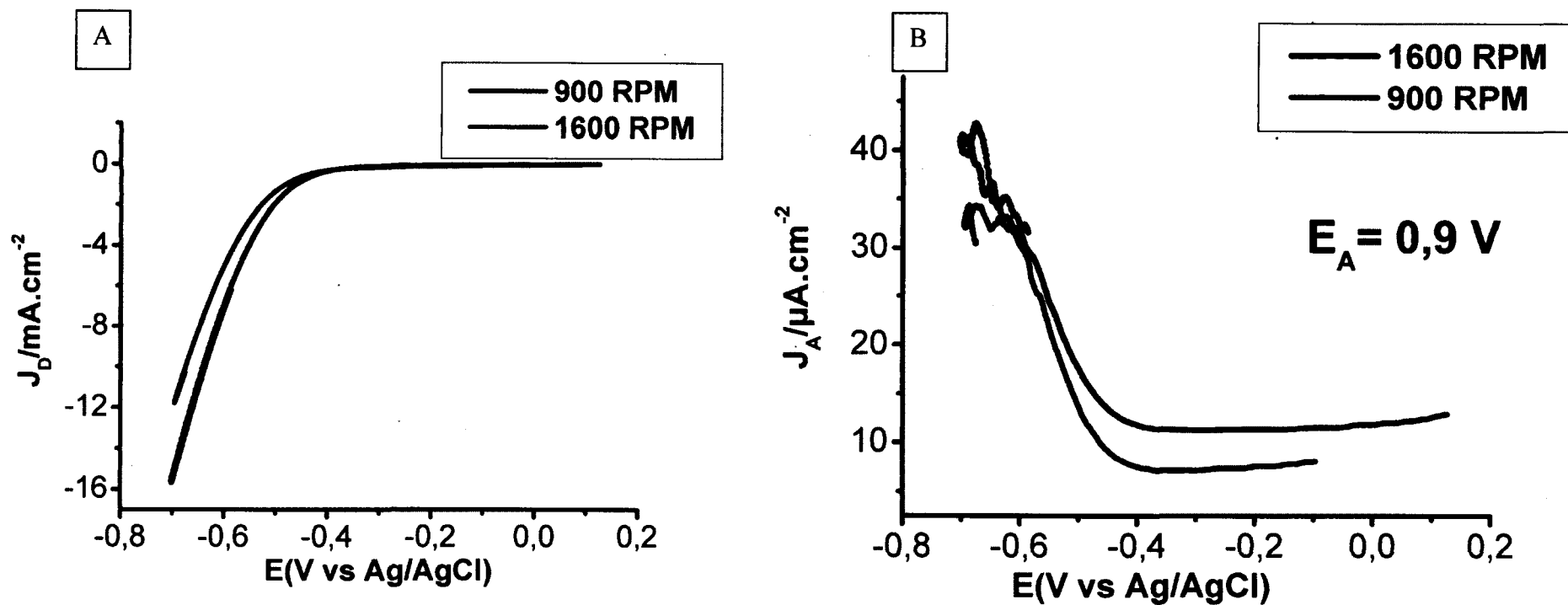


Figure 35: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur électrode tournante à disque d'argent (5mm) et anneau de platine, à des vitesses de rotation de 900 et 1600 RPM. La vitesse de balayage est de 20 mV/s. Milieu HClO_4 0,25M + NO_3^- 10^{-3} M. A: disque d'argent; B : anneau de platine fixé a un potentiel de $E=0,9$ V (vs. Ag/AgCl).

La Figure 35B présente le voltammogramme cyclique de l'anneau de platine en milieu acide perchlorique 0,25M en présence de nitrates de concentration 0,001M. L'anneau est fixé au potentiel 0,9V selon les précédentes analyses faites sur le disque de platine polycristallin. On observe un courant limite jusqu'au potentiel $-0,4\text{V}$ (vs Ag/AgCl). Ensuite on observe une augmentation dans la zone correspondant au dégagement d'hydrogène. On peut remarquer cependant que le courant limite est non nul. Ceci laisse supposer qu'il existe une espèce qui s'oxyde à l'anneau avant l'oxydation des nitrites. On peut donc supposer que bien que les nitrites soient l'espèce principalement formée, on a également une quantité non négligeable d'un autre produit. Celui-ci pourrait être de l'ammoniac. En effet, ceci confirmerai les résultats de Pletcher et ses collaborateurs (38); en polarisant l'électrode d'argent à des potentiels plus négatifs, ils ont pu observer la formation d'ammoniac, ceci dans la zone d'évolution de l'hydrogène. Dans notre cas, la zone d'évolution de l'hydrogène est 200 mV plus négatif que celle observé dans le cas d'une électrode polycristalline en milieu acide.

Cependant ces résultats sur l'anneau ne confirment pas certaines observations de la littérature. En effet, de par leurs expérimentations, De Vooy et ses collaborateurs (33) ont conclu une inactivité de l'électrode polycristalline d'argent. Ceci était la résultante de leurs observations de l'évolution du courant et du potentiel uniquement sur le disque. D'autre part, ils recherchaient la détection en particulier des nitrites. En effet, la réduction des nitrates en nitrites a été déclarée étape déterminante du processus de réduction électrochimique des nitrates. Les présents résultats sur l'anneau sont donc pertinents, vu qu'ils apportent une touche nouvelle aux précédents résultats de la littérature. Des observations sur le disque, sur l'anneau et de tout ce qui précède, on peut donc conclure que lors de la réduction électrochimique des nitrates sur l'électrode polycristalline d'argent en milieu acide perchlorique, on forme non seulement des nitrites, mais également de l'ammoniac. Le passage des nitrates en nitrites est l'étape déterminante de la réaction; une partie des nitrites arrive à l'anneau où ceux-ci peuvent être détectés. L'autre partie, qui semblerait être la plus importante, reste en solution et continue le processus de réduction en passant des nitrites en ammoniac.

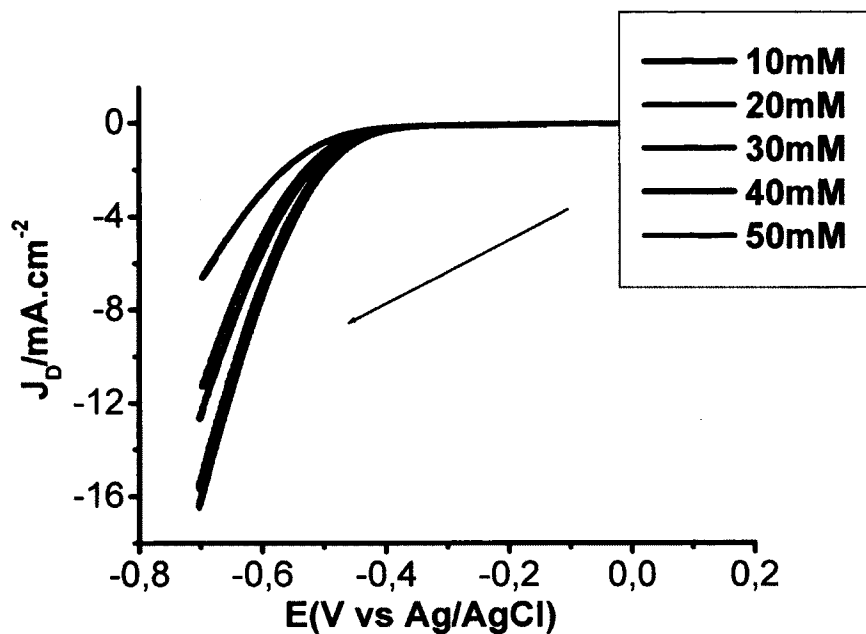


Figure 36: Voltammogrammes issus de la réduction électrochimique des nitrates sur électrode tournante à disque d'argent (5 mm) à des concentrations de 10 à 50 mM en milieu HClO_4 0,25 M. La vitesse de rotation est de 900RPM et la vitesse de balayage est de 20 mV/s.

La variation des différents paramètres de réaction permet d'apporter des détails supplémentaires. En effet, la Figure 35 montre la variation de la vitesse de rotation. La différence en courant n'étant pas très visibles sur les courbes enregistrées sur le disque d'argent, nous avons choisi de ne montrer que deux vitesses de rotation. On observe en effet que la différence en courant est située dans la zone d'évolution de l'hydrogène, qui serait également celle de formation de l'ammoniac (38). Sur les courbes enregistrées à l'anneau on peut observer une plus grande différence dans la zone de courant limite, tandis que elle est présente mais faible dans la zone d'évolution de l'hydrogène. La vitesse de rotation provoque, par la convection, une homogénéité rapide de la solution. En effet, dans le présent cas de figure, vu que le courant du disque n'augmente que dans la zone de dégagement d'hydrogène, on peut conclure qu'on a effectivement formation d'ammoniac dans cette zone. En effet, plus la vitesse de rotation est grande, plus vite les espèces arrivent à l'électrode, et plus grand est le courant qui leur est associé.

La Figure 36 montre la variation de la concentration des nitrates de 10 à 50mM en milieu acide perchlorique. On observe encore une fois que la différence est observée uniquement dans la zone d'évolution d'hydrogène. La concentration d'acide étant la même, soit 0,25M, cette augmentation ne peut être attribuée à un plus grand apport d'hydrogène. L'apport en nitrates augmentant, le produit formé par ces derniers est également accru. On suggère ainsi que cette augmentation est due à l'ammoniac formé dans cette zone de potentiel. Toutes ces observations, qu'elles soient sur l'anneau, sur le disque, en faisant varier les paramètres de réaction, nous ont permis de confirmer qu'il y a bien une activité sur l'argent polycristallin lors de la réduction des nitrates. Elle est certes moins importante que celle observée sur le cuivre ou le platine, mais elle est existante et non négligeable. Les analyses effectuées sur ces différents matériaux ont montré différents aspects intéressants pour chacune des réductions. Le platine, matériau noble, s'est montré très efficace. L'argent et le cuivre ont pour leur part montré des cinétiques différentes et très intéressantes.

CONCLUSION

Dans le cadre de ce projet, des analyses de voltammétrie ont été réalisées dans le cadre de deux réactions d'intérêt environnemental. Ces réactions sont la réduction électrochimique de l'oxygène et la réduction électrochimique des nitrates en milieu aqueux.

Dans le cas de la réduction de l'oxygène, trois matériaux d'électrode ont été testés. Le platine s'est démarqué de par son activité et la faible production de peroxyde d'hydrogène lors de la réduction de l'oxygène. Ensuite, le cuivre a montré une cinétique similaire à celle du platine, mais une plus grande production de peroxyde d'hydrogène. Enfin, l'argent a montré la plus grande production de peroxyde d'hydrogène, et un mécanisme à quatre électrons pour la production de l'eau, contrairement à celui à deux électrons observé dans le cas de la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène sur le platine ou sur le cuivre. Lors de l'ajout de bromures durant cette réaction, on constate dans chacun des cas, un blocage de la surface électroactive et une augmentation de la production de peroxyde d'hydrogène, la plus faible augmentation étant observée sur le platine. Dans le cas de l'argent, la production de peroxyde d'hydrogène passe à 100 %.

La réduction des nitrates a été étudiée par voltammétrie cyclique d'abord sur le platine. En milieu acide, on a pu observer deux comportements électrochimiques différents selon la concentration de nitrates. Enfin, en ajoutant les bromures, on constate que ceux-ci doivent se désorber avant que ne commence la réduction des nitrates. Cette réaction des bromures a été confirmée comme étant une réaction de surface. Ce même matériau d'électrode a été testé en milieu basique et on a pu constater, indépendamment de la concentration, qu'on a un seul ordre de réaction. Dans le cadre de cette même réaction, le cuivre a également été étudié comme matériau d'électrode. On a pu constater que la cinétique variait en fonction du milieu

électrolytique. En effet en milieu acide sulfurique, les sulfates s'adsorbent et forment une couche qui bloque la surface et retarde ainsi la réduction des nitrates.

Le dernier matériau d'électrode testé pour cette réaction est l'argent. Il s'est montré inefficace. Ce résultat ayant déjà été observé dans la littérature, nous avons jugé nécessaire de le confirmer ou de l'infirmier par l'utilisation de l'anneau. Nous avons pu observer, à différentes concentrations et différentes vitesses de rotation, la même inactivité. Ce projet ouvre la voie à plusieurs champs de recherche. Il serait ainsi intéressant, d'observer l'effet d'autres halogénures sur la réduction de l'oxygène. On pourrait également observer cette réaction en milieu acide sulfurique et basique.

Dans le cas des nitrates, il serait intéressant de confirmer les résultats obtenus par ETDA en faisant des tests de spectrométrie de masse pour identifier les produits formés. Il s'agirait de procéder à une extraction liquide-liquide de la solution utilisée dans les analyses électrochimiques, puis l'injecter dans le spectromètre de masse. Par ailleurs, il serait intéressant, dans le cadre de la réduction de l'oxygène et des nitrates, d'étudier le comportement d'un alliage bimétallique. Ayant étudié le comportement d'un métal noble (platine) et de métaux de transition (cuivre et argent), on pourrait allier l'activité de l'un et la sélectivité de l'autre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Vukmirovic MB, Vasiljevic N, Dimitrov N, Sieradzki(2003) *J. Electrochem. Soc* 150 : B10.
- 2 L'oxydation des métaux, J. Bénard et coll., éd. Gauthier-Villars, 1962.
- 3 Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richard, Martine Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*, PPUR, 2004, 798p.
- 4 Li, Ni, Pt, Pd : des métaux critiques? ; Notes de synthèse, rédigées par des experts d'IFP *Énergies nouvelles*.
- 5 *Rapport Mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau*, ONU, (2006).
- 6 Groupe scientifique sur l'eau, Institut National de la Santé Publique du Québec
- 7 European Copper Institute <http://www.eurocopper.org/>. (2009).
- 8 A.C.A. de Vooy, R.A. van Santen and J.A.R. van Veen, *J. Mol. A : Chem.*, 154(2000) 203.
- 9 Allen J. Bard, Larry R. Faulkner; *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, Wiley, 2000
- 10 A. Damjanovic, M.A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 115
- 11 W. J. Albery and M.L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford (1971).
- 12 Frumkin, A.N. and Nekrasov, L.I. (1959) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 126, 115.
- 13 Normand Bertrand, *Mémoire de Maîtrise*, Université de Sherbrooke, Québec (1999)
- 14 N.A. Anastasijevic, V. Vesovic, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 305.
- 15 R. Adzic; J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, (1998) (Chapitre 5)
- 16 K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, (1992)
- 17 M.R. Tarasevich, *Electrochim. Acta*, 9, (1973) 578
- 18 K. Jüttner, *Electrochim. Acta*, 23, 1597, (1984)
- 19 N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Fuel Cells* (2001), 1, No2.
- 20 T. Jiang, G.M. Brisard, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4487

- 21 J.D.E. McIntyre et W.F. Peck dans *The Physics and Chemistry of Electrocatalysis*, Electrochem.Soc., Pennington, NJ, (1984), p.102.
- 22 B.B. Blizinac, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electrochim.Acta* 52 (2007) 2264
- 23 M. Schulze, R. Reissner , C. Christenn, *ECS Transactions*, v 5, n 1, p95-106, 2007, ECS Transactions-30th Fuel Cell Seminar
- 24 T.J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. of Electroanal. Chem.* 508 (2001) 41
- 25 F. Godinez-Salomòn, M. Hallen-Lòpez, O. Solorza-Feria, *Int J of Hydrogen Energy* (2012) 157 : 1
- 26 Xiaoping Wang, Nancy N. Kariuki, SuhasNiyogi, Matt C.Smith, Deborah J. Myers, Timo Hofmann, Y. Zhang, M. Bär, C. Heske. *ECS transactions*, 16, (2)109 (2008)
- 27 V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* 554 (2003) 191
- 28 H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner , *Applied Catalysis B : Environmental* 56 (2005) 9
- 29 A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods-fundamentals and applications*, wiley, New York (2001).
- 30 W. J. Plieth dans A.J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* vol. 8, Marcel Dekker, New York, (1978).
- 31 F. Epron, F. Gauthard et J. Barbier, *J. Catal.*, 206 (2002) 363
- 32 O.A. Petrii and T.Y. Safonova, *J. Electroanal. Chem.*, 331 (1992) 897.
- 33 G.E. Dima, A.C.A De Vooyset M.T.M. Koper, *J. of Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003) 15
- 34 C. Polatides et G. Kyriacou, *J. of Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 421
- 35 D. Reyter, D. Bélanger et L. Roué, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5977
- 36 A.C.A De Vooyset, R.A. Van Santen et J.A.R. Van Veen, *J. of Molecular Catal. A: Chemical*, 154, (2000) 203
- 37 G.E. Badea et T. Badea, *Scientific Bulletin- University « Politehnica » of Bucharest, Series B : Chemistry and materials science*, 65, (2003) 11

- 38 D. Plechter, Z. Poorabedi, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1253
- 39 D. Plechter, Z. Poorabedi, *Electrochim. Acta*, 49 (1979) 1639
- 40 Nizar Aouina, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris-France (2009)
- 41 V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Upper Saddle River NJ (1962).
- 42 W. J. Albery, Ring-dicélectrodes. Part1. A new approach to the theory, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1915
- 43 W. J. Albery and S. Bruckenstein, Ring-disc électrodes.Part 2, Theoretical and experimental collection efficiencis, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1920
- 44 W.J. Albery and S. Bruckenstein and D. T. Napp, Ring-disc électrodes.Part 3. Current-voltange curves at the ring électrode with simultaneous currents at the disc électrode, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1946
- 45 W. J. Albery and S. Bruckenstein and D.C. Johnson, Ring-disc électrodes.Part 4. Diffusion layer titration curves, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1946
- 46 Youjiang Chen, Huanfeng Zhu, Michelle Rasmussen, and Daniel Scherson, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 1907
- 47 M Eisenberg, CW Tobias and CR Wilke, Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 101 (1954) 306.
- 48 Pine research instrumentation, LMMSRCE (Rev 002/ March 2011)
- 49 Allen J. Bard, Larry R. Faulkner; *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, Wiley, 2000, chapitre 9
- 50 Carlos M. Sánchez-Sánchez, Joaquin Rodriguez-Lopez and Allen J. Bard ; *Anal. Chem.*, 2008, 80 (9), pp 3254
- 51 A. Sarapuu, A. Kasiko, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5873
- 52 K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
- 53 R.Adzic, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998 (Chapter 5).
- 54 N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3411.

- 55 G.M. Brisard, E. Zenatti, H.A. Gasteiger, N.M Markovic et P.N. Ross, Jr., *Langmiur*, 13 (1997) 2390.
- 56 G.M. Brisard, E. Zenatti, H.A. Gasteiger, N.M Markovic et P.N. Ross, Jr., *Langmiur*, 11 (1995) 2221.
- 57 E. Zenatti, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec, (1996).
- 58 E.B. Molodkina, M.R. Ehrenburg, Yu.M. Polukarov, A.I Danilov, J. Souza-Garcia, J.M. Feliu *Electrochem. Acta* 56 (2010)
- 59 Jian Yang, Matteo Duca, Klaas Jan P. Schouten, Marc T.M. Koper *J. of Electroanal. Chem.* 662 (2011) 87
- 60 J. Warna, I. Turunen, T.Salmi and T. Maunula, *Chemical Engineering Science*, 49, 5763-5773. (1994)
- 61 R. K. Kvaratskheliya and T. Sh. Machavariani, *Elektrokhimiya*, 20, 303 (1984).