

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I: Etude bibliographique.....	7
---	----------

1. Réduction catalytique des ions nitrate en milieu aqueux.....	7
1.1 Catalyseurs monométalliques.....	8
1.2 Catalyseurs bimétalliques.....	9
2. Réduction électrochimique des ions nitrate en milieu aqueux.....	14
2.1 Electrodes monométalliques.....	15
2.2 Electrodes plurimétalliques.....	17
3. Réduction électrochimique des ions nitrate sur cuivre.....	19
3.1 Réduction des ions nitrate en milieu acide.....	20
3.2 Réduction des ions nitrate en milieu alcalin.....	21
3.3 Réduction des ions nitrate en milieu neutre.....	23
3.4 Influence de l'état de surface de cuivre.....	24
3.4.1 Formation et croissance de films minces d'oxydes à la surface du cuivre.....	24
3.4.2 Traitement de surface du cuivre.....	26
3.4.3 Désactivation de la surface du cuivre.....	29
3.5 Influence des ions présents en solution.....	30
3.5.1 Formation de complexes.....	30
3.5.2 Adsorption des anions sur le cuivre métallique.....	32
4. Conclusion.....	33

Chapitre II: Etude par voltampérométrie de la réduction des ions nitrate sur électrode de cuivre.....	39
--	-----------

1. Préparation de la surface de cuivre.....	39
2. Comportement électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- en milieu acide.....	42
2.1 Effets de la variation de la vitesse de balayage en potentiel.....	44

2.2	Effets de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode.....	48
3.	Comportement électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- en milieu alcalin.....	51
3.1	Effets de la variation de la vitesse de balayage en potentiel.....	53
3.2	Effets de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode.....	55
4.	Comportement électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- en milieu neutre non tamponnée.....	58
4.1	Effets de la variation de la concentration de l'ion NO_3^-	60
4.2	Effets de la variation de la vitesse de balayage en potentiel.....	61
4.3	Effets de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode.....	64
4.4	Effets de la variation du pH interfacial.....	72
5.	Conclusion.....	75

Chapitre III: Identification des produits réactionnels.....79

1.	Analyse de la phase aqueuse par spectroscopie UV-visible.....	79
2.	Analyse de la phase gazeuse par spectroscopie de masse électrochimique différentielle DEMS.....	85
3.	Analyse par spectroscopie Raman.....	86
4.	Conclusion.....	88

Chapitre IV: Blocage de l'électrode de cuivre.....90

1.	Introduction.....	90
2.	Hypothèse.....	91
3.	Résultats.....	92
3.1	Préparation de l'«anolyte N'».....	92
3.2	Les tests.....	93
3.3	Nature de l'espèce bloquante.....	95
3.4	Microbalance à quartz.....	96
3.5	Etude par spectroscopie Raman.....	97
4.	Conclusion.....	99

Chapitre V: Etude de l'interface cuivre/nitrate par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	101
1. Introduction.....	101
2. Résultats.....	101
3. Modèle cinétique.....	111
4. Analyse et discussion.....	113
5. Capacité à l'interface.....	116
6. Coefficient de diffusion de l'ion nitrate.....	118
7. Conclusion.....	119
Conclusions générales et perspectives.....	121
Annexes.....	124

Introduction générale

Introduction générale

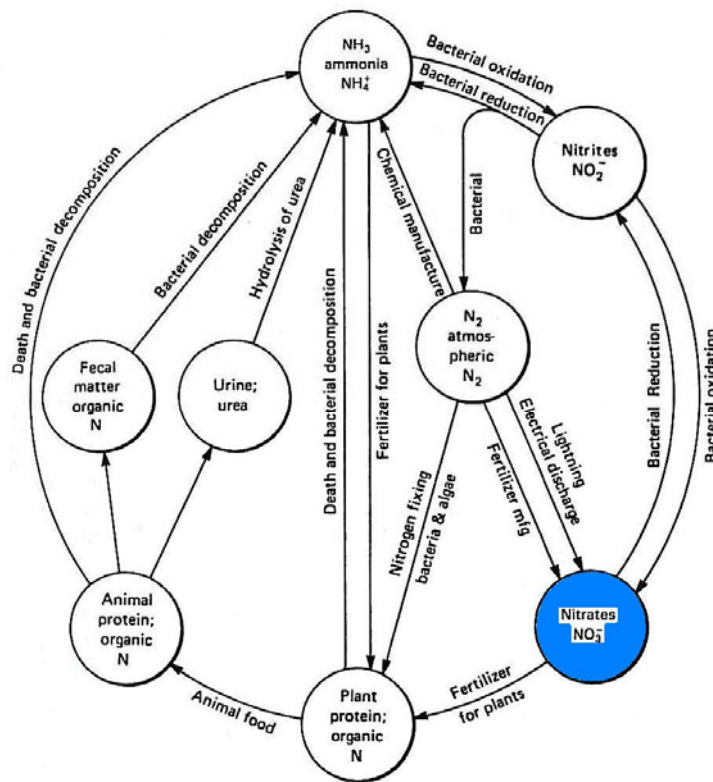
L'expansion du nombre de nappes souterraines, rivières et lacs pollués par les nitrates est devenue problématique. Ces derniers, provenant principalement des activités agricoles (utilisation d'engrais et élevages porcins), mettent en péril certains écosystèmes aquatiques (eutrophisation) et l'approvisionnement en eau potable ^{1;2}.

Les nitrates sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité des nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau, source exogène des nitrates, mettant ainsi en évidence la production endogène d'ions nitrate. Ces derniers ne sont donc pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, mais des bactéries présentes dans les milieux naturels (voir cycle de l'azote p 2), et dans la cavité buccale réduisent les nitrates en nitrites qui nuisent au système digestif humain et sont parfois la cause de cancer de l'estomac. Chez les nourrissons, ils entraînent une diminution du transport de l'oxygène par le sang provoquant une méthémoglobinémie, plus connue sous le nom de 'syndrome du bébé bleu' (réaction des nitrites avec le Fe(II) de l'hémoglobine formant la méthémoglobine, HbFe(III)).

Face à ces constatations inquiétantes, le taux maximal de nitrates présents dans l'eau potable a été fixé à 50 mg.L⁻¹ (soit 8.10⁻⁴ mol L⁻¹) par l'Organisation Mondiale de la Santé ³.

Par ailleurs, des études récentes ⁴ ont corrélié l'augmentation de la teneur en nitrates dans l'eau avec les marées vertes correspondant à la prolifération massive des algues vertes (ulve) qui touchent les côtes au printemps et en été. Ce phénomène, accéléré par le réchauffement climatique, est de plus en plus observé dans plusieurs régions du globe, et notamment en Bretagne. Il a un impact défavorable sur la faune maritime et sur le secteur touristique. En effet, lors de leur décomposition, les algues vertes dégagent de l'hydrogène sulfuré H₂S, un gaz extrêmement toxique qui provoque des nuisances olfactives importantes.

Les nitrates et nitrites posent également un problème lors du traitement à haute température des déchets nucléaires. En effet, leur présence dans ces déchets, conduit à l'émission de gaz toxiques (NO_x), leur destruction apparaît donc comme nécessaire avant de procéder à toute forme de traitement ^{5;6;7}.



The nitrogen cycle. After Sawyer.

Afin d'éliminer les nitrates présents dans les eaux, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques (dénitrification), des procédés physico chimiques tels que l'échange ionique, l'électrodialyse, l'osmose inverse, la nanofiltration et la réduction (électro)catalytique.

- La dénitrification utilise des bactéries capables de transformer les ions nitrate en azote gazeux. De ce fait, ce type de procédé est très utilisé dans le cadre du traitement des eaux potables. Cependant, il nécessite un suivi permanent, le pH devant être ajusté entre 7 et 8 et la température maintenue à 20°C. Ces éléments s'ajoutent à la problématique d'un rendement assez faible.
- L'échange ionique consiste à utiliser des résines échangeuses d'ions. L'eau à traiter passe à travers la résine, les ions NO_3^- s'y fixent, et la résine libère des ions chlorure en quantité équivalente. Ce procédé est le plus économique de tous.
- L'électrodialyse est définie comme la filtration sous l'effet d'un potentiel électrique qui permet la migration et la séparation des espèces ioniques à travers des membranes de polarités différentes. L'électrodialyse n'introduit pas d'autres ions dans l'eau traitée mais

elle entraîne un transfert de pollution puisque les nitrates ne sont pas détruits mais sont présents dans un concentrat.

- L'osmose inverse est un phénomène de diffusion du solvant à travers une membrane séparant des solutions de concentrations en sel différentes. Dans un phénomène d'osmose, l'eau passe de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée. Lors de l'osmose inverse, le processus est inversé par application au niveau de la solution à purifier d'une pression supérieure à la pression osmotique.
- La nanofiltration, autre procédé membranaire, est une technique de filtration qui se situe entre l'ultrafiltration (membranes de clarification) et l'osmose inverse. Elle fait appel à des membranes semi-perméables, minérales ou organiques.

Il faut noter que tous ces procédés physico chimiques ne permettent pas d'éliminer les nitrates mais de les déplacer, ils ne sont pas spécifiques et sont relativement coûteux. De plus, pour les procédés membranaires, des risques importants de colmatage des membranes existent.

- Enfin, la réduction catalytique nécessite la présence d'un réducteur et d'un catalyseur. Elle permet de transformer les nitrates en azote moléculaire ou en ammonium. Les catalyseurs actifs pour la dénitratisation sont des catalyseurs bimétalliques constitués d'un métal noble et d'un métal plus facilement oxydable, dispersés sur un support comme l'alumine ou la silice. Le réducteur le plus souvent utilisé est l'hydrogène moléculaire. Les catalyseurs les plus employés sont les bimétalliques Pt/Cu ou Pd/Cu mais récemment d'autres promoteurs que le cuivre ont été testés, à savoir l'étain et l'indium⁸.

Alternativement, la réduction électrochimique des nitrates offre la possibilité d'obtenir des produits chimiques efficaces dans de nombreux domaines d'application et à moindre coût, tels que, par exemple, N_2O (protoxyde d'azote ou gaz hilarant) utilisé comme agent anesthésiant, NH_3 source d'azote pour les engrais, ou encore l'hydroxylamine NH_2OH jouant un rôle essentiel dans la fabrication de caprolactame, monomère polymérisé en chaîne pour donner le Nylon6 ou perlon.

Ces facteurs maintiennent l'intérêt des études consacrées à la réduction des nitrates, appelant à l'optimisation des méthodes actuelles, ou même à la mise au point de nouveaux procédés plus efficaces, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement.

Depuis quelques années, les études concernant la réduction électrochimique des nitrates se développent compte tenu des différents avantages qu'elle présente par rapport aux méthodes décrites précédemment. Parmi ces avantages, nous pouvons citer:

- la sélectivité de la méthode : un contrôle est assuré par le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence.
- la pureté des produits obtenus, aucun autre composé n'étant ajouté au milieu (les électrons sont directement fournis par l'électrode, pas d'ajout de réducteur),
- un rendement énergétique souvent élevé,
- la chute de potentiel à l'interface solide/liquide peut être contrôlée et ajustée par le potentiel de l'électrode et la vitesse de réaction est facile à évaluer puisqu'elle est fonction du courant cathodique,
- le coût faible de l'électricité par rapport à certains produits chimiques,
- des conditions de travail souvent moins contraignantes (température ambiante, pression atmosphérique).
- un large domaine d'application puisqu'elle pourrait être utilisée pour la dénitrification de l'eau potable, pour le traitement des concentrats produits par les autres techniques d'extraction et même pour le traitement des effluents industriels et des déchets nucléaires qui ne peuvent pas être traités par la méthode de dénitrification biologique.

Dans le cadre de ce travail, notre recherche s'est portée sur la réduction électrochimique des ions nitrate sur cuivre. Le cuivre a été retenu pour ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates mais également pour les avantages qu'il pourrait offrir dans le cadre d'une éventuelle application industrielle, parmi ces avantages :

- le cuivre est un antibactérien naturel qui empêche la prolifération des bactéries dans les systèmes de distribution d'eau et les systèmes d'aération. De la même manière, les poignées de porte, les rampes d'escaliers et les plaques de propreté en laiton (alliage Cu-Zn) dans les bâtiments publics peuvent aider à minimiser le risque de propagation des bactéries⁹.
- le cuivre et ses alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion. Les archéologues ont retrouvé une partie du système de tuyauterie de la pyramide de Kheops en Egypte. La tuyauterie en cuivre était encore en état de fonctionnement après plus de cinq mille ans⁹.

- On estime qu'environ 80% du cuivre que l'humanité a produit est encore en usage. Il continuera à être sans cesse recyclé sans perdre aucune de ses propriétés initiales⁹.
- malgré une considérable hausse des cours du cuivre lors des deux dernières années, le prix de ce dernier reste attractif comparé au platine ou encore au palladium.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier la réduction des nitrates sur cuivre en milieu neutre. Après une revue bibliographique concernant les études de la réduction (électro)catalytique des nitrates, le chapitre 2 sera consacré à l'étude par voltamétrie cyclique du mécanisme réactionnel d'électroréduction des ions nitrate sur cuivre. L'identification et le dosage des intermédiaires et produits réactionnels fera l'objet du chapitre 3. Trois techniques différentes ont été employées: la spectroscopie UV-vis a été utilisée pour l'analyse de la composition du catholyte après une électrolyse prolongée, la spectroscopie de masse couplée à la cellule électrochimique (DEMS) qui conduit à l'identification les produits gazeux formés lors de la réduction des nitrates, enfin, la spectroscopie Raman qui permet de caractériser *in situ* les produits formés à la surface du cuivre. Les résultats ainsi obtenus pourront alors être comparés aux résultats obtenus par voltampérométrie. Nous verrons que dans certaines conditions l'électrode de cuivre est 'bloquée' vis-à-vis de la réduction des nitrates. Le chapitre 4 sera consacré à la compréhension de ce phénomène. Le chapitre 5, quant à lui, présentera une étude plus approfondie du mécanisme réactionnel, étude menée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, la conclusion générale nous permettra de résumer les différents résultats et réflexions importants auxquels nous avons abouti. Une présentation des perspectives auxquelles ce travail conduit sera finalement proposée.

Références

1. I. Bogardi, R. D. Kuzelka et Editors., 520. (1991).
2. H. Roques et Editor., 620. (1996).
3. World Health Organization. *Nitrates and nitrites in drinking waters*.
4. J. Y. Piriou, *Tech., Sci., Methodes: Genie Urbain--Genie Rural* 163-169. (1996).
5. P. A. Taylor, D. E. Kurath, and R. Guenther. Report NTIS. 11, 18. (1993).
6. J. D. Genders, D. Hartsough et D. T. Hobbs, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 1-9. (1996).
7. J. O. Bockris et J. Kim, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 623-634. (1997).
8. K. D. Vorlop et U. Prusse, *Catalytic Science Series*, 1, 195-218. (1999).
9. European Copper Institute <http://www.eurocopper.org/>. (2009).

Chapitre I: Etude bibliographique

Chapitre I: Etude bibliographique

La réduction (électro)catalytique des ions nitrate et nitrite a été largement étudiée au cours des dix dernières années. L'objectif principal est de développer un outil pour la maîtrise de la teneur en nitrate des eaux naturelles, tant du point de vue des rejets dans l'écosystème (formation d'algues vertes), que de celui de la qualité de l'eau potable. La voie électrochimique peut également être considérée comme moyen de production de composés azotés utiles, tels que l'hydroxylamine, l'oxyde de diazote ou encore l'ammoniaque. Dans ce chapitre, nous allons brièvement décrire les résultats significatifs obtenus sur la réduction des ions nitrate et nitrite, d'abord par catalyse hétérogène, puis par électrochimie sur divers matériaux.

Ainsi, dans une première partie, nous développerons quelques notions sur la catalyse hétérogène des nitrates et présenterons les principaux travaux relatifs à ces recherches. Ces derniers ont inspiré de nombreuses études électrochimiques, notamment sur le choix des métaux constituant l'électrode de travail et ont permis une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. La seconde partie permettra, quant à elle, de recenser les résultats les plus importants qui ont été obtenus lors des études de la réduction électrochimique des nitrates et ce, selon la nature de la cathode utilisée. Enfin, nous conclurons ce chapitre par un descriptif des études effectuées sur électrode de cuivre où l'influence du pH, l'influence des conditions opératoires, les études thermodynamiques et cinétiques, ainsi que les différents mécanismes proposés, y seront plus particulièrement développés.

I-1. Réduction catalytique des ions nitrate en milieu aqueux

La réduction catalytique nécessite l'apport d'un agent réducteur qui peut être l'hydrogène ou l'acide formique et d'un métal catalyseur. Les métaux les plus souvent utilisés sont le palladium, le platine, le ruthénium, le rhodium et l'iridium¹⁻¹⁰. Ces métaux sont capables de rompre la liaison entre deux atomes d'hydrogène par adsorption dissociative et sont de plus protégés contre la formation d'hydroxyde et d'oxydes métalliques dans l'eau. D'autre part, l'activité et la sélectivité envers la production d'azote dépendent essentiellement de la nature du

métal catalyseur, qui peut se présenter sous plusieurs formes monométalliques, bimétalliques et plurimétalliques, que nous allons maintenant présenter.

II.1 I-1.1. Catalyseurs monométalliques

Plusieurs métaux comme le palladium et le platine, lorsqu'ils sont déposés sur des supports classiques tels que la silice, l'alumine et le charbon se montrent actifs face à la réduction catalytique des nitrites. Cependant ils n'interviennent que rarement pour la réduction de l'ion nitrate^{1;8;11}. A notre connaissance, l'unique exemple que nous pouvons trouver dans la littérature a été publié par Epron *et al.*³. Ces derniers ont en effet montré que seuls les catalyseurs monométalliques à base de palladium déposés sur cérine Pd/CeO₂ présentent une activité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. Cette réaction se déroule en deux étapes :

- (i) La réduction des ions nitrate en nitrite s'effectue tout d'abord à travers l'interaction entre les atomes d'oxygène des ions NO₃⁻ et les lacunes à oxygène qui sont présentes à la surface de la cérine.
- (ii) Les ions nitrite formés sont ensuite réduits grâce à l'hydrogène adsorbé sur les sites du palladium.

Cependant, ce type de catalyseur ne convient pas pour le traitement des eaux puisque l'on assiste d'une part, à une contamination par les carbonates et les bicarbonates, et d'autre part à une forte sélectivité envers la formation de l'ammoniaque.

L'utilisation des catalyseurs monométalliques s'est donc limitée à l'étude de la réduction des ions nitrite^{2;5;8;12}.

Hörold *et al.*⁵ ont comparé l'activité, la stabilité et la sélectivité envers la production d'ammoniaque de plusieurs catalyseurs (Pd/C, Pt/C, Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ et Rh/Al₂O₃) lors de la réduction de 100 mg L⁻¹ d'ions NO₂⁻ en milieu neutre. Les activités et les quantités d'ion ammonium formées sont reportées sur la figure I-1.

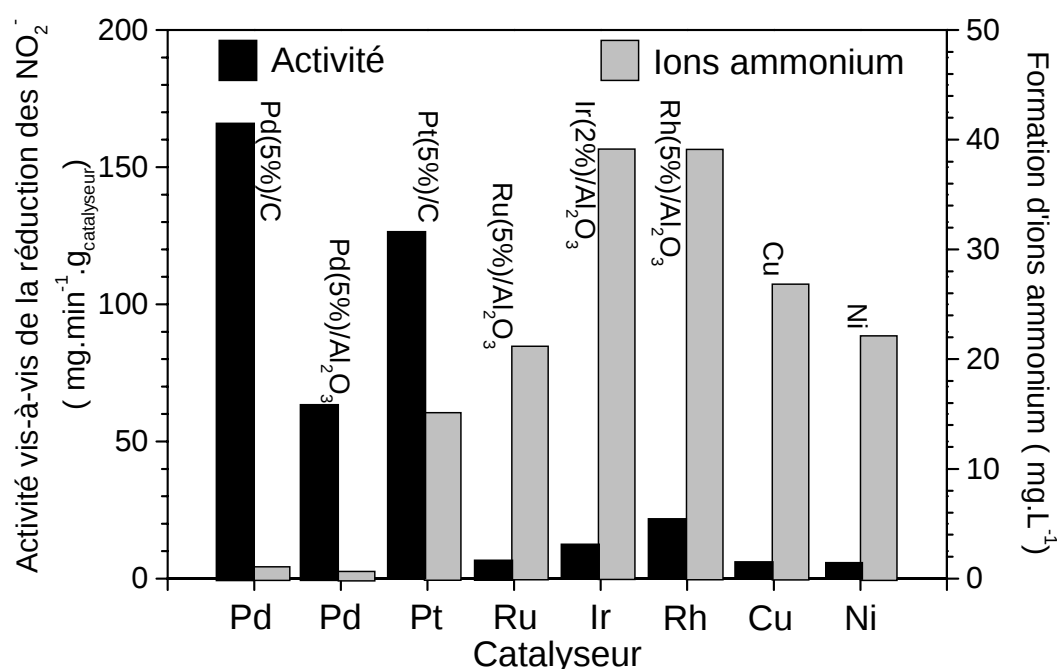


Figure I-1: Comparaison des activités et des sélectivités de différents catalyseurs pour la réduction des ions nitrite sous hydrogène à pH=6 ⁵.

Outre le catalyseur Pd(5%)/C, qui cependant se désactive rapidement, les meilleures performances ont été obtenues avec un catalyseur à base de palladium (5% massique) supporté sur alumine (Pd(5%)/Al₂O₃). Ce dernier est capable de réduire les ions nitrite sous flux d'hydrogène, à pH maintenu égal à 6, et présente une activité de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{métal}}^{-1}$ permettant de réduire la totalité des ions nitrite en azote (98%) et en ammoniacque (2%) rapidement.

II.2 I-1.2. Catalyseurs bimétalliques

Les travaux réalisés à ce sujet ont montré que la réduction de NO₃⁻ ne pouvait se faire de manière efficace que sur des catalyseurs bimétalliques combinant un métal noble appelé métal parent (platine, palladium, iridium, ruthénium) et un métal facilement oxydable (l'indium, le cuivre ou l'étain) ^{2;4;7;8;11;13;14}. L'utilisation d'un métal noble se justifie par ses propriétés catalytiques d'hydrogénation. Par ailleurs, son activité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate étant faible, il est nécessaire de faire appel à un second métal pour promouvoir la conversion des ions nitrate en nitrite.

Les premiers catalyseurs bimétalliques ^{6;8;10} pour la réduction de NO₃⁻ en azote moléculaire ont été préparés à base de palladium auquel du cuivre a été ajouté par imprégnations

successives¹. Le cuivre a été choisi comme promoteur puisqu'il permet d'obtenir la meilleure activité et la plus faible sélectivité vis-à-vis de la production de l'ammoniaque par comparaison au nickel, platine, argent, cobalt, plomb et fer comme le montre la figure I-2.

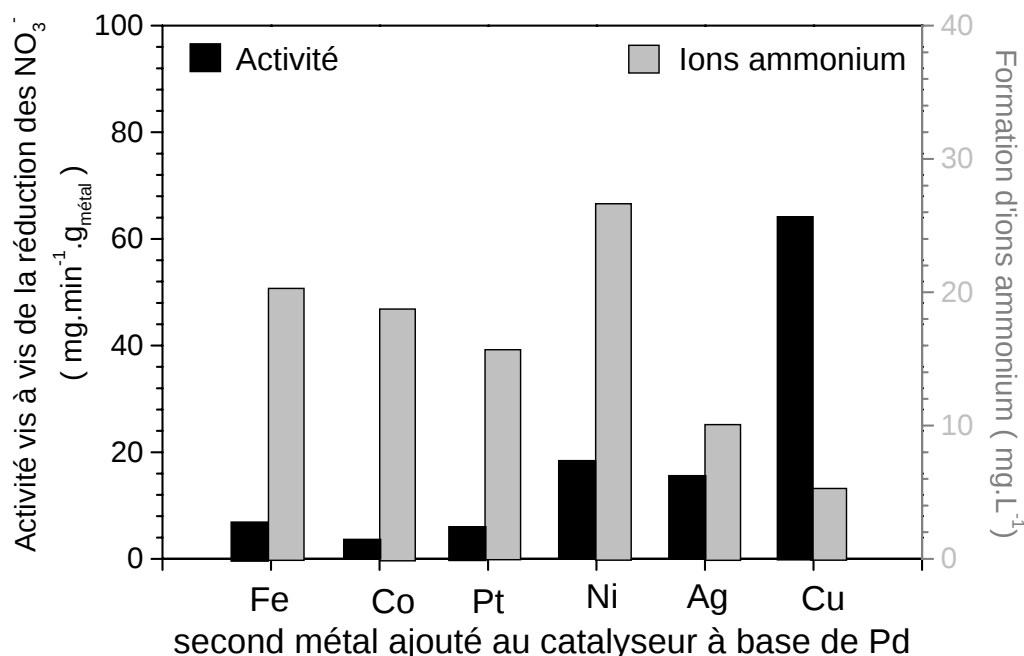


Figure I-2: Comparaison des activités et des sélectivités du catalyseur Pd(5%)/ Al₂O₃ selon la nature du second métal pour la réduction des nitrates sous hydrogène à pH=6⁵

Un mécanisme général de réaction a été proposé par Wärna *et al.*¹⁰ pour les catalyseurs Pd-Cu/Al₂O₃ et a été adopté par la plupart des travaux qui se sont effectués sur ce sujet^{6;7;11;15}. Il est décrit dans le schéma I-1.

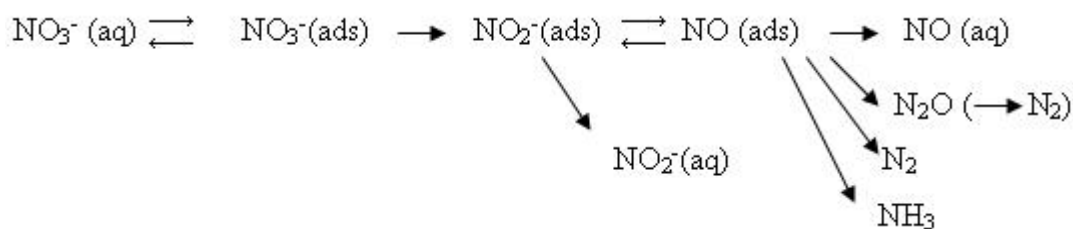


Schéma I-1: mécanisme de la réduction des ions nitrate sur Pd-Cu/Al₂O₃¹⁰

L'approche cinétique de Langmuir-Hinselwood a, quant à elle, été adoptée par Pintar *et al.*¹⁶, et a montré que l'hydrogène et les ions NO₃⁻ s'adsorbent sur des sites différents. Ainsi, il

¹ L'imprégnation successive a été mise en oeuvre pour la préparation des différents catalyseurs bimétalliques de type Pd-Métal/Al₂O₃. Cette technique consiste à introduire une solution concentrée du sel métallique sous agitation dans une suspension aqueuse du catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃. L'ensemble est séché à 100°C puis activé sous flux de H₂/N₂ à 350°C pendant 6 heures.

apparaît plus probable que les nitrates ne réagissent pas avec l'hydrogène adsorbé mais qu'ils se réduisent sur une partie de la surface alors que le réducteur, lui, s'oxyde sur une partie différente

17.

Epron *et al.*² ont de leur côté étudié le système bimétallique Pt-Cu/Al₂O₃ et les meilleures performances en termes d'activité et de sélectivité ont été obtenues pour des teneurs métalliques en platine de 1%. Ce catalyseur Pt(1%)-Cu/Al₂O₃ est plus actif que le catalyseur Pd(5%)-Cu/Al₂O₃ (11.10⁻⁶ mol.min⁻¹.g_{cat}⁻¹) vis-à-vis de la réduction des nitrates pour une sélectivité envers l'ammoniaque équivalente (de l'ordre de 5%).

Dans le cadre de ce travail, les auteurs proposent un mécanisme réactionnel sur le catalyseur bimétallique Pt(1)-Cu/Al₂O₃, les ions nitrate sont réduits sur cuivre en nitrite, azote moléculaire et/ou ammoniaque. Le cuivre étant oxydé à l'issue de cette réaction, il se désactive entraînant une baisse du rendement du catalyseur. Les travaux d'Epron *et al.* ont permis de mettre à jour l'importance de la localisation des phases métalliques du catalyseur Pt-Cu/Al₂O₃ vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. En effet l'interaction entre le platine et le cuivre est d'une importance majeure pour permettre à l'hydrogène adsorbé sur le platine de maintenir le cuivre à l'état métallique selon le schéma I-2.

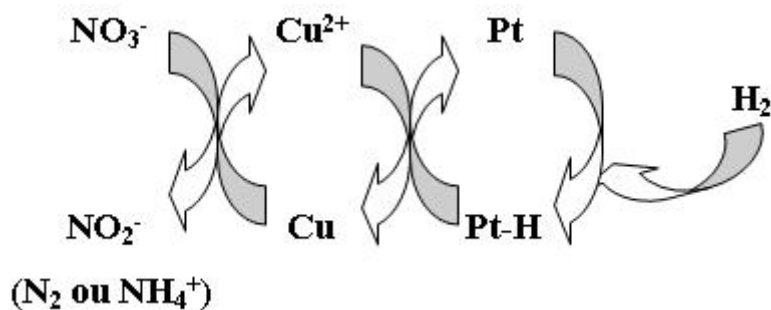


Schéma I-2: mécanisme de la réduction des ions nitrate sur Pt-Cu/Al₂O₃²

Dans une autre étude, Vorlop *et al.*⁸ ont montré que, dans le cas d'un catalyseur Pd(5%)-Cu/Al₂O₃ préparé par dépôt/précipitation², la substitution du cuivre par l'étain ou l'indium permet d'obtenir des catalyseurs hautement actifs tout en réduisant leur sélectivité envers la

² Cette technique de préparation a été décrite par Vorlop et col.⁸ pour la préparation de catalyseur bimétallique Pd-Sn/γ-Al₂O₃. L'alumine est mise en suspension dans une solution de Na₂CO₃ (2%). Un sel de palladium suivi d'un sel d'étain sont ajoutés goutte à goutte sous agitation.

Les métaux sont ensuite réduits par ajout d'une solution d'acide formique (20%). En dernier lieu, la suspension aqueuse est évaporée à 120°C, puis placée à l'étuve une nuit, afin d'obtenir une poudre sèche.

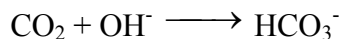
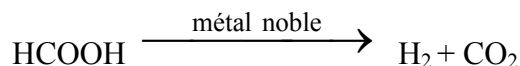
production d'ammoniaque. Ces résultats marquent la naissance de la seconde génération de catalyseurs permettant d'obtenir une sélectivité envers l'azote allant jusqu'à 99%¹⁸.

D'autre part, des paramètres autres que la nature du catalyseur influencent le déroulement de la réduction catalytique des ions nitrate. On peut citer à cet effet :

- La technique employée pour l'ajout du second métal : Epron *et al.*² ont testé deux méthodes différentes pour le dépôt du cuivre sur le catalyseur Pt/Al₂O₃, la réduction catalytique³ et l'imprégnation successive. Ils ont montré que les catalyseurs Pt-Cu/Al₂O₃ obtenus par réduction catalytique étaient plus actifs et moins sélectifs envers l'ammoniaque. En effet, cette méthode de dépôt favorise le contact entre le cuivre et le platine, alors que l'imprégnation successive favorise le dépôt du cuivre sur le support.
- La nature du support : des travaux menés par Hörold (1993) et Vorlop (1999) ont établi que le Pd(5%)/C était deux fois plus actifs que le Pd(5%)/Al₂O₃ vis-à-vis de la réduction des ions nitrite tout en montrant une faible sélectivité envers l'ammoniaque. Toutefois, le catalyseur supporté sur charbon se désactive rapidement rendant peu intéressante son utilisation pour le traitement des eaux. Ces travaux ont ainsi mis à jour l'importance du rôle que peut jouer le support. Depuis, de nouveaux supports autres que la silice, le charbon et l'alumine, ont été testés: la zircone ZrO₂, la pierre ponce, des membranes poreuses, des fibres de verre, des résines et des oxydes mixtes Al₂O₃-CuO. L'alumine reste toutefois le support de référence dans la majorité des travaux menés sur ce sujet.
- La proportion des métaux : Hörold *et al.*⁴ ont tout d'abord étudié l'influence du rapport massique m(Pd)/m(Cu) sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs bimétalliques lors de la réaction de réduction des ions nitrate. A cette fin, ils ont déposé des quantités croissantes de cuivre sur le catalyseur monométallique Pd(5)/Al₂O₃ de référence. Ils ont ainsi mis en évidence que le rapport massique m(Pd)/m(Cu) = 4 permet d'obtenir la meilleure activité associée à la meilleure sélectivité lors de la réduction catalytique des ions nitrate.
- Le pH du milieu : Au cours de la réduction des nitrates, la production d'ions hydroxyle engendre une diminution de l'activité et de la sélectivité en azote moléculaire^{6;8}. Le pH doit alors y être maintenu neutre et pour ce faire, les auteurs ont ajouté des quantités équivalentes d'acide ou ont fait barboté dans la solution avec du CO₂. L'utilisation de

³ La réduction catalytique est une technique de déposition sous flux d'hydrogène d'une forme oxydée d'un métal, introduit sous forme de sel en solution, sur le métal parent : l'hydrogène s'adsorbe sur le métal parent puis s'oxyde en réduisant le métal promoteur.

l'acide formique comme réducteur permet également de maintenir le pH constant: les ions OH^- sont neutralisés par le CO_2 issu de la décomposition de l'acide formique.



- La nature et la concentration en agent réducteur : outre l'hydrogène, l'acide formique peut être utilisé seul ou avec débit d'hydrogène pour la réduction des ions nitrate ^{6;19}. Les études effectuées sur des catalyseurs de type $\text{Pd}(5\%)/\text{SiO}_2$, $\text{Pd}(5\%)\text{Sn}(1,5\%)/\text{SiO}_2$ ¹⁹ ou $\text{Pd}(5\%)\text{In}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁶ ont montré que l'augmentation de l'activité était corrélée à une diminution de la sélectivité envers l'ammoniaque. Elles ont également établi que le débit de l'hydrogène ainsi que la concentration en acide formique influencent le déroulement de la réaction.
- La température : Hörold *et al.* ⁴ ont étudié l'influence de la température sur la réduction des nitrites en présence du catalyseur $\text{Pd}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils en ont conclu que l'activité du catalyseur ainsi que sa sélectivité envers l'ammoniaque augmentent avec la température.
- la concentration en ions nitrate/nitrite : Ces mêmes auteurs ⁴ ont également démontré que, dans le cas du catalyseur $\text{Pd}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ la sélectivité en azote moléculaire croît avec la concentration initiale des ions nitrite, puisque la réaction de formation de N_2 est bimoléculaire.

La catalyse hétérogène est une technique de dénitrification très prometteuse dans la mesure où elle permet de convertir l'essentiel des ions nitrate en azote moléculaire. Cependant il existe deux inconvénients majeurs :

- la production indésirable de l'ammoniaque : l'ammoniaque est considéré comme un produit toxique et sa concentration maximale permise dans l'eau potable est fixée à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ⁴.
- La complexité de l'instrumentation : Le réacteur contenant les ions nitrates est connecté à un réservoir de gaz et tout l'ensemble du dispositif est maintenu sous vide grâce à un système de pompage. De plus, dans un souci de maintenir l'électroneutralité du milieu aqueux, les ions nitrate et nitrite se trouvent généralement remplacés par des ions hydroxyle.

Compte tenu de ces inconvénients, la réduction électrochimique semble plus adaptée : il s'agit d'une méthode modulable, simple et propre. En effet, elle n'a pas besoin de l'emploi de gaz, ni d'un système de pompage et ne nécessite aucun réactif chimique puisqu'elle utilise

l'électron comme agent réducteur. La réduction électrochimique se place donc comme une technique de choix pour le traitement de l'eau à condition de la rendre uniquement sélective envers l'azote moléculaire.

I-2. Réduction électrochimique des ions nitrate en milieu aqueux

Depuis l'émergence de l'emploi de l'électrochimie pour la dénitrification des eaux, plusieurs travaux de recherches ont conduit au développement de nouveaux matériaux d'électrodes capables de générer une activité électrocatalytique satisfaisante et une sélectivité élevée pour la production d'azote. A l'image de la réduction catalytique, les premiers travaux ont été effectués sur des électrodes monométalliques.

II.3 I-2.1. Electrodes monométalliques

On trouve dans la littérature plusieurs études ayant pour but de comparer l'efficacité de la réduction de l'ion nitrate sur différentes électrodes solides : aluminium²⁰, plomb²¹⁻²³, nickel^{22;24-26}, cadmium²³, indium²³, étain^{23;27}, fer^{21;22;25}, platine^{23;24;28-31}, zinc²⁵, argent^{28;32}, or^{23;31;33;34}, palladium^{23;28}, rhodium²⁸, ruthénium²⁸, iridium^{23;28;29}, cuivre^{20;26;28;32;35-41}, bismuth²³, antimoine²³, carbone (graphite)⁴².

Ces recherches ont porté majoritairement sur l'influence des conditions expérimentales et sur l'identification des produits de la réduction des ions nitrate. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous proposons de lister les principaux résultats obtenus.

En se basant sur le mécanisme réactionnel présenté par Wärna *et al.*⁴³, repris plus tard dans la majorité des publications sur le sujet^{17;28}, il est établi que l'activité est conditionnée par l'aptitude des ions nitrate à s'adsorber sur le matériau constituant l'électrode de travail. La sélectivité, quant à elle, dépend du devenir de NO, qui serait l'intermédiaire clef du mécanisme de la réduction des nitrates.

Dima *et al.*⁴⁴ ont examiné l'activité électrocatalytique vis-à-vis des ions nitrate en milieu acide de plusieurs métaux de transition, et les classements obtenus sont les suivants :

Rh > Ru > Ir > Pd et Pt

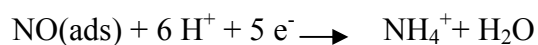
Cu > Ag > Au

Ils ont aussi avancé, en se basant essentiellement sur les produits réactionnels détectés, une explication du schéma réactionnel de la réduction des ions nitrate selon chaque métal utilisé :

En utilisant le Rh, Ru, Ir, Pd ou Pt pour la réduction de 0,1 M d'ions nitrate, aucune trace de N₂, ni de N₂O n'a été détectée. Dima *et al.* expliquent alors qu'en s'adsorbant fortement à

l'électrode la quantité de NO restant dans la solution devient nulle et aucune réaction n'est alors possible avec le NO adsorbé.

Dans ce cas, NO est facilement réduit en NH_4^+ selon la réaction :



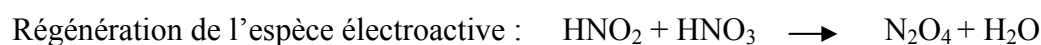
Polatides et Kyriacou²⁰ ont, de leur côté, testé plusieurs matériaux d'électrode (Cu, Zn, Al, Pb, Carbone, Pd/carbone, Cu60Zn40 et Sn85Cu15) en milieu K_2SO_4 dans une cellule à deux compartiments séparés par une membrane Nafion 117. Ils ont quantifié les nitrates éliminés ainsi que l'azote produit par chaque électrode après 12 heures d'électrolyse. Dans tous les cas, ils ont détecté la présence de NO_2^- , NH_3 , N_2 , N_2O et NO. En matière d'obtention de l'azote, les électrodes les plus efficaces sont l'alliage Sn85Cu15 et l'aluminium avec respectivement 35,3% et 43% de NO_3^- converti en N_2 . L'aluminium pourrait être ainsi un métal de choix pour la conversion des nitrates en azote. Cependant il se corrode facilement durant l'expérience ce qui affecte la reproductibilité des mesures.

Hormis le mécanisme direct de la réduction des nitrates expliqué par Wærna *et al.*, deux mécanismes dits indirects ont été proposés par Vetter^{45;46} et Schmid⁴⁷⁻⁴⁹ suite à leurs travaux sur la réduction des ions nitrate sur platine. Ces mécanismes exigent une importante concentration en nitrate (>1M) en présence des nitrites et un milieu fortement acide (>1M). Ils sont qualifiés d'indirect car des espèces, autres que l'ion nitrate, sont impliquées dans la réaction de transfert électronique et constituent donc des espèces électroactives. Le produit de la réaction de transfert d'électron réagit alors avec HNO_3 , régénérant ainsi les espèces électroactives et assurant le maintien du cycle autocatalytique.

Dans le modèle proposé par Vetter⁴⁶, NO_2 est l'espèce électroactive et on a :



Dans le modèle proposé par Schmid⁴⁷, NO^+ est l'espèce électroactive et on a :



Ainsi les électrodes monométalliques font preuve d'une faible activité pour réduire les ions nitrate en nitrite et/ou d'une mauvaise sélectivité. Compte tenu des performances des catalyseurs bimétalliques pour la réduction des ions nitrate, plusieurs électrodes bimétalliques voire plurimétalliques ont été testées. Les travaux qui portent sur ce type d'électrodes feront l'objet du paragraphe suivant.

II.4 I-2.2. Electrodes plurimétalliques

Le comportement de plusieurs électrodes bimétalliques vis-à-vis de la réduction des nitrates a été étudié. Des électrodes combinant Au/Cu, Ti/Cu, Ni/Cu⁵⁰, Pt/Sn, Pt/Ti⁴², Pt-Ir, Sn/Cu^{51;52} et plus récemment Zn/Cu⁵³ ont ainsi été testées. Ces différents travaux ont permis de mettre en évidence la complémentarité de certains métaux afin de réduire sélectivement les ions nitrate vers l'azote.

Des recherches sur les comportements des électrodes palladium/cuivre en milieu fortement acide et en milieu alcalin ont été menées par De Vooy *et al.*¹⁷. Le dépôt électrochimique du cuivre sur palladium est réversible et son épaisseur est facilement contrôlable.

Les auteurs sont ainsi parvenus à convertir jusqu'à 60% des ions nitrate en azote moléculaire, et ont observé que ce pourcentage décroît avec l'épaisseur de la couche de cuivre. Dans le cas d'une épaisse couche de cuivre sur Pd, N₂O s'avère être ainsi le produit majoritaire. Compte tenu du coût élevé du palladium, l'emploi de ce métal en quantité importante semble inapproprié pour le traitement des eaux à grand échelle.

Ghodbane *et al.*⁵⁴ ont alors élaboré des catalyseurs à base de Cu-Pd déposés sur du graphite pyrolytique et l'ont utilisés comme électrode pour l'électroréduction des ions nitrate en milieu neutre et alcalin.

La méthode de modification du graphite comprend deux étapes. En premier lieu, le cuivre est déposé électrochimiquement sur la surface de graphite. Ensuite, le palladium est déposé spontanément sur la surface Cu/graphite par réaction d'échange métallique⁴. Le cuivre est alors en partie remplacé par le palladium. Les deux métaux sont donc présents à la surface indépendamment de la concentration de Pd(II) en solution comme l'illustre le schéma I-3.

⁴ La réaction d'échange métallique est une technique de déposition spontanée d'un métal "noble" sur un autre "moins noble". La force motrice de la réaction d'échange est due à la différence entre les potentiels standards des deux métaux.

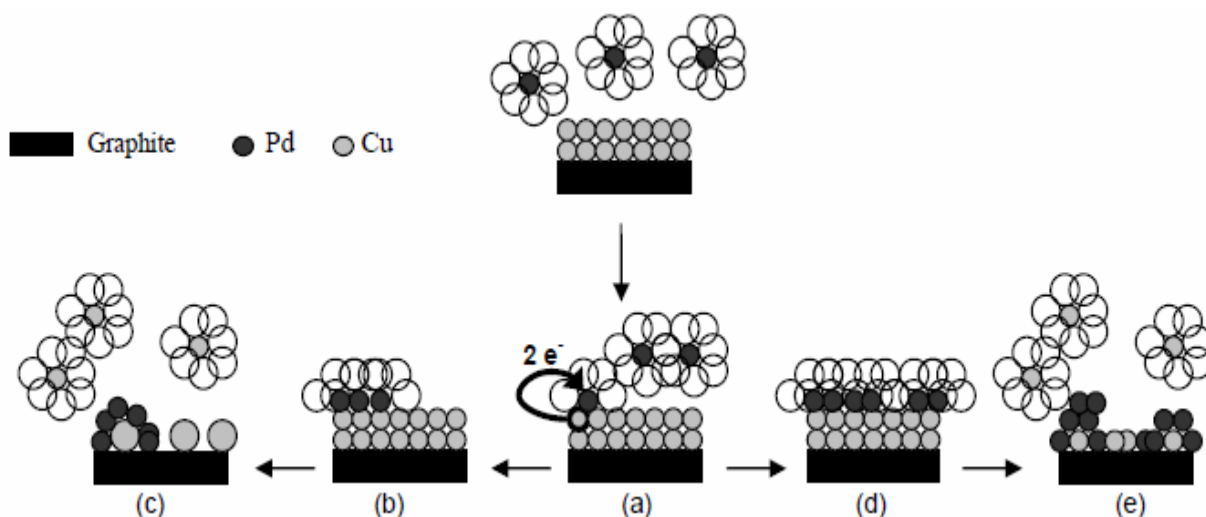


Schéma I-3: Schéma du mécanisme proposé pour la réaction d'échange métallique entre le cuivre déposé sur l'électrode de graphite et les complexes de palladium présents dans la solution aqueuse. (a) la première étape est l'adsorption du palladium à la surface du cuivre. La deuxième étape dépend de la concentration du sel de palladium $PdCl_2$: (b,c) pour des concentrations de $PdCl_2$ inférieures à 5 mM ou (d,e) pour des concentrations de $PdCl_2$ supérieures à 5 mM.⁵⁴

L'activité catalytique de l'électrode Pd-Cu/graphite vis-à-vis de la réduction des ions nitrate a été étudiée en fonction de la composition de surface et du potentiel de réduction⁵⁵. Les mesures électrochimiques réalisées ont ainsi montré que le Pd joue un rôle essentiel dans l'amélioration de l'activité catalytique des électrodes. En effet, la présence de Pd sur la surface augmente le courant cathodique, diminue l'énergie d'activation de la réaction cathodique et augmente la valeur de la constante de vitesse, indiquant ainsi un meilleur transfert d'électron sur l'électrode Pd-Cu/graphite que sur celle de Cu/graphite. De plus, la structure de "coquille", adoptée par le palladium en enrobant le cuivre, améliore considérablement la stabilité des électrodes Pd-Cu/graphite. Ce comportement a été attribué au fait que le palladium protège le cuivre de l'oxydation et empêche ainsi sa dissolution.

Concernant les espèces chimiques formées en milieu neutre sur l'électrode Pd-Cu/graphite, il a été observé que le potentiel et le temps d'électrolyse affectent les produits de réactions. Les ions nitrate ont été réduits principalement en ions nitrite au potentiel le plus positif (-1,1 V vs. Ag/AgCl) et en ammoniacque à -1,5 V. La formation d'ammoniacque a été attribuée à la réaction entre les intermédiaires réactionnels et l'hydrogène adsorbé qui a été formé lors de la réaction de dégagement d'hydrogène. D'autre part, la réduction des ions nitrate par électrolyses prolongées en milieu alcalin sur l'électrode Pd-Cu/graphite a montré une sélectivité élevée pour la production d'azote où 70% de N_2 ont été produits à -1,1 V. Cette sélectivité est meilleure que celle observée sur l'électrode Cu/Pd développée par De vooy *et al.*⁵⁶

Par ailleurs, certaines études ont également rapporté l'emploi d'électrodes constituées de trois ou même quatre matériaux différents et dont les structures et compositions sont diverses. A titre d'exemple, Szpyrkowicz *et al.*⁵⁷ ont comparé le comportement catalytique du Ti/PdO-Co₃O₄, Ti/PdO-Co₃O₄-Cu, et d'une couche nanostructurée Pd-Cu déposée sur acier (AISI 316) durant la réduction des nitrates en milieu NaClO₄ (0,1M). Il s'en suit que quelle que soit l'électrode utilisée, NO₂⁻ et NH₃ constituent les deux seuls produits détectés suite à des électrolyses prolongées. Leurs proportions dépendent de la nature de l'électrode mais aussi du potentiel appliqué.

Dans la grande majorité des travaux publiés, le cuivre a été utilisé au regard de ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction des ions nitrate en ions nitrite. Dans la suite, nous allons désormais centrer notre analyse bibliographique sur la réduction des ions nitrate sur électrode de cuivre.

I-3. Réduction électrochimique des ions nitrate sur cuivre

De nombreuses recherches ont été effectuées afin d'étudier l'influence du milieu, des anions présents et du traitement de surface de l'électrode sur l'électroréduction des ions nitrate sur électrode de cuivre monométallique.

Il demeure néanmoins délicat de comparer ces diverses études puisque de nombreux paramètres y diffèrent : les conditions réactionnelles, le protocole de préconditionnement de l'électrode, la nature du milieu, les types de mesures effectuées et de cellules utilisées^{36;57}. L'objet de ces travaux était principalement de mieux comprendre le mécanisme réactionnel en vue d'élaborer un protocole de dosage des nitrates ou de traiter les eaux des déchets nucléaires, puisque sans un ajout de palladium¹⁷ ou d'étain²⁰, on ne peut pas orienter la réduction des ions nitrate sur cuivre vers la production d'azote.

D'autre part, le mécanisme de réduction des nitrates dépend fortement du potentiel appliqué à la cathode et du pH du milieu. La variation du pH qui accompagne la réduction des nitrates complique considérablement les études en milieu neutre, et pour remédier à ce problème, la plupart des auteurs ont opté pour une étude en milieux fortement alcalins ou acides.

II.5 I-3.1. Réduction des ions nitrate en milieu acide

Les premières études de la réduction des ions nitrate sur cuivre ont été menées par Kvaratskheliya^{58;59} dès 1968, et ont été en 1979 suivies par celle de Pletcher et Poorabedi⁶⁰ à des pH < 3.

Dans le but d'élucider le mécanisme de la réduction de l'ion nitrate, Pletcher et Poorabedi ont réalisé des mesures de courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de rotation de l'électrode. La linéarité du courant de plateau en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation leur a tout d'abord permis de conclure que le processus est contrôlé par la diffusion, puis de remonter, à l'aide de l'équation de Levich, au coefficient de diffusion D des ions NO_3^- . Ils ont ainsi obtenu $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C . L'effet du pH et des potentiels appliqués lors d'électrolyses prolongées ont également été examinées. La spectroscopie UV-vis a permis de déterminer le taux de conversion des nitrates et de quantifier l'ammoniaque produit. En moyenne, 80% des ions nitrate réduits ont été convertis en ammoniaque.

De Vooy *et al.*⁵⁶ de leur côté, se sont penchés d'une part sur la réduction des ions nitrate sur cuivre et d'autre part sur un dépôt électrochimique de cuivre sur palladium Cu/Pd. Ils ont alors observé la même activité pour les deux électrodes avec une pente de Tafel de l'ordre de 111 mV/dec.

Dans le cas du cuivre massif, les mesures effectuées par Spectroscopie de masse DEMS ont été marquées par l'absence de N_2O et de N_2 . Seule la présence de NO dans la solution a été mise en évidence à l'aide de mesures voltammétriques effectuées sur disque anneau Cu-Pt. La valeur de l'énergie de chimisorption de NO sur cuivre égale à 100 kJ mol^{-1} ⁶¹, soit deux fois moins importante que dans le cas des autres métaux de transition, expliquerait sa désorption. Toutefois, la présence de NO dans la solution n'a pas suffi à permettre la formation de N_2O . La présence des ions nitrate et la formation de NO provoquant l'oxydation et la dissolution du cuivre, De Vooy *et al.* ont établi une hypothèse selon laquelle cette réaction serait plus rapide que la réduction de NO en N_2O ^{17;28}. Enfin, vers les potentiels les plus cathodiques le produit majoritaire est l'ion ammonium.

Sur Cu/Pd, en revanche, la formation de N_2O et de trace de N_2 a été signalée. La couche de cuivre, dans ces conditions, serait plus stable que le cuivre massif et résisterait mieux à l'hostilité du milieu.

En milieu acide, la réduction des ions nitrate sur cuivre semble donc se limiter au schéma réactionnel suivant:

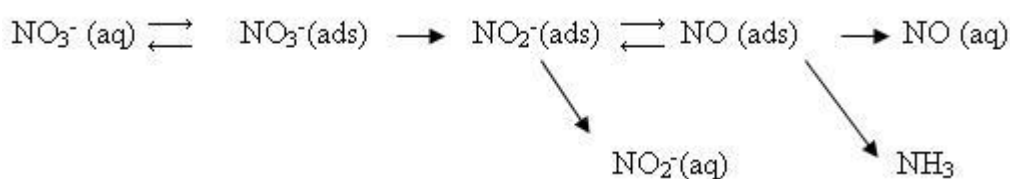


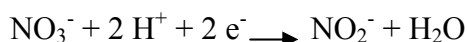
Schéma I-4: Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu acide⁵⁶.

La première étape correspond à une faible adsorption des nitrates à la surface du cuivre¹⁶ :

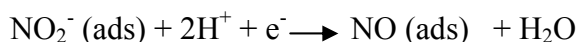


Cette étape est donc rapide et réversible, NO_3^- étant, par suite, faiblement lié à la surface de l'électrode.

La seconde étape illustre la réduction de NO_3^- en NO_2^- .



Dans la troisième étape, une partie des ions nitrite diffuse dans la solution alors que l'autre partie se réduit selon la réaction suivante:



Cette réaction est très rapide car les nitrites sont très instables sur les métaux de transition¹⁷. Une partie de monoxyde d'azote formé se désorbe puis diffuse dans la solution, alors que l'autre partie se réduit en NH_4^+ .

Bien que le schéma réactionnel de la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu acide soit assez documenté, ces études n'expliquent pas la réduction des ions nitrite à des potentiels moins cathodique que celle des ions nitrate⁶². Certaines ambiguïtés restent donc à être levées.

II.6 I-3.2. Réduction des ions nitrate en milieu alcalin

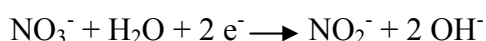
Contrairement à un pH acide qui a pour effet d'augmenter l'activité de la réduction des ions nitrate³⁵, un pH qui tend vers des valeurs basiques défavorise cette réduction et la déplace vers les potentiels cathodiques selon la loi de Nernst.

Les travaux les plus récents ont traité la réduction des nitrates en milieux fortement alcalins en vue de trouver une méthode convenable pour l'élimination des ions nitrate et nitrite des déchets nucléaires.

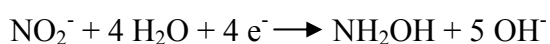
A l'image des milieux acides, la vitesse de la réaction est contrôlée par l'étape de conversion des ions nitrate en nitrite, correspondant à la réaction du premier transfert électronique.

Alors qu'en milieu acide on ne peut observer qu'un seul pic à la suite de l'ajout des nitrates dans la solution, les voltampérogrammes enregistrés par Reyter *et al.*³⁸ en milieu 1M NaOH en présence de 0,1M NaNO_3 montrent 3 vagues distinctes :

La première, située à -0,9V /Hg/HgO, est attribuée à la réduction des ions nitrate en nitrite selon la réaction suivante :



La seconde vague, dont le courant de pic est deux fois supérieur à celui de la vague précédente, est située à $E = -1,1\text{V}/\text{Hg}/\text{HgO}$ et est attribuée à la réduction des ions nitrite en hydroxylamine :



$$\text{NO}_2^- + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + 7 \text{OH}^-$$

Suite à cette étude, Reyter *et al.* proposent le mécanisme suivant pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin (schéma I-5).

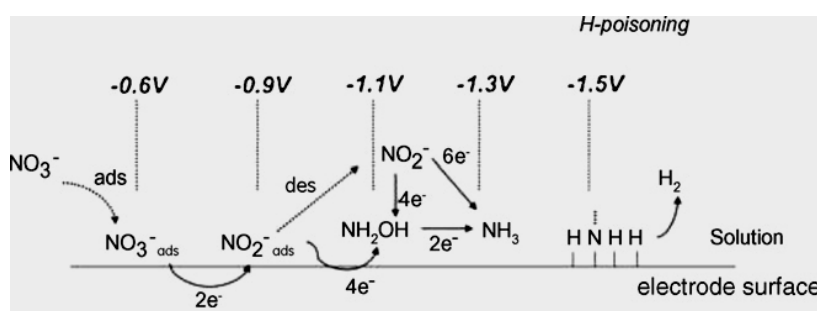


Schéma I-5: Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin ⁶³.

Badea ⁶⁴, quant à elle, propose un mécanisme différent pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu NaOH 0,1M, décrit dans le schéma I-6.

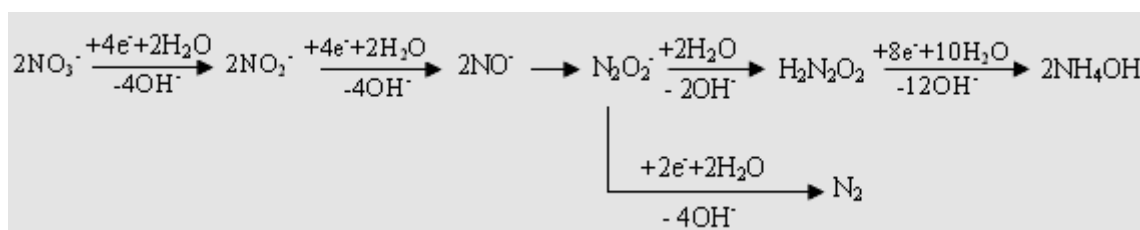


Schéma I-6: Schéma réactionnel pour la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu alcalin.⁶⁴

23

II.7 I-3.3. Réduction des ions nitrate en milieu neutre

Il n'existe que peu de travaux traitant la réduction des ions nitrate en milieu neutre ^{57;65;66}. Selon Pletcher et Poorabedi ³⁵, le cuivre serait inactif à des pH > 3 et la présence d'un excès de protons dans le milieu serait indispensable pour que la réduction des ions nitrate ait lieu.

D'autre part, De Vooy *et al.* estiment que dans le cas d'un milieu neutre, la solution doit être tamponnée pour neutraliser les ions hydroxyle et que les ions utilisés à ces fins affecteraient les résultats ¹⁷.

Christophe *et al.* ⁶⁵ ont pu distinguer deux pics cathodiques lors de la réduction de 5 mM de NaNO₃ dans 0,1M NaClO₄. La réduction de la même quantité de NaNO₂ ne donnant uniquement lieu qu'au second pic, ils ont pu ainsi associer la première vague à la réduction des ions nitrate en nitrite. Dans le cadre de ce même travail, ils ont effectué des électrolyses à différents potentiels et analysé la phase aqueuse à l'aide de la chromatographie ionique et de la spectroscopie UV. Ils ont détecté la présence de nitrite et d'ammoniaque, ce dernier se produisant massivement vers les potentiels les plus cathodiques.

II.8 I-3.4. Influence de l'état de surface de cuivre

I-3.4.1. Formation et croissance de films minces d'oxydes à la surface du cuivre

Ces films sont souvent qualifiés de films passivants car ils protègent le cuivre contre la corrosion. Certaines études ⁶⁷⁻⁶⁹ attribuent les propriétés catalytiques de la réduction des nitrates sur cuivre à l'installation de ce film à la surface de l'électrode.

L'épaisseur et la composition de ces films d'oxyde dépendent fortement de leur voie de formation : anodique, thermique ou par immersion. Dans le cas des oxydes formés par immersion, elles dépendent fortement du milieu d'étude (pH et nature des anions existants) et du temps d'immersion.

- **Composition du film**

Tran *et al.* ⁷⁰ ont étudié l'oxyde de cuivre formé durant 2h et 24h d'exposition à l'air. Une surface de cuivre fraîchement polie a été utilisée comme référence. Le voltampérogramme effectué dans 0,1M CH₃COONa sur l'électrode fraîchement polie montre un pic cathodique à -0.6V/ECS. Après deux heures passées en contact de l'air, un second pic apparaît à -0.8V et se déplace jusqu'à -1V vingt quatre heures plus tard. Le pic situé à -0,6V est présent dans les trois voltampérogrammes. La spectroscopie XPS ne montrant aucun pic dans le domaine d'énergie de liaison 940-944 eV, il a été démontré que Cu(II) ne se forme pas en contact de l'air. Par

conséquence, les trois pics cathodiques ont été attribués à des comportements électrochimiques différents du Cu(I) nommés $(\text{Cu}_2\text{O})_p$, $(\text{Cu}_2\text{O})_i$ et Cu_2O .

$(\text{Cu}_2\text{O})_p$ apparaît à travers le pic situé à -0,6V fruit de la réduction de l'oxyde natif qui se forme spontanément en contact de l'air à la suite du polissage. Son épaisseur a été estimée à 4 nm.

La seconde forme d'oxyde nommé $(\text{Cu}_2\text{O})_i$ est obtenue à la suite d'une restructuration du $(\text{Cu}_2\text{O})_p$ décrite par Deutscher et Woods ⁷¹. Enfin, $(\text{Cu}_2\text{O})_p$ disparaît progressivement en faveur de Cu_2O . Ce dernier est réduit à des potentiels plus cathodiques pour des raisons thermodynamiques ⁷².

De leur côté, Kautek et Gordon ⁷³ se sont intéressés à la nature du cuivre dissous en milieu NaOH à pH = 12. Ils ont mené une étude par spectroscopie XPS sur les films anodiques qui s'installent à la surface du cuivre dans Na_2SO_4 0,1M + NaOH 0,01M à la suite d'une électrolyse durant 5 min à différents potentiels. Ils ont pu ainsi identifier deux états d'oxydation : Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui se forment respectivement à -0,5 V /ECS et -0,2 V /ECS selon les réactions suivantes :



La figure I-3 montre la courbe I-E que les auteurs ont enregistrée pour une électrode de cuivre dans une solution Na_2SO_4 10^{-1} M, NaOH 10^{-2} M.

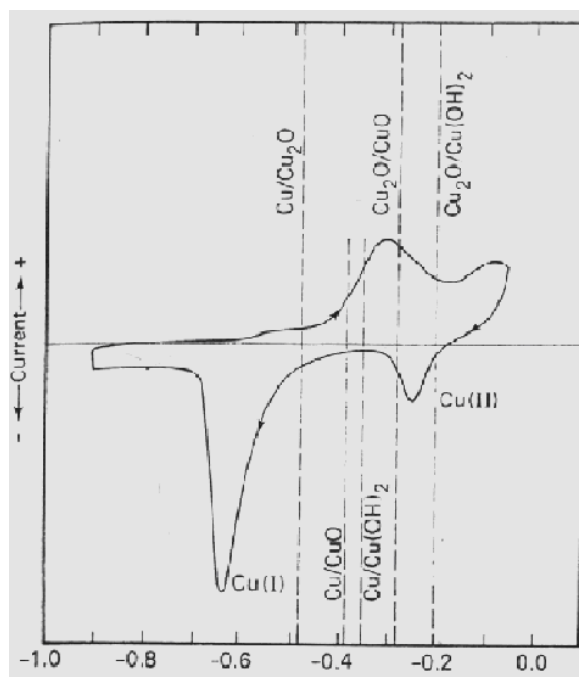
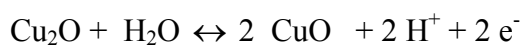


Figure I-3: Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 10^{-1} M, NaOH 10^{-2} M, $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$ ⁷⁴.

La présence de CuO a été mise en évidence à maintes reprises par Spectroscopie Infra Rouge à travers les travaux de Poling(1969)⁷⁵, de Narang(1992)⁷⁶ et de Melendres(1998)⁷⁷.

CuO se forme donc à -0,3 V /ECS selon la réaction suivante :



Un modèle unanimement approuvé^{78;79} décrit une surface de cuivre oxydée en milieu alcalin comme une superposition de couche d'oxydes et d'hydroxyde de cuivre :



Certaines études^{80;81} ont aussi reporté la présence d'une phase intermédiaire Cu₃O₂ entre CuO et Cu₂O.

- **Epaisseur du film**

L'épaisseur du film d'oxyde varie selon la méthode de leur formation. De quelques nanomètres pour les oxydes anodiques^{79;82} jusqu'à 2 µm pour les oxydes formés par voie thermique selon Su et Shemanski⁸³

Pour les oxydes formés par immersion, Wilhelm *et al.*⁷⁹ ont obtenu une épaisseur de Cu₂O de 150 nm.

- **Etude par photoélectrochimie du film d'oxyde**

Alors que le comportement vis-à-vis de la corrosion dépend de la composition du film de l'oxyde en entier, seul la couche Cu₂O détermine le potentiel du circuit ouvert, ainsi que la réponse photoélectrochimique du film^{84;85}.

Les études photoélectrochimiques^{84;86-90} montrent que l'oxyde cuivreux Cu₂O peut présenter des propriétés semi-conductrices de type p ou de type n selon la méthode de sa préparation et la composition chimique du milieu aqueux dans lequel il a été formé. Des films duplex avec une semi-conductivité de type p-n ont également été observés^{91;92}.

Le premier oxyde obtenu à la surface du cuivre est l'oxyde cuivreux. D'autres types d'oxydes comme CuO, Cu(OH)₂ et Cu₂O₃ pourraient aussi apparaître après de long temps d'immersion.

I-3.4.2. Traitement de surface du cuivre

Le traitement de surface du cuivre peut avoir une influence considérable sur son activité. Christophe *et al* ⁷⁸ se sont donc intéressés à l'influence de l'arrangement atomique de la surface du cuivre sur la réponse électrochimique vis-à-vis de la réduction des ions nitrate en milieux HClO₄ (pH = 1) et NaClO₄ (pH = 7). Pour ce faire, deux électrodes de cuivre massives polycristalline et monocristalline, d'orientation (111), ont été testées. La face (111) a été choisie pour ses caractéristiques de compacité et de rugosité très différentes d'une surface polycristalline. Les allures des courbes de voltampérométrie sont similaires, aussi bien en milieu acide qu'en milieu neutre, pour les deux électrodes. Le mécanisme général de la réduction électrochimique de NO₃⁻ est identique sur Cu (poly) et sur Cu (111). Par contre, les surtensions des réactions de réduction impliquées sont influencées par l'arrangement atomique de la surface comme l'indique le tableau I-1.

	pH 1	pH 7	
	<i>réduction de NO₃⁻</i>	<i>NO₃⁻ → NO₂⁻</i>	<i>réduction de NO₂⁻</i>
Cu (poly)	-0,48 V	-0,86 V	-1,24 V
Cu (111)	-0,56 V	-0,90 V	-1,22 V

Tableau I-1: Positions en potentiel, relatives à une ECS, des pics de réduction de NO₃⁻ 5.10⁻³ M en milieux acide HClO₄ 10⁻¹ M et neutre NaClO₄ 10⁻¹ M ⁷⁸.

Par ailleurs, Raicheva ⁹³ a évalué l'effet des polissages mécaniques, chimiques et électrochimiques de l'électrode de cuivre sur son activité envers la réduction cathodique des protons et envers la dissolution anodique du cuivre. Trois facteurs ont été pris en compte lors de l'interprétation des résultats : le changement dans la surface réelle de l'électrode, la formation des couches d'oxyde à la surface du cuivre et l'homogénéité de la surface de l'électrode. L'auteur en a conclu qu'un polissage électrochimique engendre une surface d'une grande homogénéité et où l'énergie des atomes superficiels est relativement faible.

L'adsorption des ions nitrate ayant généralement lieu là où des défauts de surface existent, l'augmentation de la densité de ces défauts offre plus de sites à leur adsorption, et favorise ainsi leur réduction ⁹⁴. Compte tenu du caractère catalyseur de ces défauts, Reyter *et al.* ⁹⁴ ont fabriqué leurs électrodes de travail en pressant de la poudre de cuivre commerciale dans un cylindre en acier, à une pression de 12 tonnes.cm⁻² pendant 10 min. Trois électrodes différentes ont ainsi été préparées. La première nommée Cu_{6h,Air} a été fabriquée en moulant des particules de cuivre en milieu aéré pendant 6h, et menant à des tailles de cristallites de cuivre de 27 nm . La présence de

l'oxygène dans ce cas empêcherait un soudage complet des particules de cuivre, augmenterait ainsi les pores et défavoriserait l'obtention de formes bien définies.

La seconde électrode, $\text{Cu}_{6h,\text{Argon}}$, a été mise en œuvre à l'aide de particules moulées sous argon, et la forme des cristallites de cuivre obtenue est alors sphérique, et leur diamètre est de 33 nm.

Enfin, pour la troisième électrode, Cu_{0h} , aucun moulage n'a été effectué. Les cristallites de cuivre conservent ainsi leur diamètre de départ de 57 nm.

Une estimation de l'aire de la surface réelle a révélé que l'électrode $\text{Cu}_{6h,\text{Air}}$ issue des cristallites moulées en milieu aéré, possède une surface 14 fois supérieure à la surface géométrique mais est respectivement 1,8 et 3,3 fois inférieures à Cu_{0h} et $\text{Cu}_{6h,\text{Argon}}$. En revanche, elle possède une activité nettement supérieure pour la réduction des ions nitrate, grâce à une grande densité de défauts de surface garantissant par conséquent une meilleure adsorption des ions NO_3^- .

De plus, Wu *et al.* ont réussi à former des couches de nanoaiguilles et de nanotubes de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en imposant un courant anodique de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ dans une solution KOH (2M). La forme, la densité et la longueur de ces nanostructures peuvent être contrôlées à l'aide des paramètres expérimentaux à savoir la densité de courant imposée, la température et la concentration de l'électrolyte. A noter que la réduction des ions nitrate n'a pas été étudiée par Wu *et al.* sur ce type de film.

Par ailleurs, dans une nouvelle étude, Reyter *et al.*⁹⁵ se sont proposés de créer, à l'aide d'un traitement électrochimique en milieu 1M NaOH, une surface de cuivre nanostructurée et hautement électrocatalytique. Ils sont parvenus à former une couche de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur de nanoaiguilles d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, soit après 3000 cycles à 10 V.s^{-1} entre -1650 et 1000 mV par rapport à Hg/HgO ($\text{Cu}_{\text{cycled}}$) ou en imposant $E = -100 \text{ mV}$ durant 15 min (Cu_{100}), .

Il a été rapporté par la suite que 20 cycles entre -450mV et -1650mV à 20 mVs^{-1} ont suffi à convertir totalement la structure orthorhombique de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en Cu cubique à face centrées.

Une amélioration considérable de l'activité électrocatalytique de la réduction des ions nitrate et de l'évolution de l'hydrogène a été observée ainsi qu'une baisse en valeur absolue du potentiel de la réduction des nitrates en nitrites de 110mV pour $\text{Cu}_{\text{cycled}}$ et de 50 mV dans le cas de Cu_{100} . La constante de vitesse a été multipliée par 6 et l'énergie d'activation divisée par 3. Le tableau I.2 résume les résultats obtenus.

Electrode	Potentiel de réduction (mV vs Hg/HgO)	Constante de vitesse de la réduction(s ⁻¹)	Constante de Langmuir (M ⁻¹)	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
Cu	-920	0.011.	1.8	32.7
Cu _{cycled}	-810	0.062 ^e	2.9	9.1
Cu ₁₀₀	-870	0.060 ^e	3.5	11.1

Tableau I-2: Comparaison des potentiels de réduction, constantes de vitesse, constantes de Langmuir et énergies d'activation relevés lors de la réduction des nitrates en nitrite à -810 mV sur différentes surfaces de cuivre^e.

I-3.4.3. Désactivation de la surface du cuivre

Outre le prétraitement de la surface de l'électrode, la désactivation du cuivre en présence des ions nitrate pose problème. Ainsi, plusieurs travaux ^{56;63;68;96} ont rapporté qu'une surface de cuivre fraîchement polie devient inactive après quelques cycles en milieu aqueux contenant des ions NO₃⁻ et la vague de réduction des ions nitrate finie par disparaître. Ceci a été observé quel que soit le milieu utilisé.

Certains travaux soutiennent l'hypothèse selon laquelle le cuivre se désactive rapidement par les anions issus de l'électrolyte support ^{44;56}. Alors que d'après Bouzek *et al.* ⁹⁶, l'hydrogène s'adsorbe à la surface de l'électrode de cuivre et inhibe la réduction des ions nitrate, ce facteur devient plus important dans la région de potentiel où l'évolution d'hydrogène devient intensive.

Reyter *et al.* ³⁸ affirment, par ailleurs, qu'outre l'hydrogène, les produits de la réduction des ions nitrate s'adsorbent et bloquent la surface de l'électrode de cuivre provoquant ainsi le ralentissement de cette réduction.

Des solutions ont alors été suggérées afin de résoudre ce problème de désactivation du cuivre.

Reyter *et al.* ³⁸ proposent ainsi d'imposer périodiquement des impulsions de potentiel à ondes carrées à E = -1,5V/ECS, puisque ceci aurait pour effet de réactiver momentanément l'électrode en provoquant la désorption des espèces bloquantes.

De leur côté Coh et Pih ³⁹ imposent un courant anodique durant une période de 30 secondes avant chaque expérience, afin de former une fine couche d'oxyde de cuivre; ceci permettrait de reproduire le même signal. Ils expliquent que la réduction des ions nitrate est conditionnée ou catalysée par une couche mince d'oxyde de cuivre (I) et/ou d'oxyde de cuivre (II) dont

⁵ Valeurs des constantes de vitesse après normalisation des courants par rapport à l'aire de la surface du cuivre non traitée.

l'épaisseur influencerait fortement la vitesse de la réaction. Ce prétraitement a également été retenu par Bouzek *et al.* qui affirment qu'à 0 V/ECS, une lente dissolution anodique du cuivre a lieu en milieu alcalin, assurant ainsi la reproductibilité des mesures.

Coh et Pih³⁹ évoquent aussi la possibilité de reconditionner la surface du cuivre en déposant *in situ* une couche mince de cuivre, ce qui a été adopté ultérieurement par Davis et col.⁶² : à l'aide d'une solution à pH = 3 de sulfate de cuivre, ces auteurs ont déposé une fine couche de cuivre sur des supports de cuivre, or et carbone. Dans leurs conditions de travail, la nature du support ne semblait pas avoir d'effets sur les mesures et ils ont réussi à avoir des résultats identiques en régénérant la couche de cuivre avant chaque expérience. En effet, le cuivre commençant à se réduire à un potentiel moins négatif que celui de la réduction des ions nitrate. Les mesures sont ainsi rendues possibles.

Bouzek *et al.* ont également souligné que l'addition de faibles volumes d'une solution contenant Cu^{2+} permettait d'avoir des courants plus importants lors de la réduction des ions nitrate sur électrode tournante.

II.9 I-3.5. Influence des ions présents en solution

Les ions présents en solution peuvent s'adsorber directement sur le cuivre métallique ou encore former des complexes avec ses oxydes.

I-3.5.1. Formation de complexes

La présence d'un électrolyte dont les anions peuvent former des complexes solubles avec les ions Cu^+ et Cu^{2+} peut influencer la réponse électrochimique du cuivre.

La chimie de coordination du cuivre (I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise alors une disposition tétraédrique autour du centre métallique. Si le cuivre (I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre (II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonale plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La stabilité relative des complexes de cuivre (I) et de cuivre (II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.

Ainsi en milieu sulfate, deux composés peu solubles ont été signalés dans la littérature⁹⁷ : la brochantite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_{0,5}$ et l'antlérite $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$ avec des produits de solubilité respectivement de 10^{-34} et 10^{-47} .

En milieu perchlorate, seule la présence d'un composé peu soluble est mentionnée⁹⁸. Il s'agit du composé $\text{Cu}(\text{OH})_{1,7}(\text{ClO}_4)_{0,3}$.

Ces complexes ne se forment que pour des concentrations en perchlorate ou en sulfate et en ions Cu^{2+} respectivement supérieures à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

En présence d'une concentration supérieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de carbonate, deux composés peuvent exister : la malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ et l'azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ avec des produits de solubilité respectivement de 10^{-34} et 10^{-46} .

Si les teneurs en chlorure dépassent $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, il existe alors un domaine de potentiels pour lequel les ions Cu^+ sont stables et dans ce cas la formation de CuCl déplace le potentiel de formation du cuivre métallique vers les potentiels cathodiques. CuCl_2 peut aussi se former pour des teneurs en ions chlorure encore plus élevée. Le diagramme E-pCl définit le domaine idéalement polarisable du cuivre en fonction des teneurs en ions chlorure (figure I-4).

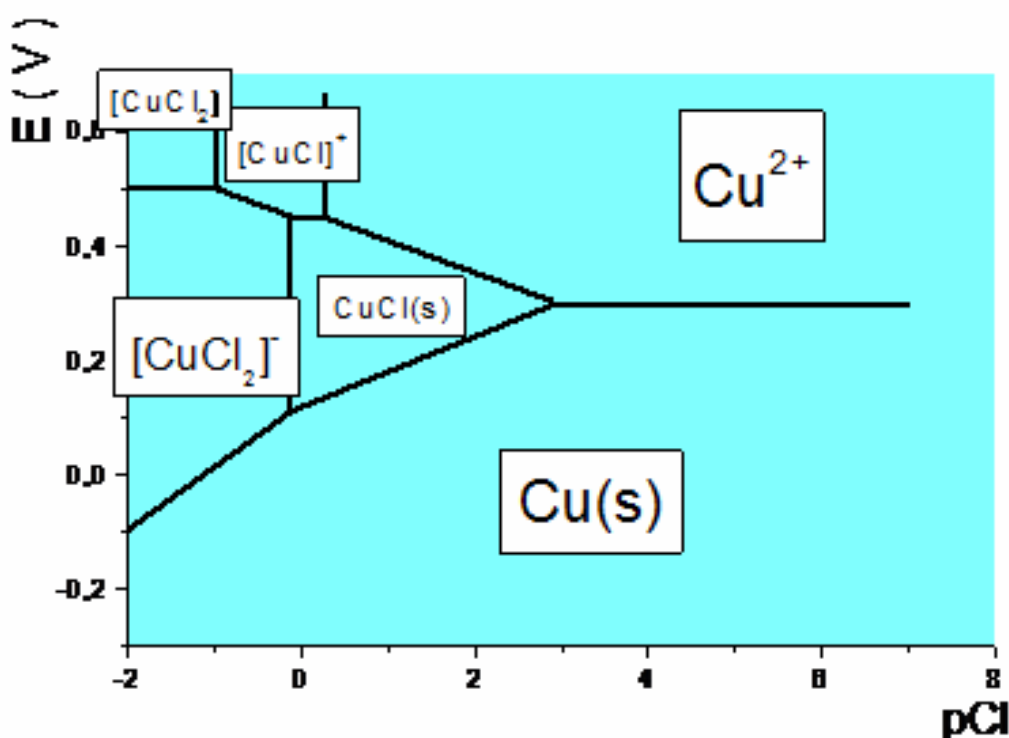


Figure I-4: Diagramme potentiel-pCl du cuivre (EV vs ENH)

La plupart des auteurs travaillant sur la réduction des ions nitrate sur cuivre ont soigneusement évité de travailler dans les conditions où l'on risque de former de tels complexes.

I-3.5.2. Adsorption des anions sur le cuivre métallique

Les oxoanions et les halogénures s'adsorbent sur le cuivre métallique modifiant ainsi sa réponse électrochimique ⁹⁹. Dans le cas des oxoanions, leur adsorption sur les électrodes métalliques cubique à face centrée implique toujours une coadsorption des molécules d'eau ou d'ions hydronium ¹⁰⁰.

Les résultats publiés concernant l'effet des ions sur la réduction des ions nitrate sur cuivre proviennent principalement des travaux réalisés par De Vooy *et al.*¹⁷ ainsi que par Pletcher et Poorabedi³⁵ effectués en milieux acides. Il a été montré que l'intensité des courants cathodiques augmente suite à l'utilisation des ions ClO_4^- au lieu des ions SO_4^{2-} . Ils concluent à l'existence d'une compétition entre l'adsorption des ions nitrate et celle des ions SO_4^{2-} .

Selon ces deux travaux, les ions SO_4^{2-} s'adsorbent donc plus facilement que les ions ClO_4^- à la surface du cuivre, y occupent plus de sites limitant alors la surface disponible pour la réduction des nitrates.

Afin de consolider cette hypothèse, De Vooy *et al.*¹⁷ ont suivi la variation en masse de l'électrode à l'aide d'une microbalance à quartz. La masse doit augmenter lors de l'adsorption présumée des ions sulfate à la surface, et simultanément, le courant doit diminuer. Les résultats de cette étude n'ont pas été concluants au regard de l'absence d'une évolution significative de la masse.

La même expérience a été effectuée en remplaçant les ions sulfate par des ions chlorure. Cependant, dans ces conditions, la microbalance à quartz a révélé une chute de la masse de l'électrode, en présence et même en absence des ions nitrate dans la solution.

En l'absence des ions nitrate dans la solution, De Vooy *et al.*¹⁷ attribuent la perte massique de l'électrode à une évolution de l'adsorption des molécules d'eau à la surface. Ils affirment, par ailleurs, que dans le cas où les ions nitrate sont présents, les ions chlorures s'adsorbent à la surface et remplacent ainsi les ions nitrate provoquant parallèlement une chute en masse du cuivre et en courant de réduction.

Enfin, dans le cadre du même travail, De Vooy *et al.* ont remplacé les ions Cl^- par les ions I^- , et les mêmes résultats ont été obtenus.

Par ailleurs, Carpenter *et al.* se sont également intéressés à l'interférence des ions chlorure dans la réduction des nitrates. La présence des ions Cl^- déplace la vague de réduction vers des potentiels encore plus négatifs allant jusqu'à la cacher derrière le mur du solvant dans le cas de fortes teneurs en ions chlorure^{35,40}.

I-4. Conclusion

Ainsi, le cuivre a manifesté les meilleures performances dans le domaine de la catalyse de la réduction des ions nitrate en nitrite.

En se basant sur ces travaux, nous avons décidé de choisir le cuivre comme matériau d'électrode.

Afin de maîtriser le rendement et la sélectivité de la réduction des nitrates sur cuivre, il s'avère nécessaire d'améliorer notre compréhension du mécanisme de la réaction. Pour ce faire, nos études seront menées dans des conditions de réduction des ions nitrate, mais aussi de son intermédiaire réactionnel, les ions nitrite. Enfin, dans le but de mener une étude particulièrement diversifiée et aussi complète que possible, nous avons couplé plusieurs techniques analytiques complémentaires : le DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy), la spectroscopie UV-vis, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microbalance à quartz ECQM, l'électrode à disque tournant et la voltampérométrie cyclique.

Références

1. J. Batista, A. Pintar et M. Ceh, *Catalysis Letters*, 43, 79-84. (1997).
2. F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda et J. Barbier, *J.Catal.*, 198, 309-318. (2001).
3. F. Epron, F. Gauthard et J. Barbier, *J.Catal.*, 206, 363-367. (2002).
4. S. Hoerold, K. D. Vorlop, T. Tacke et M. Sell, *Catalysis Today*, 17, 21-30. (1993).
5. S. Hoerold, T. Tacke et K. D. Vorlop, *Environ.Technol.*, 14, 931-939. (1993).
6. U. Prusse et K. D. Vorlop, *J.Mol.Catal.A: Chem.*, 173, 313-328. (2001).
7. T. Tacke et K. D. Vorlop, *DECHEMA Biotechnology Conferences*, 3, 1007-1010. (1989).
8. K. D. Vorlop et U. Prusse, *Catalytic Science Series*, 1, 195-218. (1999).
9. K. D. Vorlop et T. Tacke, *Chemie Ingenieur Technik*, 61, 836-837. (1989).
10. J. Warna, I. Turunen, T. Salmi et T. Maunula, *Chemical Engineering Science*, 49, 5763-5773. (1994).
11. A. Pintar, J. Batista, J. Levec et T. Kajiuchi, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 11, 81-98. (1996).
12. F. Epron, F. Gauthard et J. Barbier, *Appl.Catal., A*, 237, 253-261. (2002).
13. A. Garron, K. Lazar et F. Epron, *Appl.Catal., B*, 59, 57-69. (2005).
14. F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia et G. Deganello, *Appl.Catal., B*, 24, 265-273. (2000).
15. O. M. Ilinitich, L. V. Nosova, V. V. Gorodetskii, V. P. Ivanov, S. N. Trukhan, E. N. Gribov, S. V. Bogdanov et F. P. Cuperus, *J.Mol.Catal.A: Chem.*, 158, 237-249. (2000).
16. A. Pintar, J. Batista, J. Levec et T. Kajiuchi, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 11, 81-98. (1996).
17. A. C. A. de Vooys, R. A. van Santen et J. A. R. van Veen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154, 203-215. (2000).
18. U. Prusse, J. Daum, C. Bock et K.-D. Vorlop, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 130C, 2237-2242. (2000).
19. A. Garron et F. Epron, *Water Res*, 39, 3073-3081. (2005).
20. C. Polatides et G. Kyriacou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 421-427. (2005).
21. J. O. Bockris et J. Kim, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 623-634. (1997).
22. J. O. Bockris et J. Kim, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 3801-3808. (1996).
23. N. E. Khomutov et U. S. Stamkulov, *Elektrokhimiya*, 7, 332-336. (1971).
24. H. Li, D. H. Robertson, J. Q. Chambers et D. T. Hobbs, *Journal of the Electrochemical Society*, 135, 1154-1158. (1988).

25. H. L. Li, J. Q. Chambers et D. T. Hobbs, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 454-458. (1988).
26. K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova et H. Bergmann, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 1185-1193. (2001).
27. I. Katsounaros et G. Kyriacou, *Electrochimica Acta*, 53, 5477-5484. (2008).
28. G. E. Dima, A. C. A. de Vooy et M. T. M. Koper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555, 15-23. (2003).
29. S. Ureta-Zanartu et C. Yanez, *Electrochimica Acta*, 42, 1725-1731. (1997).
30. G. Horanyi et E. M. Rizmayer, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 143, 323-336. (1983).
31. M. C. P. M. da Cunha, M. Weber et F. C. Nart, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 414, 163-170. (1996).
32. S. Cattarin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 1077-1081. (1992).
33. T. Ohmori, M. S. El-Deab et M. Osawa, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470, 46-52. (1999).
34. M. S. El-Deab, *Electrochimica Acta*, 49, 1639-1645. (2004).
35. D. Pletcher et Z. Poorabedi, *Electrochimica Acta*, 24, 1253-1256. (1979).
36. M. Paidar, K. Bouzek et H. Bergmann, *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)*, 85, 99-109. (2002).
37. J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton et M. F. Cardosi, *Electroanalysis*, 12, 1363-1367. (2000).
38. D. Reyter, D. Belanger et L. Roue, *Electrochimica Acta*, 53, 5977-5984. (2008).
39. A. Coh et B. Pihlar, *Acta Chimica Slovenica*, 43, 5-12. (1996).
40. N. G. Carpenter et D. Pletcher, *Analytica Chimica Acta*, 317, 287-293. (1995).
41. G. Ciura et T. Badea, *Science and Technology of Environmental Protection*, 5, 42-50. (1998).
42. W. J. S. Rutten, A. Van Sandwijk et G. Van Weert, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 87-92. (1999).
43. J. Warna, I. Turunen, T. Salmi et T. Maunula, *Chemical Engineering Science*, 49, 5763-5773. (1994).
44. G. E. Dima, A. C. A. de Vooy et M. T. M. Koper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555, 15-23. (2003).
45. K. J. Vetter, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 63, 1189-1191. (1959).
46. K. Vetter, *Z.physik.Chem.*, 194, 199-206. (1950).
47. G. Schmid et J. Delfs, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 63, 1192-1196. (1959).

48. G. Schmid, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 63, 1183-1188. (1959).
49. G. Schmid, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 65, 531-534. (1961).
50. G. E. Badea et T. Badea, *Scientific Bulletin - University \"Politehnica\" of Bucharest, Series B: Chemistry and Materials Science*, 65, 11-20. (2003).
51. C. Polatides et G. Kyriacou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 421-427. (2005).
52. Z. Macova, K. Bouzek et J. Serak, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 557-566. (2007).
53. Z. Macova et K. Bouzek, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 1203-1211. (2005).
54. O. Ghodbane, L. Roue et D. Belanger, *Chem.Mater.*, 20, 3495-3504. (2008).
55. O. Ghodbane, M. Sarrazin, L. Roue et D. Belanger, *J.Electrochem.Soc.*, 155, F117-F123. (2008).
56. A. C. A. de Vooy, R. A. van Santen et J. A. R. van Veen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154, 203-215. (2000).
57. L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli et S. Specchia, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 66, 40-50. (2006).
58. R. K. Kvaratskheliya, *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR*, 50, 631-636. (1968).
59. R. K. Kvaratskheliya et R. I. Agladze, *Elektrokhimiya*, 5, 911-915. (1969).
60. D. Pletcher et Z. Poorabedi, *Electrochimica Acta*, 24, 1253-1256. (1979).
61. M. Neurock, R. A. van Santen, W. Biemolt et A. P. J. Jansen, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 6860-6872. (1994).
62. J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton et M. F. Cardosi, *Analyst (Cambridge, United Kingdom)*, 125, 737-742. (2000).
63. D. Reyter, D. Belanger et L. Roue, *Electrochimica Acta*, 53, 5977-5984. (2008).
64. G. E. Badea et T. Badea, *Scientific Bulletin - University \"Politehnica\" of Bucharest, Series B: Chemistry and Materials Science*, 65, 11-20. (2003).
65. J. Christophe, V. Tsakova et C. Buess-Herman, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)*, 221, 1123-1136. (2007).
66. K. Soropogui, M. Sigaud et O. Vittori, *Electroanalysis*, 18, 2354-2360. (2006).
67. E. V. Filimonov et A. I. Shcherbakov, *Protection of Metals (Translation of Zashchita Metallov)*, 40, 280-285. (2004).
68. A. Coh et B. Pihlar, *Acta Chimica Slovenica*, 43, 5-12. (1996).
69. S. Cattarin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 1077-1081. (1992).
70. T. T. M. Tran, C. Fiaud, E. M. M. Sutter et A. Villanova, *Corrosion Science*, 45, 2787-2802. (2003).
71. R. L. Deutscher et R. Woods, *Journal of Applied Electrochemistry*, 16, 413-421. (1986).

72. N. Bellakhal, K. Draou et J. L. Brisset, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 414-421. (1997).
73. W. Kautek et J. G. Gordon, II, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 2672-2677. (1990).
74. W. Kautek et J. G. Gordon, II, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 2672-2677. (1990).
75. G. W. Poling, *Journal of the Electrochemical Society*, 116, 958-963. (1969).
76. S. N. Narang, V. B. Kartha et N. D. Patel, *Physica C: Superconductivity and Its Applications (Amsterdam, Netherlands)*, 204, 8-14. (1992).
77. C. A. Melendres, G. A. Bowmaker, J. M. Leger et B. Beden, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449, 215-218. (1998).
78. J. Christophe, V. Tsakova et C. Buess-Herman, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)*, 221, 1123-1136. (2007).
79. S. M. Wilhelm, Y. Tanizawa, C. Y. Liu et N. Hackerman, *Corros.Sci.*, 22, 791-805. (1982).
80. D. E. Mencer, M. A. Hossain, R. Schennach, T. Grady, H. McWhinney, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. R. Parga, T. L. Barr et D. L. Cocke, *Vacuum*, 77, 27-35. (2004).
81. D. L. Cocke, R. Schennach, M. A. Hossain, D. E. Mencer, H. McWhinney, J. R. Parga, M. Kesmez, J. A. G. Gomes et M. Y. A. Mollah, *Vacuum*, 79, 71-83. (2005).
82. U. Collisi et H. H. Strehblow, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 210, 213-227. (1986).
83. Y. Y. Su et R. M. Shemenski, *Surface and Interface Analysis*, 40, 1183-1189. (2008).
84. F. Di Quarto, S. Piazza et C. Sunseri, *Electrochim.Acta*, 30, 315-324. (1985).
85. J. O. Zerbino et L. M. Gassa, *J.Solid State Electrochem.*, 7, 177-182. (2003).
86. J. O. Zerbino et M. F. L. De Mele, *J.Appl.Electrochem.*, 27, 335-344. (1997).
87. J. O. Zerbino, C. Tapia et R. O. Lezna, *Eur.Fed.Corros.Publ.*, 28, 225-236. (2000).
88. M. F. L. De Mele, M. R. Viera et J. O. Zerbino, *J.Appl.Electrochem.*, 27, 396-403. (1997).
89. E. M. M. Sutter, C. Fiaud et D. Lincot, *Electrochim.Acta*, 38, 1471-1479. (1993).
90. G. D. Zhou, H. Shao et B. H. Loo, *J.Electroanal.Chem.*, 421, 129-135. (1997).
91. C. Fiaud, B. Millet, F. Ammeloot et E. M. M. Sutter, *Ann.Univ.Ferrara, Sez.5 Suppl.*, 10, 57-65. (1995).
92. W. Siripala et K. P. Kumara, *Semicond.Sci.Technol.*, 4, 465-468. (1989).
93. S. Raicheva, *Electrochim.Acta*, 29, 1067-1073. (1984).
94. D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger et L. Roué, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596, 13-24. (2006).
95. D. Reyter, M. Odziemkowski, D. Bélanger et L. Roué, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, K36-K44. (2007).

96. K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova et H. Bergmann, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 1185-1193. (2001).
97. L. G. Sillen et A. E. Martell, 865. (1971).
98. A. Le gal la salle, Thèse de doctorat de l'université Paris 6, 1991.
99. O. Magnussen, *ChemPhysChem*, 3, 130-131. (2002).
100. M. Kleinert, A. Cuesta, L. A. Kibler et D. M. Kolb, *Surface Science*, 430, L521-L526. (1999).

Chapitre II: Etude par voltampérométrie de la réduction des ions nitrate sur électrode de cuivre

Chapitre II: Etude par voltampérométrie de la réduction des ions nitrate sur électrode de cuivre

Dans le chapitre précédent, portant sur l'état de l'art, nous avons vu que l'objectif principal des recherches était d'améliorer la sélectivité en azote moléculaire et, qu'à cette fin, de nombreuses études s'étaient focalisées sur les électrodes bimétalliques avec le cuivre comme promoteur de la réduction des ions NO_3^- en NO_2^- . La réduction du nitrate sur cuivre est pourtant mal connue spécialement en milieu neutre où les études ont été relativement rares.

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposés d'étudier l'activité d'une électrode de cuivre pour la réduction électrochimique de NO_3^- en milieux acide (pH 1) et alcalin (pH 13) dans un premier temps puis en milieu proche de la neutralité non tamponné (pH 5,5) dans un second temps. Nous allons explorer l'influence de la vitesse de balayage en potentiel et de la vitesse de rotation de l'électrode sur la réponse électrochimique due à la réduction des ions NO_3^- (ou NO_2^-) sur cuivre. Cette étude a notamment pour but de déterminer le nombre d'électrons échangés pour chaque étape de la réaction afin d'identifier les intermédiaires réactionnels et les produits finaux obtenus dans ces milieux.

Nous allons tout d'abord présenter la méthode définie pour le prétraitement de la surface du cuivre, méthode qui a permis d'obtenir une bonne reproductibilité des réponses électrochimiques durant ce travail.

Remarque : toutes les études ont été effectuées avec une cellule électrochimique à deux compartiments sauf mention contraire.

II-1. Préparation de la surface du cuivre

Selon un certain nombre de travaux, les pics cathodiques observés lors de la réduction des ions nitrate sur une électrode de cuivre fixe, perdent en intensité à mesure que les balayages en potentiel se succèdent^{1,2}. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer ce phénomène, il a notamment été attribué à l'adsorption d'hydrogène, formé lors de la réduction de l'eau, à celle des produits intermédiaires ou encore aux anions constituant l'électrolyte support. L'accumulation d'impuretés adsorbées à la surface de l'électrode pourrait également expliquer la perte progressive de la réactivité du cuivre vis-à-vis des nitrates.

Sur certaines électrodes solides, on peut obtenir une réponse électrochimique reproductible en faisant varier le potentiel appliqué à l'électrode jusqu'à des valeurs telles que la désorption des impuretés ait lieu ou que des films d'oxyde soient formés puis réduits³⁻⁸.

Nous avons également observé des irreproductibilités, c'est pourquoi nous avons déterminé une procédure de prétraitement électrochimique de l'électrode de cuivre. Nous avons donc étendu le domaine de balayage vers les potentiels anodiques afin de provoquer la dissolution du métal.

En milieu neutre ou alcalin, la surface de cuivre est soumise, en plus du polissage mécanique, au prétraitement électrochimique suivant: imposition de -1,8 V/ESC durant 10 s suivi de plusieurs balayages en potentiel dans le domaine [-0,7V ; -0,15V] à une vitesse de 150 mV.s⁻¹ (Figure II-1). Le balayage en potentiel est interrompu dès qu'on obtient deux balayages successifs superposables. La réponse I(V) correspondant au dernier balayage est enregistrée et comparée à la réponse obtenue pour les balayages en potentiel obtenus après polissage mécanique de l'électrode, ceci avant chaque expérience. Cela nous renseigne sur le niveau de reproductibilité de l'état de surface du cuivre. Ce prétraitement permet d'obtenir des réponses électrochimiques parfaitement reproductibles. A la fin de ce prétraitement, un potentiel $E = -0,7$ V/ESC est maintenu afin d'éviter l'oxydation du cuivre.

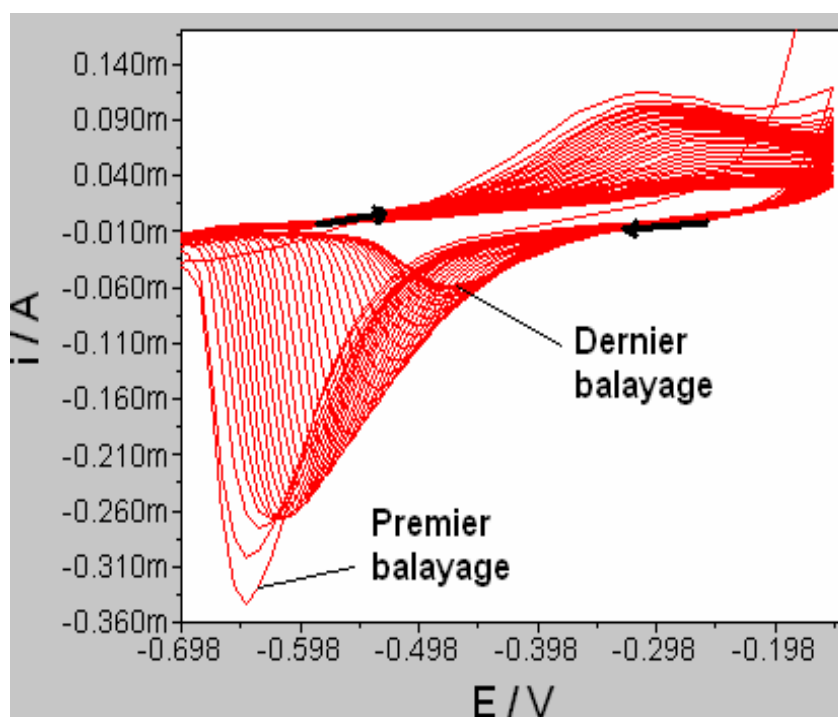


Figure II-1: Voltampérogrammes successifs obtenus à une électrode de cuivre dans NaClO₄ (0.5M). $v=150\text{mV.s}^{-1}$. $T : 20^{\circ}\text{C}$.

Les figures II-2 et II-3 montrent les clichés MEB ainsi que l'analyse EDX de la surface du cuivre avant et après polissage électrochimique

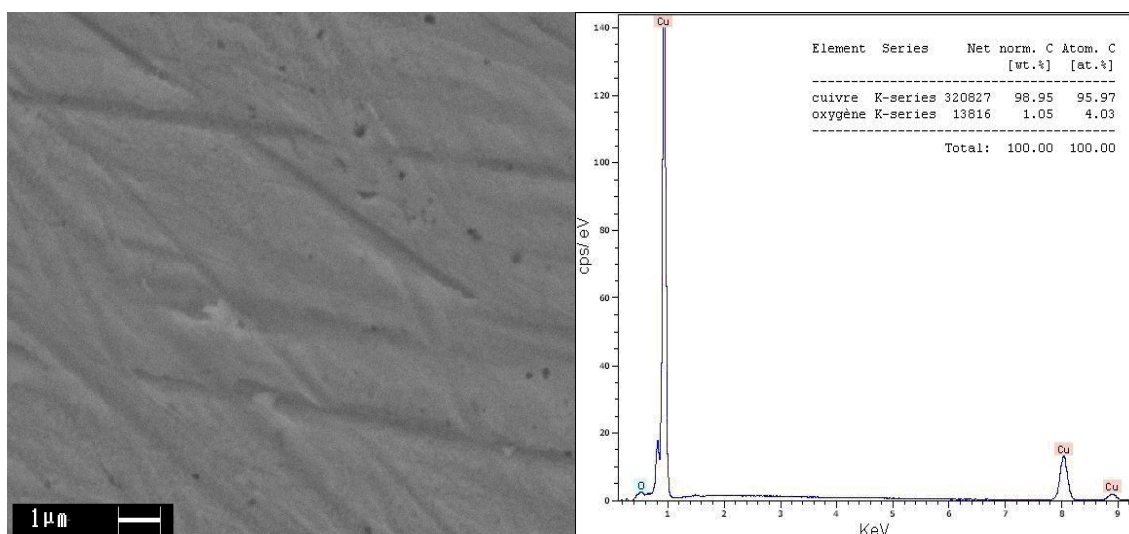


Figure II-2 : Observation MEB de la surface du cuivre après polissage mécanique.

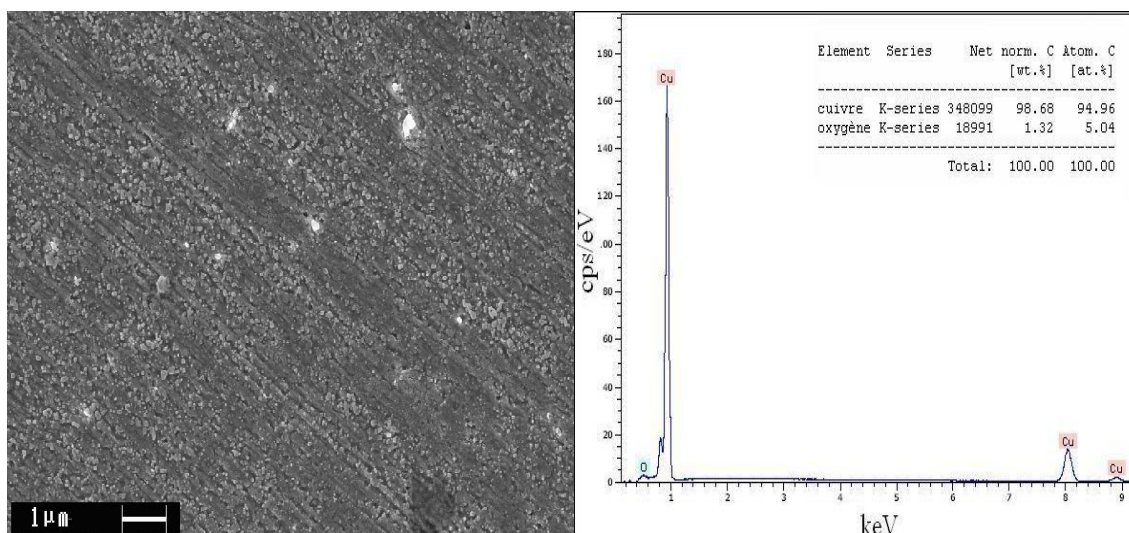


Figure II-3: Observation de la surface du cuivre après polissage électrochimique.

Par ailleurs, en milieu acide, la présence des nitrates dans la solution provoquant la dissolution du cuivre (figures II-4 et II-5), il est inutile d'effectuer un prétraitement supplémentaire au polissage mécanique.

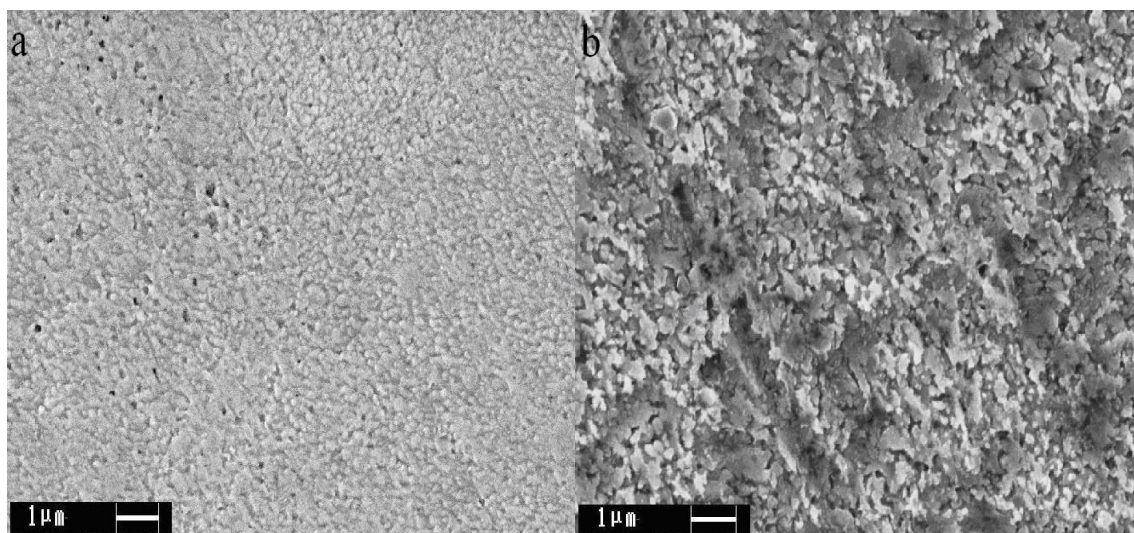


Figure II-4: Observation MEB de la surface du cuivre immergée dans HClO_4 0,1 M + NaNO_3 0,01 M durant 10 min (a) et durant 15 heures (b).

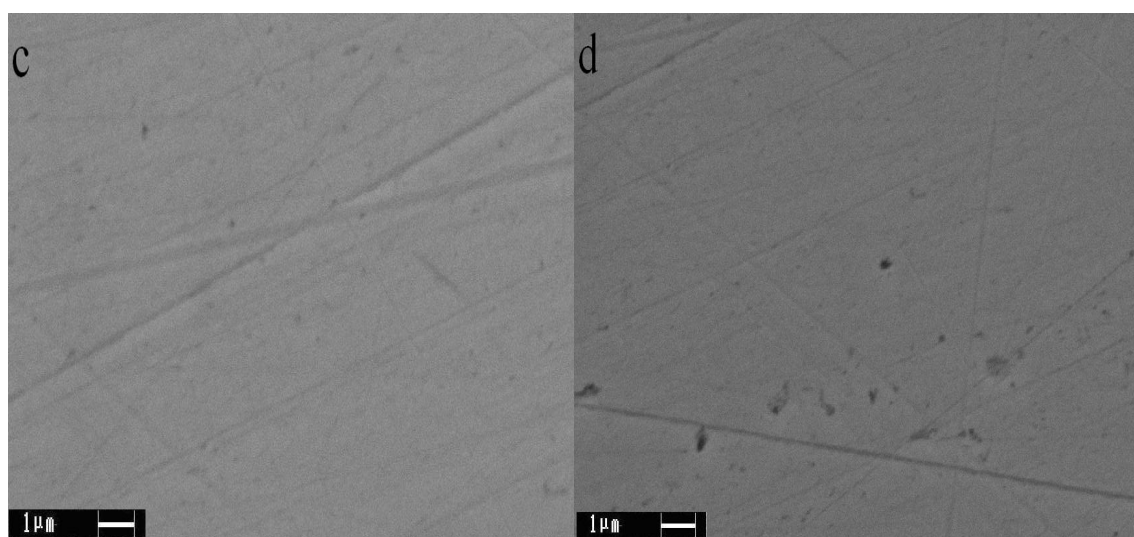


Figure II-5 : Observation MEB de la surface du cuivre immergée dans NaNO_3 0,01 M durant 10 min (c) et durant 15 heures (d).

II-2. Comportement électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- en milieu acide

Le domaine idéalement polarisable d'une électrode de cuivre en milieu acide est limité aux potentiels supérieurs par la dissolution du cuivre à partir de 0V/ECS et aux potentiels négatifs par la réduction de l'eau à partir de -0,7V/ECS. Le balayage en potentiel est effectué du potentiel le plus positif vers les potentiels négatifs, soit de 0V/ECS à -0,8V/ECS.

La figure II-6 montre les courbes j-E enregistrées à une électrode de cuivre immergée en milieu NaClO_4 0,5M + HClO_4 0,1M en présence de NaNO_3 d'une part et de NaNO_2 d'autre part.

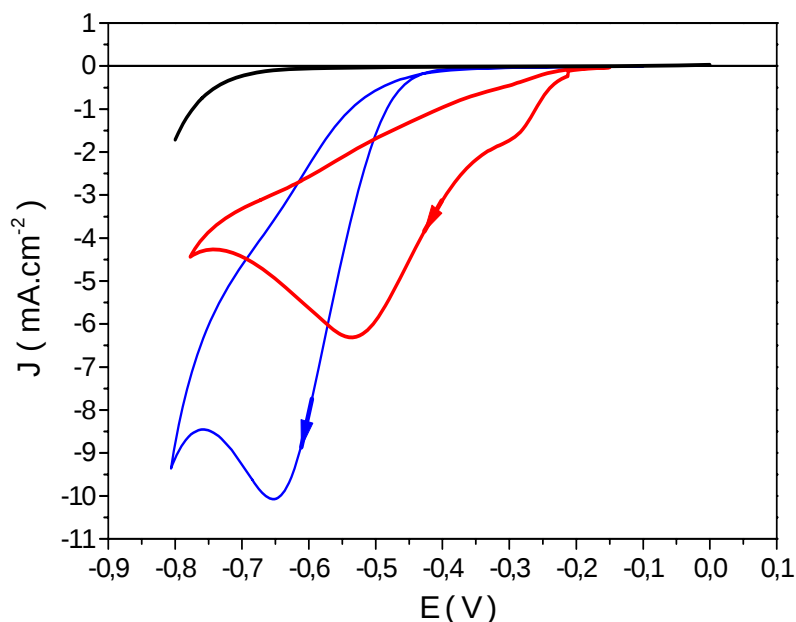
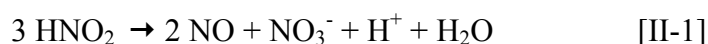


Figure II-6 : Voltampérogrammes obtenus à une électrode de cuivre dans une solution NaClO_4 0,5M + HClO_4 0,1M (noir), NaClO_4 0,5M + HClO_4 0,1M + NaNO_3 10^{-2} M (bleu) et NaClO_4 0,5M + HClO_4 0,1M + NaNO_2 10^{-2} M (rouge). v : 20 mV s^{-1} , T : 20°C .

En absence de NO_3^- , seule la réaction d'évolution de l'hydrogène, débutant à $-0,6 \text{ V/ECS}$ génère un courant de réduction.

En présence de NO_3^- , un pic de réduction apparaît avant la réduction des protons. Lors du balayage retour, aucun pic d'oxydation n'est observé, signe que la réaction de réduction considérée est irréversible.

En présence de NO_2^- , deux vagues de réduction apparaissent à des potentiels moins cathodiques qu'en présence d'ions NO_3^- . Ceci peut être expliqué par l'instabilité de l'acide nitreux ($\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$; $\text{pK}_a=3,3$) qui se dismute en monoxyde d'azote et en ion nitrate comme le montre le diagramme de Frost de l'azote à pH 0 (Fig. II-7).



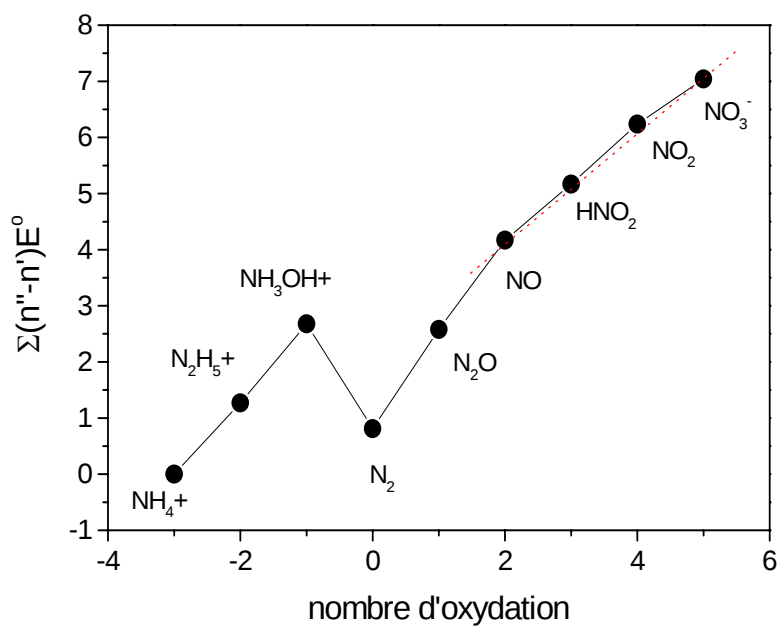


Figure II-7 : Diagramme de Frost de l'azote à pH = 0.

A l'image de l'acide nitreux, l'ion hydroxylammonium NH_3OH^+ , situé au dessus de la droite rejoignant l'azote N_2 et l'ion hydrazinium N_2H_5^+ sur le diagramme de Frost, n'est pas stable à pH 0 et se dismute.

II-2.1. Effets de la variation de la vitesse de balayage en potentiel

Au cours des expériences suivantes (figure II-8), nous avons fait varier la vitesse de balayage en potentiel et analysé l'effet de cette variation sur le potentiel de pic ainsi que sur le courant de pic.

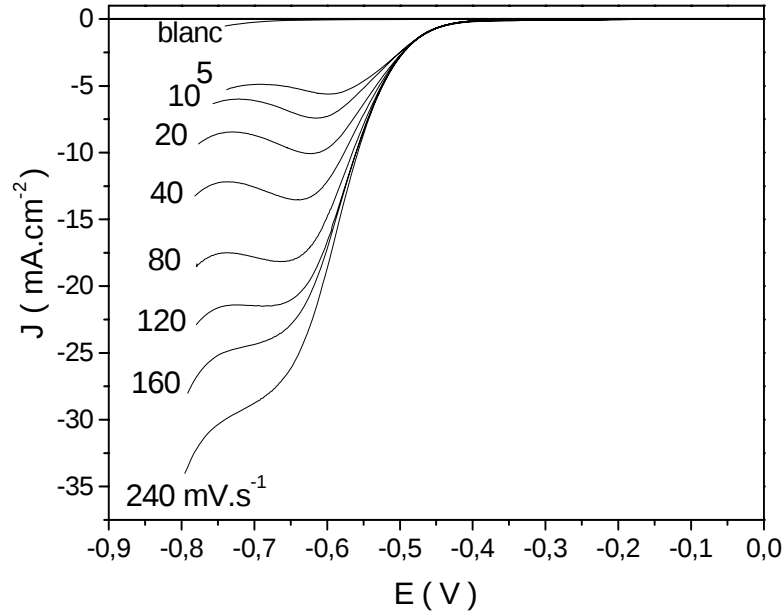


Figure II- 8 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + HClO_4 (0,1M) + NaNO_3 10^{-2} M obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de balayage en potentiel. T : 20°C.

Deux relations qui lient le courant du pic à la vitesse de balayage en potentiel sont à envisager pour des mécanismes avec plusieurs étapes irréversibles et à plusieurs électrons si le premier transfert n'implique qu'un électron et est l'étape limitante de la réaction globale:

- Pour un processus limité par la diffusion de l'espèce électroactive :

$$j_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad [\text{II-2}]$$

- Pour un processus limité par l'adsorption de l'espèce électroactive :

$$j_p = \frac{\alpha n_a F^2 \Gamma^0}{2,718 RT} v \quad [\text{II-3}]$$

avec j_p la densité de courant correspondant au maximum du pic (en A. cm^{-2}), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction globale, n_a le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante, α le coefficient de transfert de charge, C_0 concentration de l'espèce redox en solution (en mol cm^{-3}), D le coefficient de diffusion de l'espèce redox (en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), v la vitesse de balayage (en V s^{-1}), Γ^0 la quantité de l'espèce électroactive adsorbée sur la surface de l'électrode (mol cm^{-2}), R la constante des gaz ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température (en K).

Pour les systèmes irréversibles, le potentiel du pic E_p varie avec la vitesse du balayage en potentiel. Pour une réduction, E_p se déplace vers les potentiels cathodiques. Cette variation, donnée par la relation [II-4], permet de calculer la valeur de αn_a :

$$\left| \frac{dE_p}{d \log v} \right| = \frac{29,6}{\alpha n_a} \quad (\text{en mV}) \quad [\text{II-4}]$$

Le produit αn_a peut également être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\Delta E_p = \left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1,857 R T}{\alpha n_a F} \quad (\text{en V}) \quad [\text{II-5}]$$

avec E_p le potentiel correspondant au maximum du pic (en V), $E_{p/2}$ le potentiel de demi vague et F la constante de Faraday (96485 C par mole d'électrons).

Dans notre cas, le calcul mène à $\alpha.n_a \approx 0,50$. Cette valeur, a été calculée en remplaçant ΔE_p , extrait à partir du graphe reporté dans la figure II-9-A par sa valeur dans l'équation [II-5] et a été confirmée en remplaçant la pente de la relation linéaire entre E_p et $\log v$, extraite du graphe représenté Figure II-9-B par sa valeur dans l'équation [II-4]. Ainsi, en posant un coefficient de transfert de charge α égal à 0,5, ce qui peut être contestable, nous obtenons $n_a = 1$ ce qui signifie que l'étape limitante de la réaction globale est la réduction des ions NO_3^- en NO_2 selon la réaction suivante :

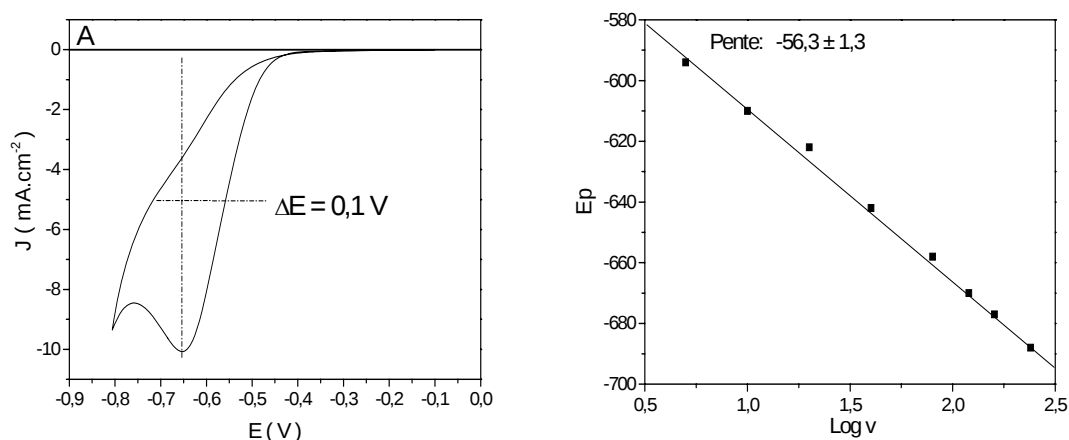
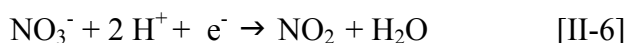


Figure II-9 : A- Détermination de ΔE_p à partir d'un voltampérogramme obtenu à une électrode de cuivre dans une solution NaClO_4 0,5M + HClO_4 0,1M, v : 20 mVs^{-1} , T : 20°C
B- Variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

Dans le cas de la réduction de NO_3^- à une électrode de cuivre, nous obtenons une relation linéaire entre j_p et $v^{1/2}$ (Figure II-10). Nous en concluons que le processus est contrôlé par la diffusion des ions NO_3^- vers la surface de la cathode.

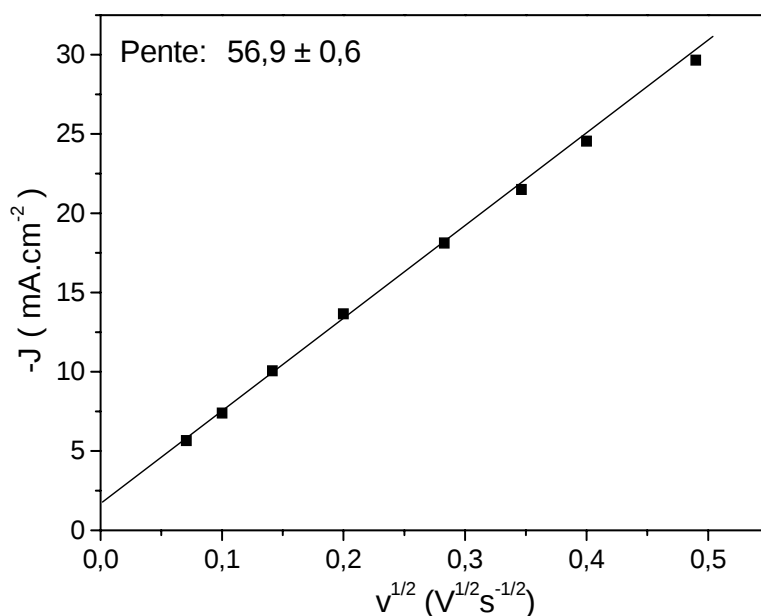


Figure II-10: Variation du courant du pic en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage en potentiel dans $NaClO_4$ 0.5M + $HClO_4$ 0,1M + $NaNO_3$ 10^{-2} M. Electrode de Cu. T : 20°C.

L'expression [II-2] nous permet donc de calculer le nombre d'électrons échangés (n) ; on obtient alors $n = 7,75$ pour une valeur de D égale à $1,21 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (à 20°C, voir calcul ci-dessous). Cette vague peut donc être attribuée à la réduction des ions nitrate en ammoniacque selon la réaction :



La corrélation du coefficient de diffusion d'une espèce donnée avec la température est représentée par l'expression suivante ⁹:

$$D(T_2) = \left(\frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} \right)^m D(T_1) \quad [II-8]$$

avec T_c la température critique du solvant (647 K pour l'eau) et m le paramètre lié à la chaleur latente de vaporisation du solvant ($m=6$ pour l'eau) ¹⁰.

A 25°C, $D_{25^\circ C}(NO_3^-) = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (voir page 117) , ce qui donne pour une température de 20°C $D_{20^\circ C}(NO_3^-) = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

II-2.2. Effets de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail

Afin de confirmer cette valeur de n , nous avons fait varier la vitesse de rotation et analysé l'effet de cette variation sur le courant de pic (figure II-11).

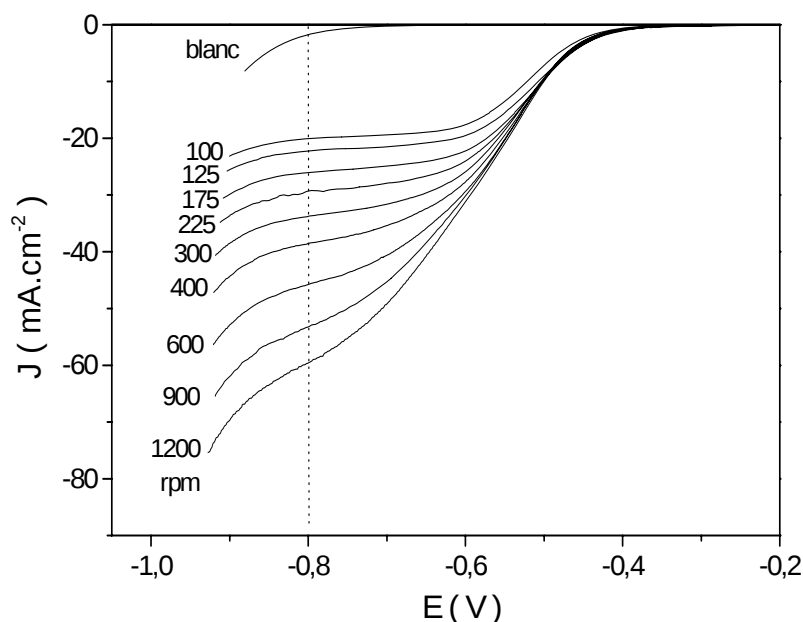


Figure II-11 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + HClO_4 0,1M + NaNO_3 10^{-2} M obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de rotation. v : 20 mV s^{-1} , T : 25°C .

Dans le cas d'un processus purement diffusionnel, la valeur de n peut être extraite à partir de l'expression de Levich :

$$j_L = 0.62 n F D^{2/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0 \quad [\text{II-9}]$$

Dans cette équation, j_L est exprimé en A cm^{-2} , Ω est la vitesse de rotation (en rad s^{-1}), ν est la viscosité cinématique du milieu (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) et C_0 est la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (en mol L^{-1}). La représentation de la densité du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode est une droite qui passe par l'origine.

Dans notre cas (Figure II-12-A), on observe, une variation non linéaire de la représentation de Levich $J=f(\Omega^{1/2})$ et une ordonnée à l'origine non nulle. Une courbure, se manifestant aux plus fortes vitesses de rotation de l'électrode, suggère un contrôle mixte (activation + diffusion) de la

réaction électrochimique. L'expression de la densité de courant de la réduction des ions nitrate peut alors s'écrire sous la forme suivante (Koutecky-Levich):

$$\frac{1}{j_{\text{NO}_3^-}} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{j_L} \quad [\text{II-10}]$$

La représentation de Koutecky-Levich $j^{-1} = f(\Omega^{-1/2})$ reportée dans la figure II-12-B est linéaire, elle permet de calculer le nombre d'électrons échangés, le calcul mène à $n = 8,8$.

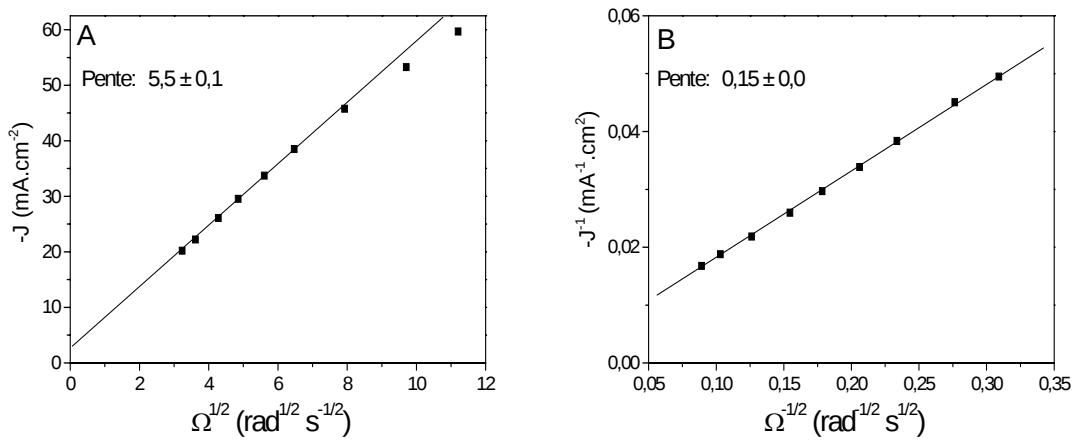


Figure II-12 : Représentations de Levich (A) et de Koutecky-Levich (B). Valeurs obtenues à $E = -0,8$ V (figure II-11).

Partant de l'ion nitrate, le nombre d'électrons échangés ne peut dépasser 8. La surestimation de la valeur de (n) a été induite par les réactions parasites de réduction du solvant ou de l'électrolyte support (dans ce cas, la réduction de l'eau constitue la réaction parasite principale). Dans ce cas, la densité de courant total j_{tot} est donnée par la relation générale suivante :

$$j_{\text{tot}} = j_{\text{H}_2\text{O}} + j_{\text{NO}_3^-} \quad [\text{II-11}]$$

En prenant en compte la contribution de cette réaction parasite, l'expression de la densité du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$j_{\text{tot}} = A + \frac{1}{B + C\Omega^{-1/2}} \quad [\text{II-12}]$$

Avec,

A : courant non diffusionnel indépendant de Ω ($A=j_{H_2O}$),

B : inverse du courant de transfert électronique I_t ($B=1/j_{KIN}$),

et $C\Omega^{-1/2}$: inverse du courant limite de diffusion-convection pour un transfert électronique infiniment rapide [$C=\Omega^{1/2}/j_L = (0,62 \text{ n F D}^{2/3} \nu^{1/6})^{-1}$].

Les points expérimentaux $j = f(\Omega^{-1/2})$ obtenus à partir de la figure II-11 ont été ajustés en remplaçant la valeur de n dans l'équation [II-12] ($[C=\Omega^{1/2}/j_L = (0,62 \text{ n F D}^{2/3} \nu^{1/6})^{-1}]$) par 6, 7 et 8. Ces ajustements sont représentés dans la figure II-13.

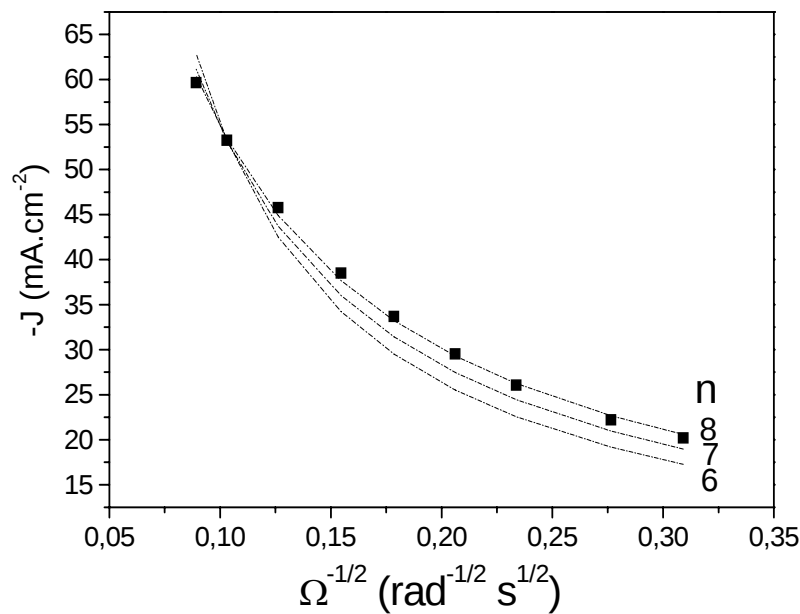


Figure II-13: Courbes simulées à partir de l'équation II-12 en prenant $n = 6, 7$ et 8 , les paramètres A et B étant laissés libres. (■) Points expérimentaux, valeurs obtenues à $E = -0,8 \text{ V}$ (figure II-11).

On constate qu'en remplaçant n par 8 , on obtient le meilleur ajustement pour la courbe $J = f(\Omega^{-1/2})$. On obtient alors $C = 0,167 \text{ rad}^{1/2} \text{ s}^{-1/2} \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2$, $B = 0,00224 \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2$ et $A = 2,02 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le paramètre A ($A=j_{H_2O}$) est en accord avec la valeur du courant qu'on peut extraire, à partir de la figure II-11 à $-0,8 \text{ V}$, du balayage effectué en absence des ions nitrate dans le milieu ce qui confirme notre modèle.

II-3. Comportement électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- en milieu alcalin

Le diagramme de Frost de l'azote à pH 14 (figure II-14) révèle l'instabilité de l'hydroxylamine NH_2OH , du monoxyde d'azote NO et du dioxyde d'azote NO_2 . L'ion nitrite NO_2^- , en revanche, est stable.

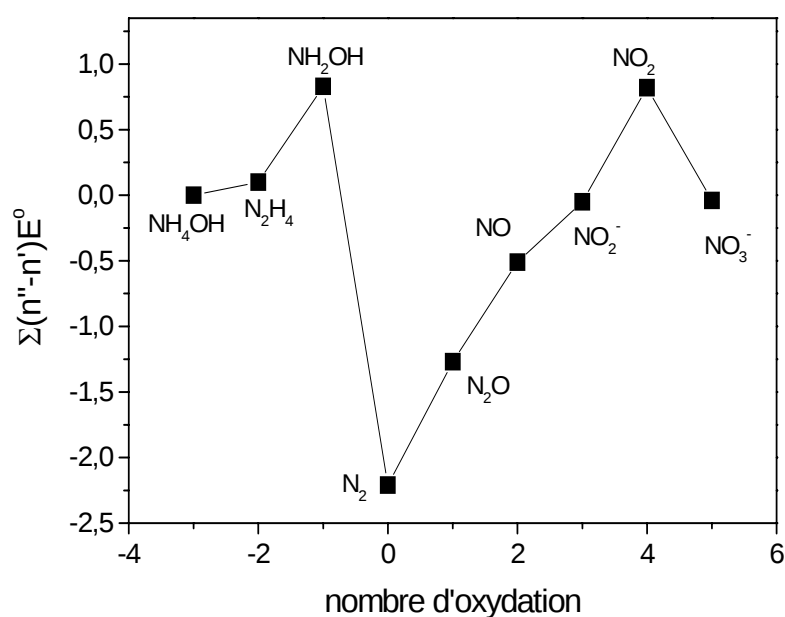


Figure II-14 : Diagramme de Frost de l'azote à pH 14.

Le domaine idéalement polarisable d'une électrode de cuivre en milieu alcalin est limité aux potentiels supérieurs par la dissolution du cuivre à partir de -0,3 V/ECS et aux potentiels négatifs par la réduction de l'eau. Le balayage en potentiel est effectué du potentiel le plus positif vers les potentiels négatifs, soit de -0,3 V/ECS à -1,5 V/ECS.

La figure II-15 montre les courbes j - E enregistrées pour une électrode de cuivre en milieu NaClO_4 0,5M + NaOH 0,1M en présence de NaNO_3 seul, puis de NaNO_2 seul.

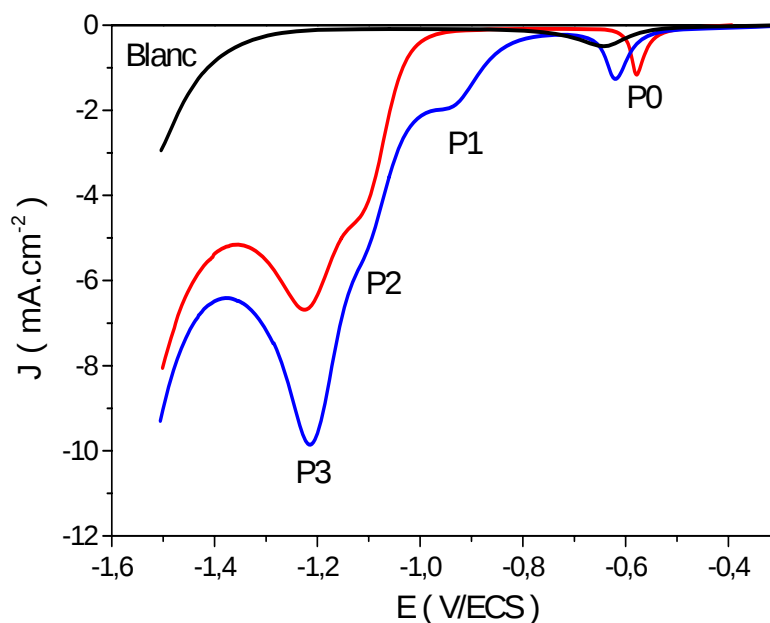


Figure II-15 : Voltampérogrammes sur électrode de cuivre dans une solution NaClO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M (noir) ; NaClO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M + NaNO_3 10^{-2} M (bleu) ; NaClO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M + NaNO_2 10^{-2} M (rouge). v : 20 mVs^{-1} , T : 20°C .

Les voltampérogrammes obtenus sur électrode fixe révèlent immédiatement la complexité du mécanisme réactionnel, une vague cathodique P1 démarre vers -0.7 V, suivie d'une seconde vague P2, moins bien définie, présente vers -1.1 V et d'un troisième pic vers -1.2 V précédant le mur de la réduction de l'eau.

En remplaçant les ions NO_3^- par les ions NO_2^- , le pic P1 disparaît entraînant une diminution de l'intensité de courant des pics P2 et P3, diminution égale au courant de pic P1 en présence de nitrate (à la même concentration). Nous en déduisons que P1 est associé à la réduction de NO_3^- en NO_2^- . Quant au pic P0, situé à -0,6V il est due à la réduction des oxydes de cuivre.

II-3.1. Effets de la variation de la vitesse de balayage en potentiel

A l'image des expériences menées en milieu acide, nous avons fait varier la vitesse de balayage en potentiel et analysé l'effet de cette variation sur le potentiel de pic ainsi que sur le courant de pic (figure II-16).

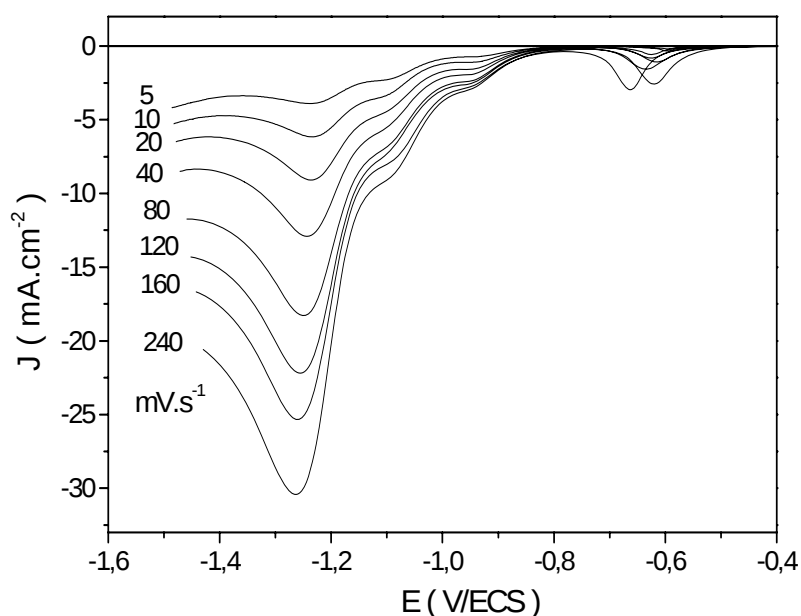


Figure II-16 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + NaOH 0,1M + NaNO_3 10^{-2} M obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de balayage en potentiel. T : 20°C.

Pour P1 et P2, la difficulté se situe dans l'extraction avec exactitude du potentiel de pic E_p et par conséquent du courant de pic vu la mauvaise définition des pics. Cette difficulté s'accroît pour les vitesses de balayage élevées. Pour P3, en revanche, la détermination de ΔE_p (figure II-17-A) a permis de déterminer αn_a . Le calcul mène à $\alpha n_a \approx 0,49$. En écartant les deux valeurs de E_p associés à 5 et 10 mV s^{-1} , la pente de la relation linéaire entre E_p et $\log v$ (figure II-17-B) permet de confirmer cette valeur de αn_a .

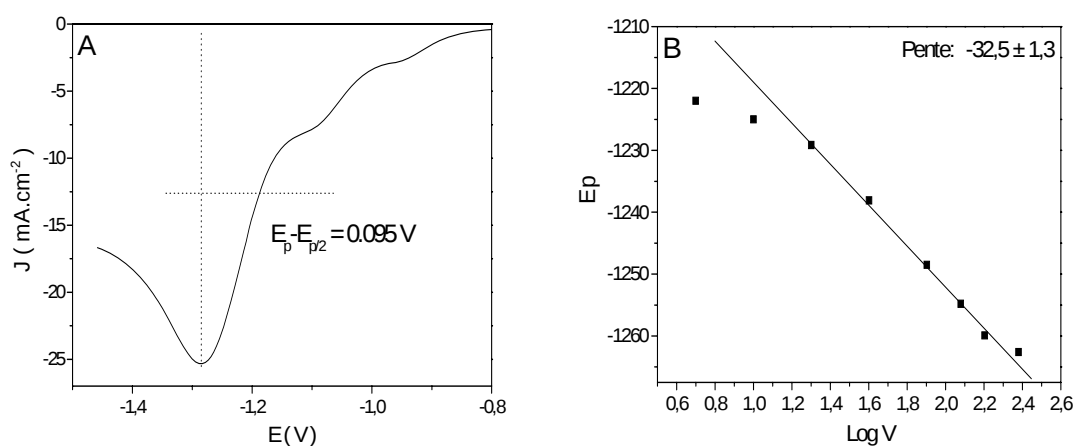


Figure II-17 : A- Détermination de $\Delta E_p(P3)$ à partir d'un voltampérogramme obtenu à une électrode de cuivre dans une solution NaClO_4 0,5M + NaOH 0,1M + NaNO_3 10^{-2} M, v :

160mVs⁻¹, T : 20°C. B- Variation du potentiel du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage extraite à partir de la figure II-16 pour le pic P3.

La relation linéaire entre le courant du pic P3 et la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel (Figure II-18) nous permet de calculer le nombre d'électrons échangés soit $n = 8,5$. Cette vague peut donc être attribuée à la réduction des ions nitrate en ammoniacque.

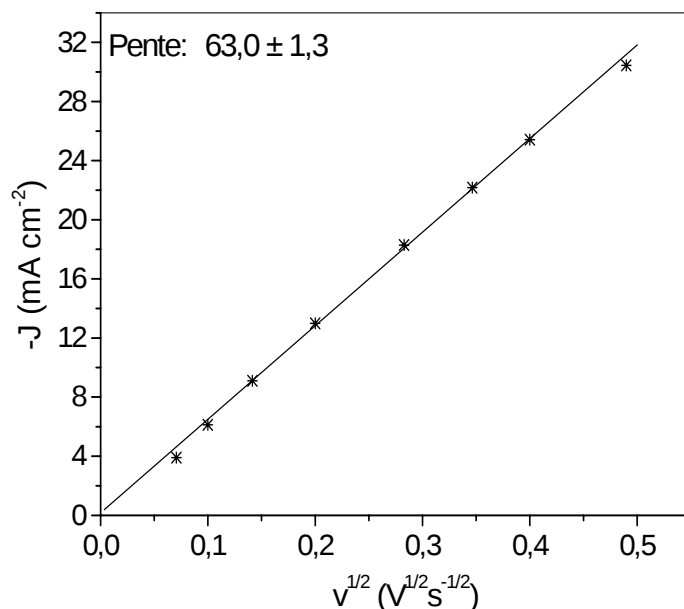


Figure II-18 : Variation du courant du pic P3 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel dans NaClO₄ (0,5M) + NaOH 0,1M + NaNO₃ 10⁻² M, obtenues à une électrode de Cu.

Pour les pics P1 et P2 en revanche, le courant du pic observé ne présente pas de relations linéaires avec la vitesse de balayage en potentiel, ni directement ni en fonction de la racine carrée ne permettant pas de calculer les nombres d'électrons associés à ces deux pics (figure II-19).

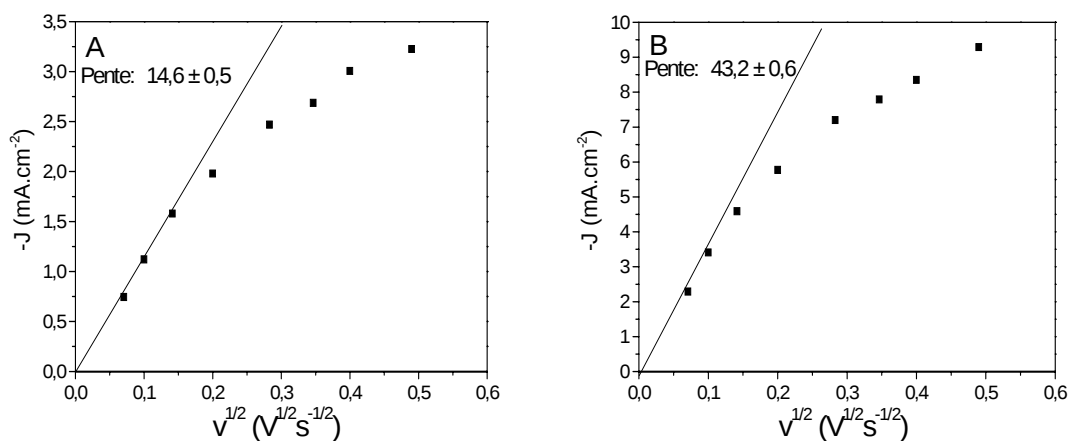


Figure II-19 : Variations du courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel dans NaClO₄ 0,5M + NaOH 0,1M + NaNO₃ 10⁻² M, obtenues à une

électrode de Cu, T : 20°C. A : pic P1, pente calculée pour $n = 2$ et B : pic P2, pente calculée pour $n = 6$.

II-3.2. Effets de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail

Afin de confirmer la valeur de n calculée pour le pic P3 et pour estimer celles de n associés à P1 et P2, nous avons fait varier la vitesse de rotation et analysé l'effet de cette variation sur le courant de pic (figure II-20).

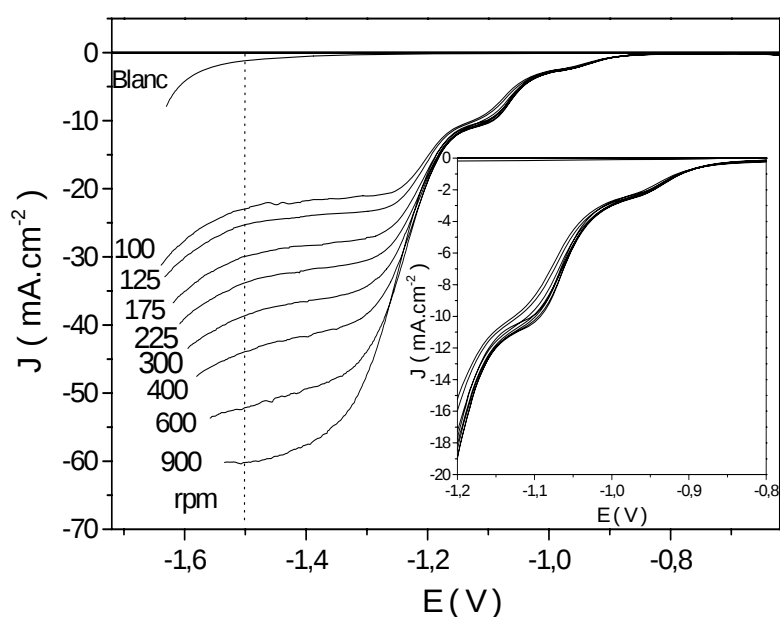


Figure II-20 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + NaOH 0,1M + NaNO_3 10^{-2} M, obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de rotation. v : 20 mV s^{-1} , T : 25°C.

Nous constatons la présence des 3 vagues P1, P2 et P3, en revanche seule le courant du pic P3 augmente avec la vitesse de rotation. Les étapes associées à P1 et P2 semblent impliquer des réactions de surface dont le déroulement ne dépend pas de l'apport des ions nitrate à partir de la solution. Pour calculer le nombre d'électrons n échangé lors de l'étape associée à P3 nous avons tracé la relation de Levich ainsi que celle de Koutecky-Levich qui sont présentées dans la figure II-21.

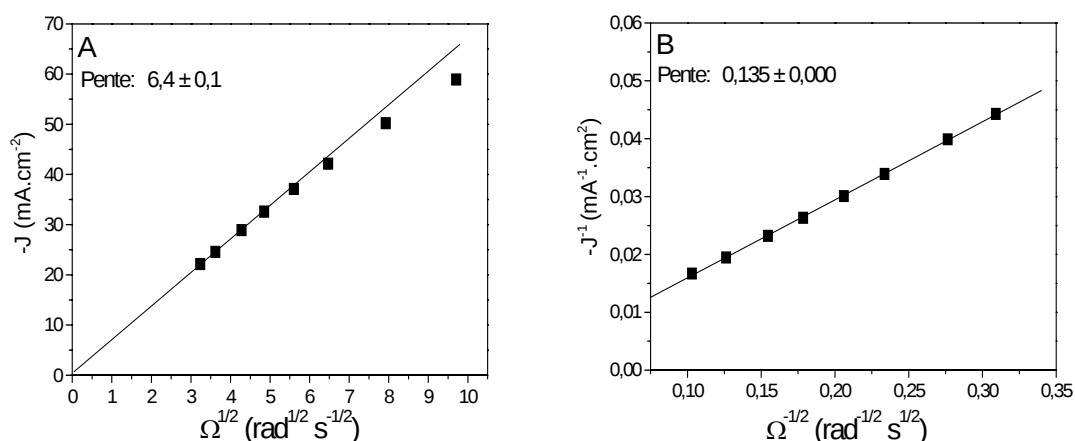


Figure II-21: Représentations de Levich (A) et de Koutecky-Levich (B). Valeurs obtenues à $E = -1,5$ V (figure II-20).

A l'image de l'expérience de l'électrode tournante menée en milieu acide, l'expression de Levich, comme celle de Koutecky-Levich (menant à $n = 9,9$), est inappropriée pour le calcul du nombre d'électrons échangés. A des potentiels proches de la réduction de l'eau, nous devons prendre en considération la contribution de cette dernière réaction au courant cathodique en utilisant l'expression II-12. Les points expérimentaux $j = f(\Omega^{-1/2})$ obtenus à $-1,5$ V (figure II-20) sont reportés dans la figure II-22.

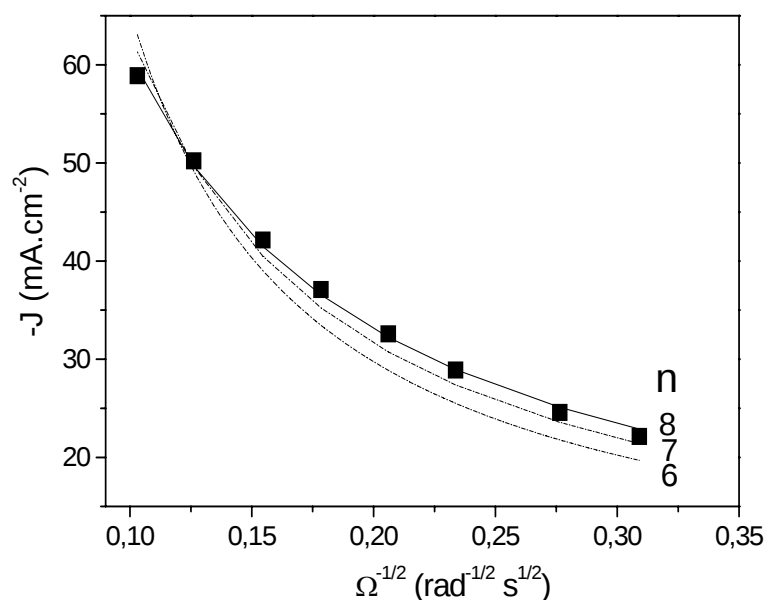


Figure II-22 : Courbes simulées à partir de l'équation II-12 en prenant $n = 6, 7$ et 8 , les paramètres A et B étant laissés libres. (■) Points expérimentaux, valeurs obtenues à $E = -1,5$ V (figure II-20).

Le paramètre C ($[C=\Omega^{1/2}/j_L = (0,62 \text{ n F D}^{2/3} \text{ v}^{1/6})^{-1}]$) permet alors de calculer le nombre n d'électrons échangés; en remplaçant n par 8, on obtient le meilleur ajustement pour la courbe $J = f(\Omega^{-1/2})$. On obtient alors $C = -0,167 \text{ rad}^{1/2} \text{ s}^{-1/2} \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2$, $B = 0,00065 \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2$ et $A = 3,8 \text{ mA cm}^{-2}$.

Le paramètre A ($A=j_{\text{H}_2\text{O}}$) est en accord avec la valeur du courant qu'on peut extraire à -1,5 V du balayage effectué en absence des ions nitrate.

Par comparaison des réponses voltamétriques des ions nitrate et nitrite, on a pu confirmer l'attribution de la première vague à la réduction des ions nitrate en ions nitrite. Quant au pic P3, il est attribué à la réduction des ions nitrate en ammoniacque. Nous n'avons, en revanche, pas pu identifier l'espèce associée au pic P2 par voltammetrie. Reyter *et al.*² attribuent ce pic à la réduction de l'ion nitrate en hydroxylamine selon :



II-4. Comportement électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- en milieu neutre non tamponné

Le diagramme de Frost de l'azote à pH 5,5 (figure II-23), à l'image de celui tracé à pH 14, révèle l'instabilité de l'ion hydroxylammonium NH_3OH^+ , du monoxyde d'azote NO et du dioxyde d'azote NO_2 .

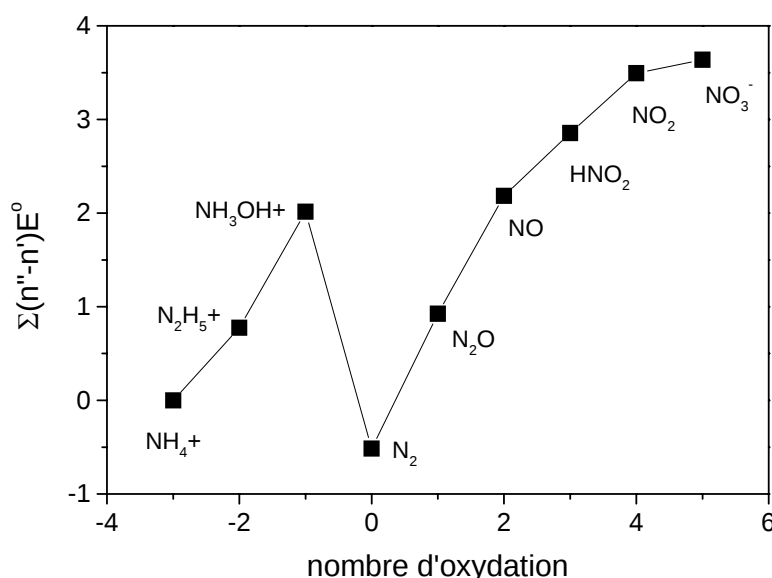


Figure II-23 : Diagramme de Frost de l'azote à pH = 5,5.

Le domaine idéalement polarisable d'une électrode de cuivre en milieu neutre est limité aux potentiels supérieurs par la dissolution du cuivre à partir de 0V/ECS et aux potentiels négatifs par la réduction de l'eau à partir de -1,1V/ECS. Le balayage en potentiel est effectué du potentiel le plus positif vers les potentiels négatifs, soit de 0V/ECS à -1,5V/ECS.

La figure II-24 montre les courbes j-E enregistrées à une électrode de cuivre immergée en milieu NaClO₄ 0,5M en présence de NaNO₃ d'une part et de NaNO₂ d'autre part.

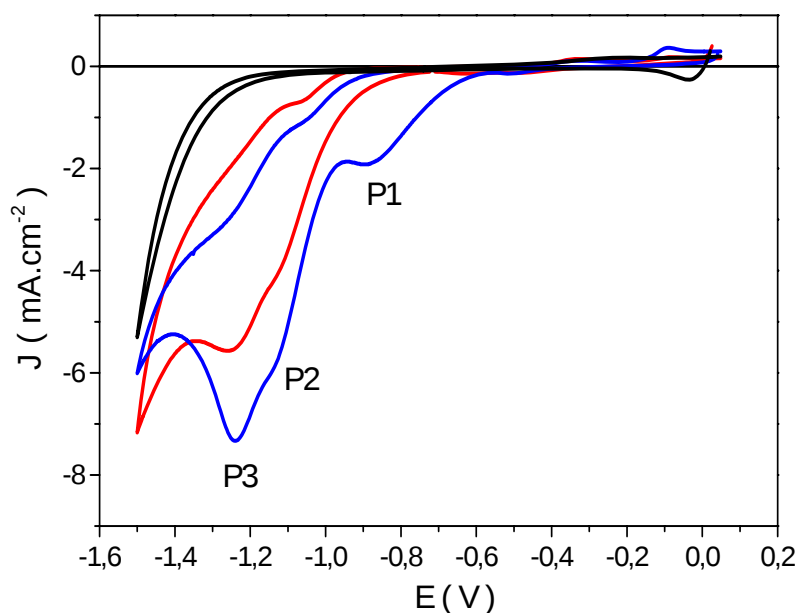


Figure II-24 : Voltampérogrammes obtenus à une électrode de cuivre dans une solution NaClO₄ 0,5 M (noir), NaClO₄ 0,5 M + NaNO₃ 10⁻² M (bleu) et NaClO₄ 0,5 M + NaNO₂ 10⁻² M (rouge). $v : 20 \text{ mVs}^{-1}$, $T : 20^\circ\text{C}$.

A l'exception du pic P2 qui semble être plus important que celui obtenu en milieu alcalin, en milieu neutre, les voltampérogrammes cycliques montrent trois pics semblables en forme et en positionnement à ceux observés en milieu alcalin ; la vague cathodique P1 démarre vers -0,6 V, suivie d'une seconde vague P2, moins bien définie, présente vers -1,1 V et d'un troisième pic vers -1,2 V précédant le mur de la réduction de l'eau. Lors du balayage retour, les seuls pics d'oxydation observés se situent entre -0,4 V et 0 V, ils sont dus à l'oxydation du cuivre. Aucun pic anodique associé à la présence des nitrates n'apparaît quelle que soit la valeur de la borne cathodique, ce résultat implique que la réduction des nitrates sur cuivre en milieu neutre est irréversible.

La réduction des ions NO₃⁻ et des ions NO₂⁻, comme la réduction de l'eau, conduit à la formation d'ions hydroxyde qui se traduit par une augmentation du pH interfacial.



Lors du balayage retour, les pics anodiques observés sont très semblables à ceux décrits par Kautek et Gordon (voir page 25) et attribués à la dissolution du Cu / précipitation des oxydes de cuivre en milieu alcalin. Ces pics perdent en intensité en l'absence d'ions nitrate et d'oxygène dissous (courbe noire sur la figure II-24) donc en absence de réaction cathodique générant des ions OH^- , confirmant cette analyse.

En remplaçant les ions NO_3^- par les ions NO_2^- , le pic P1 disparaît entraînant une diminution de l'intensité de courant des pics P2 et P3, diminution égale au courant de pic P1 en présence de nitrate (à la même concentration). Nous en déduisons que P1 est associé à la réduction de NO_3^- en NO_2^- (figure II-24).

II-4.1. Effets de la variation de la concentration des ions NO_3^-

Nous avons fait varier la concentration en NO_3^- , progressivement de 1 mM jusqu'à 10 mM, et suivi l'évolution des pics de réduction P1, P2 et P3 (figure II-25).

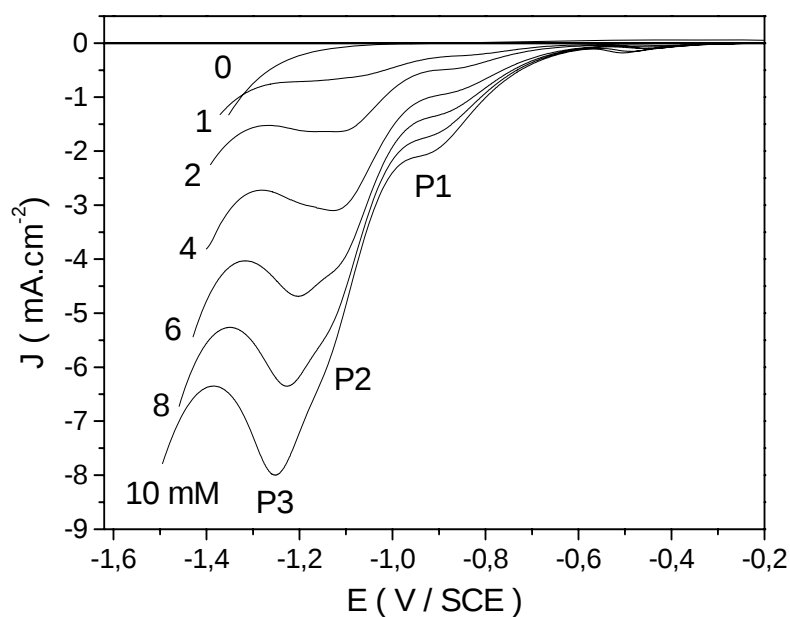


Figure II-25 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M obtenus à une électrode de cuivre pour différentes teneurs en nitrate. v : 20 mV s^{-1} , T : 20°C .

Nous observons deux conséquences d'une augmentation de la concentration des ions NO_3^- dans le milieu : d'une part les courants des pics P1 et P3 deviennent plus importants et croissent linéairement avec les teneurs en nitrate (figure II-26) et d'autre part les potentiels des pics se déplacent vers des potentiels plus négatifs. Pour le pic intermédiaire P2, mal défini, l'extraction du courant du pic n'est pas simple.

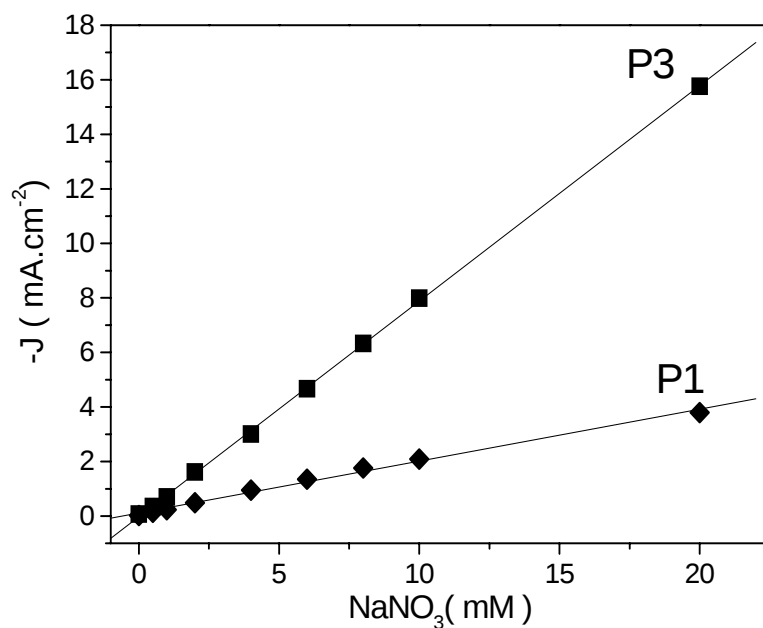


Figure II-26 : Variations du courant de pic pour P1 et P3 en fonction des teneurs en ions nitrate dans NaClO₄ 0,5M obtenu à une électrode de cuivre.

II-4.2. Effets de la variation de la vitesse de balayage en potentiel

Pour explorer les étapes réactionnelles associées aux deux pics P2 et P3, nous avons fait varier la vitesse de balayage en potentiel et analysé l'effet de cette variation sur le potentiel de pic ainsi que sur le courant de pic (figure II-27).

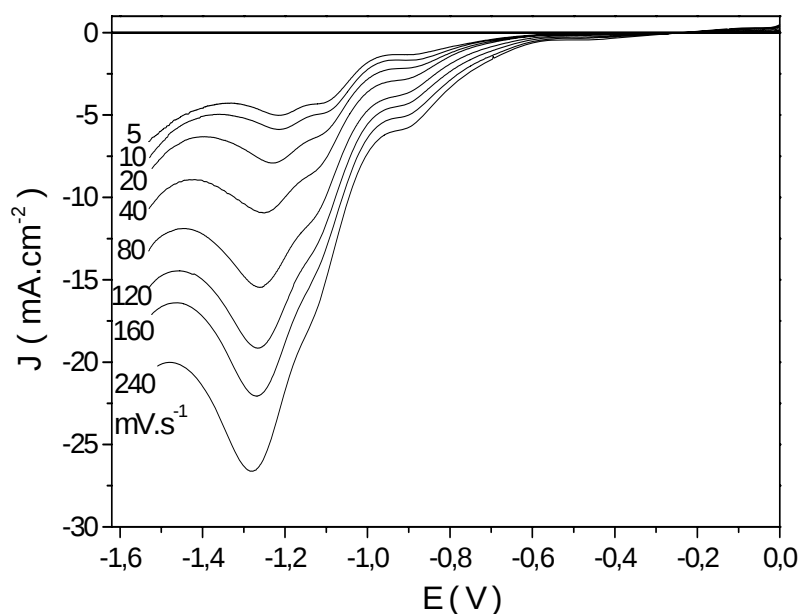


Figure II-27 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-2} M obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de balayage en potentiel. T : 20°C.

A partir des figures II-28-A pour les pic P1 et P2 et de la figure II-28-B pour le pic P3, les calculs mènent à $\alpha.n_a(\text{P1}) \approx 0,31$, $\alpha.n_a(\text{P2}) \approx 0,39$ et $\alpha.n_a(\text{P1}) \approx 0,36$.

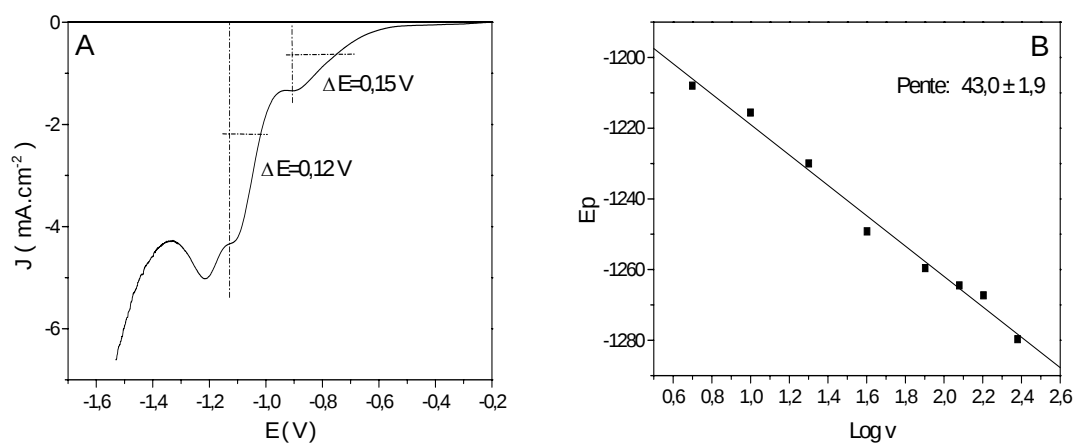


Figure II-28 : A- Détermination de ΔE_p pour P1 et P2 à partir d'un voltampérogramme obtenu à une électrode de cuivre dans une solution NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-2} M, v : 160 mVs^{-1} , T : 20°C. B- Variation du potentiel du pic P3 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel.

Dans le cas de la réduction de NO_3^- à une électrode de cuivre, nous obtenons une relation linéaire entre j_p et $v^{1/2}$ pour P1, P2 et P3 (figure II-29). Nous en concluons que le processus est contrôlé par la diffusion des ions NO_3^- vers la surface de la cathode.

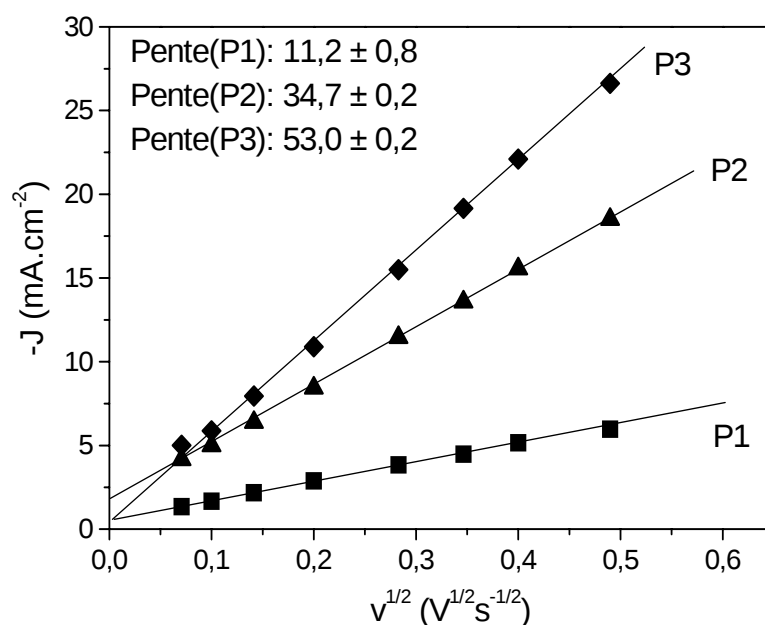


Figure II-29 : Variations du courant du pic en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage en potentiel dans NaClO₄ (0,5M) + NaNO₃ (10⁻² M). Electrode de Cu. T : 20°C.

La pente de chaque droite nous permet donc de calculer le nombre d'électrons échangés (n) ; on obtient alors $n_1=1,9$ pour le premier système (vague P1). Cette valeur très proche de 2 est en accord avec la réduction des ions nitrate en nitrite que nous avons associé précédemment à la vague P1. Pour la dernière vague, le nombre d'électrons calculé est $n_3 = 8,1$; cette dernière vague serait donc due à la réduction des ions nitrate en ammoniacque. Pour la seconde vague en revanche n_2 calculée égale à 5,4 ne permet pas de trancher en faveur de la production de l'hydroxylamine ou l'azote. Notons qu'un mélange de plusieurs espèces peut également être produit à ce potentiel ce qui pourrait justifier une telle valeur de n .

Pour le pic P2, il est très difficile d'extraire la valeur de E_p pour toutes les vitesses de balayages. Une déconvolution simple des pics, en considérant ces derniers comme lorentziens (Fig. II-30A) ou gaussiens (Fig. II-30B) est clairement inappropriée dans notre cas. Ainsi le produit $\alpha.n_a(P2)$ n'a pu être calculée qu'à des vitesses de balayage faibles où nous obtenons une meilleure définition des pics.

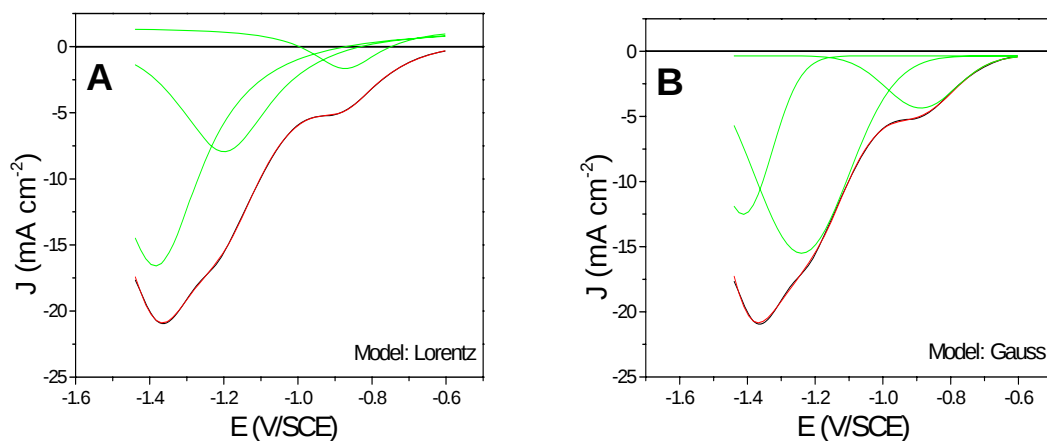


Figure II-30 : Déconvolution du voltampérogramme obtenu dans NaClO_4 (0.5M) + NaNO_3 (10^{-2} M) à une électrode de cuivre. $v = 160 \text{ mV.s}^{-1}$, $T : 20^\circ\text{C}$.

II-4.3. Effets de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail

Afin, d'une part de confirmer les résultats précédents et d'autre part de déterminer le nombre d'électrons associé au pic P2, nous avons étudié la variation de la densité de courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, qui nous permet également de remonter aux nombres d'électrons impliqués dans les étapes réactionnelles.

II-4.3.1. Mesures effectuées dans une cellule électrochimique à un seul compartiment

La figure II-31 montre les voltampérogrammes obtenus dans NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-2} M à une électrode tournante de cuivre (100 rpm) pour différents balayages successifs.

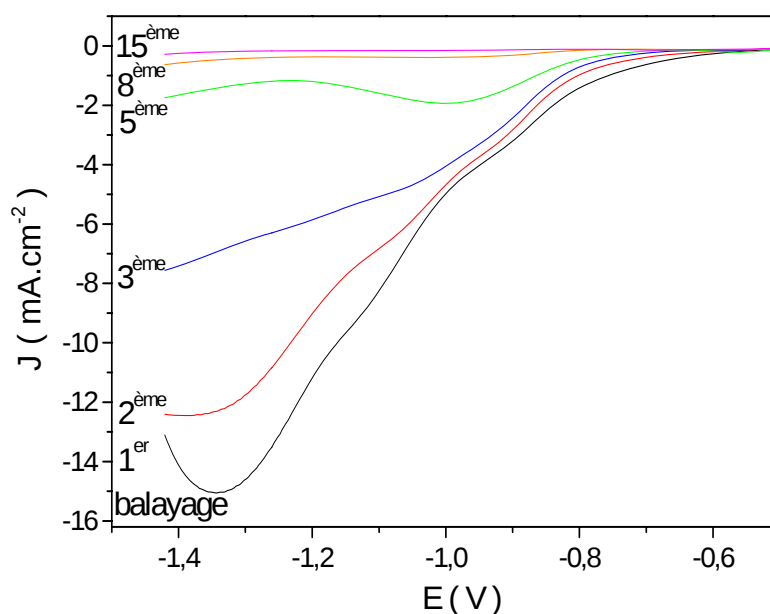


Figure II-31 : Voltampérogrammes dans NaClO_4 (0,5M) + NaNO_3 (10^{-2} M) obtenus à une électrode de cuivre à 100 rpm. $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $T : 25^\circ\text{C}$.

Nous constatons une importante chute du courant cathodique d'un balayage à l'autre. La surface du cuivre semble se passiver à mesure des balayages.

Dans une nouvelle expérience, nous avons fait varier la vitesse de rotation de l'électrode et suivi la variation de I_p en présence des ions nitrate en premier lieu et des ions nitrite en second lieu (figure II-32). Le courant de pic augmente avec la vitesse de rotation dans un premier temps puis rechute rapidement. Ce comportement a été observé en présence des ions nitrate mais aussi des ions nitrite. Il est important dans ce cas de souligner que l'électrode a été repolie avant chaque mesure.

Ce comportement a également été observée par De Groot et Koper ¹¹ lors de l'étude de la réduction des nitrates sur électrode tournante en Pt, en milieu acide. Ils expliquent que la force centrifuge éloigne les produits intermédiaires de l'électrode et empêche ainsi la formation des espèces électroactives indispensables lors de la réduction des nitrates suivant le mécanisme indirect. Une telle explication n'est pas recevable dans le cas du présent travail car l'électrode reste 'passivée' même lorsque sa rotation est interrompue.

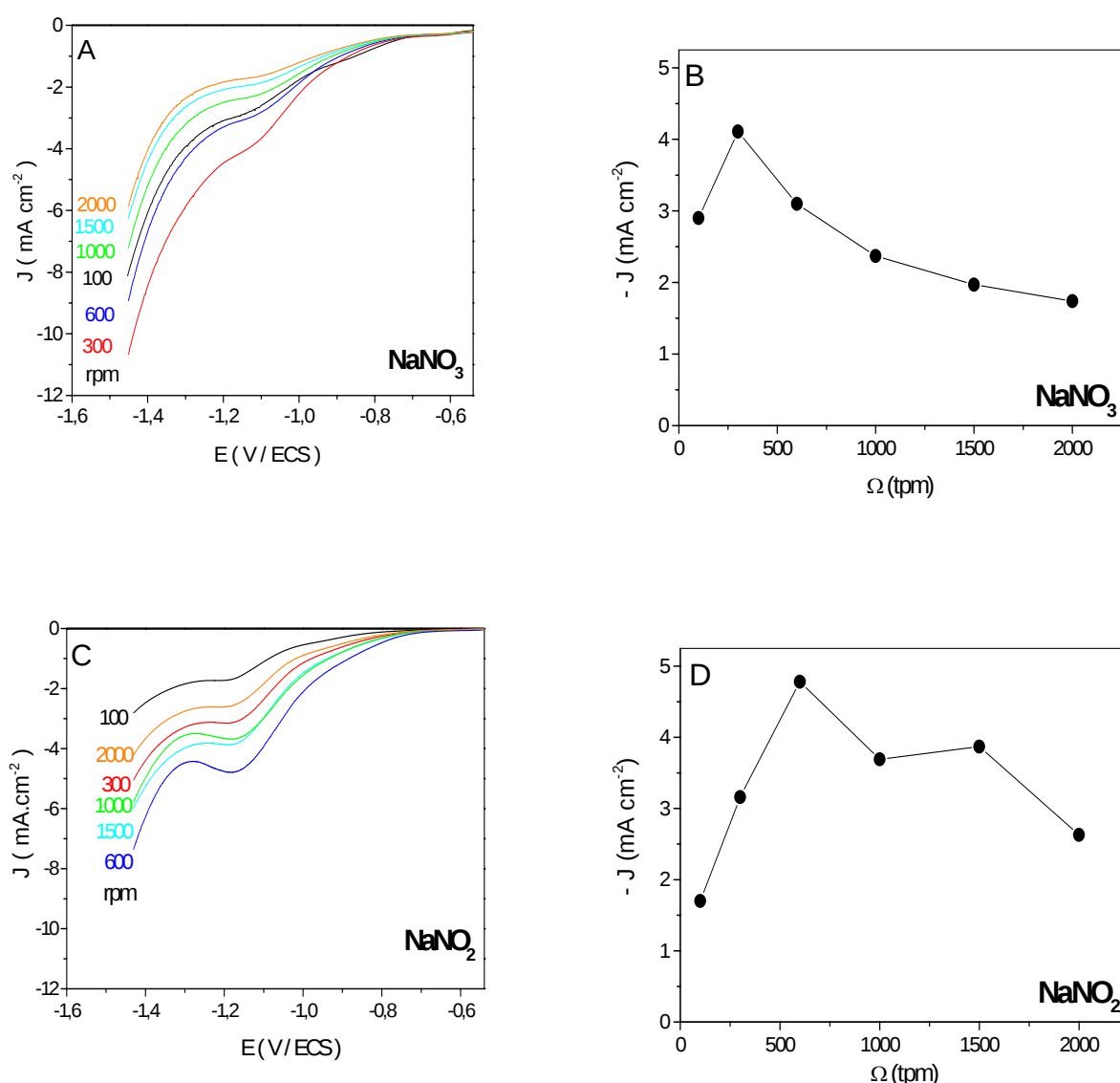


Figure II-32: Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-3} M (A) et NaClO_4 0,5M + NaNO_2 10^{-3} M (C) obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Variations de J_p en fonction de Ω obtenues à -1,2V dans NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-3} M (B) et NaClO_4 0,5M + NaNO_2 10^{-3} M (D). $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $T : 25^\circ\text{C}$.

La chute du courant de la réduction des ions nitrate sur cuivre a également été observée en milieu alcalin par Cattarin ¹² qui a attribué ce comportement du courant au changement des propriétés catalytiques du cuivre provoqué par la rotation de l'électrode.

Pletcher et Poorabedi ¹³ ont observé un comportement du courant cathodique similaire dans les solutions dont le pH dépasse 3. Les valeurs de courant deviennent conformes à celles prédites par l'équation de Levich dans des solutions fortement acide. Ils en ont conclu que les protons jouent

un rôle dans le mécanisme de la réduction des nitrates sur cuivre et que la réaction n'est possible qu'en milieu fortement acide.

Pour Bouzek et col ¹⁴, la densité de courant de réduction des ions nitrate enregistrée en milieu alcalin sur une électrode à disque tournant (RDE) en cuivre est remarquablement faible compte tenu de la vitesse de rotation de l'électrode (1200 tpm) et de la concentration des ions NO_3^- (16 mM) dans l'électrolyte. L'ajout de faibles volumes d'ions Cu^{2+} leur a permis de quadrupler la valeur du courant de réduction des ions nitrate. Le rôle des ions Cu^{2+} dans cette croissance du courant n'a, toutefois, pas été explicité.

Il est intéressant de remarquer dans la littérature, que certains chercheurs ^{2;15} ont pu étudier la réduction des ions nitrate sur RDE sans observer de chute de courant liée à la rotation de l'électrode de cuivre. Toutes ces études ont été réalisées dans une cellule électrochimique à deux compartiments.

Ces résultats nous suggèrent qu'une espèce bloquante est formée à la contre électrode. A pH alcalin, l'ammoniaque ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_a=9,25$), qui constitue le produit majeur obtenu aux potentiels les plus cathodiques s'oxyde sur platine. Les produits d'oxydation de l'ammoniaque empoisonneraient la surface du cuivre bloquant ainsi la réduction des ions nitrate. Ainsi l'ajout d'ions Cu (II) permettrait de former une couche fraîche Cu(0) avant de réduire les nitrates mais surtout de neutraliser NH_3 : Les ions Cu(II) forment avec NH_3 plusieurs complexes dont la formule peut s'écrire $\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}$, p étant un entier tel que $0 \leq p \leq 4$..

L'ajout des protons dans la solution, quant à lui, assure un pH suffisamment bas pour empêcher la formation des NH_3 . Enfin, la séparation de l'anolyte et du catholyte empêche les ions ammonium d'atteindre la contre électrode de platine.

Il a été montré dans la littérature que l'oxydation de NH_3 sur une anode de platine produit du NO^{16} . Nous pensons donc que ce gaz serait à l'origine du blocage de l'électrode du cuivre (voir chapitre IV).

Nous avons donc séparé l'anolyte et la catholyte à l'aide d'un verre fritté lors de nos mesures suivantes et suivi l'effet de la vitesse de rotation sur le courant de réduction des ions nitrate et nitrite.

II-4.3.2. Mesures effectuées dans une cellule électrochimique à deux compartiments

Une cellule à deux compartiments a été utilisée. La figure II-3 montre la variation de la densité de courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail enregistrée en présence des ions nitrate en milieu NaClO_4 .

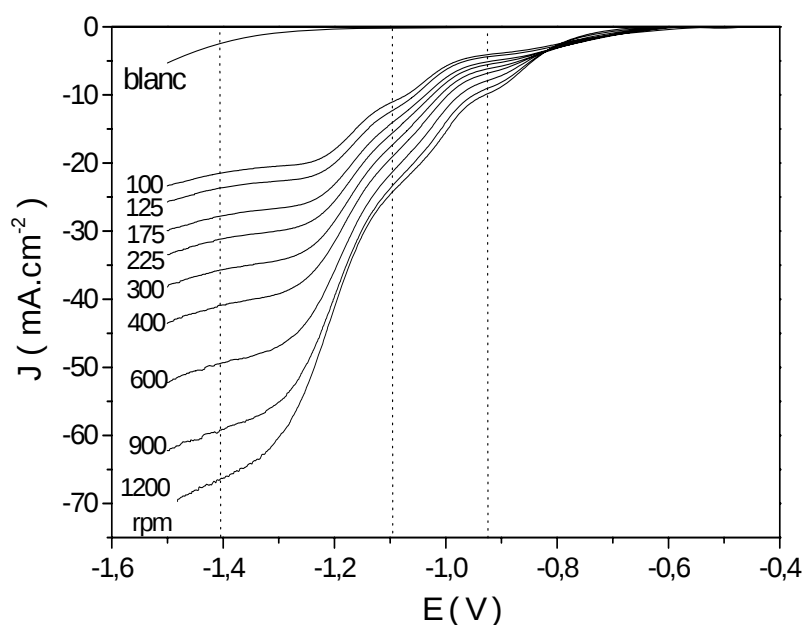


Figure II-33: Voltampérogrammes dans NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-2} M obtenus à une électrode de cuivre pour différentes vitesses de rotation. $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $T : 25^\circ\text{C}$.

Les représentations de Levich, Koutecky-Levich ainsi que les points expérimentaux $j = f(\Omega^{-1/2})$, obtenus à partir de la figure II-33 pour les vagues P1, P2 et P3 sont représentés dans les graphes II-34 à II-39.

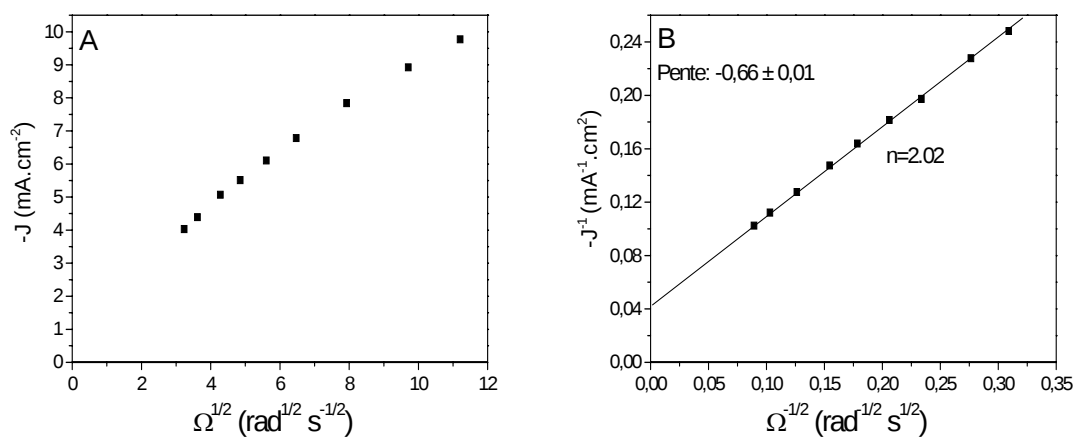


Figure II-34: Représentations de Levich (fig A) et de Koutecky-Levich (fig B), valeurs obtenues à -0,92 V (P1) figure II-33.

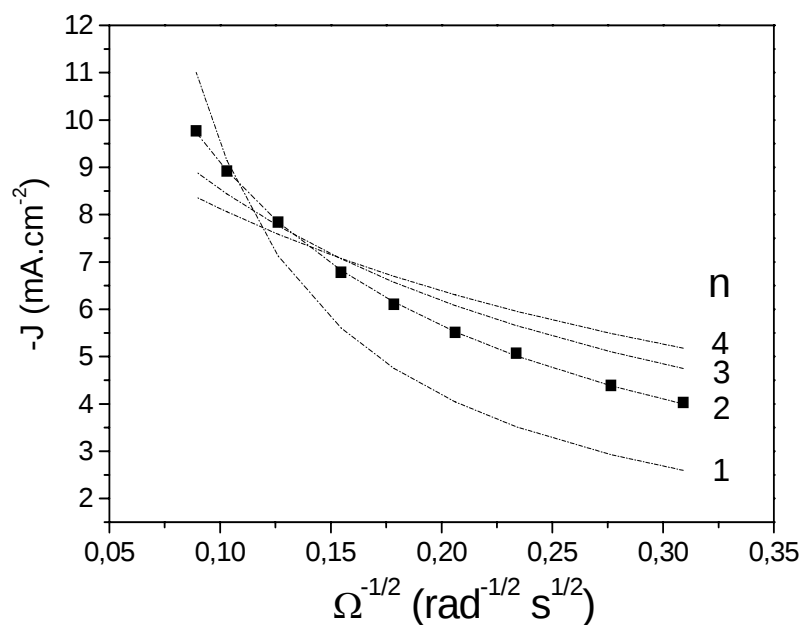


Figure II-35: Courbes simulées à partir de l'équation II-12 en prenant $n = 1, 2, 3$ et 4 , les paramètres A et B étant laissés libres. (■) Points expérimentaux, valeurs obtenues à $E = -0,92$ V (figure II-33).

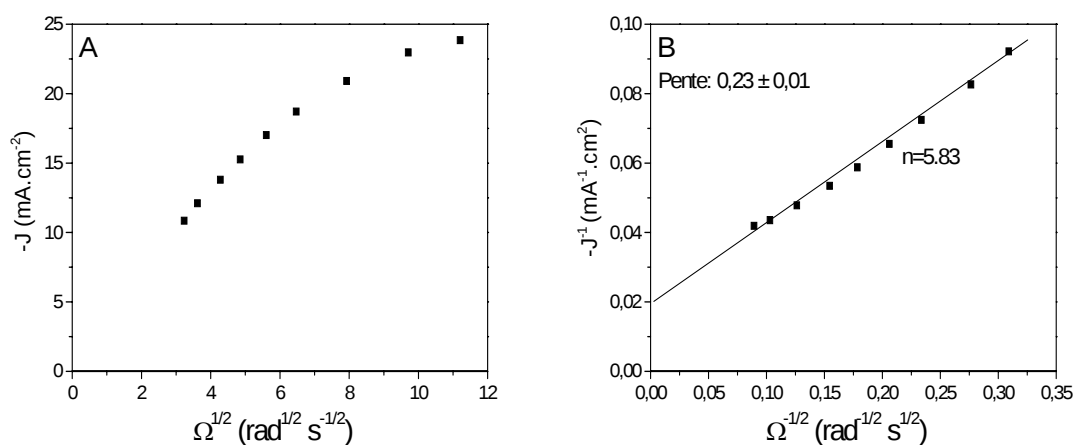


Figure II-36: Représentations de Levich (A) et de Koutecky-Levich (B), valeurs obtenues à -1,1 V (P2) (figure II-33).

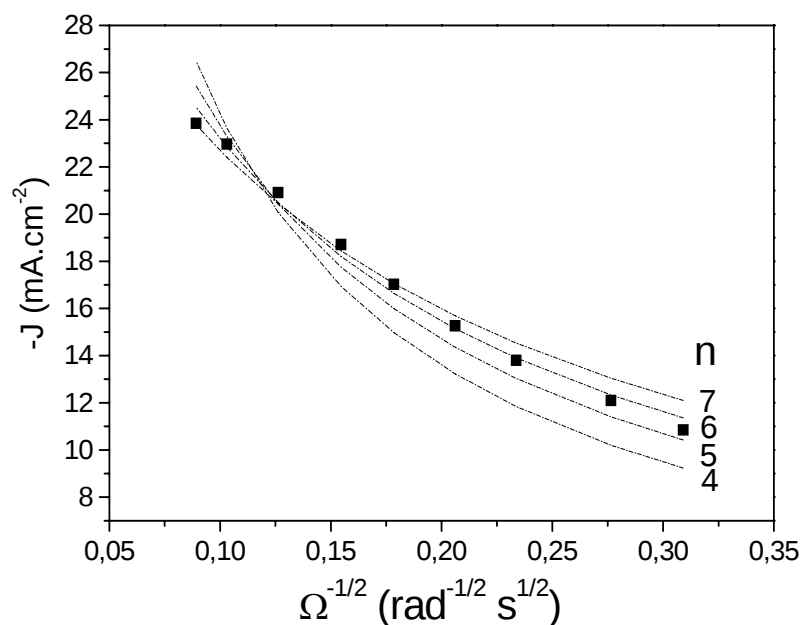


Figure II-37: Courbes simulées à partir de l'équation II-12 en prenant $n = 4, 5, 6$ et 7 , les paramètres A et B étant laissés libres. (■) Variation de J en fonction de $\Omega^{-1/2}$, valeurs obtenues à $E = -1,1$ V (figure II-33).

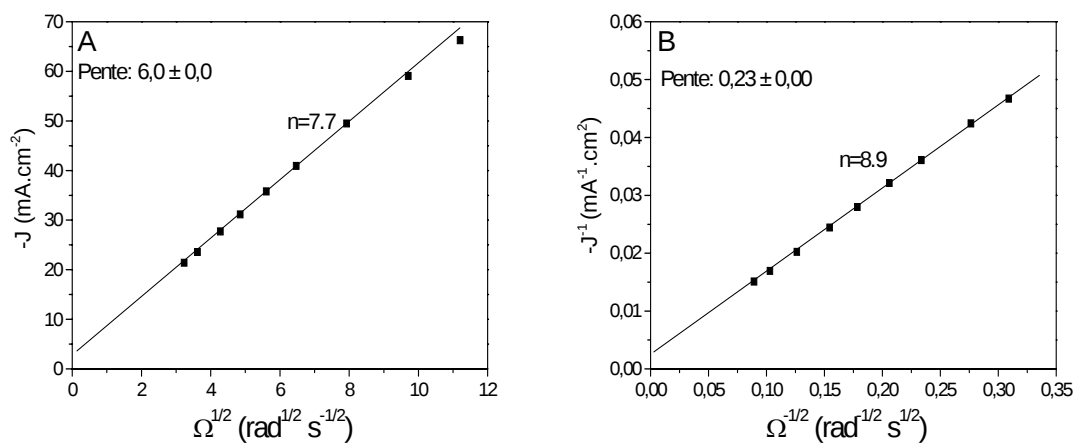


Figure II-38: Représentations de Levich (A) et de Koutecky-Levich (B), valeurs obtenues à $-1,4$ V (figure II-33).

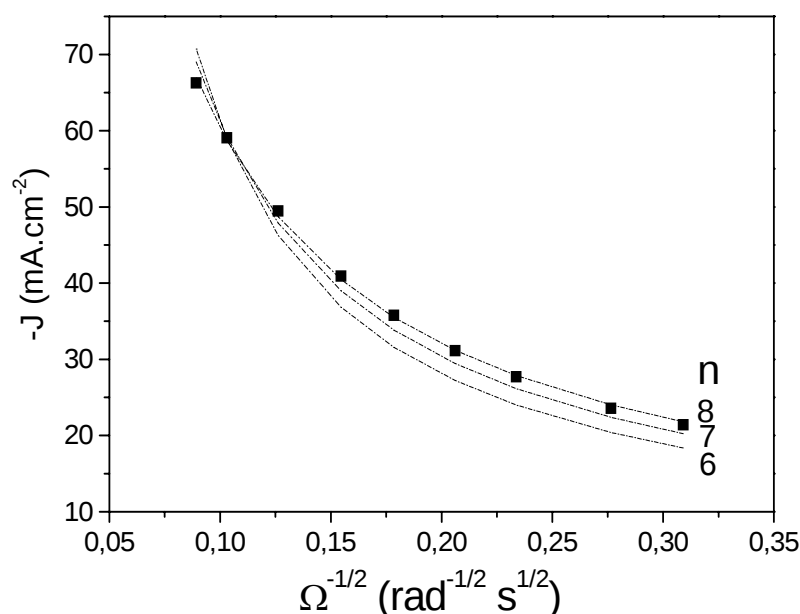


Figure II-39: Courbes simulées à partir de l'équation II-12 en prenant $n = 6, 7$ et 8 , les paramètres A et B étant laissés libres. (■) Points expérimentaux, valeurs obtenues à $E = -1,4$ V (figure II-33).

Nous remarquons que pour P1, où la réaction de réduction de l'eau est absente, la représentation de Koutecky-Levich permet de trouver la même valeur de n ($n=2$) que l'ajustement effectué à partir de l'équation II-12.

Les paramètres A , B et C , issus de cet ajustement sont présentés dans le tableau 1.

paramètres	Solution contenant les ions NO_3^-		
	P1(-0,92V)	P2(-1,1V)	P3(-1,4V)
A ($j_{\text{H}_2\text{O}}$) en mA.cm^{-2}	0,0013	0,2908	2,7093
B ($1/j_{\text{KIN}}$)	0,0427	0,0213	0,0006
C ($\Omega^{1/2}/j_L$)	0,6708	0,2234	0,1675
n	2	6	8

Tableau II-1 : Les paramètres A , B and C et le nombre d'électrons échangés n calculés à partir de l'équation II-12.

Ces valeurs de n calculés pour P1, P2 et P3 sont en accord avec la réduction de l'ion nitrate en nitrite, hydroxylamine et ammoniacque respectivement.

Le paramètre A ($A=j_{H_2O}$) augmente suivant la série $P3>P2>P1$ en accord avec l'augmentation du courant de la réduction de l'eau suivant qu'on balaye vers les potentiels les plus cathodiques.

Le paramètre B ($B=1/j_{KIN}$), inversement proportionnel au courant du transfert électronique, chute suivant la même série.

II-4.4. Etude de l'influence de la variation du pH interfacial

En milieu neutre, il est important de prendre en considération la variation du pH à l'interface. Ce dernier peut avoir des valeurs très différentes du pH de la solution lorsque des ions hydronium ou hydroxyle sont produits ou consommés par la réaction.

Le suivi du pH interfacial en fonction du balayage en potentiel peut alors fournir des informations importantes concernant les étapes réactionnelles. Il est d'autant plus important de suivre le pH à l'interface dans notre cas puisque la dissolution et la précipitation des oxydes de cuivre dépendent du pH¹⁷⁻²⁰. L'importance du pH à l'interface apparaît également dans l'influence de ce dernier sur la stabilité de certaines espèces azotés : le nitramide H_2NNO_2 se décompose rapidement en N_2O dans des solution basiques alors que l'hyponitrate $N_2O_3^{2-}$ dimérise pour produire N_2O et NO_2^- pour des valeurs de pH entre 4 et 8 ou NO pour $pH < 4$ ^{21;22}. Le suivi du pH interfacial permet donc de mieux comprendre le mécanisme de la réduction des ions nitrate en milieu neutre.

En présence de l'oxygène dissous, nous avons déterminé une valeur du pH interfacial égale à 10 au circuit ouvert. Ceci peut être expliqué par la réduction de l'oxygène suivant la réaction II-15



En se plaçant sur le plateau de la réduction de l'oxygène (-0,85V/ESC), le pH interfacial mesuré augmente jusqu'à 10,7 en accord avec les résultats de Deslouis *et al.*²³ (figure II-40). Ce résultat valide donc notre montage avec la grille de cuivre.

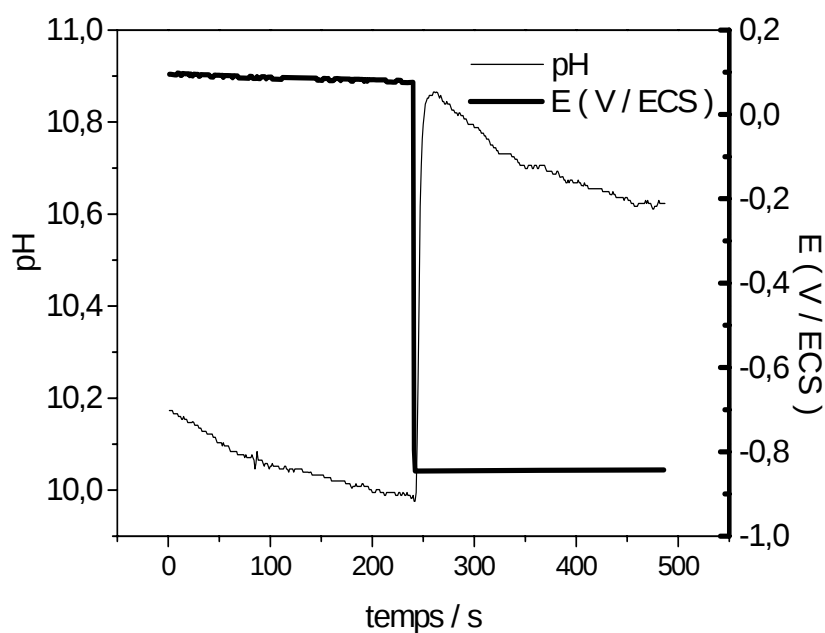


Figure II-40: variation du pH interfacial en fonction du potentiel en milieu aérée 0.5 M NaClO₄ sur une électrode de cuivre.

Nous avons ensuite fait barboter de l'argon pour éliminer l'oxygène dissous de la solution et suivi le pH interfacial en balayant en direction des potentiels les plus cathodiques à une vitesse v égale à 2 mV s^{-1} (figure II-41).

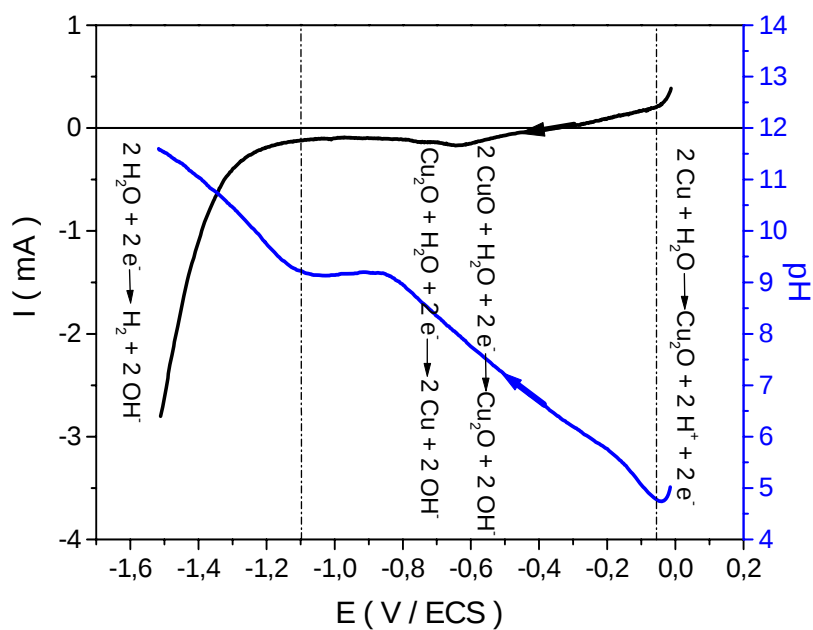
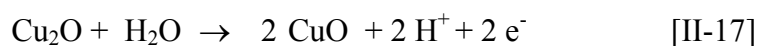
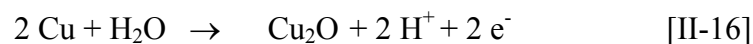


Figure II-41: Voltamogramme obtenu en milieu désaéré 0,5 M NaClO₄ sur une électrode de cuivre (en noir) variation du pH interfacial en fonction du potentiel (en bleu). Electrode : grille de cuivre, $v = 2 \text{ mV.s}^{-1}$, $T : 20^\circ\text{C}$

Nous pouvons observer alors une chute rapide du pH interfacial jusqu'à 4,5. Cette chute du pH est induite par la dissolution du cuivre qui a lieu à des potentiels supérieurs à 0,0V :



Les oxydes de cuivre formés sont ensuite réduits à mesure que le potentiel appliqué diminue. Le pH interfacial augmente alors pour atteindre un plateau entre -0,7 V et -1,1 V au-delà duquel l'augmentation du pH interfacial reprend due à la réduction de l'eau selon :



En présence des ions nitrate dans la solution (figure II-42), le pH interfacial augmente avec la concentration des ions nitrate pour des potentiels inférieurs à -0,8V formant un large plateau et repoussant la réduction de l'eau à des potentiels encore plus cathodiques. Le pH peut atteindre 12,5 pour une concentration en ions nitrate égale à 0,1 M.

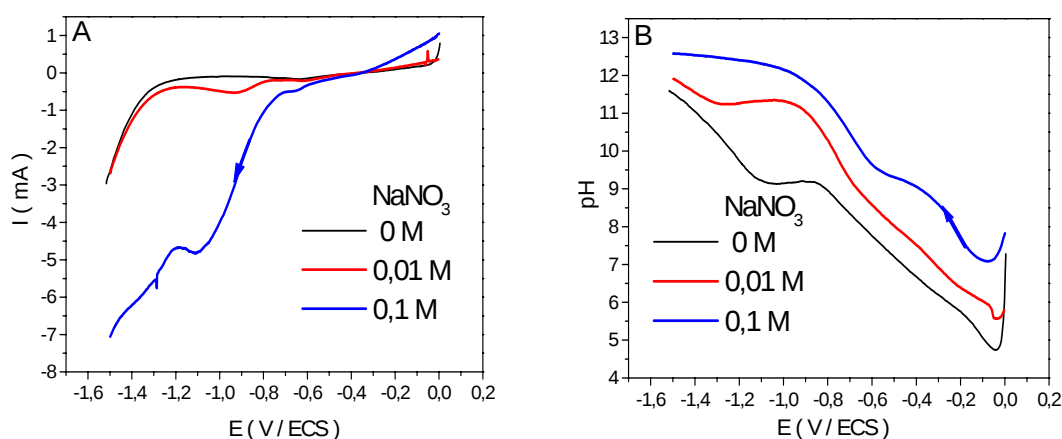


Figure II-42: (A) Voltamogrammes obtenus pour différentes concentrations de NO₃⁻ en milieu désaéré 0,5 M NaClO₄ sur une électrode de cuivre. (B) Variations du pH interfacial en fonction du potentiel obtenues pour différentes concentrations de NO₃⁻.

II-5. Conclusion



Les études de la réduction des ions nitrate à pH 1, pH 5,5 et pH 13, ayant été effectuées dans les mêmes conditions (nature de l'électrolyte support, concentrations, protocole opératoire, cellule, température), le travail présenté lors de ce chapitre nous permet de confirmer l'influence du pH de la solution sur le mécanisme de réduction des nitrates sur une électrode de cuivre :

- Les courants de la réduction de l'ion nitrate sur cuivre sont du même ordre de grandeur et ne semblent pas être affectés par la variation du pH.
- L'augmentation du pH déplace le mur de la réduction de l'eau ainsi que les potentiels de formation des espèces azotées permettant de séparer les pics associés aux différentes étapes la réduction de l'ion nitrate à pH 5,5 et 13. Ainsi, en milieu acide, un seul pic de réduction se développe en présence des ions nitrate à partir de -0,5V/ECS, tandis que trois pics cathodiques sont présents en milieux neutre et alcalin.
- L'ammoniaque est stable indépendamment du pH comme le révèlent les diagrammes de Frost. Il constitue le produit final de réduction des ions nitrate, obtenu aux potentiels les plus cathodiques.
- L'étude par voltampérométrie montre qu'en milieux acide et neutre, les réactions de réduction des ions nitrate sont limitées par la diffusion en volume. La situation est différente en milieu fortement alcalin (pH 13), pour lequel les réactions de surface semblent jouer un rôle plus déterminant dans le mécanisme. Ainsi malgré l'augmentation du pH interfacial pouvant atteindre 12 pour des teneurs en ions NO_3^- de l'ordre de 10^{-2} M, le mécanisme de la réduction des ions nitrate est différent selon qu'on opère à pH 5,5 ou 13.
- L'effet de la vitesse de balayage en potentiel et/ou de la vitesse de rotation de l'électrode nous a permis de déterminer le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues de réduction. Nous avons montré pour la première fois qu'en milieu neutre les trois vagues de réduction correspondaient respectivement à 2, 6 et 8 électrons.
- L'utilisation de l'expression de Levich (dans le cas de la non linéarité parfaite des points expérimentaux) ou de celle Koutecky-Levich (ne prenant pas en compte la contribution de la réduction de l'eau) peuvent induire des erreurs de calculs notamment sur la valeur du coefficient de diffusion de l'ion nitrate^{2;13;15;24}.
- Enfin, lors de l'emploi d'une cellule électrochimique à un seul compartiment, des phénomènes de blocage ont été mis en évidence.

Références

1. A. Coh et B. Pihlar, *Acta Chimica Slovenica*, 43, 5-12. (1996).
2. D. Reyter, D. Belanger et L. Roue, *Electrochimica Acta*, 53, 5977-5984. (2008).
3. S. Gilman, *Electroanalytical Chemistry*, 2, 111-192. (1967).
4. H. W. Nurnberg, *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 186, 1-53. (1962).
5. J. Heyrovsky and J. Kuta. Principles of Polarography. Academic Press, New York. 1966.
6. C. N. Reilley et W. Stumm, *Progr.Polarog.(Petr Zuman and I.M.Kolthoff, editors.Interscience Publishers)*, 1, 81-121. (1962).
7. A. N. Frumkin, *Electrochimica Acta*, 9, 465-476. (1964).
8. R. Parsons, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 21, 35-43. (1969).
9. M. T. Tyn, *Trans.Inst.Chem.Eng.*, 59, 112-118. (1981).
10. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell. The Properties of Gases and Liquids. McGraw Hill Inc., New York. 5th, 11.40. (2004).
11. M. T. de Groot et M. T. M. Koper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562, 81-94. (2004).
12. S. Cattarin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 1077-1081. (1992).
13. D. Pletcher et Z. Poorabedi, *Electrochimica Acta*, 24, 1253-1256. (1979).
14. K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova et H. Bergmann, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 1185-1193. (2001).
15. S. E. Bae, K. L. Stewart et A. A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 10171-10180. (2007).
16. S. Wasmus, E. J. Vasini, M. Krausa, H. T. Mishima et W. Vielstich, *Electrochim.Acta*, 39, 23-31. (1994).
17. W. Kautek et J. G. Gordon, II, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 2672-2677. (1990).
18. C. A. Melendres, G. A. Bowmaker, J. M. Leger et B. Beden, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449, 215-218. (1998).
19. S. N. Narang, V. B. Kartha et N. D. Patel, *Physica C: Superconductivity and Its Applications (Amsterdam, Netherlands)*, 204, 8-14. (1992).
20. G. W. Poling, *Journal of the Electrochemical Society*, 116, 958-963. (1969).
21. F. T. Bonner et M. N. Hughes, *Comments Inorg.Chem.*, 7, 215-234. (1988).

22. C. C. Addison, G. A. Gamlen et R. Thompson, *J.Chem.Soc.* 338-345. (1952).
23. C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin et B. Tribollet, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 482-492. (1997).
24. B. K. Simpson et D. C. Johnson, *Electroanalysis*, 16, 532-538. (2004).

Chapitre III: Identification des produits réactionnels

Chapitre III: Identification des produits réactionnels

Dans ce chapitre, les résultats précédemment obtenus par voltampérométrie, portant sur le nombre d'électrons échangés pour chaque étape de la réaction seront vérifiés par trois techniques d'analyses différentes : la spectroscopie UV-vis sera utilisée pour des analyses quantitatives des produits formés lors de la réduction des ions nitrate sur le cuivre, la spectroscopie de masse électrochimique différentielle DEMS nous permettra d'identifier les produits gazeux, enfin, la spectroscopie Raman servira à caractériser *in situ* les produits adsorbés à la surface du cuivre.

III-1. Analyse par spectroscopie UV-vis de la phase aqueuse

Afin de réunir d'avantage d'informations sur les espèces azotées produites lors de la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu neutre, nous avons complété notre étude par une analyse de la solution aqueuse par spectroscopie UV-vis. Méthode de dosage avec ajout de réactif spécifique (voir annexe A-3.5.2).

Nous avons alors effectué trois électrolyses, durant 6 h chacune, sur une électrode de cuivre en présence d'ions NO_3^- dans les mêmes conditions de milieu et de concentration que les mesures de voltampérométrie cyclique. Les mesures ont été réalisées dans la cellule électrochimique à deux compartiments décrite précédemment. L'électrode de travail est une plaque de cuivre de grande surface ($8,5 \text{ cm}^2$) immergée dans une solution de NaNO_3 10^{-2} M , en milieu NaClO_4 0.5 M , saturée en argon et sous agitation constante. Le pH, suivi en continu pendant les électrolyses, a été maintenu proche de 5,5: les ions hydroxyle produits ont été neutralisés par ajout de faibles volumes de HClO_4 1 M . Toutes les électrolyses se sont déroulées à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, pendant 6 heures. Une partie de la phase aqueuse est prélevée chaque heure et est analysée sans délai par UV-vis pour éviter les réactions chimiques, qui peuvent intervenir au sein de la solution aqueuse, entre les espèces produites tels que les ions nitrite et l'hydroxylamine qui peuvent réagir ensemble pour former N_2O suivant ¹ :



Pour chaque électrolyse effectuée, nous avons suivi l'évolution de la formation des nitrites NO_2^- , hydroxylamine NH_2OH , hydrazine N_2H_4 et ammoniaque NH_3 .

Les potentiels appliqués correspondent à différentes régions de la courbe j-E de l'électrode de cuivre en présence de NO_3^- (figure III-1) : $-0,9 \text{ V}$ se situe sur la première vague de réduction

P1, -1,2 V correspond au domaine de potentiel du second pic de réduction, enfin -1,3 V se situe dans le domaine de potentiels du dernier pic.

Les courbes $j(t)$ obtenues à -0,9 V, -1,2 V et -1,3 V sont présentées sur la figure III-2.

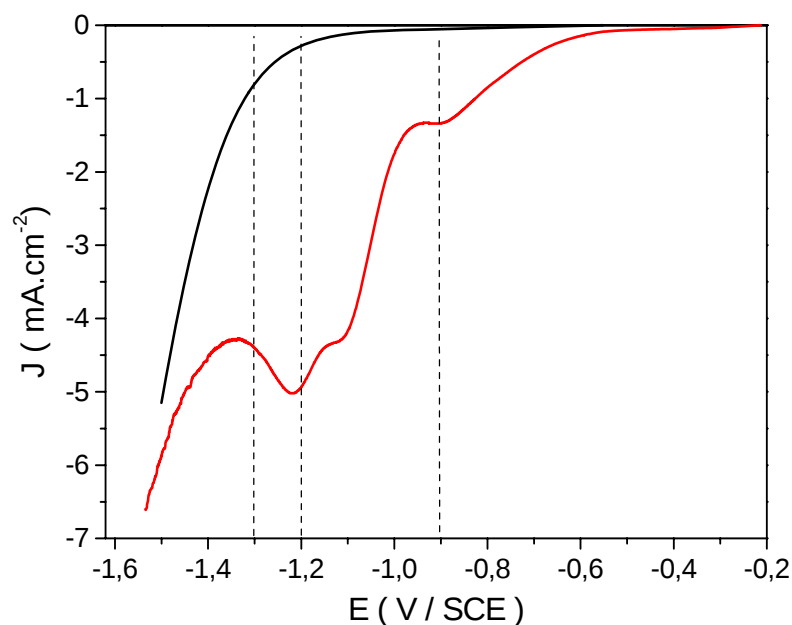


Figure III-1 : Voltampérogrammes obtenus à une électrode de cuivre dans une solution NaClO_4 0.5 M (noir) et NaClO_4 0.5 M + NaNO_3 10^{-2} M (rouge), v : 5 mVs^{-1} , T : 20°C . Les lignes verticales indiquent les potentiels auxquels des électrolyses ont été effectuées.

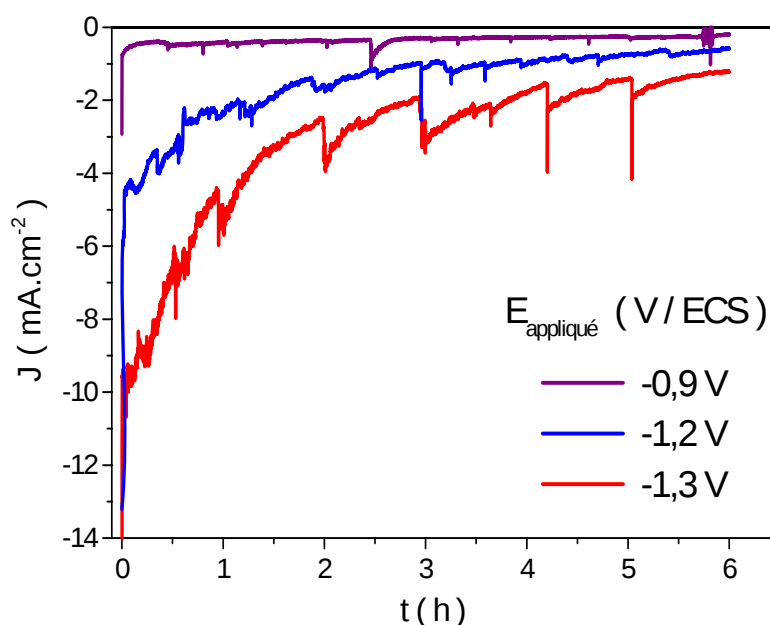


Figure III-2 : Densité de courant en fonction du temps obtenus à -0,9, -1,2 et -1,3 V/ECS à une électrode de cuivre de surface $A=8,5 \text{ cm}^2$ dans une solution NaClO_4 0,5 M + NaNO_3 10^{-2} M. T : 20°C .

Pour chaque électrolyse effectuée, nous avons suivi l'évolution de la valeur de la charge traversant l'électrode de travail. Ces valeurs sont reportées dans le tableau III-1.

Les résultats des analyses de la phase aqueuse électrolysée à -0,9 V sont reportés dans le graphe de la figure III-3.

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Potentiel						
-0,9 V	-13,9	-26,1	-37,1	-47,0	-55,4	-63,4
-1,2 V	-86,1	-156	-187	-229	-255	-276
-1,3 V	-216	-323	-401	-478	-525	-570

Tableau III-1 : Charge totale (en C) en fonction du temps lors d'électrolyses à -0,9, -1,2 et -1,3 V/ECS. Electrode : Cu. Electrolyte : NaClO_4 0,5 M + NaNO_3 10^{-2} M.

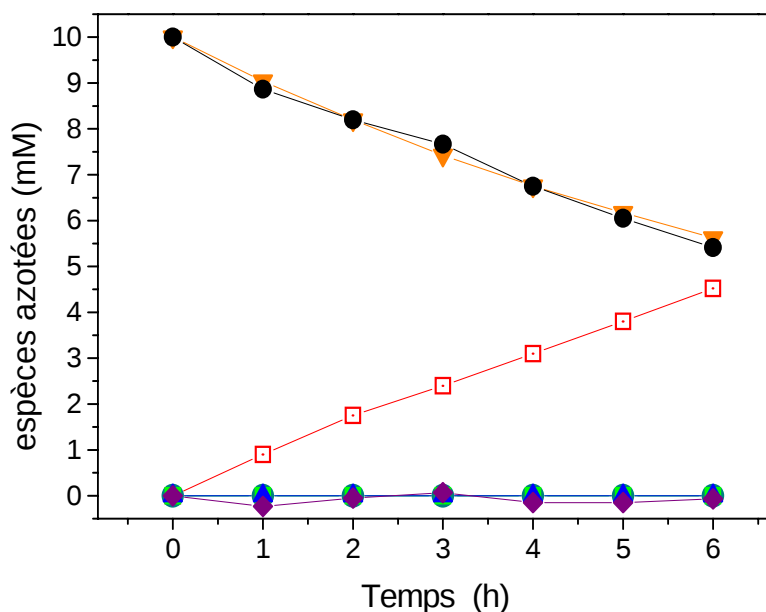


Figure III-3 : Variation en fonction du temps d'électrolyse à -0,9V/ECS de la concentration de (●) NO₃⁻, (□) NO₂⁻, (●) NH₂OH, (■) N₂H₄, (▲) NH₃. Electrode de cuivre. Solution : NaClO₄ 0,5 M + NaNO₃ 10⁻² M.

(▼) représente la concentration de NO₃⁻ calculée par la loi de Faraday, en posant n = 2 (Eq. III-3).

(◆) représente le bilan (concentration de nitrate initiale – concentration totale des espèces azotées).

La figure III-3 montre clairement qu'à -0,9 V/ECS, les ions nitrite sont formés en quantité équivalente à celle des ions nitrate réduits. Les espèces NH₂OH, N₂H₄ et NH₃ ne sont pas détectées dans le catholyte. La concentration de la matière produite peut être dans ce cas, vu l'absence d'une réaction parasite telle que la réduction de l'eau (voir Fig. III-1), calculée en utilisant la loi de Faraday qui relie la concentration du produit réduit à l'électrode avec la charge passée totale (Q_t) :

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{réduit}} = \frac{Q_t}{nF} \frac{1000}{V} \quad \text{[III-2]}$$

$$\text{D'où} \quad [\text{NO}_3^-]_{\text{restant}} = [\text{NO}_3^-]_0 - \frac{Q_t}{nF} \frac{1000}{V} \quad \text{[III-3]}$$

avec n le nombre d'électrons échangé par entité de nitrate réduit, F la constante de Faraday et V le volume du compartiment cathodique.

En posant n = 2, le calcul théorique de la concentration de NO₃⁻ réduit ôtée de la concentration initiale (▼) est en excellent accord avec la concentration de NO₃⁻ déterminée par spectroscopie UV-vis (●). Ce résultat confirme la production exclusive de NO₂⁻ à -0,9 V/ECS et est en accord avec les résultats obtenus par voltampérométrie (chapitre II).

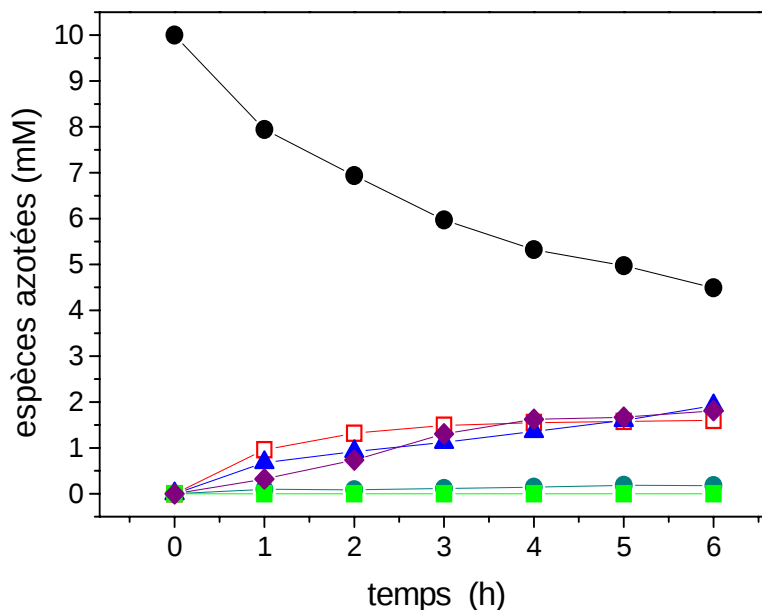


Figure III-4 : Variation en fonction du temps d'électrolyse à -1,2V/ECS de la concentration de (●) NO₃⁻, (□) NO₂⁻, (●) NH₂OH, (■) N₂H₄, (▲) NH₃. Electrode: cuivre. Solution: NaClO₄ 0.5 M + NaNO₃ 10⁻² M. (◆) concentration équivalente d'espèces monoazotées non détectées.

Les résultats des analyses de la solution de nitrate électrolysée à -1,2 V/ECS sont repris dans le graphe de la figure III-4. A ce potentiel, les ions nitrite sont formés en quantité moins importante qu'à -0,9 V/ECS. En revanche, d'autres espèces azotées apparaissent à savoir l'hydroxylamine (n=6) et l'ion ammonium (n=8). Après 6 heures d'électrolyse, 45 % des ions nitrates initialement présents sont réduits. Ils sont réduits en nitrite (35,5 %), en hydroxylamine (3,8 %) et en ammoniacque (42,7 %). Nous constatons qu'une quantité équivalente à 18 % (100-82 %) des ions nitrate consommés a été réduite en une ou plusieurs espèces azotées non détectées. Cette quantité de matière manquante est vraisemblablement due à la formation d'espèces gazeuses. En effet, à ce potentiel, lors de la réduction des ions nitrate, des bulles de gaz apparaissent à la surface de l'électrode de cuivre. Outre la réduction de l'eau, ces bulles pourraient être dues à la production d'espèces gazeuses telles que NO, N₂ ou N₂O. Ce point sera explicité dans le paragraphe III-2.

Les résultats des analyses de la phase aqueuse après une électrolyse de 6 heures à -1,3 V/ECS sont représentés figure III-5.

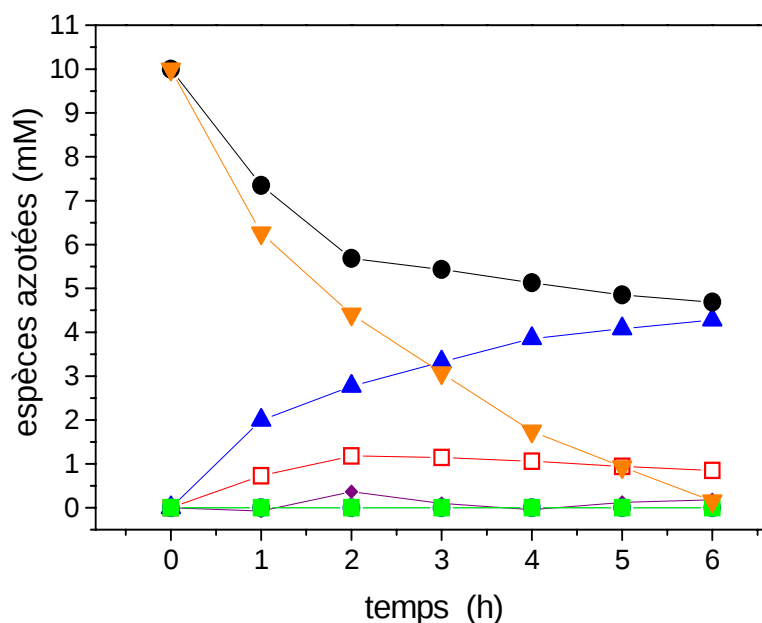


Figure III-5 : Variation de la concentration en fonction du temps d'électrolyse à -1,3V/ECS de (●) NO₃⁻, (□) NO₂⁻, (●) NH₂OH, (■) N₂H₄, (▲) NH₃. Electrode: cuivre. Solution: NaClO₄ 0.5 M + NaNO₃ 10⁻² M. (◆) concentration équivalente d'espèces non détectées et (▼) représente la variation concentration de NO₃⁻ calculée par la loi de Faraday en posant n = 8.

A -1,3 V/ECS, la réduction des ions nitrate donne lieu à la formation de deux espèces :

- l'ion nitrite avec une variation de concentration en fonction du temps de l'électrolyse caractéristique d'un intermédiaire réactionnel.
- l'ammoniaque qui constitue le produit final.

La somme de ces deux produits (NO₂⁻ + NH₃) est équivalente, dans les limites de précision de nos tests d'analyses, à la quantité de l'ion nitrate consommé suggérant qu'aucune autre espèce n'est formée à ce potentiel.

Par ailleurs, le calcul suivant l'équation III-3 montre qu'à -1,3 V/ECS, la charge électrique traversant l'électrode de cuivre est due à la réduction des nitrates mais également à la réduction de l'eau. Cette dernière réaction devient de plus en plus compétitive à mesure que la quantité des ions nitrate diminue dans la solution.

III-2. Analyse de la phase gazeuse - Spectromètre de masse couplée à la cellule électrochimique DEMS

Le montage est décrit dans l'annexe A.3-7. La solution de nitrates est désaérée de façon notamment à détecter N_2 si cette molécule est formée lors de la réduction des nitrates.

Au cours des expériences, les masses suivies ont été : 28 (N_2), 30 (NO), 44 (N_2O) et 46 (NO_2). Ne disposant pas des gaz témoin, le spectromètre n'a pu être étalonné, nous n'avons donc obtenu que des résultats qualitatifs.

L'ensemble des expériences menées montre clairement que seul le protoxyde d'azote est détecté lorsque l'électrode de cuivre est polarisée à -1,2V/ECS (voir figure III-6). A -0,9V et -1,3V aucun gaz azoté n'a été détecté. Ce résultat est en accord avec les conclusions de l'étude de dosage des produits. En effet, le bilan de matière montre qu'aussi bien à -0,9V (nitrates réduits en nitrites ; figure III-3) qu'à -1,3 (figure III-5) tous les nitrates réduits sont détectés soit sous forme d'ions ammonium soit sous forme de nitrites.

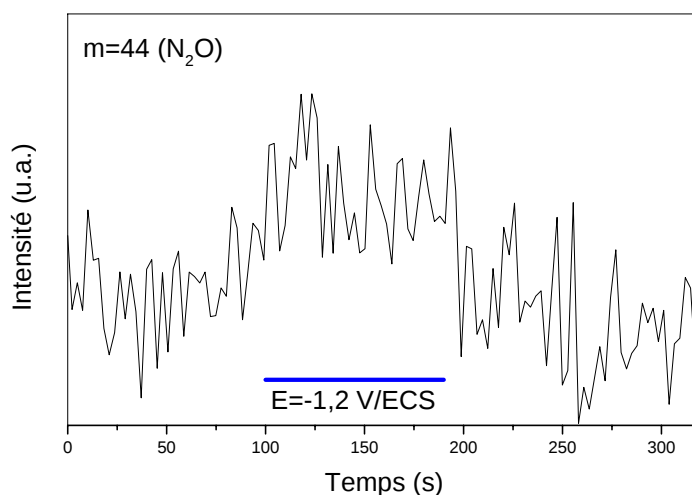


Figure III-6 : DEMS – Variation de l'intensité du signal $m/z=44$ en fonction du temps, l'électrode de cuivre étant polarisée à -1,2V pendant 90 sec (trait bleu).

III-3. Analyse par spectroscopie Raman

La stabilité de certains produits azotés dépend du pH: l'hyponitrate $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$ qui est stable lorsque le pH est supérieur à 10 se décompose pour donner N_2O et NO_2^- pour $4 < \text{pH} < 8$ et NO pour $\text{pH} < 4$, l'hyponitrite $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ quant à lui, est instable pour $3 < \text{pH} < 13$, le nitramide se décompose pour former N_2O en milieu alcalin¹⁻³.

Il est alors important d'identifier les produits réactionnels dès leurs formations à la surface du cuivre avant qu'ils ne diffusent vers la solution aqueuse où la valeur du pH est très différente de celle du pH interfacial. La spectroscopie Raman offre la possibilité de mesurer *in situ* sous polarisation en solution aqueuse, la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman.

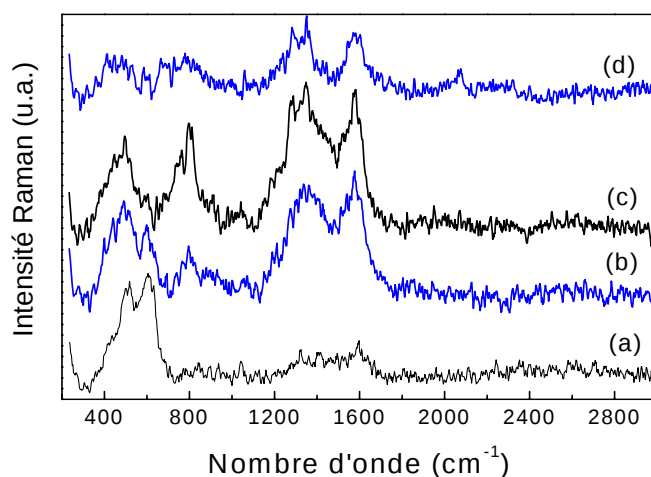


Figure III-7 : Spectres Raman obtenus *in situ*, film de cuivre (SERS) polarisé à (a) -0,6V ; (b) -0,64V ; (c) -0,8V ; (d) -1,3V/ECS. Electrolyte : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$.

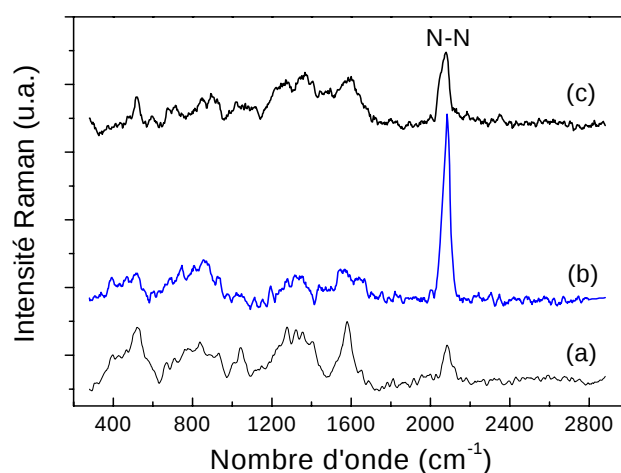


Figure III-8 : Spectres Raman obtenus *in situ*, film de cuivre (SERS) polarisé à (a) -0,9V ; (b) -1,2V ; (c) -1,3V/ECS. Electrolyte : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$.

Les spectres Raman enregistrés lors de la polarisation en présence de nitrates d'un film de cuivre, sont reportés figures III-7 et III-8. Ces figures montrent la complexité du système qui entraîne la non reproductibilité d'une expérience à l'autre.

Toutefois certains éléments sont communs, à savoir:

- la disparition des vibrations Cu-O (doublet 520/630 cm^{-1}) à -0,6 V/ECS.
- l'existence de bandes correspondant à des vibrations N-O et N-N.
- l'existence d'un double massif 1300 - 1600 cm^{-1} pouvant être attribué à différents nitrates adsorbés (monodendate, bidendate, ponté). Toutefois il faut noter qu'une liaison N-O dans différentes espèces donne aussi des bandes dans cette région (NO_2^+ 1400 cm^{-1} , NO_2^- 1290 -1330 cm^{-1} , N_2O 1280 cm^{-1}). La largeur des massifs et leur faible résolution est en faveur d'espèces multiples ayant différentes orientations.
- l'apparition à potentiel très cathodique d'une ou plusieurs bandes autour de 2100 cm^{-1} attribuées selon les auteurs à la vibration N-N soit dans N_2O soit dans N_2 adsorbé.
- les spectres b et c de la figure III-7 présentent également la bande à 820 cm^{-1} de l'ion nitrite NO_2^- les autres spectres ne l'excluent pas mais elle y est moins bien résolue.

La non reproductibilité repose sur :

- les différences d'intensité des bandes précédemment décrites
- les variations de potentiel d'apparition des bandes autour de 2100 cm^{-1} (N-N)
- la non homogénéité des spectres selon le point d'analyse

III-4. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons pu préciser la nature des produits issus de l'électroréduction des ions nitrate sur cuivre, en fonction du potentiel appliqué. Il a été confirmé qu'à $-0,9\text{V/ECS}$ les nitrates sont réduits en nitrites et qu'à des potentiels inférieurs à $-1,3\text{V/ECS}$ les ions ammonium sont majoritairement formés. A ces deux potentiels, aucun dégagement de gaz azoté n'a été détecté. Les analyses par spectroscopie Raman ne nous ont pas permis de préciser la nature des intermédiaires réactionnels. Enfin, au potentiel intermédiaire ($-1,2\text{V/ECS}$), différents produits finaux ont été détectés dont le protoxyde d'azote. Ce gaz a été détecté par DEMS et sa présence a été confirmée par spectroscopie Raman (liaison N-N).

Références

1. F. T. Bonner et M. N. Hughes, *Comments Inorg.Chem.*, 7, 215-234. (1988).
2. J. R. Buchholz et R. E. Powell, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 509-511. (1963).
3. A. S. Dutton, J. M. Fukuto et K. N. Houk, *J.Am.Chem.Soc.*, 126, 3795-3800. (2004).

Chapitre IV: Blocage de l'électrode de cuivre

Chapitre IV: Blocage de l'électrode de cuivre

IV-1. Introduction

Dans le chapitre II, il a été montré que lorsque l'électroréduction des nitrates (ou des nitrites) est effectuée avec l'emploi d'une cellule électrochimique à un seul compartiment, l'électrode de cuivre se passive progressivement (Fig. IV-1). La réduction des ions nitrate est de moins en moins effective. Ce blocage progressif de la réduction des nitrates est d'autant plus rapide que les courants cathodiques sont élevés (concentration en nitrate élevée ou rotation de l'électrode). Une diminution progressive de la surface active vis-à-vis de la réduction des nitrates semble donc se produire. L'objectif du présent chapitre est d'expliquer ce phénomène.

Par ailleurs, aucun blocage n'est observé lorsqu'une cellule électrochimique à deux compartiments est employée, c'est-à-dire lorsque l'anolyte et le catholyte sont séparés. Nous pouvons donc partir de l'hypothèse que le blocage progressif de la cathode en Cu résulte d'un produit formé lors d'une réaction se produisant à l'anode. De plus, sachant que le produit final de réduction des nitrates (ou nitrites) est l'ammoniaque ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $\text{pK}_a=9,25$) nous pouvons penser que ce produit est oxydé à l'anode de platine.

Il est connu que l'ammoniaque s'oxyde sur une électrode de platine par contre l'oxydation des ions ammonium n'a jamais été mise en évidence. Nous avons vérifié ce résultat. La figure IV-2 montre effectivement qu'en milieu neutre aucune structure liée à la présence des ions ammonium n'est détectée (courbe b). Pour comparaison, les réponses $I(V)$ en absence d'ions ammonium (courbe a) d'une part et en milieu basique d'autre part (courbe c) sont également reportées. Il est effectivement clair que les ions ammonium ne sont pas directement oxydés à une anode de platine. Il faut noter de plus qu'au voisinage de cette électrode le pH a tendance à diminuer du fait de l'oxydation du solvant qui conduit à la libération de protons.



A l'anode, les composés inorganiques renfermant l'azote au degré d'oxydation -III sont bien sous la forme d'ions ammonium.

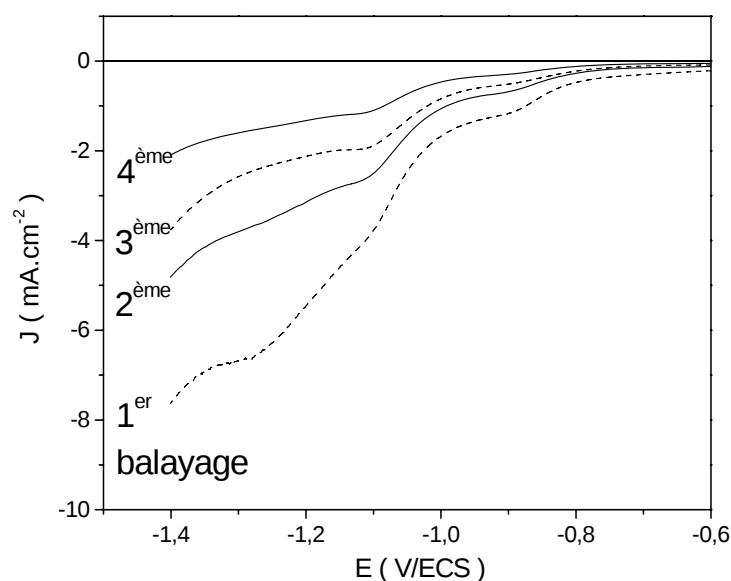


Figure IV-1: Voltampérogrammes obtenus à une électrode de Cu. Cellule électrochimique à un compartiment. $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Electrolyte : NaClO_4 0,5M + NaNO_3 10^{-2} M.

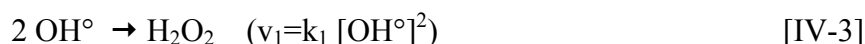
IV-2. Hypothèse

La prise en considération de l'ensemble des éléments indiqués ci-dessus, nous a conduit à proposer l'hypothèse suivante : un intermédiaire de la réaction d'oxydation de l'eau réagit avec les ions ammonium les oxydant ce qui conduit à la formation d'une espèce qui pourrait s'adsorber sur l'électrode de cuivre et masquer les sites d'adsorption des nitrates (voir chapitre V).

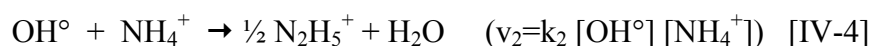
La première étape d'oxydation de l'eau est la formation de radicaux hydroxyle



suivie de leur dimérisation



Par ailleurs, ces radicaux étant très oxydants ils peuvent réagir avec les ions ammonium :



le pKa du système $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4$ étant de 8,1.

La réaction IV-3 étant d'ordre 2, si la concentration en radicaux OH° est extrêmement faible, la réaction IV-4 aura lieu majoritairement par rapport à la réaction IV-3. L'espèce issue de la réaction peut à son tour être oxydée.

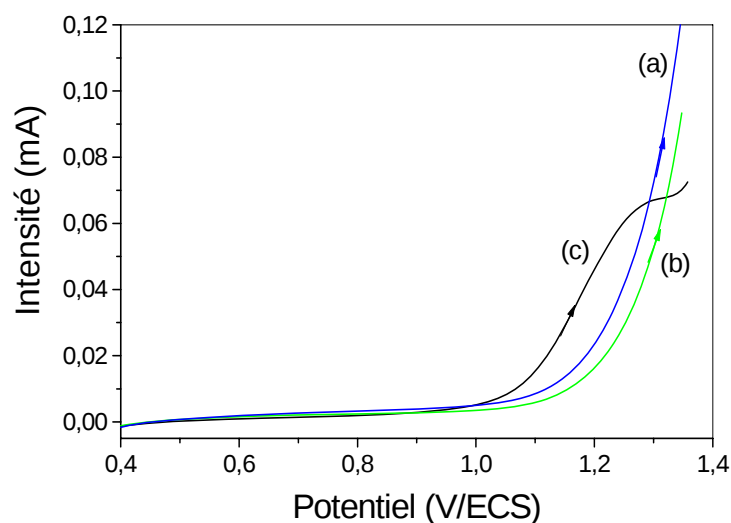


Figure IV-2 : Voltampéromogrammes obtenus à une électrode de Pt, dans (a) Na_2SO_4 0,5M ; (b) Na_2SO_4 0,4M + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,02M ; (c) Na_2SO_4 0,4M + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,02M + KOH (pH=10). $v=20\text{mV s}^{-1}$.

IV-3. Résultats

Nous avons donc entrepris une étude afin de vérifier ou d'infirmer l'hypothèse énoncée ci-dessus. Pour cela une électrolyse d'une solution contenant des ions ammonium a été effectuée, électrolyse à un potentiel auquel le courant anodique est très faible (0,95V/ECS) (Figure IV-2). Cette solution (dénommée 'anolyte N') a ensuite été utilisée pour différents tests.

IV-3.1. Préparation de l'anolyte N'

L'électrolyse est effectuée dans une cellule électrochimique à deux compartiments, l'électrode de travail et la contre électrode sont en platine. Le compartiment anodique contient 40 mL (V) d'une solution 0,4M NaSO_4 + 0,02M NH_4^+ . Le potentiel imposé est de 0,95V/ECS. Le courant anodique est extrêmement faible, l'électrolyse est maintenue pendant plusieurs heures. Trois solutions ont été ainsi préparées, la charge anodique totale (Q) était de 6,45 mC ce qui correspond à une concentration équivalente en électron de :

$$[\text{e}^-] = \frac{Q}{F} \times \frac{1000}{V} \quad [\text{IV-5}]$$

soit $[\text{e}^-] = 1,67 \cdot 10^{-6}$ M d'électrons.

Si la réaction IV-4 se produit, la variation de concentration en ions ammonium qu'elle entraîne est extrêmement faible (environ $1/10^4$). Cette variation n'est donc pas détectable par des méthodes analytiques. Seules des preuves indirectes de cette réaction peuvent donc être obtenues.

IV-3.2. Les tests

L'électrode de cuivre préalablement décapée est mise en contact pendant 15 secondes avec différentes solutions dont l'anolyte N'. Elle est ensuite rincée à l'eau puis utilisée comme électrode de travail pour la réduction des nitrates. Les résultats sont reportés sur la figure IV-3. Cette figure montre clairement que si l'électrode de cuivre a été en contact avec l'anolyte N' la réduction des nitrates n'a pas lieu, l'électrode est bloquée vis-à-vis de la réduction de ces ions. La même expérience a été menée avec la solution renfermant les ions ammonium avant l'électrolyse, ainsi qu'avec une solution de Na_2SO_4 avant et après électrolyse. Dans ces trois conditions, la réduction des nitrates se produit bien. Par ailleurs, 2mL de l'anolyte N' ont été ajoutés à l'électrolyte (10 mL) renfermant les nitrates, dans ce cas la réduction des nitrates est également inhibée. Le tableau IV-1 résume l'ensemble des résultats obtenus.

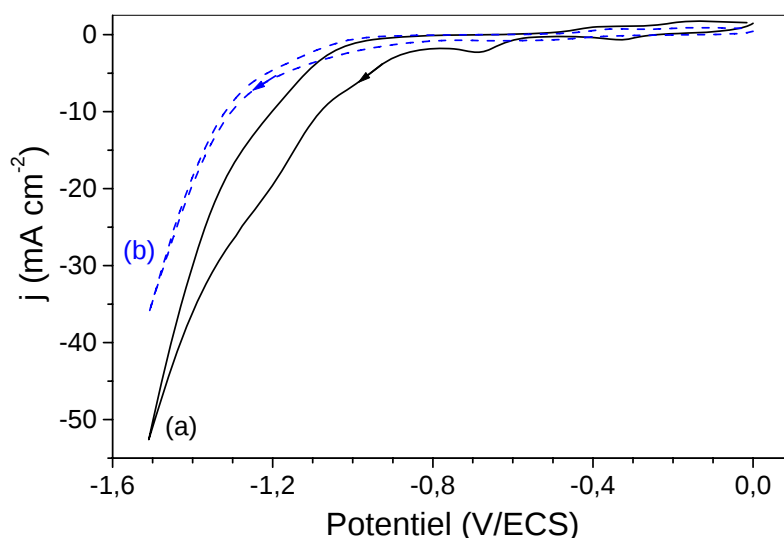


Figure IV-3: Voltampérogrammes obtenus à une électrode cuivre (a) décapée, (b) après immersion pendant 15s dans l'anolyte N' ($\text{NaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $Q_{\text{ox}}=6,45\text{mC}$). Electrolyte : NaClO_4 0,5M + NaNO_3 0,1M. $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Pré-trait ^t	Pré-trait ^t	Pré-trait ^t	Pré-trait ^t	Ajout 2mL
0,5M	0,5M	0,4M NaSO_4	0,4M NaSO_4	0,4M NaSO_4

	NaSO ₄	NaSO ₄	+ 0,02M NH ₄ ⁺	+ 0,02M NH ₄ ⁺	+ 0,02M NH ₄ ⁺
		anolyte		anolyte	anolyte
Blocage / Réd. NO ₃ ⁻	NON	NON	NON	OUI	OUI

Anolyte = solution après électrolyse de plusieurs heures à $E = 0,95V/ECS$, électrode de Pt.

Pré-trait = Mise en contact de l'électrode de Cu pendant 15 s avec la solution indiquée.

Tableau IV-1 : Indication de la réduction des nitrates sur électrode de cuivre prétraitée (Col 1 à 4) ou en présence de l'«anolyte N» (Col 5).

Le blocage de l'électrode de Cu n'est donc observé qu'après contact avec la solution d'électrolyse renfermant les ions ammonium («anolyte N»). Ce résultat permet de confirmer que les ions NH_4^+ forment à l'anode de platine une espèce qui s'adsorbe sur l'électrode de cuivre et bloque les sites d'adsorption des nitrates.

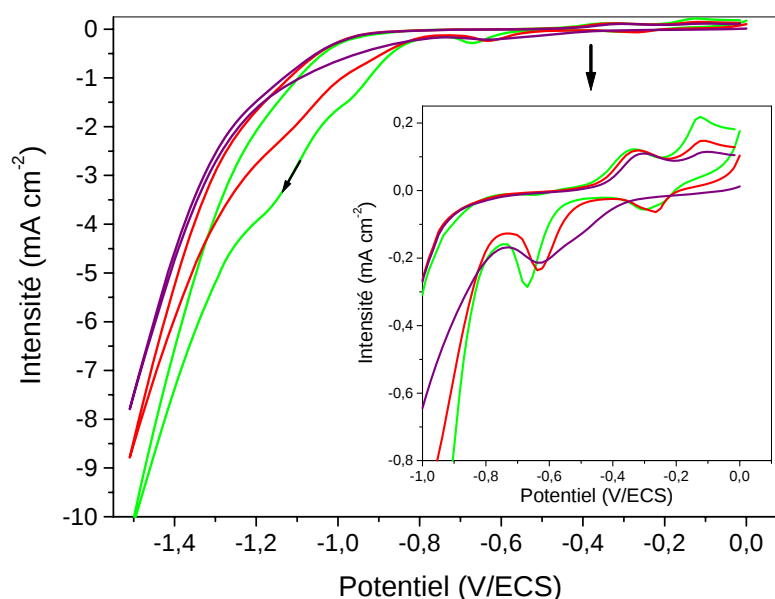


Figure IV-4 : Voltampérogrammes après immersion de l'électrode de Cu dans l'«anolyte N» ($NaSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $Q_{ox}=6,45mC$). Solution : $NaClO_4$ 0,5M + $NaNO_3$ 0,1M. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

— : 1^{er}, — : 2^{ème}, — : 20^{ème} balayage en potentiel.

Nous avons vérifié si l'effet de blocage induit par l'oxydation des ions ammonium présentait un caractère persistant ou non. Pour cela, nous avons enregistré les courbes courant-tension d'une électrode de cuivre ayant été prétraitée avec l'«anolyte N», puis mise au contact d'une solution contenant des ions nitrate (Fig.IV-4). Lors du premier cycle, la réduction des nitrates est complètement inhibée, et s'active progressivement au fur et à mesure de cycles suivants. Elle redevient semblable à celle d'une électrode non empoisonnée à partir du vingtième

cycle environ. A chaque balayage retour, l'électrode de Cu est oxydée (voir insert Fig. IV-4) puis durant le balayage vers les potentiels plus négatifs le Cu est re-réduit, la surface de l'électrode est donc progressivement régénérée.

IV-3.3. Nature de l'espèce bloquante

Lorsqu'une cellule électrochimique à un compartiment est utilisée, le blocage est observé aussi bien lors de la réduction des nitrates que des nitrites, il est donc vraisemblable que l'espèce bloquante n'est pas NO_2 . De plus, les produits détectés pendant (cas des gaz – DEMS) ou après l'électrolyse d'une solution renfermant des nitrates peuvent *a priori* être retirés des candidats, à savoir le protoxyde d'azote et l'hydroxylamine (voir chapitre 3). Par ailleurs, il est connu que l'oxydation de l'ammoniaque à une électrode de platine conduit au monoxyde d'azote. Nous avons donc testé le comportement d'une électrode de cuivre vis-à-vis de l'électroréduction des nitrates après mise en contact avec ce composé.

La solution renfermant des molécules NO a été obtenue par dismutation de l'acide nitreux en milieu acide (réaction II-1). Cette solution renferme donc des nitrates, des nitrites et du NO. Après contact avec cette solution et rinçage à l'eau, l'électrode de cuivre est bloquée vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. Ce résultat va dans le sens du rôle essentiel que pourrait jouer le composé NO dans le phénomène d'inhibition de l'électrode de cuivre.

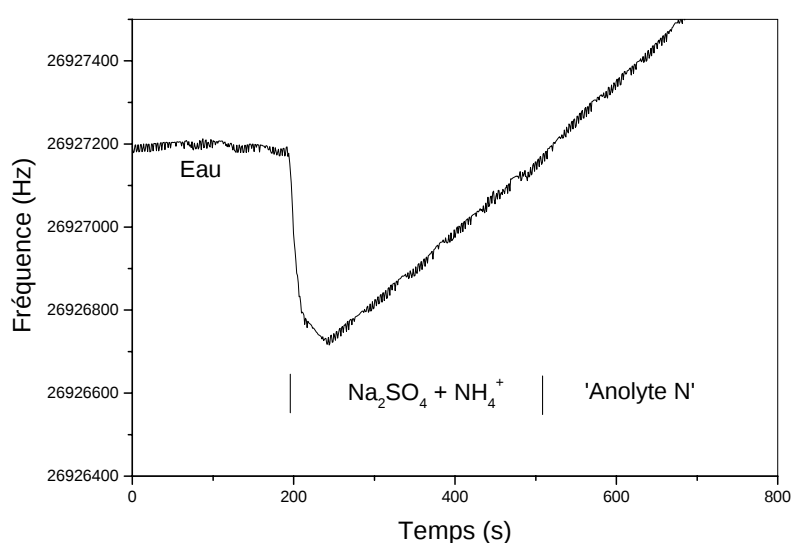


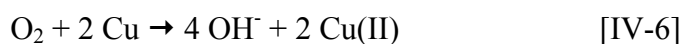
Figure IV-5 : Variation de la fréquence du quartz recouvert d'un film de Cu en fonction du temps, lors de la circulation de différentes solutions désaérées.

IV-3.4. Microbalance à quartz

Afin de mettre en évidence l'adsorption d'une espèce présente dans l'analyte N', des mesures par microbalance à quartz ont été entreprises.

Un film de Cu a été déposé sur une des armatures dorées d'un quartz piézoélectrique (fréquence de résonance 27 MHz ; sensibilité 1Hz = 0,37 ng) constituant ainsi l'électrode de travail ($E = -0,4\text{V/ECS}$; électrolyte : 0,4M H_2SO_4 + 0,1M CuSO_4 ; charge = 0,07C).

Le suivi de la fréquence de vibration du quartz en fonction du temps est reporté figure IV-5. Les solutions employées ont été préalablement désaérées. Malgré tout, en présence d'ions ammonium, on observe une dissolution progressive du film de cuivre due aux traces d'oxygène encore présentes dans le milieu selon la réaction :



Cette réaction entraîne une augmentation du pH local, les ions ammonium sont donc déprotonés conduisant à l'ammoniaque qui complexe très fortement le Cu(II) et favorise sa solubilisation. La réponse gravimétrique est totalement dominée par le phénomène de dissolution du cuivre, masquant toute contribution d'un éventuel processus d'adsorption provenant de l'ajout de l'analyte N'. La vitesse de corrosion du cuivre par l'ammoniaque dans les conditions de cette expérience est de l'ordre de $0,6 \text{ ng s}^{-1}$.

IV-3.5. Etude par spectroscopie Raman

- Electrode de cuivre exposée à l'analyte N' puis rincée à l'eau et examinée à l'air

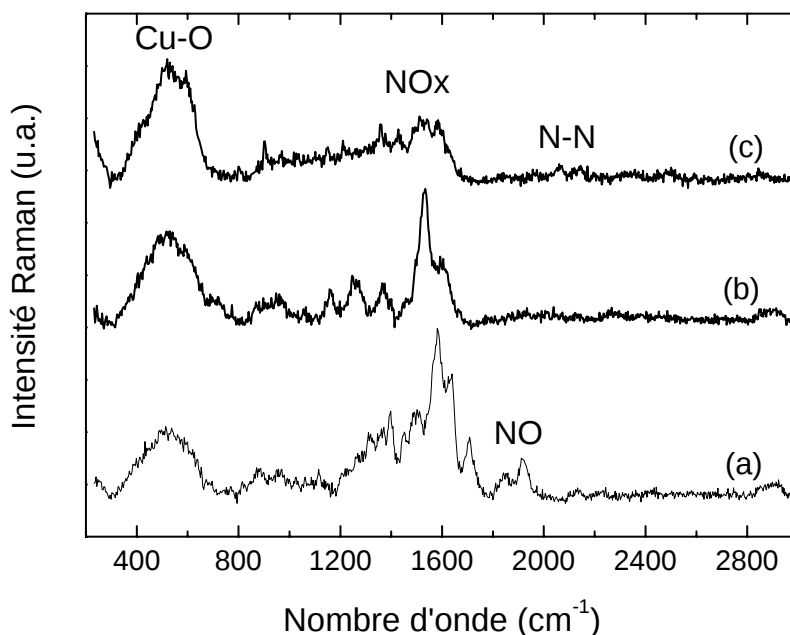


Figure IV-6: Spectres RAMAN obtenus à l'air, en différents points de la surface du cuivre après immersion 15 s dans l'«anolyte N».

Les spectres Raman obtenus en différents points d'un échantillon de Cu après mise en contact avec l'«anolyte N» sont reportés figure IV-6. On peut noter la présence de liaisons Cu-O (massif 520-630 cm^{-1}). Les vibrations vers 1300 - 1600 cm^{-1} sont attribuables à différentes espèces NOx. Sur le spectre (a) un doublet à 1840-1920 cm^{-1} peut provenir de NO adsorbé¹. De plus, sur les spectres (a) et (c) on peut noter la présence de faibles bandes à 2100 cm^{-1} attribuable à des liaisons de type N-N².

- **Electrode de cuivre exposée à 'anolyte N' puis polarisée dans la solution de nitrates**

Les spectres obtenus à différents potentiels sont reportés Figures IV-7. Le spectre (a) contient les bandes Cu-O et la bande à 980 cm^{-1} de SO_4^{2-} . En polarisation cathodique, les massifs N-O et les bandes N-N apparaissent, un doublet attribuable à Cu-N (280 et 400 cm^{-1}) est également présent. Ces spectres sont homogènes sur la totalité de la surface de l'électrode.

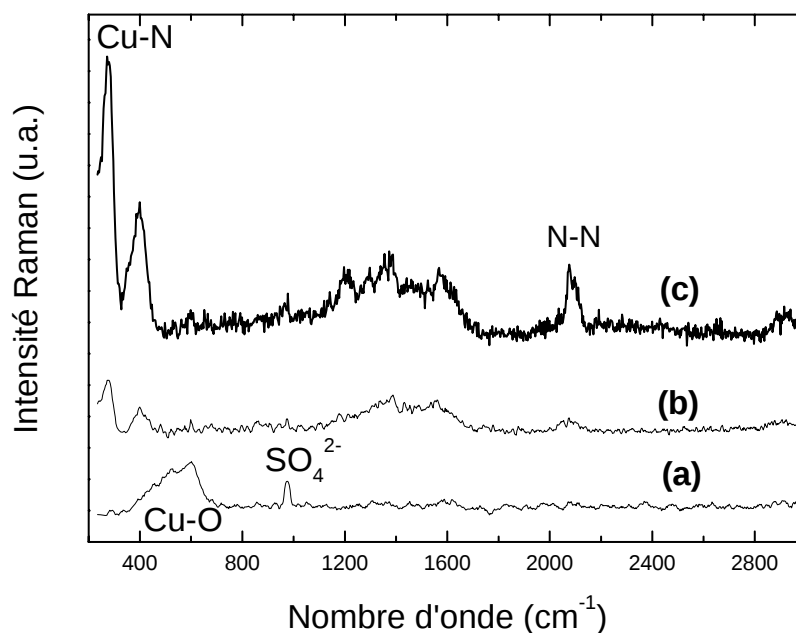


Figure IV-7: Spectres RAMAN obtenus à une électrode de cuivre après immersion 15 s dans l'anolyte N', (a) au potentiel de circuit ouvert, (b) à -0,7 V/ECS, (c) à -1 V/ECS. Electrolyte : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_3^-$.

Ces études Raman effectuées sur des dépôts électrolytiques de Cu particuliers (de façon à avoir l'effet SERS) ne nous ont pas permis de conclure tant à la nature de l'espèce bloquante.

IV-4. Conclusion

Le présent chapitre avait pour but d'expliquer le phénomène d'inhibition progressive de la réduction des ions nitrate sur une électrode de cuivre en milieu neutre lorsque la cellule électrochimique ne comporte qu'un seul compartiment. L'hypothèse avancée est la formation à l'anode de platine d'une espèce qui masquerait les sites d'adsorption des nitrates. Cette hypothèse a été vérifiée. Sachant que l'espèce majoritaire formée à la cathode de cuivre est l'ion ammonium et que celui-ci ne peut être oxydé électrochimiquement sur platine, il est vraisemblable que les ions ammonium sont oxydés chimiquement par l'action de radicaux hydroxyle générés lors de l'oxydation électrochimique de l'eau sur la contre-électrode de platine. Le composé inhibiteur n'a pu être identifié formellement mais les expériences qui ont été menées incitent à penser qu'il s'agirait du monoxyde d'azote NO .

Référence

1. M. Lust, A. Pucci et A. Otto, *J.Raman Spectrosc.*, 37, 166-174. (2006).
2. J. Laane et J. R. Ohlsen, *Prog.Inorg.Chem.*, 27, 465-513. (1980).

Chapitre V:
Etude de l'interface cuivre/nitrate par
spectroscopie d'impédance
électrochimique

Chapitre V: Etude de l'interface cuivre/nitrate par spectroscopie d'impédance électrochimique

V-1. Introduction

Les études voltampérométriques et analytiques ont permis d'identifier les produits majoritairement formés lors de la réduction des ions nitrate sur une électrode cuivre en fonction du potentiel, en milieu neutre. Le mécanisme réactionnel est complexe tant par le nombre d'électrons échangés que par celui des intermédiaires de réactions susceptibles de se former. Dans ce chapitre, on se propose d'appréhender quelles sont les étapes cinétiques déterminantes dans le processus global de réduction des ions nitrate à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Pour ce faire, on a utilisé une électrode de cuivre à disque tournant (EDT) précédemment décrite (diamètre : 5 mm ; vitesse de rotation : 0, 400 et 1000 t/mn), soit polie mécaniquement (notée « polie »), soit recouverte d'une couche de cuivre fraîchement électrodéposée (notée « électro »). Pour l'essentiel, les résultats présentés ici ont été obtenus en solution concentrée NaNO_3 0,1M. Elle donne lieu à une résistance série relativement élevée, de l'ordre de $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$, qui dans nos conditions expérimentales s'accompagne de la présence d'une inductance série L_{hf} (environ 40-50 μH) due aux connections, dont il faut tenir compte dans l'analyse des diagrammes SIE.

V-2. Résultats

Une électrode au calomel en solution saturée de KCl (ECS) et une grille de platine de grande surface géométrique ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et contre-électrode. L'électrode ECS est shuntée par un fil de platine via une capacité de 100 nF pour éviter des effets parasites dus à la référence en hautes fréquences. Les mesures d'impédance ont été réalisées concurremment avec un potentiostat-galvanostat Solartron SI 1287 couplé avec un analyseur de fonction de transfert Solartron 1255, sous contrôle du logiciel Fracom, ou avec une station AUTOLAB – PGSTAT-30. L'amplitude du signal alternatif est de 10mV et la gamme de fréquence explorée s'étend de 0,01Hz à 62 kHz. Les diagrammes d'impédance sont

enregistrés en mode potentiostatique tous les 100 mV, entre -0,5 et -2 V/ECS. Ils sont analysés en termes de circuit électrique équivalent à l'aide du logiciel ZSimpWimTM. Avant chaque expérience, l'électrolyte est désaéré par barbotage d'argon durant 20 min. Les mesures ont été initialement conduites dans une cellule à un seul compartiment, pour laquelle des effets de blocage partiel de l'électrode de cuivre ont été observés. Ces problèmes ont été résolus par la mise en œuvre d'une cellule à double compartiment permettant d'effectuer les mesures d'impédance dans des conditions de stationnarité très satisfaisantes. L'enregistrement du courant continu pendant les mesures d'impédance permet d'obtenir simultanément le tracé de la courbe courant-tension stationnaire. La figure V-1 montre l'allure de cette caractéristique pour une électrode de cuivre tournant à la vitesse de rotation de 1000 tpm, puis de 400 tpm. Qualitativement, on observe deux régions où le courant varie de façon exponentielle de part et d'autre de -1,5 V/ECS. Le courant mesuré est systématiquement plus faible à 400 tpm comparé à 1000 tpm. Toutefois la décroissance est d'environ 20% alors que la racine carrée du rapport des deux vitesses de rotation est de 1,56. Une analyse plus détaillée sera proposée dans la suite. Les surfaces des électrodes électrodéposées sont normalisées par rapport à celle de l'électrode plane à partir du rapport des courants mesurés dans la cellule à double compartiment.

Des exemples typiques des diagrammes SIE obtenus en présence d'une solution NaNO_3 0,1M pour une électrode de cuivre tournant à la vitesse de 1000 t/mn sont donnés dans la figure V-2.

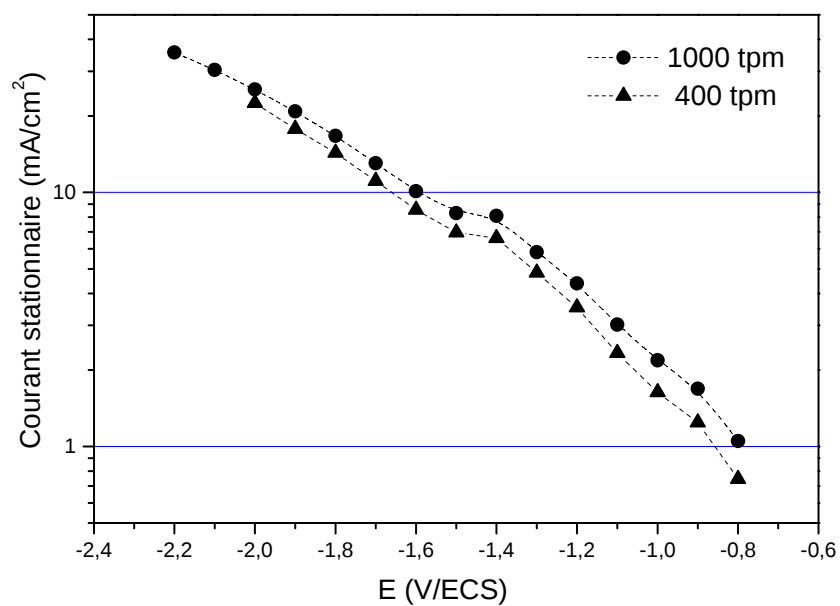


Figure V-1 : Courbes courant-tension stationnaires d'une électrode de cuivre «électro» au contact d'une solution NaNO_3 0,1M à la vitesse de rotation de 400 et 1000 t/mn, enregistrées dans une cellule à double compartiment.

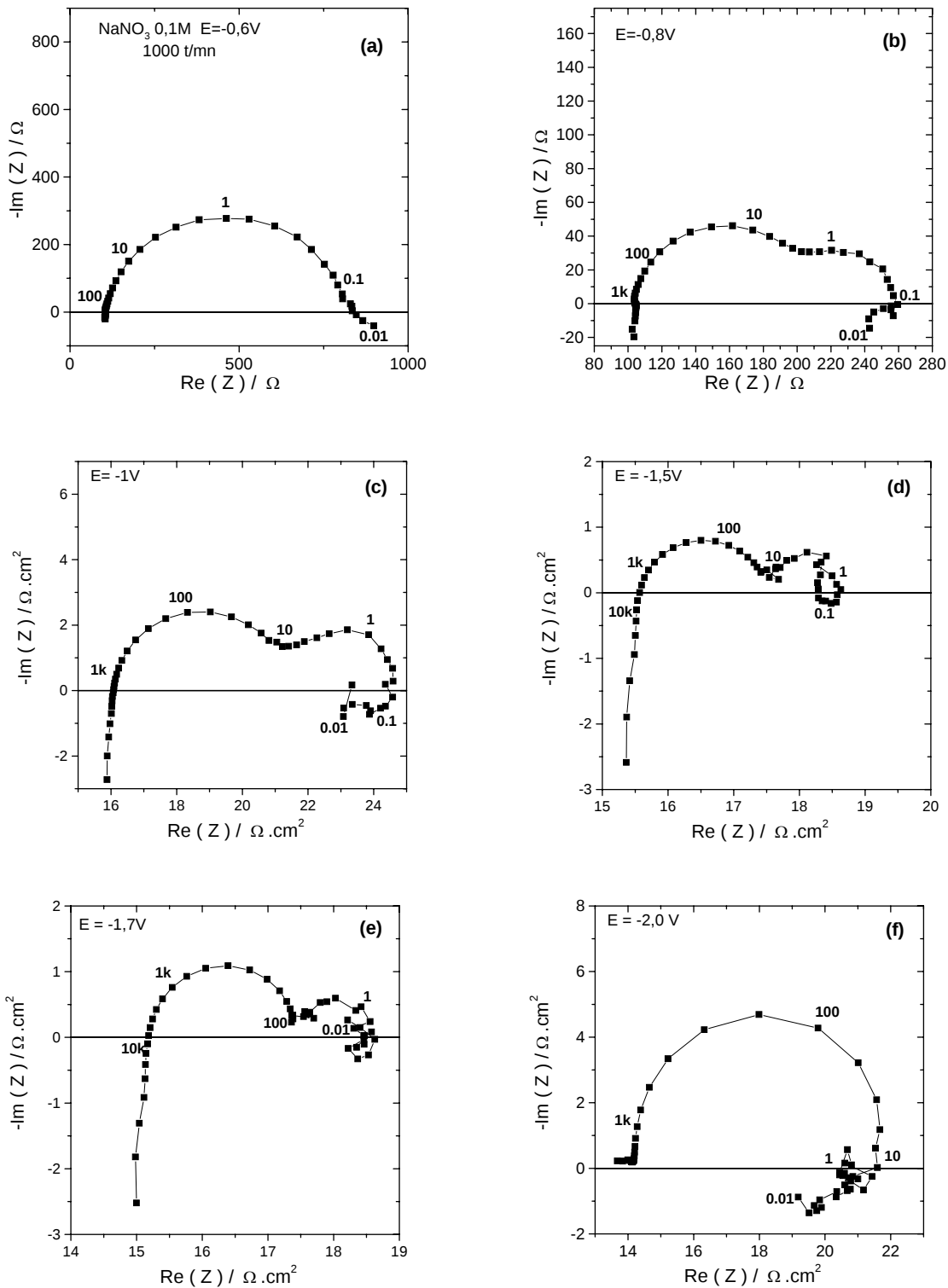


Figure V-2 : Diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist enregistrés à différents potentiels pour le système Cu / NaNO₃ 0,1M pour une électrode de cuivre « électro » en rotation à la vitesse de 1000 tpm. Les fréquences sont indiquées en Hz.

On peut classer les diagrammes SIE suivant trois domaines de potentiel. Aux potentiels supérieurs ou égaux à $-0,8\text{V}$, on observe une boucle capacitive principale, de type Randles, incluant une impédance de diffusion en série avec la résistance de transfert. Elle est complétée par l'inductance série L_{hf} intervenant aux fréquences supérieures à quelques kHz. De plus, aux fréquences inférieures au Hz, il apparaît une boucle de type inductif non conventionnelle : la partie réelle croît lorsque la fréquence diminue. Formellement, la dépendance en fréquence de cette contribution atypique est bien représentée par une branche (R_{neg}, C_{neg}) en parallèle sur la résistance de transfert dans laquelle la résistance R_{neg} est positive et la capacité C_{neg} est négative. Le concept de capacité négative à une interface entre un conducteur électronique et un milieu à conduction ionique fait l'objet de nombreux travaux théoriques en faveur de sa crédibilité. Succinctement, une capacité interfaciale définie par deux plans chargés peut devenir négative si l'un des plans chargés est déplaçable ou déformable¹. Le schéma électrique équivalent global est illustré dans la figure V-3.

Dans le domaine de potentiel $-1,6 < E < -0,9\text{V}$, la contribution inductive de type capacité négative n'est plus visible. Par contre, il apparaît une boucle inductive « classique » c'est-à-dire représentée par la mise en parallèle d'une branche constituée par la mise en série d'une résistance R_L et d'une inductance L . Aux potentiels inférieurs à $-1,7\text{V}$, où la contribution de la réaction de réduction de l'eau devient de plus en plus notable, on est amené à prendre en compte une deuxième branche selfique (non immédiatement visible dans la représentation de Nyquist).

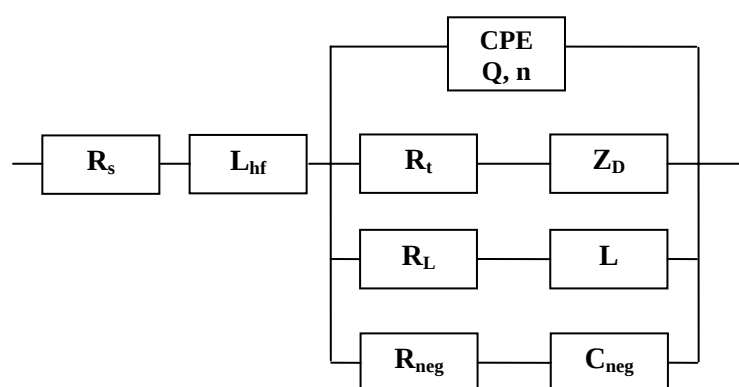


Figure V-3 : Schéma électrique équivalent utilisé pour rendre compte des diagrammes SIE, la branche (R_L, L) étant doublée aux potentiels $\leq -1,7\text{V/ECS}$.

Le circuit équivalent (Fig. V-3) est composé d'un circuit de Randles associant à une résistance en série R_s avec une self L_{hf} un circuit parallèle composé de la résistance de transfert R_t , en série avec une impédance de diffusion Z_D , et de la capacité interfaciale C , représentée en général par un élément CPE d'admittance $Q(j\omega)^n$. Suivant les conditions expérimentales, ce circuit est, ou non, complété par la mise en parallèle d'un (ou deux) élément inductif composé

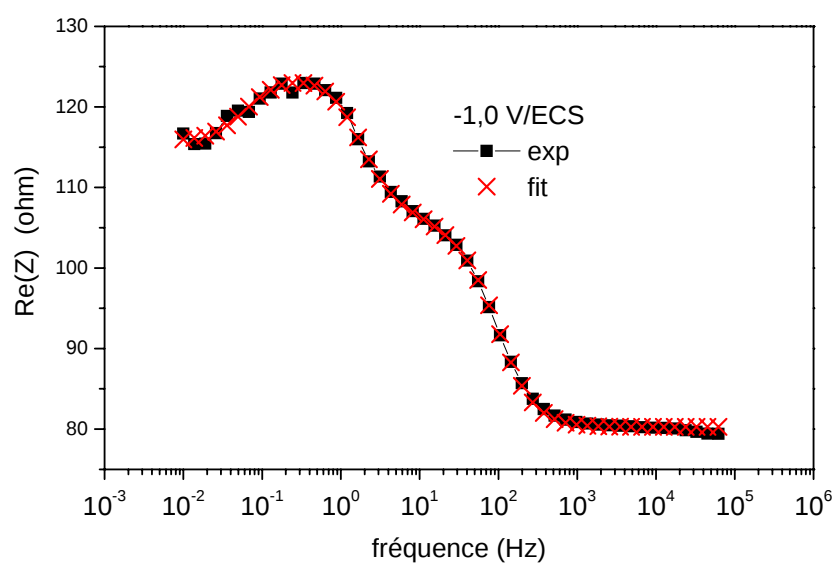
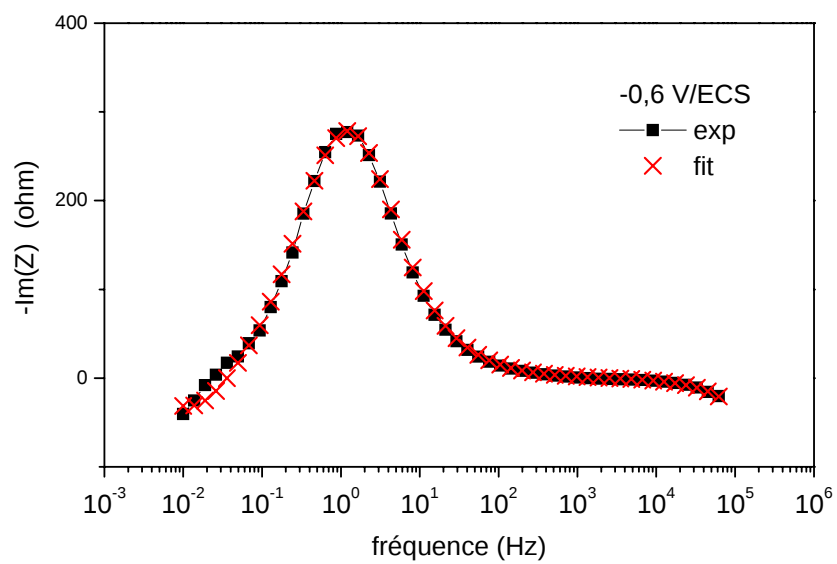
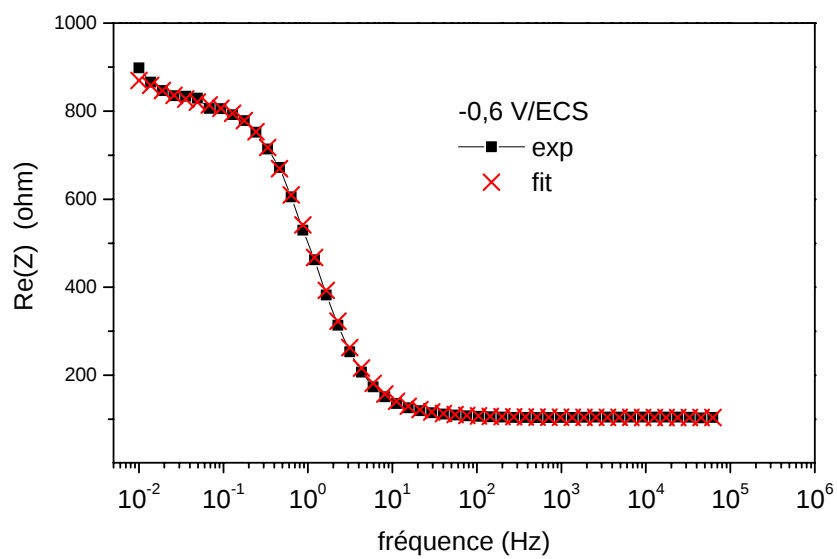
d'une résistance R_L en série avec une self L . Dans le cas où l'exposant du CPE est différent de 1, on définit une capacité équivalente C (en $\mu\text{F.cm}^{-2}$) en utilisant le formalisme de Brug *et al*², à savoir $C = (RQ)^{1/n}/R$ où $R^{-1} = R_t^{-1} + R_s^{-1}$.

Suivant le cas où l'électrode est immobile ou en rotation, l'impédance de diffusion Z_D est soit de type Warburg $W_o/(j\omega)^{1/2}$, soit de type Nernst $Z_D = R_D \cdot \text{th}(j\omega\tau_D)^{1/2}/(j\omega\tau_D)^{1/2}$. Sur le domaine de fréquence exploré (6 décades), chaque spectre d'impédance est donc caractérisé par un ensemble de 10 paramètres, $R_s, Q, n, R_t, R_D, \tau_D, (R_L, L)_1$, complétés par $(R_L, L)_2$ ou par $(R_{\text{neg}}, C_{\text{neg}})$. Ils sont déterminés par moindres carrés non linéaires sur les parties réelle et imaginaire de l'impédance, considérées comme indépendantes. La qualité des ajustements, appréciée par la valeur de l'écart quadratique moyen entre valeurs expérimentales et calculées, varie de 0,3 à 3%. Le tableau 1 regroupe les schémas électriques considérés suivant les domaines de potentiel, notés selon le formalisme développé par B. Boukamp et utilisés dans le programme d'ajustement ZSimpWinTM. La figure V-4 donne trois exemples de la comparaison entre spectres expérimentaux et calculés suivant le modèle électrique du tableau V-1.

Les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence permettent de juger de la qualité de la représentation des spectres expérimentaux suivant les modèles électriques définis dans le tableau 1 sur environ 6 décades de fréquences. Les exemples retenus correspondent à trois des diagrammes de Nyquist illustrés dans la figure V-2. Les tableaux 2, 3 et 4 regroupent les valeurs des paramètres extraits des divers spectres expérimentaux. Les tableaux 2 et 3 sont relatifs au système Cu/NaNO₃ 0,1M à 1000 t/mn et à 400 t/mn, respectivement. A titre d'exemple, nous donnons les valeurs des paramètres, avec leur intervalle de confiance, pour le diagramme enregistré à -1 V/ECS (Fig.Z2-c) : $R_s = 80,3 \pm 0,2 \Omega$; $L_{\text{hf}} = 34,9 \pm 1,1 \mu\text{H}$; $C = 62,8 \pm 1,6 \mu\text{F}$; $R_t = 23,3 \pm 0,3 \Omega$; $R_{\text{dif}} = 19,9 \pm 1,3 \Omega$; $\tau_{\text{dif}} = 0,208 \pm 0,01 \text{ s}$; $R_L = 198 \pm 13 \Omega$; $L = 609 \pm 80 \text{ H}$; coefficient de qualité $\chi^2 = 0,0000517$, soit un écart relatif moyen entre valeurs expérimentales et simulées inférieur à 1%.

Domaine de potentiels (V/ECS)	Modèle électrique équivalent
$-0,8 \leq E \leq -0,5$	RL(Q(RO)(RC)) avec $C < 0$
$-1,6 \leq E \leq -0,9$	RL(Q(RO)(RL))
$E \leq -1,7$	RL(Q(RO)(RL)(RL))

Tableau V-1 : schémas électriques équivalents représentant les diagrammes SIE pour le système Cu / NaNO₃ 0,1M suivant le domaine de potentiel.



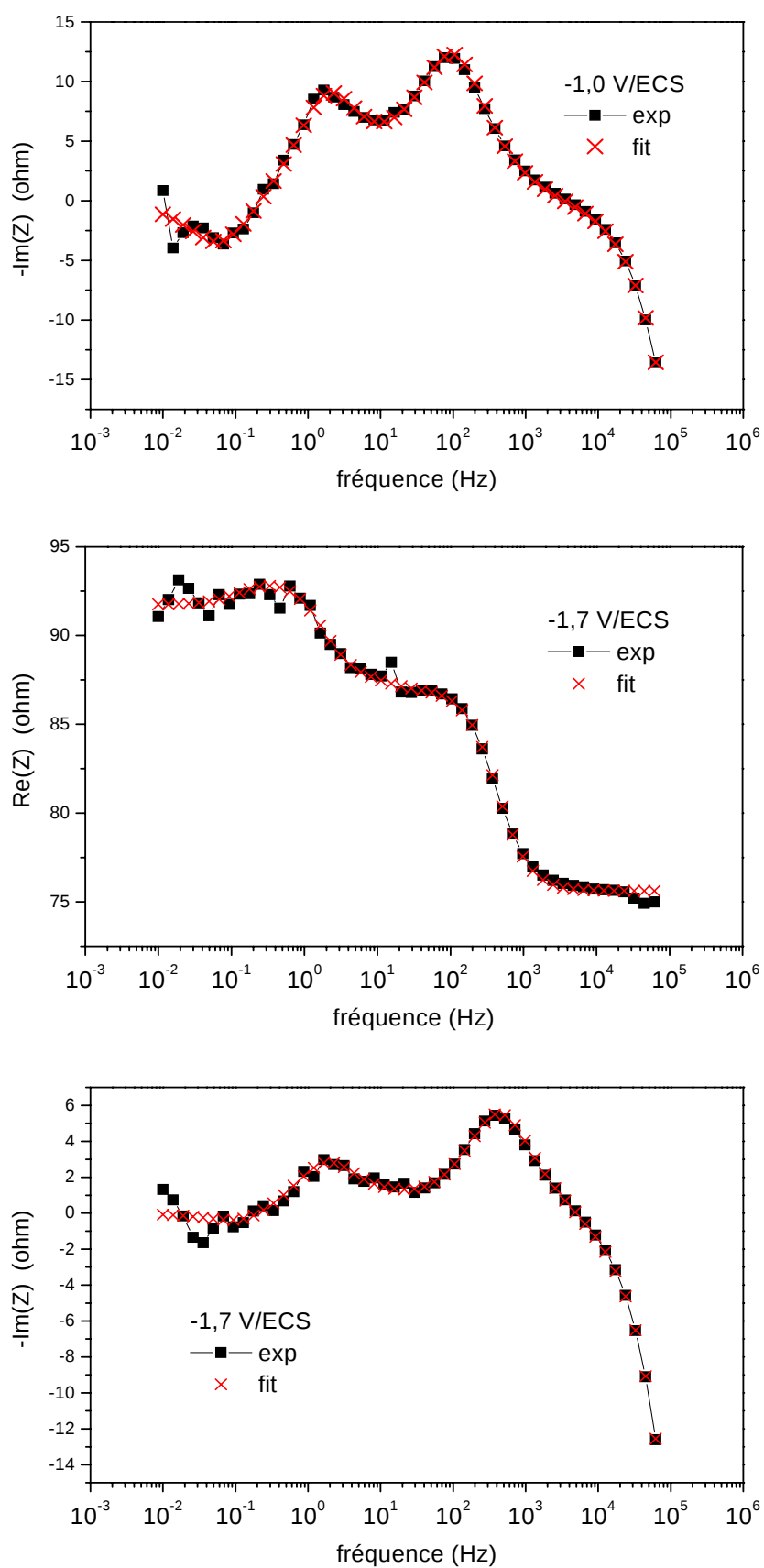


Figure V-4 : Comparaison modèles électriques-spectres d'impédance expérimentaux, à différents potentiels.

V/ECS	R_s Ω	L_{hf} μH	$C(n=1)$ μF	R_t Ω	R_{dif} Ω	τ_{dif} s	$R_{L\ 1,2}$ Ω	$L_{1,2}$ H	$\tau_{L\ 1,2}$ s	$10^4 \cdot \chi^2$
-0.8	81.0	38.7	80.4	53.2	53.7	0.229	811.	3078	3.8	1.333

-0.9	80.6	35.2	69.2	32.7	30.4	0.221	347.	1143	3.3	0.511
-1.0	80.3	34.9	62.8	23.3	19.9	0.208	198.	609	3.1	0.517
-1.1	79.9	34.6	58.3	20.1	14.7	0.213	134.	320	2.4	0.606
-1.2	79.6	34.2	55.2	18.1	11.5	0.207	120.	251	2.1	0.748
-1.3	79.1	33.9	52.2	13.0	9.85	0.217	120.	165.	1.4	0.603
-1.4	78.6	33.4	47.3	9.85	7.63	0.220	98.6	132.	1.3	0.476
-1.5	77.6	33.2	38.8	8.36	12.2	0.221	63.1	1.2	0.019	0.527
							137	156	1.1	
-1.6	76.7	32.9	35.1	8.98	8.19	0.221	204	5.0	0.025	0.438
							154	169	1.1	
-1.7	75.6	32.4	32.0	11.1	7.56	0.223	288	0.75	0.0026	0.490
							209	274	1.3	
-1.8	74.8	32.2	30.0	15.1	8.93	0.223	121	0.21	0.0017	0.445
							157	460	2.9	
-1.9	71.6		32.0	30.5	6.44	0.189	83	0.11	0.0014	1.142
							24	732	31	

Tableau V-2 : Analyse des diagrammes SIE pour le système Cu/NaNO₃ 0,1M à la vitesse de rotation de 1000 t/mn suivant le modèle électrique RL(C(RO)(RL)₁(RL)₂).

V/ECS	R _s Ω	L _{hf} μH	C(Brug) μF	R _i Ω	R _{dif} Ω	τ _{dif} s	R _{L1,2} Ω	L _{1,2} H	τ _{L1,2} s	10 ⁴ .χ ²
-0.8	90.1	44.3	60.9	87.6	64.9	0.55	1118	5392	4.8	0.776
-0.9	89.1	39.0	48.9	54.0	38.0	0.55	580	1658	2.9	0.487
-1.0	88.3	38.7	41.6	40.7	24.8	0.55	341	808	2.4	0.481
-1.1	87.6	38.4	37.5	34.4	18.1	0.55	330	621	1.9	0.436
-1.2	86.6	38.1	32.8	26.1	14.3	0.55	291	411	1.4	0.490
-1.3	86.0	37.6	29.2	20.2	10.8	0.55	225	387	1.7	0.342
-1.4	85.2	37.3	27.0	17.5	10.6	0.55	203	219	1.1	0.431
-1.5	84.1	36.6	25.5	17.7	10.1	0.55	257	216	0.84	0.414
-1.6	82.9	36.1	24.5	19.7	10.0	0.55	302	311	1.0	0.392
-1.7	81.8	35.3	24.7	25.0	7.9	0.55	182	1585	8.7	0.645
-1.8	80.8	34.8	26.2	31.3	4.4	0.55	51	1595	31	1.138
-1.9	79.5	34.4	30.5	44.5	5.6	0.55	71	1414	20	1.145
							196	1.6	0.008	
-2.0	76.2		36.6	53.4	0.5	0.55	65	1290	20	1.955
							143	1.25	0.009	

Tableau V-3 : Analyse des diagrammes SIE pour le système Cu/NaNO₃ 0,1M à la vitesse de rotation de 400 t/mn suivant le modèle électrique RL(Q(RO)(RL)₁(RL)₂). La valeur de τ_{dif} a été fixée à 0,55s, compte tenu du nombre de paramètres à déterminer (voir le texte).

Dans le cas du spectre enregistré à 1000 tpm, il a été possible de rechercher tous les paramètres par moindres carrés non linéaires. En particulier, on constate que le temps caractéristique de la diffusion en volume τ_{dif} est bien déterminé, et ce, à tous les potentiels explorés. La situation s'est avérée différente pour l'expérience menée à 400 t/mn. En laissant le paramètre τ_{dif} libre, on obtient des valeurs très dispersées ou aberrantes en fonction du potentiel.

En conséquence, nous avons préféré fixer ce paramètre à une valeur $\tau_{\text{dif}} (400 \text{ tpm}) = 0,55 \text{ s}$, en admettant que τ_{dif} est inversement proportionnel à la vitesse de rotation, en prenant $\tau_{\text{dif}} (1000 \text{ tpm}) = 0,214 \text{ s}$ correspondant à la moyenne arithmétique des valeurs données dans le tableau V-2 entre -0,9 et -1,4V/ECS.

Le tableau V-4 regroupe les résultats de l'analyse des diagrammes SIE aux potentiels faiblement négatifs ($-1,2 \leq E \leq -0,5 \text{ V/ECS}$) pour le système Cu (« électro »)/NaNO₃ 0,1M à la vitesse de rotation de 1000 tpm. Au dessus de -1 V, ces diagrammes présentent la particularité, aux très basses fréquences, d'une boucle inductive non associable à une inductance mais plutôt, en première approximation, à une capacité négative dont l'origine physique reste à déterminer.

V ECS	R _s Ω	L _{hf} μH	C μF Brug	R _t Ω	R _{dif} Ω	τ _{dif} s	R _L Ω	L H	R _{neg} Ω	Q _{neg} -mFs ⁿ⁻¹	n _{neg}	10 ⁴ χ ²
-0.5	105	54	254	2346					4940	-1.62	0.8	9.63
-0.6	104	53	139	696	88.4	0.62			8885	-0.61	0.8	1.39
-0.7	104	52	97.1	282	349.	0.71	6087	2224	561	-139	0.8	0.73
-0.8	104	51	77.2	131.	201.	0.70	1861	7206	2881	-245	0.8	0.65
-0.9	104	43	64.7	87.5	137.	0.78	975	2287	194	-170	0.8	0.65
-1.0	104	43	56.8	61.9	32.1	0.45	482	1648				0.31
-1.1	103	43	50.8	58.6	25.7	0.54						0.52
-1.2	103	43	47.4	199	151.	0.73						4.27

Tableau V-4 : Analyse formelle des diagrammes SIE aux potentiels faiblement négatifs pour le système Cu (« électro »)/NaNO₃ 0,1M à la vitesse de rotation de 500 tpm suivant le modèle électrique RL(Q(RO)(RL)(RC)_{neg}) avec C_{neg} (ou Q_{neg})<0.

Au-delà de la simple représentation des données expérimentales, l'étape suivante consiste à confronter les modèles électriques à des modèles de cinétique électrochimique.

V-3. Modèle cinétique

La présence dans un large domaine de potentiels d'une branche inductive dans les spectres d'impédance relevés lors de la réduction des ions nitrate constitue la signature d'un intermédiaire adsorbé impliqué dans le processus global de réduction des ions nitrate. Considérant que cet intermédiaire est associé à l'étape déterminante sur le plan cinétique, le modèle cinétique le plus simple que nous retenons consiste en un processus à deux étapes, où l'adsorbat, noté X, est produit lors de la première étape et est consommé dans la seconde³. Schématiquement, on peut écrire :



où z et z' sont supérieurs à 1, compte tenu que la réduction des ions nitrate peut impliquer jusqu'à 8 électrons. M représente l'espèce électroactive initiale (ion nitrate), et P le produit final (par exemple NH_3). Le courant de réduction total stationnaire i s'exprime comme la somme des courants partiels, i_M et i_X respectivement, propres à chacune de ces deux réactions :

$$i_M = K_M \cdot (1-\gamma) \cdot \exp(b_M \cdot E) \quad (V-3)$$

$$i_X = K_X \cdot \gamma \cdot \exp(b_X \cdot E) \quad (V-4)$$

soit

$$i = i_M + i_X = K_M \cdot (1-\gamma) \cdot \exp(b_M \cdot E) + K_X \cdot \gamma \cdot \exp(b_X \cdot E) \quad (V-5)$$

Dans les expressions des courants, K_M et K_X sont les constantes de vitesse (en $mA \cdot cm^{-2}$), b_M et b_X les paramètres d'activation de Tafel (en V^{-1}) associées à chacune des réactions. La quantité γ représente la valeur stationnaire du taux de recouvrement de l'électrode par l'adsorbat X, ce dernier étant supposé obéir à une isotherme de Langmuir. γ est la solution stationnaire de l'équation d'évolution du recouvrement de l'électrode par l'adsorbat, qui s'écrit :

$$\Gamma d\gamma/dt = i_M/zF - i_X/z'F \quad (V-6)$$

où F est le Faraday (96500 C/mol) et Γ la concentration surfacique maximale de l'adsorbat, exprimée ici en $mole \cdot cm^{-2}$. La solution stationnaire revient à satisfaire l'identité $z'i_M = z'i_X$. L'expression de γ devient :

$$\gamma = \frac{z' K_M \exp(b_M E)}{z' K_M \exp(b_M E) + z K_X \exp(b_X E)} \quad (V-7)$$

En reportant cette expression du taux de recouvrement dans l'équation (V-5), on obtient l'expression de la caractéristique courant-tension $i(E)$:

$$i = \frac{(z + z')K_M \exp(b_M E)K_X \exp(b_X E)}{z'K_M \exp(b_M E) + zK_X \exp(b_X E)} \quad (V-8)$$

Le calcul de l'impédance a été effectué dans la référence dans le cas $z = z' = 1$ ⁴. Dans le cas qui nous concerne, à savoir z et/ou $z' \neq 1$, l'expression de l'impédance faradique Z_f est modifiée comme suit :

$$Z_f^{-1} = R_t^{-1} + \frac{[K_X \exp(b_X E) - K_M \exp(b_M E)] \cdot \left[\frac{R_{t,M}^{-1}}{z} - \frac{R_{t,X}^{-1}}{z'} \right]}{\Gamma F j \omega + \left[\frac{K_X \exp(b_X E)}{z'} + \frac{K_M \exp(b_M E)}{z} \right]} \quad (V-9)$$

La résistance de transfert est définie par :

$$R_t^{-1} = R_{t,M}^{-1} + R_{t,X}^{-1} \quad (V-10)$$

avec

$$R_{t,M}^{-1} = [K_M (1 - \gamma) b_M \exp(b_M E)]^{-1} \quad (V-11)$$

$$R_{t,X}^{-1} = [K_X \gamma b_X \exp(b_X E)]^{-1} \quad (V-12)$$

La relation (9) est de la forme générale :

$$Z_f^{-1} = R_t^{-1} + \frac{A}{j\omega + B} \quad (V-13)$$

Dans le domaine de potentiel où A est positif, ce modèle prédit l'existence en parallèle sur la résistance de transfert d'une branche inductive série (R_L, L), de constante de temps $\tau_L = L/R_L = 1/B$, dont l'expression est :

$$\tau_L = \frac{\Gamma F}{\frac{K_X \exp(b_X E)}{z'} + \frac{K_M \exp(b_M E)}{z}} \quad (V-14)$$

V-4. Analyse et discussion

La première étape dans la mise en œuvre du modèle cinétique décrit ci-dessus consiste à simuler les courbes courant-tension stationnaires (Fig. V-1) suivant la relation (V-8) pour en extraire des valeurs des constantes cinétiques. Cette opération est illustrée dans la figure V-5 et les valeurs estimées de ces paramètres sont données dans le tableau V-5.

Cu / NaNO ₃ 0,1M				
Vit . rotation	K _M	b _M	K _X	b _X
(tpm)	(mA.cm ⁻²)	(V ⁻¹)	(mA.cm ⁻²)	(V ⁻¹)
1000	0,28	-1,9	0,005	-6,5
400	0,17	-2,1	0,004	-6,5

Tableau V-5 : Valeurs des paramètres cinétiques déduites de la simulation des courbes courant-tension stationnaires. Les paramètres d'activation b_M et b_X ont des valeurs négatives, les potentiels E étant négatifs. Origine des potentiels : 0 V/ECS.

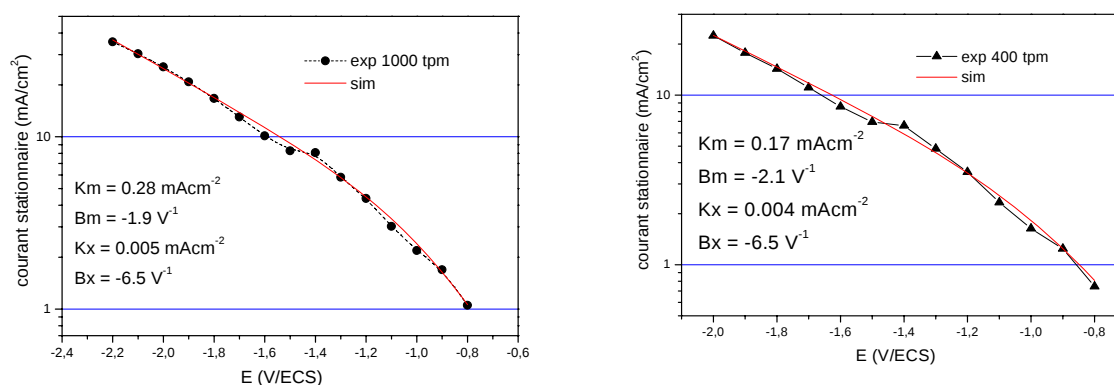


Figure V-5 : Simulation selon la relation (V-8) des caractéristiques stationnaires courant-tension du système Cu/NaNO₃ 0,1M à 1000 et 400 tpm.

La connaissance des constantes cinétiques permet de calculer la dépendance avec le potentiel du recouvrement de surface par l'intermédiaire adsorbé, selon la relation (V-7). Toutefois, comme le montre cette relation, le résultat va dépendre du nombre d'électrons échangés z et z' . La figure V-6 montre le résultat du calcul pour trois situations possibles : (i) z et z' sont pris égaux ; le résultat est indépendant de leur valeur commune qui pourrait être 4 ; (ii) seulement 2 électrons sont échangés dans la première étape et 6 dans la seconde, $z=2$ et $z'=6$; (iii) la situation est inversée, avec $z=6$ et $z'=2$. L'influence de la vitesse de rotation, via la valeur des constantes cinétiques (tableau V-5), sur le recouvrement de surface s'avère négligeable.

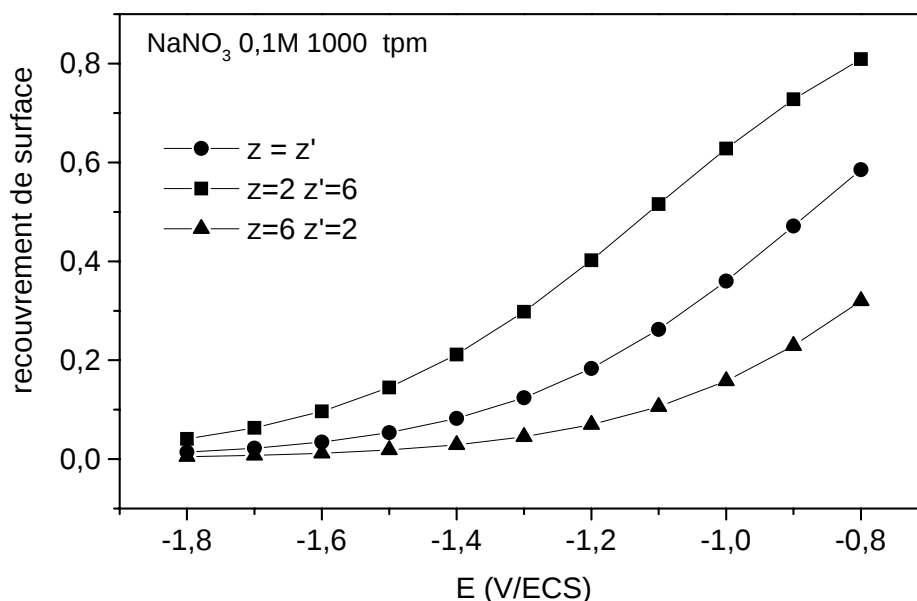


Figure V-6 : Variation du taux de recouvrement γ de l'intermédiaire adsorbé calculée selon la relation (V-7) pour différentes valeurs du couple (z, z') .

Quelle que soit l'hypothèse faite sur z et z' , on constate qu'aux potentiels inférieurs à $\sim -1,6$ V/ECS, le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par l'adsorbat devient inférieur à 10%. Aux potentiels plus négatifs, l'influence de l'intermédiaire adsorbé devient donc négligeable. La connaissance des paramètres cinétiques permet également de simuler le temps caractéristique de la boucle inductive τ_L , selon la relation (V-14) en utilisant les données du tableau V-5. Le résultat dépend des valeurs de z et z' , mais surtout de Γ , la concentration surfacique maximale de l'adsorbat exprimée ici en mole.cm^{-2} . La figure V-7 montre la comparaison entre valeurs de τ_L , calculées et expérimentales pour le système NaNO_3 0,1M / Cu « électro », à 400 et 1000 tpm, en ayant fixé $\Gamma = 3.10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$. L'ordre de grandeur de Γ est légèrement supérieur à celui d'une monocouche ($\Gamma = 3.10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2} = 2.10^{16} \text{ cm}^{-2}$). La simulation a été effectuée selon les trois hypothèses déjà formulées pour la simulation du taux de recouvrement γ (Fig. V-6). Il est difficile de discriminer entre ces trois hypothèses, qui conduisent à des comportements peu différenciés. On constate que les trois conditions sur z et z' conduisent à des valeurs simulées très inférieures aux valeurs expérimentales aux potentiels inférieurs à environ $-1,2$ V/ECS. On peut noter que les résultats expérimentaux sont mieux approchés avec l'hypothèse $z = z' = 4$ qu'avec les deux autres conditions, sans que l'accord soit totalement satisfaisant.

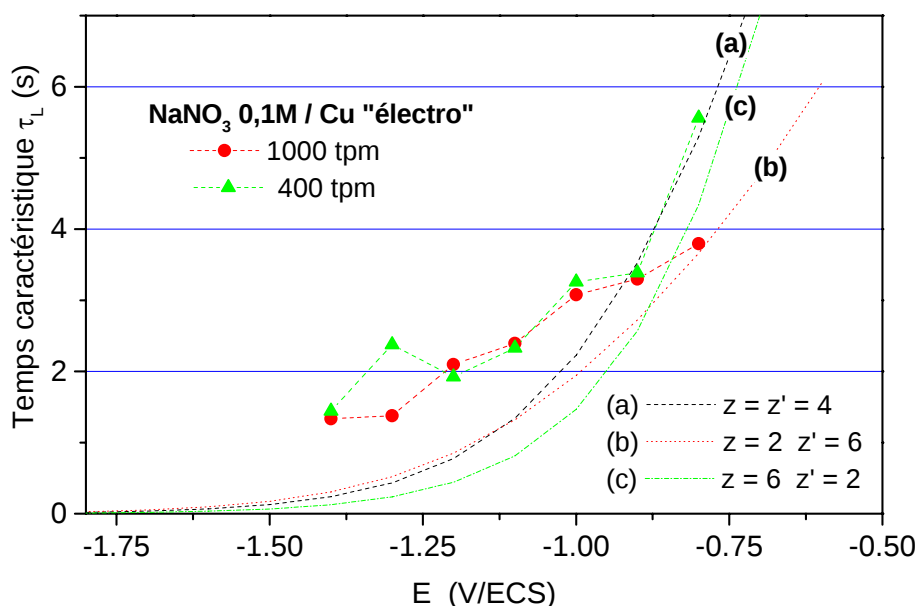


Figure V-7 : Dépendance du temps caractéristique de la boucle inductive avec le potentiel pour le système NaNO_3 0,1M / Cu (électro). Comparaison entre valeurs expérimentales et simulées, suivant l'hypothèse faite sur le nombre d'électrons impliqués z et z' ($\Gamma = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$).

Cette même simulation a été comparée à des résultats obtenus en présence d'un électrolyte support pour le système NaNO_3 0,1M + NaClO_4 0,5M / Cu(polie) à 400 et 1000 tpm. La comparaison est illustrée dans la figure V-8. Par rapport à la situation en l'absence d'un électrolyte support, on constate un meilleur accord entre valeurs simulées et valeurs expérimentales dans tout le domaine de potentiel exploré (- 1,3 à -0,8 V/ECS). Qualitativement la représentation est améliorée en augmentant légèrement la valeur de Γ de 3 à $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$.

Là encore, on peut observer que les résultats expérimentaux sont sensiblement mieux représentés avec l'hypothèse $z = z' = 4$ qu'avec les deux autres conditions sur z et z' . Bien que très simplificateur d'une réaction globalement complexe, le modèle cinétique impliquant un intermédiaire adsorbé rend compte formellement des principaux faits expérimentaux (caractéristique courant-tension, impédance inductive et temps caractéristique associé). L'accord est seulement qualitatif en l'absence d'un électrolyte support, situation dans laquelle les ions électroactifs participent également à la constitution de la double couche. Par contre, en présence d'un électrolyte support, l'accord devient quantitatif, en faveur plutôt de la condition $z = z' = 4$ sur les nombres d'électrons échangés.

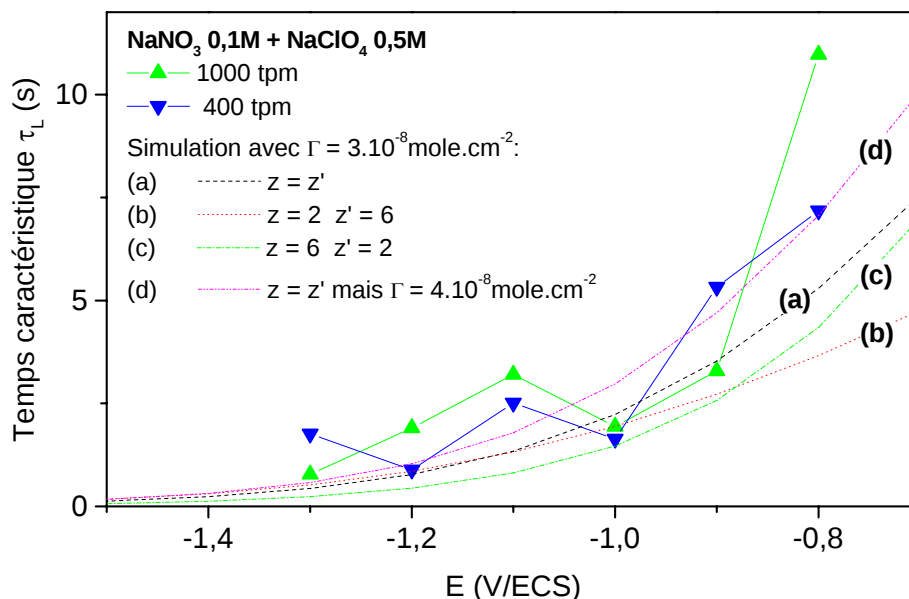


Figure V-8 : Dépendance du temps caractéristique de la boucle inductive avec le potentiel pour le système NaNO₃ 0,1M + NaClO₄ 0,5M / Cu (polie). Comparaison entre valeurs expérimentales et simulées, suivant l'hypothèse faite sur le nombre d'électrons impliqués z et z' .

V-5. Capacité à l'interface

La figure V-9 montre les variations de la capacité interfaciale en fonction du potentiel appliqué pour le système NaNO₃ 0,1M / Cu (électro). Les valeurs sont relativement élevées, en moyenne $70 \mu\text{F.cm}^{-2}$, en augmentant fortement aux potentiels les plus positifs, atteignant $420 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $-0,5 \text{ V/ECS}$. De telles valeurs très élevées, le nitrate de sodium étant le seul sel présent, sont à relier à une adsorption forte des ions nitrate, comme cela a été montré récemment par microscopie à effet tunnel *in situ* (EC-STM) sur des surfaces de cuivre (100) ⁵. Ces auteurs concluent à un recouvrement total de l'électrode de cuivre par les entités nitrate, depuis le potentiel de circuit ouvert ($\approx 0 \text{ V/ECS}$) jusqu'à environ $-0,3 \text{ V/ECS}$. Ils ont également montré par le calcul qu'une entité neutre NO₃ acquiert une charge négative au contact des atomes de cuivre formant deux liaisons de type Cu-O.

Nous avons vérifié l'hypothèse d'une adsorption des ions nitrate sur le cuivre dès le potentiel de circuit ouvert par des mesures de masse avec une microbalance à quartz. Pour cela, comme précédemment (voir chapitre IV) un film mince de cuivre a été électrodéposé sur la couche d'or recouvrant le quartz. Ensuite ce dépôt a été mis en présence d'une solution de NaClO₄ 0,5M puis de NaClO₄ 0,6M et enfin de NaClO₄ 0,5M + NaNO₃ 0,1M (même concentration en sels pour les deux dernières solutions). Les résultats sont présentés figure V-10. On observe une augmentation de masse d'environ 20 ng (Δm) entre les deux dernières solutions.

Ce résultat indique bien que les nitrates s'adsorbent sur le cuivre. Il est ainsi possible d'estimer la quantité d'ions nitrate adsorbés (q).

$$q = \frac{\Delta m}{M} N \quad (\text{V-15})$$

M étant la masse molaire du nitrate (62 g.mol^{-1}) et N le nombre d'Avogadro. On obtient $q = 1,9 \cdot 10^{14}$ entités pour une surface de $0,2 \text{ cm}^2$ soit une densité de $9,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond à une monocouche de nitrate.

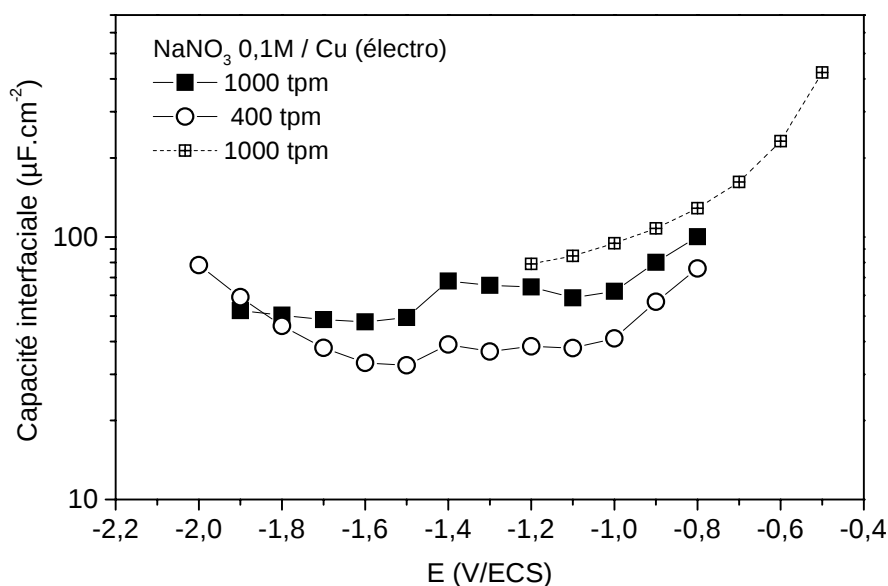


Figure V-9 : Variations de la capacité interfaciale avec le potentiel pour le système NaNO_3 0,1M / Cu (électro), à partir des données des tableaux V-2, V-3 et V-4.

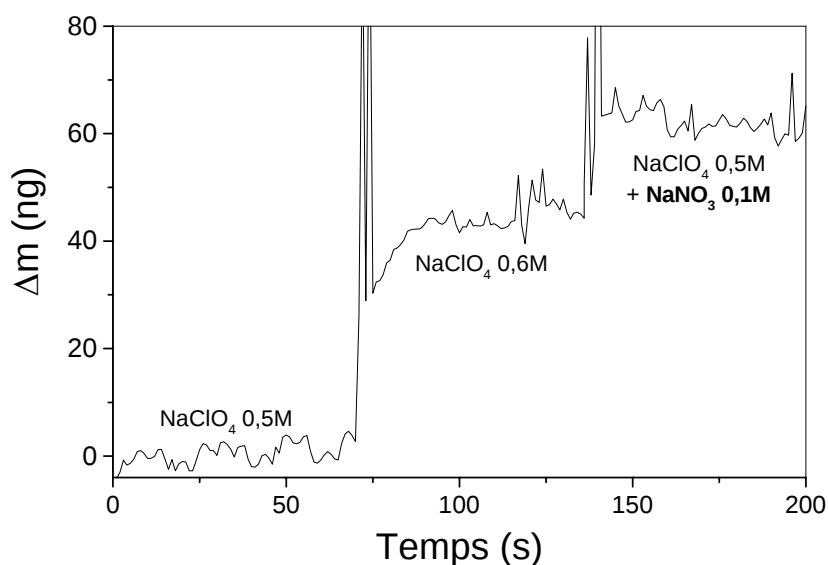


Figure V-10 : Variation de masse d'un film de cuivre en fonction du temps, en présence de différentes solutions circulant dans la cellule, au potentiel de circuit ouvert (microbalance à quartz).

V-6. Coefficient de diffusion des ions nitrate

Une série d'expériences a été menée dans la cellule à un compartiment sur le système Cu/NaNO₃ 0,1M + NaClO₄ 0,5M en fonction du potentiel et pour trois vitesses de rotation Ω de l'électrode (100, 400 et 1000 t/mn), à température ambiante. Les données obtenues sur le temps caractéristique de diffusion τ_d permettent d'obtenir une première estimation du coefficient de diffusion D_{NO_3} de l'ion NO₃⁻. Dans l'hypothèse de Nernst, on a en effet : $\tau_d = 2,592 \cdot (v/D)^{1/3} \Omega^{-1}$, où v est la viscosité cinématique. En utilisant les données sur la masse spécifique et sur la viscosité pour le système H₂O-NaClO₄ ⁶ et celles sur H₂O-NaNO₃ à 25°C ⁷, on peut estimer par une loi de mélange⁶ la viscosité cinématique pour le système H₂O-NaClO₄-NaNO₃, soit $v = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Sachant qu'en moyenne $\tau_d = 2,14 \pm 0,35 \text{ s}$, $0,54 \pm 0,17 \text{ s}$, $0,18 \pm 0,08 \text{ s}$ à 100, 400 et 1000 t/mn respectivement, on peut obtenir une estimation moyenne de D_{NO_3} en traçant la fonction $\tau_d = f(\Omega^{-1})$ qui doit être une droite passant par l'origine, de pente $P = 2,592 \cdot (v/D_{\text{NO}_3})^{1/3}$ (Fig. V-11). La pente P déterminée par moindres carrés vaut $P = 22,35 \pm 0,25$, ce qui conduit à $D_{\text{NO}_3} = (1,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, à température ambiante entre 20 et 25°C. A noter que cette manière d'opérer donne un poids plus important aux mesures effectuées à faibles vitesses de rotation.

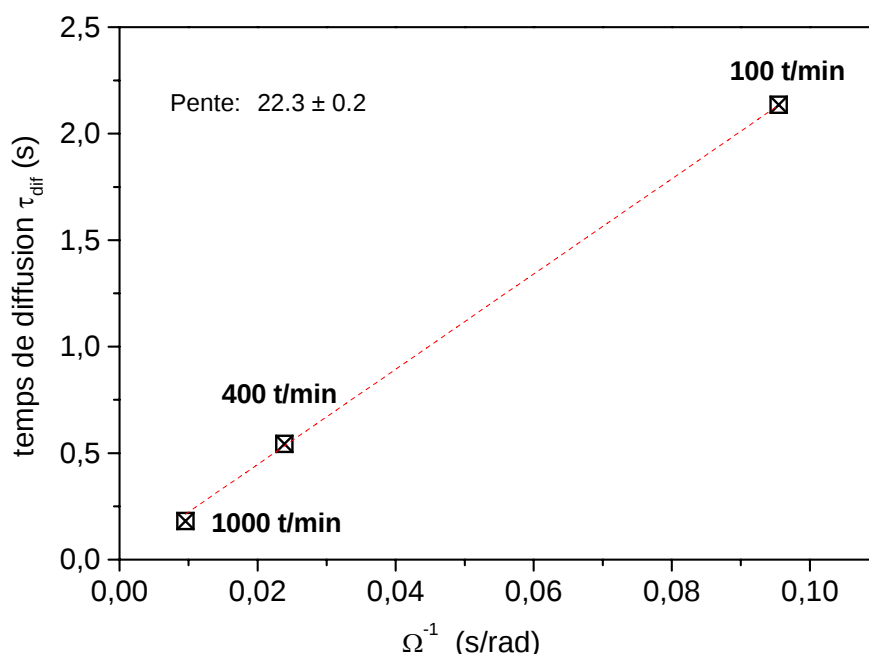


Figure V-11 : Détermination de D_{NO_3} à partir de la pente de la droite $\tau_d = f(\Omega^{-1})$

Les données expérimentales présentées ici sur le système Cu/NaNO₃ 0,1M à 25°C à 1000 t/mn nous permettent d'affiner la valeur de D à la température de 25°C. A partir des données du

tableau V-2, pour $-1,4 \leq E \leq -0,9$ V/ECS, on obtient à la température de 25°C une valeur moyenne de $\tau_d = 0,214 \pm 0,002$ s pour une vitesse de rotation de 1000 t/mn. Les mesures à 400 t/mn sont en bon accord avec celles à 1000 t/mn. Comme D dépend de τ_d à la puissance 3, l'erreur relative sur D est trois fois celle sur τ_d . On en déduit la valeur du coefficient de diffusion D_{NO_3} des ions nitrate à 25°C : $D_{\text{NO}_3} = (1,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en prenant $v = 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, identique à celle indiquée ci-dessus. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée dans les tables à dilution infinie à la température de 20°C ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁸).

V-7. Conclusion

L'étude par SIE de la réduction des ions nitrate sur une électrode de cuivre révèle la présence quasi-systématique d'une boucle inductive attribuable à la présence d'un intermédiaire de réaction adsorbé. Un modèle cinétique simple permet d'évaluer le taux de recouvrement γ de l'adsorbat et sa dépendance avec le potentiel et d'interpréter le temps caractéristique de la boucle inductive en termes cinétiques. Le recouvrement maximum de l'adsorbat Γ est de l'ordre de la monocouche, l'électrode se trouvant dégagée aux potentiels inférieurs à -1,6V/ECS. Dans les limites du modèle cinétique considéré ici, l'adsorbat serait plutôt formé par un produit de réduction des ions nitrate à 4 électrons (N_2O). Enfin, l'étude SIE sur électrode tournante nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion des ions nitrate à 25°C, valeur sur laquelle existait une certaine confusion dans la littérature.

Références

1. M. B. Partenskii et P. C. Jordan, *Phys.Rev.E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 80, 011112-1-011112/16. (2009).
2. G. J. Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J. H. Sluyters, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 176, 275-295. (1984).
3. M.E.Orazem and B.Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley. The Electrochemical Society Series. (2008).
4. M.E.Orazem and B.Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley. The Electrochemical Society Series, p 173. (2008).
5. S. E. Bae, K. L. Stewart et A. A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 10171-10180. (2007).
6. L. J. J. Janssen, *J.Appl.Electrochem.*, 25, 291-293. (1995).
7. T. Isono, *J.Chem.Eng.Data*, 29, 45-52. (1984).
8. *Handbook of Chemistry and Physics*. 63ème édition. (1982).

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Ce travail se situe dans le contexte des études entreprises sur la pollution des milieux naturels, tout particulièrement par les nitrates. La voie électrochimique est une des possibilités de destruction de ce type de polluant. Dans ce cadre, nous avons étudié la réduction des ions nitrate et nitrite sur une électrode de cuivre massif en combinant des méthodes électrochimiques (voltampérométrie, spectroscopie d'impédance (SIE), électrogravimétrie) et analytiques (spectroscopies UV-visible et Raman, DEMS, pHmétrie). Contrairement aux travaux existants, nos études ont été menées en milieu neutre non tamponné, toutefois, à des fins de comparaison, nous avons également étudié la réponse électrochimique de l'électrode de cuivre en présence de nitrates en milieu acide et en milieu alcalin. Le domaine de concentration en NO_3^- s'étend de 10^{-3} à 0,1 mol/L. Un point décisif de ce travail a été la mise en évidence, et la compréhension, d'un effet de blocage de l'électrode de cuivre par des produits d'oxydation formés à la contre-électrode de platine, nécessitant impérativement l'usage d'une cellule électrochimique à deux compartiments séparés par une membrane. Ce blocage pourrait provenir du masquage des sites d'adsorption des ions nitrate par NO.

Lors de la réduction des ions nitrate en milieu neutre, nous avons vérifié que le pH interfacial augmentait jusqu'à une valeur de 12. Face à ce constat, nous avons montré que, sur électrode de cuivre, quel que soit le pH de la solution, le produit final de réduction des ions nitrate, obtenu aux potentiels les plus cathodiques, est l'ammoniaque. Par contre, la fenêtre de potentiel, et le chemin réactionnel, sont considérablement influencés par le pH de la solution. Ainsi, en milieu acide, un seul pic de réduction se développe en présence des ions nitrate à partir de -0,5 V/ECS, tandis que trois pics cathodiques sont présents en milieux neutre et alcalin. Par comparaison des réponses voltamétriques des ions nitrate et nitrite, on a pu confirmer l'attribution de la première vague obtenue en milieux neutre et alcalin à la réduction des ions nitrate en ions nitrite. L'effet de la vitesse de balayage en potentiel et/ou de la vitesse de rotation de l'électrode nous a permis de déterminer les nombres d'électrons échangés pour chacune des vagues de réduction dans les trois milieux considérés. Grâce à la détermination du coefficient de diffusion des ions nitrate à 25°C par spectroscopie d'impédance, nous avons montré pour la première fois qu'en milieu neutre les trois vagues de réduction correspondaient respectivement à 2, 6 et 8 électrons, c'est à dire à la formation des ions nitrite, ou de l'hydroxylamine ou de l'ammoniaque.

L'étude par voltampérométrie montre qu'en milieux acide et neutre, les réactions de réduction des ions nitrate sont limitées par la diffusion en volume (relation de Koutecky-Levich linéaire). La situation est différente en milieu fortement alcalin (pH 13), pour lequel les réactions de surface semblent jouer un rôle plus déterminant dans le mécanisme. L'interprétation du comportement en milieu fortement alcalin sort du cadre du présent travail, elle nécessiterait des investigations complémentaires.

L'analyse des produits réactionnels obtenus en milieu neutre en utilisant la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie de masse différentielle électrochimique et la spectroscopie Raman, a permis de déceler la présence, outre NO_2^- et NH_3 déjà connus, de NH_2OH et de N_2O formés à -1,2V/ECS.

L'étude par SIE de la réduction des ions nitrate sur une électrode de cuivre en milieu neutre non tamponné a révélé la présence quasi-systématique d'une boucle inductive attribuable à la présence d'un intermédiaire de réaction adsorbé. Un modèle cinétique simple nous a permis d'évaluer le taux de recouvrement de l'adsorbat et sa dépendance avec le potentiel et d'interpréter le temps caractéristique de la boucle inductive en termes cinétiques. Le recouvrement maximum de l'adsorbat est de l'ordre de la monocouche, l'électrode se trouvant dégagée aux potentiels inférieurs à -1,6V/ECS. Dans les limites du modèle cinétique considéré ici, l'adsorbat serait plutôt formé par un produit de réduction des ions nitrate à 4 électrons, comme N_2O . Il convient de rappeler que l'étude SIE sur électrode tournante a conduit à une nouvelle détermination du coefficient de diffusion des ions nitrate à 25°C, valeur sur laquelle existait une certaine confusion dans la littérature.

Dans un autre ordre d'idée, la faible sélectivité envers la production d'hydroxylamine NH_2OH et de protoxyde d'azote N_2O lors de la réduction des ions nitrate sur cuivre en milieu neutre à -1,2V/ECS écarte la possibilité de l'électrosynthèse directe de ces deux produits azotés. En revanche, la production exclusive de NH_3 lors de la réduction des ions nitrate à une électrode de cuivre polarisée à des potentiels inférieurs à -1,3V/ECS permet de proposer une méthode de dépollution des eaux. Cette dernière comprendrait deux traitements électrochimiques, le premier étant la réduction des nitrates (et nitrites) en ammoniacque et le second, après passage du catholyte dans une seconde cellule électrochimique, l'oxydation de l'ammoniacque en azote moléculaire.

Une partie des conclusions de ce travail a permis de déposer une demande de brevet actuellement en cours de rédaction, le dépôt ayant lieu courant novembre 2009. L'invention concerne le dosage des nitrates et nitrites en milieu neutre grâce à l'emploi d'une électrode de cuivre.

Annexes

Annexes

A-1. Cellules électrochimiques

Au cours de ce travail de thèse, les tests électrochimiques ont été effectués sur les cellules électrochimiques suivantes :

- Une cellule électrochimique classique à trois électrodes avec un disque en cuivre polycristallin ($0,2 \text{ cm}^2$) comme électrode de travail. Cette cellule cylindrique en verre, de volume 100 mL, est munie d'un couvercle pour faciliter le positionnement des électrodes et assurer l'étanchéité vis-à-vis de l'air. La cellule est plongée dans un bain thermostaté ce qui permet de contrôler la température de la solution.
- Une cellule électrochimique à deux compartiments séparés par un fritté pour éviter qu'un produit formé à la cathode (cuivre) ne diffuse vers l'anode (platine).

Dans les deux cas de cellules, l'électrode de référence est une électrode au calomel en solution saturée de KCl (ECS) et la contre-électrode une grille de platine de grande surface.

A-2. Solutions électrolytiques

Les expériences ont été effectuées dans des solutions préparées en utilisant de l'eau bi-distillée et contenant NaClO_4 et/ou NaNO_3 ou NaNO_2 (qualité ppa – Merck).

A-3. Techniques utilisées

A-3.1. Voltampérométrie

A-3.1.1. Principe

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel (E_{imp}) variant linéairement dans le temps et à enregistrer la réponse en courant. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou courbe intensité-potentiel), ainsi obtenues, nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

A-3.1.2. Montage et protocole

Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil AUTOLAB (PGSTAT30 METROHM), pilotée par un ordinateur menu du logiciel GPES. Ce dernier assure l'interface avec l'utilisateur en contrôlant l'ensemble des fonctions de l'AUTOLAB et permet de traiter les courbes expérimentales obtenues.

L'électrode de travail se présente sous forme d'un disque dont les faces supérieure et latérale sont protégées par une résine. La surface en contact avec la solution est égale à $0,2 \text{ cm}^2$. La surface de l'électrode de cuivre est polie mécaniquement sur des papiers métallographiques de SiC de rugosité décroissante 2400, puis 4000. L'électrode est ensuite soumise aux ultrasons durant 5 min dans un bécher contenant de l'eau bi-distillée.

A-3.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

A-3.2.1. Principe

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse linéaire du système électrochimique, suite à une perturbation de faible amplitude du potentiel ou du courant. Le but de cette mesure est de différencier les différents phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion des espèces en solution.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = |\Delta I| \exp[j(\omega t - \Phi)]$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- la résistance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;

- la capacité C d'admittance $Y_c = jC\omega$, ou, plus généralement, l'élément à phase constante défini comme une capacité complexe Q d'admittance $Y_Q = Q_0(j\omega)^\alpha$, où α est le coefficient de non idéalité ($0 \leq \alpha \leq 1$).
- l'inductance L d'impédance $Z_L = jL\omega$.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

A-3.2.2. Montage et protocole

Les mesures d'impédance ont été réalisées concurremment avec un potentiostat-galvanostat Solartron SI 1287 couplé avec un analyseur de fonction de transfert Solartron 1255, sous contrôle du logiciel Fracom, ou avec une station AUTOLAB – PGSTAT-30. L'amplitude du signal alternatif est de 10mV et la gamme de fréquence explorée s'étend de 0,01Hz à 62 kHz. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés en mode potentiostatique tous les 100 mV, entre -0,5 et -2 V/ECS. Ils sont analysés en termes de circuit électrique équivalent à l'aide du logiciel ZSimpWimTM. Avant chaque expérience, l'électrolyte est désaéré par barbotage d'argon durant 20 min. Les mesures ont été initialement conduites dans une cellule à un seul compartiment, pour laquelle des effets de blocage partiel de l'électrode de cuivre ont été observés. Ces problèmes ont été résolus par la mise en œuvre d'une cellule à double compartiment permettant d'effectuer les mesures d'impédance dans des conditions de stationnarité très satisfaisante.

A-3.3. Microbalance à cristal de quartz

A-3.3.1. Principe

Une microbalance à quartz est un dispositif permettant de mesurer les changements de la fréquence de résonance du quartz occasionnés par une modification des caractéristiques physiques du matériau en contact immédiat avec l'une des faces du cristal. Un tel dispositif implique donc la mesure électronique de la fréquence de résonance, et de transcrire de manière fidèle ses variations. L'application la plus répandue de la microbalance est la mesure de la variation de la masse d'un film solidaire de la surface du cristal. De plus en plus utilisé dans le

domaine de l'électrochimie, elle permet de transformer une variation de fréquence en une variation de masse, sous certaines conditions, facilement mesurable. Le grand intérêt de ce dispositif repose sur sa grande sensibilité pour étudier *in situ* et en temps réel des processus électrochimiques de dépôt, dissolution, insertion...

Le principe de mesure fait appel à des techniques de type chronométrie: un résonateur, en général un cristal de quartz, est inséré dans un circuit électronique qui délivre un signal très stable dans le temps, l'ensemble formant un oscillateur. Toute perturbation à la surface du cristal se répercute immédiatement sur la fréquence d'oscillation, grandeur mesurée, et il est possible d'établir une relation simple, dite de Sauerbrey ¹, entre la variation de masse et celle de cette fréquence.

La présence, sur l'une des faces du quartz, d'un film rigide, purement élastique, homogène et d'épaisseur constante, entraîne l'abaissement de la fréquence de résonance du quartz. Lorsque le film est suffisamment fin, la relation entre la masse du film solidaire ΔM_f et la translation de la fréquence de résonance Δf_r du quartz est linéaire et peut s'exprimer ainsi² :

$$\Delta f_r = -C_f * \Delta M_f / A \quad \text{Eq. A.1}$$

où A est l'aire active d'une face du cristal (m²) et C_f est la constante de proportionnalité (Hz.m².kg⁻¹). Cette équation est appelée loi de Sauerbrey.

A-3.3.2. Montage et protocole

Le montage est une microbalance entièrement réalisée au LISE. Le quartz de 9 MHz, fournis par la société Matel-Fordahl, est formé d'une lame de coupe Y-AT. Sur chacune des faces opposées du quartz, a été déposée une couche métallique (de l'or sur du chrome) d'épaisseur 0,1 mm et de surface S = 0,25 cm². Ces deux dépôts métalliques constituant les plaques d'un condensateur permettent de maintenir le quartz à sa fréquence de résonance fondamentale de 9 MHz.

La face métallique à base du chrome/or en contact avec l'électrolyte est recouverte d'un dépôt de cuivre formé électrochimiquement dans une solution 0,2 M CuSO₄ + 0,4 M H₂SO₄ en imposant -0.2 V/ECS jusqu'au passage d'une charge égale à 70 mC. L'épaisseur de la couche de cuivre, calculée à l'aide de la loi de Faraday, est alors de 100 nm.

Afin d'avoir une meilleure sensibilité gravimétrique, le choix s'est porté sur des mesures à 27 MHz. Pour ce faire, le quartz de fréquence de résonance 9 MHz est connecté à un oscillateur réglé sur la troisième harmonique de fréquence *i.e.* 27 MHz. Dans ce cas le facteur de proportionnalité est de 365 pg/Hz.

Une pompe péristaltique permet de faire circuler les solutions avec un débit réglé à $50 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$. La cellule a été réalisée de façon à ce que le volume de solution sur le quartz soit faible : $50 \mu\text{L}$ (pour les applications biologiques). Le montage complet est présenté dans la figure A.1.

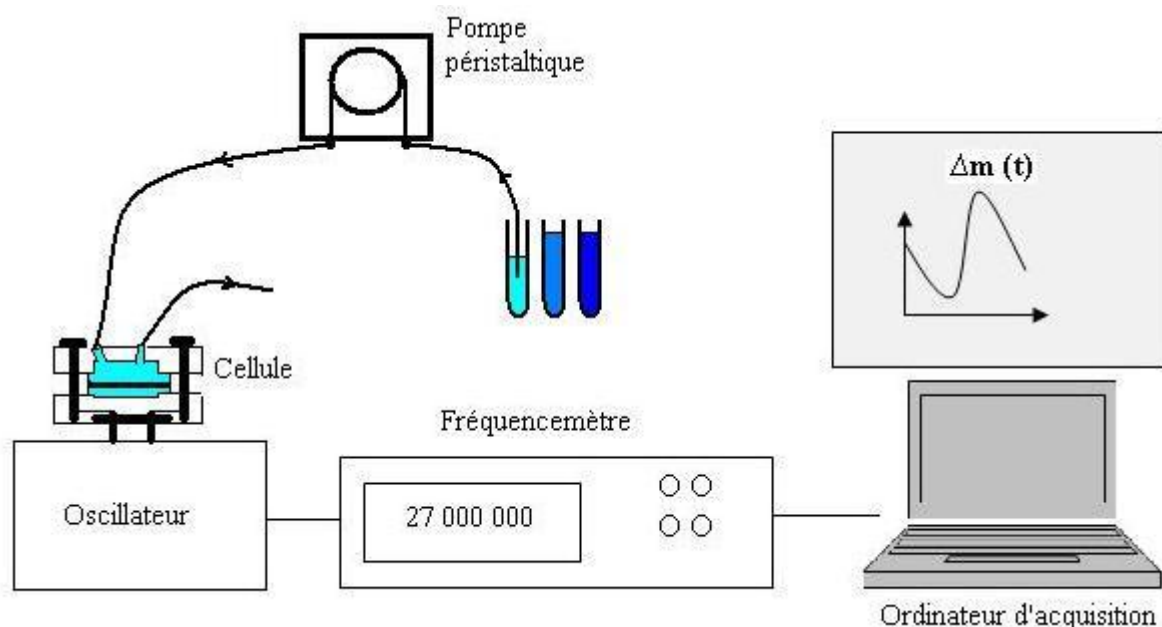


Figure A-1: Schéma du dispositif de microbalance.

A-3.4. Mesure du pH interfacial

A-3.4.1. Principe

Cette mesure met en évidence les processus électrochimiques qui modifient le pH interfacial électrode/solution en consommant ou en produisant des ions hydroxyde. Cette technique est particulièrement appropriée dans notre système puisque la réduction des ions nitrate et la réduction de l'eau produisent toute deux des ions hydroxyle.

Peu de méthodes de mesure du pH local ont été relevées dans la littérature. Higashi *et al.*³ ont étudié l'évolution du pH local au voisinage de l'électrode au cours de la codéposition de ZnCo. Les mesures de pH local ont été réalisées à l'aide d'une microélectrode d'antimoine. Deglianni *et al.*⁴ ont mis au point un dispositif permettant de maintenir une plaque métallique à proximité d'une électrode de verre à membrane plane et de mesurer ainsi le pH du volume de solution compris entre l'électrode pH et le substrat. L'inconvénient de ce type de méthode est qu'il faut introduire le capteur de pH à l'intérieur de la couche de diffusion ce qui perturbe le flux de matière. Albery et Calvo⁵ ont employé une électrode disque anneau où l'anneau est utilisé pour évaluer la quantité de protons produit sur le disque durant la codéposition de NiFe.

A-3.4.2. Montage et protocole

Le montage utilisé est celui proposé par Deslouis et col⁶. L'électrode de travail est une grille de cuivre dont les diamètres des fils est de 0,25 mm (Goodfellow). Un fil de cuivre de 0,5 mm de diamètre est soudé sur la périphérie de la grille de cuivre afin d'assurer la connexion électrique. La grille est plaquée à l'extrémité de la membrane plane d'une électrode pH (Metrohm). Le système est fixé par l'application d'un verni isolant de façon à ne laisser en contact avec l'électrolyte que l'extrémité plane de l'électrode pH. L'intérêt de ce système est de permettre les mesures de pH au voisinage de l'électrode de travail sans perturber le flux de matière. Lors des processus électrochimiques, les variations de pH générées au voisinage de l'électrode de cuivre sont donc par détectées par l'électrode pH.

A-3.5. Spectroscopie UV-Visible

A-3.5.1. Principe

Une mesure d'absorption optique consiste à mesurer l'atténuation d'intensité provoquée sur un faisceau de lumière monochromatique par l'interposition de la substance absorbante. La réalisation d'un double faisceau améliore les mesures en effectuant simultanément la mesure de l'intensité du faisceau non atténué et de l'intensité du faisceau atténué (Fig. A-2). Ainsi, le spectrophotomètre du laboratoire, à double faisceau, permet de mesurer simultanément la référence et l'échantillon, mais aussi de normaliser la réponse indépendamment des fluctuations de la source.

Quant au monochromateur, il provoque la dispersion du faisceau de radiations émises par la lampe de tungstène (380-2600nm) ou celle au deutérium (240-380 nm). Le détecteur UV/visible est un photomultiplicateur. L'acquisition et le traitement numérique des spectres sont réalisés par un microordinateur équipé du logiciel fourni par le constructeur.

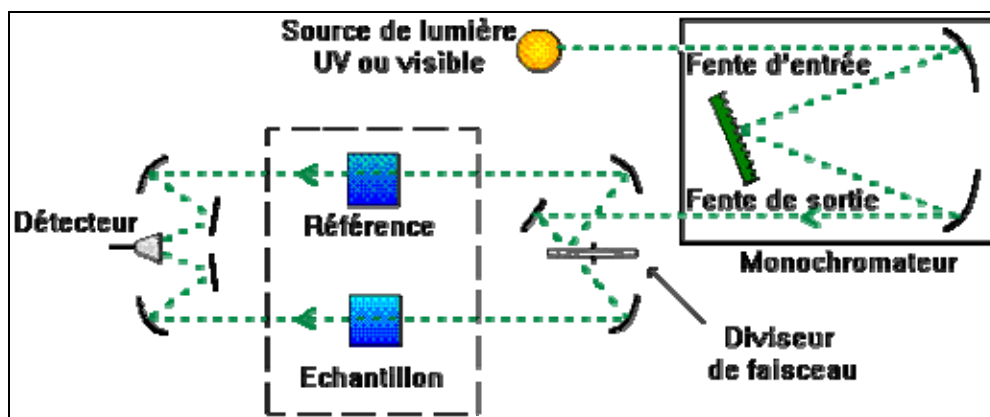


Figure A-2: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

A-3.5.2. Montage et protocole

Pour les mesures UV-vis, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible HITACHI U-4001 à double faisceau. Il est équipé d'une sphère intégratrice qui permet d'effectuer des mesures de transmission et de réflexion totale ou spéculaire dans une gamme spectrale comprise entre 240 et 2600 nm. Le spectrophotomètre possède deux sources lumineuses, une lampe à décharge de deutérium qui fournit la lumière dans la région de l'ultraviolet de 240 à 340 nm et une lampe à iodure de tungstène dans celle du visible et du proche infrarouge. Il est équipé d'un double monochromateur. Le premier est à prisme, du type Littrow; le deuxième utilise deux réseaux de diffraction pour disperser la lumière, un premier réseau à 1200 traits/mm pour la région de l'ultraviolet et du visible, le deuxième à 480 traits/mm pour la région du proche infrarouge.

Les électrolyses des solutions de nitrate ont été réalisées dans la cellule à deux compartiments, cellule décrite précédemment. L'électrode de travail est une plaque de cuivre (8.5 cm²) immergée dans une solution de NaNO₃ 10⁻² M + NaClO₄ 0,5 M, saturée en argon et sous agitation constante. Le pH, suivi en continu pendant les électrolyses, a été maintenu proche de 5,5 : les ions hydroxyle produits ont été neutralisés par ajout de faibles volumes de HClO₄ 1M. Toutes les électrolyses se sont déroulées à une température de 20 ± 1°C, pendant 360 min. Une fraction de l'anolyte est prélevée chaque 30 min et analysée sans délai par UV-visible suivant le protocole détaillé ci-dessous.

a. Analyse des ions nitrite NO₂⁻

Les ions nitrite réagissent quantitativement avec une poudre commerciale (NitriVer3, HACH®) pour former un composé de couleur rose. L'absorbance de ce composé rose est mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm. La loi de Beer-Lambert est respectée pour des concentrations inférieures ou égales à 0,3 mg.L⁻¹.

b. Analyse des ions nitrate NO₃⁻

Les ions nitrate ont été réduits en ions nitrite en présence d'hydrazine suivant la méthode décrite par George *et al.*⁷. Les ions nitrites obtenus ont été analysés à l'aide de Nitriver3.

c. Analyse de l'hydroxylamine NH₂OH

L'hydroxylamine réagit quantitativement avec le composé 8-quinolinol pour former l'indoxine de couleur verte⁸. L'absorbance de ce composé jaune est mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 705 \text{ nm}$. La loi de Beer-Lambert est respectée pour des concentrations inférieures ou égales à $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

d. Analyse de l'hydrazine N_2H_4

L'hydrazine réagit quantitativement avec le p-diméthylaminobenzaldehyde pour donner un composé stable de couleur jaune⁹. L'absorbance de ce composé jaune est mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$. La loi de Beer-Lambert est respectée pour des concentrations inférieures ou égales à $0,77 \cdot 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$.

e. Analyse de l'ammoniaque NH_3

L'ammoniaque est très soluble dans l'eau et est analysé par colorimétrie avec la méthode de Nessler. Le réactif de Nessler est une solution alcaline de $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ qui réagit avec l'ion ammonium pour former un précipité brun ou une coloration jaune-orange selon la quantité de NH_3 présente dans l'échantillon¹⁰. L'absorbance de ce complexe jaune est mesurée à 410 nm . La loi de Beer-Lambert est respectée pour des concentrations allant de $0,4$ à 10 mg.L^{-1} .

A-3.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons, émission de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

La figure A-3 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

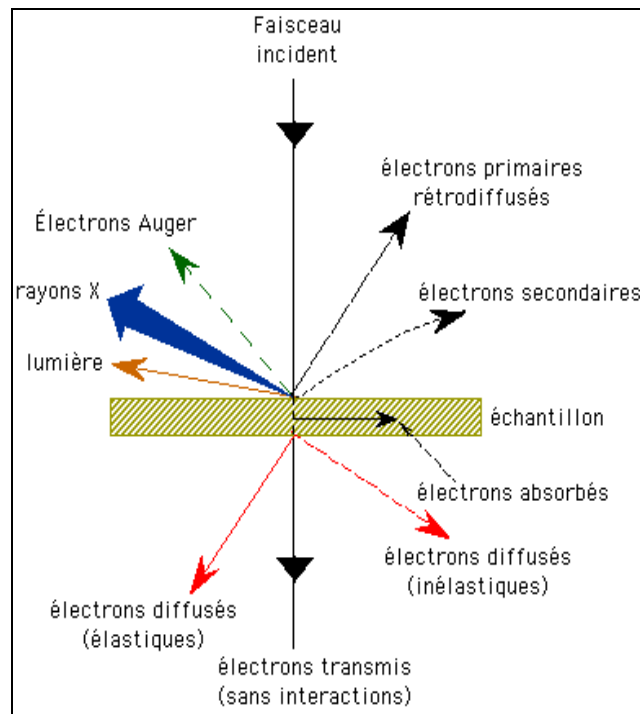


Figure A-3: Schéma illustrant l'ensemble des radiations émises par l'échantillon

a. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

b. Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

c. Les rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie (EDS) ou leur longueur d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube ^[1]. Le microscope utilisé est le modèle STEREOSCAN 440 et la marque LEO. Les tensions d'accélération sont comprises entre 5 et 30 kV.

A-3.7. Spectrométrie de masse couplée à l'Electrochimie (DEMS)

A-3.7.1. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales (pour les molécules de haut poids moléculaire): la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge (m/z) et l'appareil est capable de trier ces ions en fonction du rapport m/z .

Un spectromètre de masse est constitué de cinq parties principales (figure A.4) :

- **Le système d'introduction** qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre de masse. Les appareils peuvent être utilisés soit avec un système d'introduction directe (analyse de substances pures), soit couplés avec un système de chromatographie (TLC, GLC, HPLC,

SFC). Certains appareils plus sophistiqués (MS-MS) permettent d'analyser des mélanges sans chromatographie préalable. Le premier étage de MS sert à sélectionner un ion, et le second analysera les ions issus de la fragmentation de celui-ci.

- **La source d'ions** dans laquelle les molécules sont ionisées après bombardement électronique. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée.
- **L'analyseur** qui réalise le tri des ions en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.
- **Un détecteur** qui collecte les ions et amplifie le signal associé aux ions.
- **Un ensemble informatique de traitement des données** qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

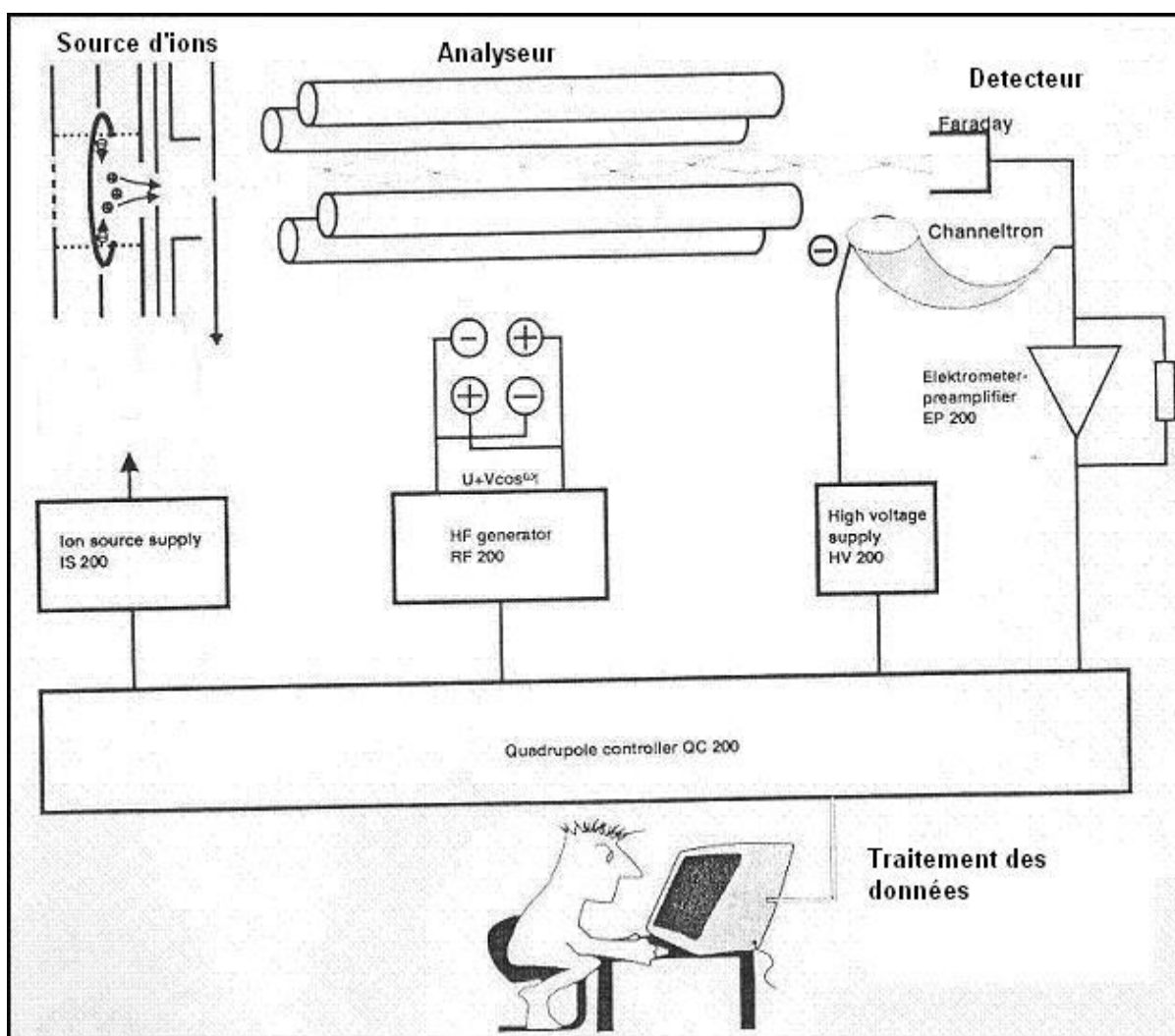


Figure A-4: Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire

A-3.7.2. DEMS

La technique DEMS est utilisée pour obtenir une information en-ligne sur les produits gazeux formés pendant la réaction électrochimique ayant lieu à la surface de l'électrode de travail.

La cellule électrochimique est séparée du spectromètre de masse par une membrane poreuse hydrophobe (PTFE, pores 0,2 μm , Whatmann). Le spectromètre de masse est un quadrupole (Balzers QME 200) (Figs A-5 et A-6).



Figure A-5: Système DEMS utilisé



Figure A-6: Cellule électrochimique reliée au spectromètre de masse.

A-3-8. Spectroscopie Raman

A-3.8.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples:

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

Exemples d'application :

- détermination de la nature chimique d'une espèce (acquisition d'un spectre de surface),
- étude de la répartition de différents composés (cartographie Raman en 2D ou 3D),
- étude de la diffusion d'un produit (profil),
- détermination du degré de cristallinité,
- analyse de contraintes.

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \text{ avec } h : \text{constante de Planck } (6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}), \nu_0: \text{fréquence de la radiation}$$

incidente, c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \times 10^5 \text{ km.s}^{-1}$) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

La figure A-7 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$.

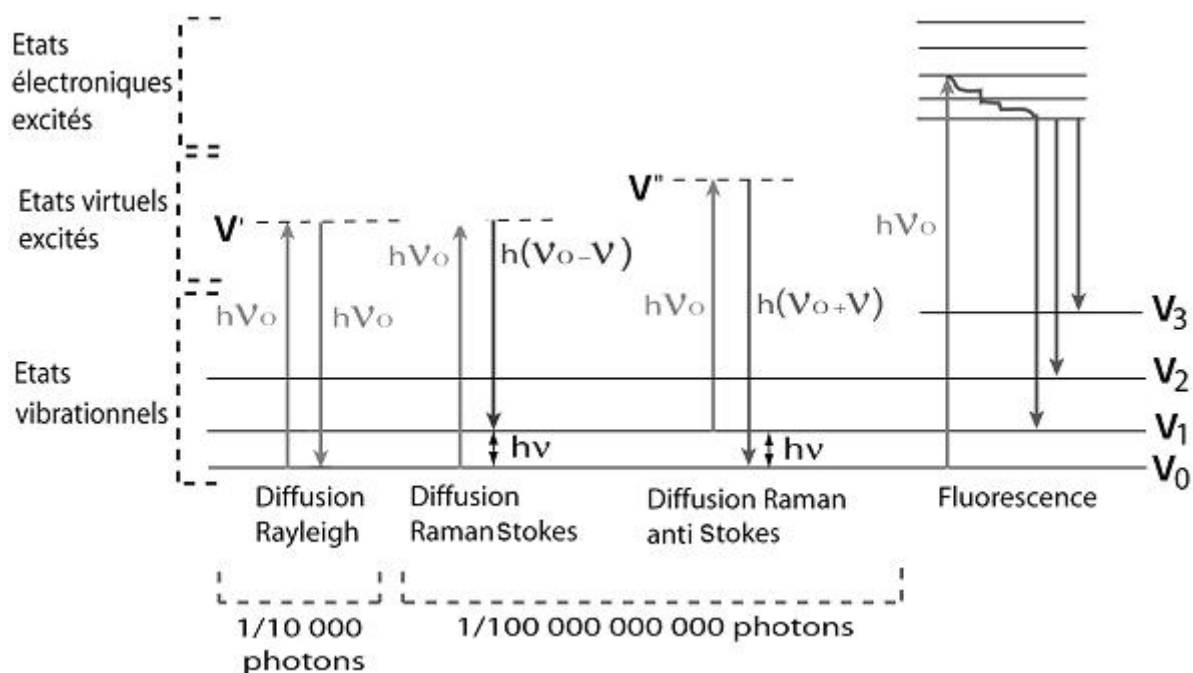


Figure A-7 : Phénomènes de diffusion et de fluorescence caractérisés à l'aide des niveaux d'énergie de vibration moléculaire

Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes.

Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde.

Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{avec } \bar{\nu} : \text{nombre d'onde (cm}^{-1}\text{)}, \lambda : \text{longueur d'onde de la radiation (cm)}, \nu : \text{fréquence de la radiation (Hz) et } c : \text{vitesse de la lumière dans le vide (3.10}^{10}\text{cm.s}^{-1}\text{)}.$$

A-3.8.2. Montage et protocole

Avant les mesures Raman, la surface de cuivre est soumise, en plus du polissage mécanique, à un prétraitement électrochimique dans une solution 10^{-3} M CuSO_4 permettant d'obtenir un effet Raman exalté (SERS).

Les analyses sont réalisées avec un LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba. La configuration de travail associée à l'équipement nécessaire est décrite ci-dessous :

- Une lumière monochromatique intense (domaine du visible) délivrée par un Laser intègre Helium-Neon rouge (13mW) permettant de travailler à 632,8 nm ou par un Laser Argon extérieur de la société Melles Griot possédant plusieurs raies, en particulier 514 et 488 nm. Un jeu de filtres neutres permet de limiter la puissance du faisceau incident. Dans ce travail, nous avons choisi un filtre D1 (densité optique 1) pour obtenir le signal Raman maximum dans la limite des effets thermiques.
- Un microscope confocal OLYMPUS BX40. Le microscope est équipé d'une platine motorisée micrométrique XY (90×60mm) permettant l'analyse ponctuelle ou en ligne. Le rayonnement diffusé est collecté à 180° (rétrodiffusion) favorisant le rapport d'intensité pour les échantillons absorbants. L'objectif utilisé pour les mesures *in situ* est un objectif à immersion dans la solution avec une ouverture numérique de 0.8, qui permet de s'affranchir du dioptre eau/air, et collecte le maximum de signal Raman, il possède une distance de travail de 3 mm. Une caméra vidéo couleur permet l'observation de la surface de l'échantillon.
- Un filtre optique coupe bande (filtre notch). Il sert à filtrer à la fois l'émettrice et le signal de diffusion Rayleigh. Le spectre est accessible à partir de 150 cm^{-1} .
- Un système d'analyse dispersive et de détection, composé des éléments suivants:
 - Un spectromètre à simple étage (assurant une collecte optimale du signal Raman) de distance focale 300mm
 - Une fente d'entrée réglable selon la résolution spectrale souhaitée (conservée à $100\mu\text{m}$). La résolution spectrale est d'environ 3 cm^{-1} à 632.81 nm.
 - Un collimateur constitué de deux lentilles achromatiques permettant d'éclairer le réseau en faisceaux parallèles.
 - Un réseau de diffraction 1800/tr/mm qui sépare les différentes composantes de la lumière diffusée.
 - Une optique de focalisation qui projette le spectre dispersé sur le détecteur.
 - Un détecteur CCD (Charge Coupled Device (1024×256 pixels) refroidi par effet Peltier à l'air. Sa plage de détection est de 900 cm^{-1} pour la raie 632.8 nm et de 1500 cm^{-1} pour la raie 514.5 nm, pour un spectre centré à 1300 cm^{-1} .

- L'acquisition et l'exploitation des spectres stationnaires sont effectuées avec le logiciel Labspec.

Références

1. G. Sauerbrey, *Zeitschrift fuer Physik*, 155, 206-222. (1959).
2. H. Ehahoun. Conception et réalisation d'un capteur de corrosion pour métaux massifs basé sur un transducteur piézoélectrique. Thèse de l'Université Paris VI. (2001).
3. K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya et K. Matsudo, *J.Electrochem.Soc.*, 128, 2081-2085. (1981).
4. H. Deligianni et L. T. Romankiw, *IBM Journal of Research and Development*, 37, 85-95. (1993).
5. W. J. Albery et E. J. Calvo, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 79, 2583-2596. (1983).
6. C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin et B. Tribollet, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 482-492. (1997).
7. M. George, K. S. Nagaraja et N. Balasubramanian, *Anal.Lett.*, 40, 2597-2605. (2007).
8. D. S. Frear et R. C. Burrell, *Anal.Chem.*, 27, 1664-1665. (1955).
9. G. Watt et J. D. Chrisp, *Anal.Chem.*, 24, 2006-2008. (1952).
10. L.S.Clescri, A.E.Greenberg, A.D.Eaton, and M.A.H.Franson. Standard Methods for the examination of water and waste water. American Public Health Association. [4500 NH₃ C,]. (1998).