

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

# MEMOIRE

Présenté par

Laouamen Nadia

en vue de l'obtention du diplôme de

# MAGISTER

Option : Génie des Procédés Electrochimiques

Thème

*Caractérisation et étude du comportement électrochimique de  
l'électrode Ti /PtO<sub>2</sub> dans les électrolytes aqueux et organiques.*

Soutenu le :

Devant le jury :

Président :	Dr. M. Benamor	Professeur	Université de Bejaia
Rapporteur :	Dr. E. Bentouhami	Maître de conférences A	U F A. Sétif
Examineur :	Dr. A. Azizi	Professeur	U F A. Sétif
Examineur	Dr. F. Naamoune	Professeur	U F A. Sétif

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à Ceux qui m'ont donné le courage et toute la tendresse , aux personnes en face desquelles tous les mots de l'univers sont incapables d'exprimer mon affection, mon amour et mes sentiments , Ceux qui me sont les plus chers dans ce monde, ma chère mère ,source d'affection et d'amour et mon chère père qui m'a donné la volonté et le courage nécessaire pour persévérer dans le bon sens dans ce monde.*

*A mon très cher fils AMINE.*

*A mon cher mari Abdelkrim.*

*A mes très chères sœurs.*

*A mes très chers frères.*

# REMERCIEMENTS

---

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté et le courage qui m'ont permis de réaliser ce sujet.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire du Département de Génie des Procédés, sous la direction du Docteur E. BENTOUHAMI. Je tiens à cette occasion à lui exprimer mes plus vifs remerciements pour avoir bien voulu m'encadrer. Je lui exprime également ma profonde reconnaissance pour ses valeureux et précieux conseils et ses encouragements durant toute la période de travail ainsi que pour sa compréhension pendant les moments difficiles et son entière disponibilité.

Je remercie vivement Mr. M. BENAMOR, Professeur à l'Université de Bejaia, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également mes remerciements et ma gratitude à messieurs A. AZIZI, et F. NAAMOUNE tous deux Professeurs à l'Université de Sétif, pour avoir accepté de juger ce présent travail et d'honorer le jury par leur présence.

Je tiens à remercier les responsables du Département de Génie des Procédés de l'Université de Bejaia et tout le personnel technicien du laboratoire pour m'avoir permis d'y effectuer une partie expérimentale de ce travail.

J'exprime également mes remerciements au Dr. R. REHAMNIA de l'Université d'Annaba pour son aide matérielle et de m'avoir reçu dans son laboratoire pour effectuer quelques expériences.

Je présente mes sincères remerciements aux techniciens de notre Département et en particulier R. TRAD, F.TARABIT et à N. GUEMMACHE pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation ainsi qu'au staff administratif du Département.

Un grand merci à mon mari pour sa patience et son soutien moral durant toute la période de travail sur ce mémoire.

Enfin, mes salutations à tous mes camarades de promotion sans oublier S. ATOUI pour son aide en support informatique.

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **CHAPITRE – I**

<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>3</b>
I- Propriétés physico-chimiques de quelques oxydes de métaux nobles.....	3
I-1 Structure cristallographique et quelques propriétés des oxydes.....	3
I-2 Conductivité électrique de quelques dioxydes de métaux.....	4
I-3 Mécanisme de charge et interface dioxyde/ électrolyte aqueux.....	5
I-4 Adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes de métaux.....	10
a) Cinétique d'adsorption sur les oxydes métalliques.....	10
b) Influence de la concentration de l'électrolyte sur la valeur de l'adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes.....	11
c) Influence de la polarisation de l'électrode sur l'adsorption des anions et des cations.....	11
d) Influence du pH de l'électrolyte sur l'adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes de métaux.....	12
e) Influence de la température sur l'adsorption des ions sur les dioxydes	
f) Processus électrochimiques avec la participation des électrodes d'oxydes.....	13
1) Dans les solutions électrolytiques aqueuses.....	13
2) Dans les solutions électrolytiques organiques.....	17

## **CHAPITRE-II**

### **METHODES D'ETUDE**

II-1 Méthode de la détermination de la résistance électrique de l'oxyde.....	21
--	----

II-2 Diffraction aux rayons X.....	22
a) Principe de la diffraction des rayons X.....	22
b) Notion de réseau et de système cristallin.....	23
c) La loi de Bragg.....	23
II-3 Spectrométrie Auger.....	24
II-4 Voltampérométrie cyclique.....	25
a) Principe.....	25
b) Caractéristiques des voltampérogrammes correspondant au système de Simple transfert de charge.....	27
c) Critères analytiques.....	28
d) Les avantages de la voltampérométrie cyclique.....	28
II-5 Titrage pH-métrique.....	29
II-6 Influence de quelques composés organiques sur la vitesse de la réaction de l'oxygène sur PtO <sub>2</sub> .....	29

### **CHAPITRE-III**

<b>MODE OPERATOIRE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>31</b>
III-1 Obtention de l'électrode de dioxyde de platine Ti / PtO <sub>2</sub> .....	31
a) décapage mécanique.....	31
b) Sablage de la surface.....	31
c) Lavage du substrat de titane (Ti).....	32
d) Dépôt de l'oxyde de platine et traitement thermique.....	32
e) Lavage de l'électrode de PtO <sub>2</sub> après dépôt.....	32
III-2 Réactifs et solvants utilisés.....	32
a) Les réactifs.....	32
b) Les solvants.....	33
III-3 Détermination du pH <sub>0</sub> de l'électrode dans les différents électrolytes.....	34
III-4 Titrage acido-basique pour la détermination de l'adsorption.....	35

a) Cas des anions.....	36
b) Cas des cations.....	36
c) Effets de la polarisation de l'électrode sur l'adsorption.....	37
III-5 Analyse de la surface de l'électrode Ti/PtO <sub>2</sub> par spectroscopie Auger.....	38
III-6 Influence de la température sur l'adsorption des ions.....	38
III-7 Etude de l'adsorption des composés organiques sur Ti/PtO <sub>2</sub> .....	38

## **CHAPITRE-IV**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS :**

IV-1 Résultats de l'analyse de l'électrode Ti/PtO <sub>2</sub> aux rayons X.....	42
IV-2 Résultats de la détermination de la résistance spécifique de l'électrode Ti/PtO <sub>2</sub> .....	43
IV-3 Détermination du potentiel de charge nulle (PCN).....	44
IV-4 Vérification de l'équation de Nernst sur l'électrode PtO <sub>2</sub> .....	47
IV-5 Détermination de l'adsorption des ions et la charge superficielle sur l'électrode PtO <sub>2</sub> .....	48
a) Cinétique de l'adsorption des ions.....	48
b) Influence du pH sur l'adsorption des ions.....	50
c) Influence de la polarisation sur l'adsorption des ions.....	52
d) 4-Influence de la température sur l'adsorption des ions sur PtO <sub>2</sub> .....	54
IV-6 Influence de l'adsorption des composés organiques sur la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène sur Ti/PtO <sub>2</sub> .....	58
IV-7 Processus électrochimiques ayant lieu avec la participation de la phase solide de l'oxyde.....	59
IV-8 Résultats expérimentaux de la microanalyse pas spectrométrie Auger.....	62

**Conclusion générale.....65**

**Références bibliographiques**

**ANNEXES :**

-Liste des tableaux

-Liste des figures

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1:</b> paramètres structuraux de quelques oxydes.....	<b>3</b>
<b>Tableau I-2:</b> Propriétés thermodynamiques de quelques oxydes de métaux.....	<b>4</b>
<b>Tableau I-3:</b> Résistances spécifiques et conductivités de quelques dioxydes de métaux.....	<b>5</b>
<b>Tableau I-4 :</b> Points de charge nulle de quelques oxydes.....	<b>8</b>
<b>Tableau III-1:</b> Les différents sels minéraux utilisés.....	<b>32</b>
<b>Tableau III-2 :</b> Les différents acides minéraux utilisés.....	<b>33</b>
<b>Tableau.IV-1:</b> Valeurs des $pH_0$ et des PCN de l'électrode $PtO_2$ dans différents électrolytes.....	<b>46</b>
<b>Tableau. IV-2.</b> Variation du taux de recouvrement en fonction de la nature du composé organique utilisé (DMF), (AN), (B) et (D).....	<b>59</b>
<b>Tableau IV-3:</b> Analyse de la composition de la couche d'oxyde de platine ( $PtO_2$ ).....	<b>63</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure.I-1:</b> quantité d'électricité obtenue lors de la polarisation dans l'intervalle des potentiels 0.4-1.4V, en fonction de la vitesse de balayage du potentiel.....	15
<b>Figure.I-2 :</b> Profil de la composition chimique en profondeur des dioxydes métalliques préparés par décomposition thermique des chlorures à $t^{\circ}=450^{\circ}\text{C}$ .....	17
<b>Figure.II-1:</b> Schéma de principe de la mesure de la résistance spécifique par méthode de compensation.....	22
<b>Figure.II-2 :</b> Fonctionnement de l'appareil Rayons X.....	23
<b>Figure.II-3:</b> (a) la loi de Bragg, (b) diffractogramme des rayons sur poudre.....	24
<b>Figure.II-4:</b> Emission d'électrons AUGER en fonction du numéro atomique.....	25
<b>Figure.II-5:</b> Courbe voltampérométrique avec ses grandeurs caractéristiques.....	26
<b>Figure.II-6:</b> Courbes typiques de l'influence des composés organiques sur la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène sur $\text{PtO}_2$ .....	30
<b>Figure.III-1:</b> Schéma de l'installation de mesure pH-métrique.....	34
<b>Figure.III-2 :</b> Allure générale des courbes de titrage.....	37
<b>Figure,III-3:</b> Schéma de l'installation de la voltamétrie.....	37
<b>Figure. IV-1:</b> Pics caractéristiques de l'analyse du $\text{PtO}_2$ par DRX.....	43
<b>Figure.IV-2 :</b> Dépendance de la résistance spécifique de $\text{PtO}_2$ en fonction de la température.....	44
<b>Figure.IV-3 :</b> Courbes de détermination du $\text{pH}_0$ .....	45
<b>Figure.IV-4:</b> Dépendance du potentiel d'abandon de l'électrode $\text{PtO}_2$ dans $\text{NaNO}_3$ en fonction du pH de la solution.....	47
<b>Figure.IV-5:</b> Cinétique d'adsorption des cations $\text{Na}^+$ à partir de $\text{NaCl}$ à différentes concentrations et à $\text{pH}=8,4$ .....	49
<b>Figure.IV-6:</b> Variation de l'adsorption des anions $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ en fonction du temps à différentes concentrations de $(\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)$ à $\text{pH}=3$ sur $\text{PtO}_2$ .....	49
<b>Figure.IV-7:</b> Dépendance de la densité de charge superficielle ( $\square$ ) (adsorption d'anions) sur l'électrode $\text{PtO}_2$ en fonction du pH.....	50

<b>Figure.IV-8:</b> Dépendance de l'adsorption des ions $\text{Na}^+$ en fonction du pH sur l'électrode $\text{PtO}_2$ dans $\text{NaNO}_3$ $10^{-2}$ M.....	<b>51</b>
<b>Figure.IV-9:</b> Dépendance de l'adsorption des ions $\text{Na}^+$ en fonction de la concentration des ions dans $\text{NaNO}_3$ sur $\text{PtO}_2$ à différents pH.....	<b>51</b>
<b>Figure.IV-10:</b> Dépendance de l'adsorption des ions $\text{NO}_3^-$ en fonction de la concentration des ions dans $\text{NaNO}_3$ sur $\text{PtO}_2$ à différents pH.....	<b>52</b>
<b>Figure.IV-11:</b> Cinétique d'adsorption des ions $\text{Na}^+$ sur $\text{PtO}_2$ .....	<b>53</b>
<b>Figure.IV-12:</b> Influence de la polarisation anodique sur l'adsorption de $\text{Na}^+$ dans $\text{NaClO}_4$ $10^{-3}$ M à pH= 9,7.....	<b>53</b>
<b>Figure.IV-13 :</b> Variation du pH de la solution $\text{NaCl}$ 1 M, en fonction du potentiel de l'électrode $\text{PtO}_2$ à différents pH initiaux.....	<b>54</b>
<b>Figure.IV-14:</b> Cinétique de l'adsorption des ions $\text{Na}^+$ à partir de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$ sur $\text{PtO}_2$ à différentes températures.....	<b>55</b>
<b>Figure. IV-15:</b> Influence de la température sur l'adsorption des ions $\text{Na}^+$ sur $\text{PtO}_2$ à partir $\text{NaNO}_3$ $10^{-2}$ M.....	<b>56</b>
<b>Figure.IV-16:</b> Influence de la température sur l'adsorption de $\text{Na}^+$ à partir de $\text{NaNO}_3$ , $10^{-2}$ M sur $\text{PtO}_2$ à pH=9,18 et à différentes polarisations.....	<b>56</b>
<b>Figure.IV-17:</b> Isotherme d'adsorption des ions $\text{Na}^+$ sur l'électrode $\text{PtO}_2$ .....	<b>57</b>
<b>Figure.IV-18:</b> Isotherme d'adsorption des ions $\text{PO}_4^{3-}$ sur l'électrode $\text{Ti/PtO}_2$ .....	<b>57</b>
<b>Figure.IV-19:</b> Variation du courant en fonction du temps de dégagement d'oxygène sur $\text{PtO}_2$ en présence de DMF dans une solution de $\text{LiNO}_3$ à $\Delta E = 1,0\text{V}$ .....	<b>58</b>
<b>Figure. IV-20:</b> Variation du courant enregistré lors de la polarisation anodique et cathodique de l'électrode $\text{PtO}_2$ en contact avec $\text{LiNO}_3$ 0,1M.....	<b>60</b>
<b>Figure.IV-21:</b> Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde $\text{PtO}_2$ sur la quantité d'électricité (polarisation à $\Delta E = \pm 0,35$ V).....	<b>61</b>
<b>Figure. IV-22:</b> Variation de la quantité d'électricité en fonction du logarithme de la concentration de $\text{LiClO}_4$ dans l'acétonitrile.....	<b>62</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Actuellement les méthodes électrochimiques de production trouvent de plus en plus diverses applications dans différents domaines d'activités industrielles. Dans la plupart des cas, les méthodes électrochimiques permettent l'obtention de produits relativement plus purs de façon plus économiques, que ceux obtenus par d'autres méthodes chimiques traditionnelles. Cependant le problème du choix des matériaux d'électrodes reste posé.

De nouvelles technologies électrochimiques sont mises au point, alors que le choix des matériaux électrochimiques reste restreint et en général le platine est utilisé comme matériau anodique, ce qui augmente énormément le coût des produits synthétisés. Afin de remédier à ce problème, une grande attention a été orientée ces dernières années vers le remplacement des métaux par leurs oxydes économiquement rentables.

Cependant, il existe relativement peu d'informations scientifiques concernant les électrodes à base de métaux nobles et leur comportement électrochimique dans les solutions électrolytiques aqueuses ou organiques notamment ceux relatant aux mécanismes des processus se passant à l'interface oxyde/électrolyte, quoiqu'on rencontre dans la littérature une quantité appréciable de résultats expérimentaux concernant la cinétique de dégagement de l'hydrogène et du chlore sur les anodes d'oxydes.

Dans ces travaux, sont données les constantes cinétiques de quelques procédés qui diffèrent sensiblement d'un procédé à l'autre, et nous remarquons l'absence d'une approche commune pour expliquer le comportement des électrodes d'oxydes de métaux et qui prend en compte la nature de l'interface oxyde/électrolyte.

La différence fondamentale entre le comportement électrochimique des électrodes d'oxydes et des métaux, est liée à la possibilité d'existence de réactions en phase solide (oxyde), liées à l'intégration des ions de l'électrolyte et à la suite desquelles varient les propriétés électrochimiques et catalytiques des électrodes d'oxydes de métaux. La connaissance des phénomènes interfaciaux s'avère d'une importance capitale et leur clarification permet d'orienter les réactions électrochimiques se passant aussi bien à l'interface que dans la phase solide de l'oxyde.

L'étude des processus se passant à l'interface électrode / électrolyte nécessitent non seulement les méthodes chimiques traditionnelles mais aussi des méthodes physiques de caractérisation.

Le but du présent travail consiste à l'étude des phénomènes se passant à l'interface électrode Ti/PtO<sub>2</sub> / solution électrolytique dans différentes solutions électrolytiques à différents pH, concentrations, températures, polarisations anodiques et cathodiques, à l'aide de différentes méthodes physiques, chimiques et électrochimiques.

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I- Propriétés physico-chimiques de quelques oxydes de métaux nobles.

Les oxydes des métaux nobles possèdent un large spectre de propriétés physico-chimiques, ce qui permet leur utilisation en tant que catalyseurs de réactions aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Les oxydes suffisamment conducteurs d'électricité sont utilisés comme cathodes dans les générateurs électrochimiques (piles et accumulateurs) et comme anodes en électrosynthèse organique et minérale et enfin dans les systèmes électrochromiques.

#### I-1 Structure cristallographique et quelques propriétés des oxydes.

**Tableau I-1:** paramètres structuraux de quelques oxydes.

Oxyde	Type de structure	Densité g/cm <sup>3</sup>	Configuration électronique
IrO <sub>2</sub>	Tétraogonale	11.67	5d <sup>5</sup>
PtO <sub>2</sub>	Orthogonale	11.80	5d <sup>6</sup>
RuO <sub>2</sub>	Tétraogonale	7.05	4d <sup>4</sup>
TiO <sub>2</sub>	Tétraogonale	4.25	3d <sup>0</sup>

Les dioxydes des métaux de transition RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> possèdent une structure cristallographique [1,2] tétraogonale alors que celle de PtO<sub>2</sub> est orthogonale.

Dans le tableau I.1 sont donnés les types de symétrie, la densité et la configuration électronique de quelques oxydes de métaux.

Les dioxydes des métaux nobles chauffés à haute température se désintègrent en métal et en oxygène. La température de désintégration dépend de la pression partielle de l'oxygène. L'oxyde de platine (PtO<sub>2</sub>) s'avère le moins stable par rapport au RuO<sub>2</sub> et au IrO<sub>2</sub>, sa température de fusion est égale à t°= 45°C. le RuO<sub>2</sub> est le plus stable, sa température de fusion est t°= 1127°C et sa température de dissociation en Ru et O<sub>2</sub> est égale à T°=1540°C.

Pour le IrO<sub>2</sub>, la température de fusion est égale à t°=1100°C alors que sa température de désintégration est légèrement supérieure et égale à t°=1130°C [3].

Le dioxyde de platine est très stable et ne se volatilise pas et s'obtient par oxydation directe de composés sans apparition de produits à degrés d'oxydation intermédiaires [2].

A température supérieure à t°=1000°C, le dioxyde de platine se transforme en Pt métallique et en PtO<sub>4</sub>. Par la suite, ce dernier devient stable à température supérieure à 600°C et se dissocie en PtO<sub>2</sub> et en O<sub>2</sub> à température inférieure [1].

Les informations concernant les propriétés chimiques du dioxyde de platine sont limitées dans la littérature.

**Tableau I-2:** Propriétés thermodynamiques de quelques oxydes de métaux [2,3].

Dioxyde	-ΔG° K joules/ Mole	-ΔH° K joules/ Mole	-ΔG° K joules/ Mole, K°	E°, V (ENH)
IrO <sub>2</sub>	186.7	254.9	58.6	0.75
PtO <sub>2</sub>	-	133.9	69.8	-
RuO <sub>2</sub>	255	305.5	58.37	0.56

Les valeurs de E° sont calculées pour la réaction suivante :



## I-2 Conductivité électrique de quelques dioxydes de métaux.

La masse quantitative de la conductivité électrique des oxydes est déterminée par la valeur de leur résistance spécifique.

Les porteurs de charge dans les conducteurs sont les électrons et les ions, alors que dans les matériaux semi-conducteurs, ceux sont les électrons et les trous [4].

Dans les métaux, la vitesse des électrons ne dépend presque pas de la température, alors que dans les semi-conducteurs et dans les gaz, les vitesses des porteurs de charge augmentent avec l'élévation de la température.

Dans le tableau (I-3) sont données les valeurs des résistances spécifiques de quelques dioxydes (monocristaux) et leur type de conductivité [5].

**Tableau I-3.** Résistances spécifiques et conductivités de quelques dioxydes de métaux [5].

dioxyde	Résistance spécifique $\text{OM}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$	Type de conductivité
IrO <sub>2</sub>	$3-6 \cdot 10^{-5}$	métallique
ORTA	$1 \cdot 10^{-3}$	métallique
RuO <sub>2</sub>	$3-5 \cdot 10^{-5}$	métallique

### I-3 Mécanisme de charge et interface dioxyde/ électrolyte aqueux.

Pour la compréhension du mécanisme et de la cinétique des réactions ayant lieu avec la participation des électrodes d'oxydes de métaux, il est nécessaire de prendre en considération la répartition de la charge auprès de la limite des phases de l'oxyde avec l'électrolyte. Dans la littérature [6], seulement des généralités sont données concernant le mécanisme de charge des électrodes d'oxydes en contact avec les électrolytes aqueux.

Lors du contact d'un oxyde avec un électrolyte aqueux, des réactions avec la participation des ions du réseau cristallin de l'oxyde ont lieu [7].



Pour les oxydes non solubles dont la réaction (1) est ralentie, l'apparition de la (DCE) double couche électrique et d'un saut de potentiel, sont liés à la participation des ions  $\text{H}^{+}$ , dans ces processus conformément à la réaction (2). A part les ions du réseau cristallin, la réaction (2) peut être considérée comme participante à la formation du potentiel [6].

Selon l'avis de la plupart des auteurs, la charge électrique superficielle ( $\mathcal{E}$ ) des dioxydes étudiés (IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) apparait avec la participation des ions  $\text{H}^{+}/\text{OH}^{-}$  et dépend du pH de l'électrolyte. Dans les conditions de l'électrolyte de fond en excès, la charge superficielle de l'oxyde est déterminée par la valeur de l'excès superficiel de l'oxyde  $\Gamma_{\text{H}^{+}}$  ou  $\Gamma_{\text{OH}^{-}}$  [6,7]. Dans ce cas, il est admis d'écrire la relation suivante: [6]

$$\mathcal{E} = F (\Gamma_{\text{H}^{+}} - \Gamma_{\text{OH}^{-}})$$

Dans les conditions où  $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ , la charge superficielle de l'oxyde devient égale à zéro ( $\epsilon=0$ ); le point de charge nulle (PCN) de l'oxyde est atteint, qui dans l'échelle des pH peut être illustré par  $pH_0$ ; donc la surface de l'oxyde en contact avec une solution électrolytique aqueuse peut posséder :

- une charge nulle à  $pH = pH_0$ .
- une charge positive à  $pH < pH_0$ .
- une charge négative à  $pH > pH_0$ . [8]

D'après les auteurs [8,9], le point de charge nulle est présenté comme une caractéristique importante de l'interface électrode /électrolyte.

Pour les électrodes idéalement polarisables, cette question est étudiée en détail dans le livre de l'académicien Froumkine [8], alors que pour les électrodes réversibles auxquelles appartiennent les oxydes, cette question n'est pas réglée définitivement [10].

Pour les électrodes d'oxydes, la charge de la surface, le point de charge nulle et le potentiel sont déterminés par la concentration des ions ( $H^+, OH^-, An^-$  et  $Ct^+$ ), lors de l'établissement de l'équilibre électrochimique. Dans la "solution nulle" la charge superficielle ( $\epsilon$ ) est égale à zéro, le potentiel de l'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence est appelé potentiel de charge nulle (PCN) [11].

A la différence des métaux, le point de charge nulle des oxydes peut être exprimé soit par la valeur du potentiel mesuré dans la solution nulle soit par la valeur du pH de cette dernière.

Pour les oxydes de métaux il existe différentes méthodes de détermination des conditions d'apparition de surface non chargée ou précisément équilibrée.

Trois différentes méthodes sont énumérées dans la littérature [12]:

- 1- Mesures électrocinétiques ;
- 2- Titrages potentiométriques ;
- 3- Détermination radiochimique de l'adsorption des ions de l'électrolyte de fond.

La première de ces méthodes ci-dessus indiquées permet de déterminer le pH de la solution correspondant à la valeur zéro de dzêta-potentiel (point isoélectrique) ce qui correspond au point de charge nulle.

La seconde méthode consiste à déterminer la valeur du pH de la solution pour lequel l'adsorption des ions formateurs du potentiel ( $H^+ / OH^-$ ) est minimale et satisfait l'égalité  $\Gamma_{An^-} = \Gamma_{ct^+}$  (point d'équiadsorbtion) [9,11,12].

Enfin la troisième est une méthode directe qui consiste à la détermination de l'adsorption des ions de l'électrolyte de fond. On détermine la valeur du pH à laquelle correspond l'égalité suivante:  $\Gamma_{An^-} = \Gamma_{ct^+}$  et on a l'égalité  $pH = pH_0$  qui correspond au point de charge nulle.

Il est nécessaire de noter que les valeurs du point de charge nulle d'une électrode de  $PbO_2$  déterminées à l'aide des méthodes potentiométrique et radiochimique sont en parfait accord [13].

La plupart des auteurs de travaux dans ce domaine [9,10,12] considèrent que la charge électrique de la surface des électrodes d'oxydes de métaux, dépend de l'excès d'ions chargés ( $H^+ / OH^-$ ) à la surface de l'oxyde et leur quantité est déterminée par le pH. Ces mêmes auteurs soulignent que les ions  $H^+$  se localisent plus près de la surface de l'oxyde que les ions de l'électrolyte de fond. Ils spécifient que la charge positive de la surface de l'électrode d'oxyde, se localise sur les ions du métal de l'oxyde, alors que la charge négative se localise sur les ions de l'oxygène de l'oxyde.

Dans [14] est donné un modèle de structure de la double couche électrique (DCE) pour les oxydes de métaux suivants:  $ZnO$ ,  $SnO_2$  et  $ZnO_2$ .

Le modèle de double couche électrique proposé est composé de trois plans de localisation de charge :

-Le plan d'adsorbtion des ions formateurs du potentiel ( $H^+ / OH^-$ ) où est localisé le saut du potentiel  $\Psi^o$  et possédant une charge  $\epsilon$  [15].

-Le plan d'adsorbtion spécifique des ions (plan interne d'Helmutz) où sont localisés le potentiel  $\Psi_i$  et la charge  $\epsilon_i$ .

-Enfin le plan externe d'Helmutz où sont localisés le potentiel  $\Psi_d$  et la charge  $\epsilon_d$ .

Les conditions d'électroneutralité des différentes composantes de la charge électrique de la double couche électrique nous permettent d'écrire :

$$\epsilon + \epsilon_i + \epsilon_d = 0$$

Notons que pour les électrodes d'oxydes de métaux  $TiO_2$  et  $Fe_2O_3$ , les auteurs précisent qu'on a toujours l'inégalité suivante :  $\epsilon > (\epsilon_i + \epsilon_d)$

Ils expliquent cette inégalité par le fait que pour le modèle de la double couche proposé, les  $H^+$ / $OH^-$  et quelques autres ions de l'électrolyte sont capables de s'insérer au sein du volume de l'oxyde. Le modèle proposé a permis aussi d'expliquer les contradictions constatées entre les valeurs de la charge de la surface ( $\epsilon$ ), qui sont relativement très élevées, et les faibles valeurs des charges électriques de la partie diffuse de la double couche électrique  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_d$  [15,16].

A partir de cela nous pouvons déduire que c'est à l'interface "oxyde/solution électrolytique" que se manifeste l'inévitable rôle des ions formateurs du potentiel ( $H^+/OH^-$ )

Les auteurs [17,18 et 19] notent que le  $pH_0$  dépend de la nature de l'oxyde considéré et du solvant et ne dépend pas de la concentration de l'électrolyte en l'absence de l'adsorption spécifique des ions de l'électrolyte de fond.

Dans le cas où l'adsorption spécifique d'un ou de plusieurs ions de l'électrolyte de fond est présente, le  $pH_0$  dépend de la force ionique de la solution électrolytique ; il augmente dans le cas de l'adsorption spécifique des anions et diminue dans le cas de l'adsorption des cations [20].

Il est montré que le potentiel des électrodes à base d'oxydes de métaux sans polarisation externe, dans l'intervalle des pH allant de 2 à 11, se soumet à l'équation de Nernst.

A  $pH = pH_0$ , on mesure  $E = E_{pH_0} = E_{e=0}$

Où E- potentiel de l'électrode d'oxyde mesuré par rapport à une électrode de référence.

Quelques valeurs du PCN d'électrodes d'oxydes  $pH_0$  et leur potentiel correspondant ( $E_{e=0}$ ) sont données dans le tableau I-4:

**Tableau.I-4** : Points de charge nulle de quelques oxydes[12,13 et 20].

Oxyde	$pH_0$	Potentiels mesurés E(V)
TiO <sub>2</sub>	5.0	0.61
SnO <sub>2</sub>	5.5	-
MnO <sub>2</sub>	4.5	0.63
SiO <sub>2</sub>	2.0	-
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7.6	0.56
NiO <sub>2</sub>	8.2	0.85
$\alpha$ PbO <sub>2</sub>	7.3	1.05

A partir du tableau I-4, nous constatons que le point de charge nulle dépend de la nature de l'oxyde.

Lors de la détermination du PCN d'un oxyde, généralement on étudie l'influence de la concentration de l'électrolyte afin de déterminer l'adsorption spécifique de certains ions de l'électrolyte dans le cas où elle a lieu.

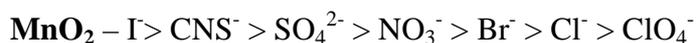
L'activité superficielle des électrolytes se caractérise par le déplacement de la valeur du  $pH_0$  ( $\Delta pH$ ) par rapport à sa valeur dans les électrolytes dilués et inactifs.

Le cas où  $\Delta pH > 0$  indique que la préférence de l'adsorption appartient aux anions par rapport aux cations et à  $\Delta pH < 0$  la plus grande adsorbabilité est pour les cations par rapport aux anions [21]. Dans le cas de l'adsorption spécifique des anions le potentiel de charge nulle diminue et lors de l'adsorption spécifique des cations la valeur du potentiel de charge nulle augmente.

D'après [22], la valeur du  $pH_0$  ne varie pratiquement pas pour beaucoup d'oxydes dans les solutions électrolytiques, telles que  $KNO_3$ ,  $NaClO_4$ ,  $NaNO_3$  et autres à concentrations allant de  $10^{-3} M$  à  $1M$ .

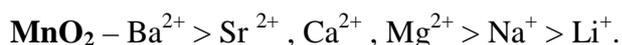
Dans d'autres électrolytes, telles que  $Na_2SO_4$ ,  $NaBr$ ,  $NaCl$ ,  $Ba(NO_3)_2$  et  $Co(NO_3)_2$  les valeurs du  $pH_0$  dépendent de la concentration du sel, de la nature de l'ion et de celle de l'oxyde.

Dans les travaux (20, 21 et 23) est donné l'ordre décroissant de l'activité superficielle anionique sur quelques oxydes :



A partir de ces séries, il est visible que les anions  $NO_3^-$  et  $ClO_4^-$  sont les moins superficiellement actifs sur les oxydes.

L'ordre décroissant de l'activité superficielle des cations est donné ci-après :



Les cations  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  possèdent la plus faible activité superficielle sur les oxydes étudiés.

Dans les travaux [16, 17 et 19], les auteurs attirent l'attention sur le fait que la valeur du point de charge nulle dépend de la méthode d'obtention de l'oxyde considéré, de son traitement thermique, de sa stoechiométrie et de sa modification.

#### **I-4 Adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes de métaux.**

L'adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes de métaux nobles ( $RuO_2$  et ORTA ( $RuO_2 + TiO_2$ )) à différents pourcentages de  $TiO_2$ , a été étudiée par les auteurs [23, 24, 25]. Des travaux similaires sur l'électrode à base de  $TiO_2$  [26,27] ont été de même explorés.

### a) Cinétique d'adsorption sur les oxydes métalliques

Les données cinétiques d'adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes de métaux, obtenues par méthode radiochimique, sont présentées dans les travaux [28] et montrent que le temps de l'influence de l'adsorption des ions sur les électrodes  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et sur ORTA, atteint 10 minutes dans les solutions à concentration  $10^{-3}\text{M}$  et moins de 2 minutes pour les solutions plus concentrées de l'ordre de  $10^{-2}\text{M}$ .

Les ions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  s'adsorbent et se fixent bien sur l'électrode et peuvent même s'échanger avec les ions de mêmes signes contenus dans la solution. Il est à noter que l'adsorption, la désorption et l'échange ionique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  sur l'électrode  $\text{MnO}_2$  sont caractérisés par une cinétique d'adsorption lente liée au caractère spécifique de l'adsorption des ions.

La dépendance cinétique de l'adsorption de quelques ions, sur les électrodes d'oxydes de métaux, peut être très bien décrite par la relation de Zeldovich [29]:

$$\Gamma = a \lg \tau + b$$

Où :  $\Gamma$  – L'adsorption des ions sur la surface de l'adsorbat ;

$\tau$  – temps d'adsorption ;

a et b – constantes.

### b) Influence de la concentration de l'électrolyte sur la valeur de l'adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes.

Dans [30] sont donnés et discutés les résultats de l'étude de l'influence de la concentration des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{Na}^+$  sur la valeur de leur adsorption à la surface de l'électrode  $\text{RuO}_2$ .

Il a été arrêté que dans l'intervalle des concentrations  $10^{-4}\text{M}$  -  $1\text{M}$ , à potentiel  $E = 0.4\text{V}$ , l'adsorption de  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  augmente linéairement avec le logarithme de la concentration, ce qui est formellement décrit par l'isotherme de Temkin. Cependant sur les courbes aller et retour, dans beaucoup de cas, apparaît une hystérésis.

La méthode radiochimique a permis l'étude de l'adsorption sur un matériau des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ni}^+$  provenant d'une solution basique. Il a été constaté qu'avec l'élévation de la concentration de l'adsorbat, l'adsorption de  $\text{Ca}^{2+}$  augmente [30].

Lors de l'adsorption sur  $\text{TiO}_2$  des anions de l'acide phosphorique, on constate le caractère non réversible de l'adsorption.

Dans le cas de l'électrode ORTA et lors de la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, l'adsorption devient partiellement réversible.

### **c) Influence de la polarisation de l'électrode sur l'adsorption des anions et des cations.**

Dans les travaux [31,32] sont donnés les résultats des mesures de l'adsorption des ions des acides, sulfurique, phosphorique et nitrique en fonction du potentiel des électrodes de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans le domaine des potentiels 0.0V - 1.2V à différentes concentrations des ions dans les solutions en présence et en absence d'électrolyte de fond. Il a été montré, que le sens de la variation du potentiel n'influe pas sur la dépendance de l'adsorption en fonction du potentiel pour les anions des acides sulfurique et phosphorique et influe faiblement sur les anions de l'acide nitrique. Ces résultats sont aussi vérifiés par la méthode de titrage potentiométrique [33]. Une diminution de l'adsorption des anions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  à potentiel supérieur à 0.8V, peut être associée à l'adsorption de l'oxygène dans ce domaine de potentiels.

Le non dépendance de l'adsorption en fonction du potentiel a été constaté dans le cas de l'adsorption des anions sur les électrodes d'oxydes de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) et sur le dioxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ).

Dans les solutions, contenant les cations  $\text{Na}^+$ , la variation du potentiel des électrodes  $\text{RuO}_2$  et ORTA n'influe pas sur les valeurs de l'adsorption des cations.

Dans [34] sont publiés les données montrant, que pour les dioxydes  $\text{PbO}_2$  et  $\text{MnO}_2$ , l'adsorption des cations  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  augmente avec l'élévation du potentiel de l'électrode. Lors de l'étude de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  sur l'électrode de  $\text{MnO}_2$ , l'influence du potentiel de l'électrode n'a pas été détectée [35].

#### **d) Influence du pH de l'électrolyte sur l'adsorption des ions sur les électrodes d'oxydes de métaux.**

Comme il est visible à partir des relations (1) et (2) la charge de la surface de l'oxyde dépend du pH de la solution avec laquelle l'oxyde est en contact, donc l'adsorption dépend aussi du pH.

Dans [36], les auteurs ont mesuré à différents pH la dépendance de la valeur de l'adsorption des anions ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) et des cations  $\text{H}^+$  sur les électrodes ORTA et  $\text{TiO}_2$  et de quelques cations sur l'oxyde  $\text{TiO}_2$ . Les résultats de cette étude ont montré, que lors de la variation du pH de la solution, il y a une non dépendance de l'adsorption en fonction du potentiel des électrodes ORTA et  $\text{TiO}_2$ , cependant seule la valeur absolue de la quantité d'ions adsorbés varie.

Lors de la variation du pH de 1 à 7, la valeur de la quantité d'anions adsorbée diminue jusqu'à zéro. Pour les cations  $\text{Na}^+$ , l'augmentation du pH de 5 à 11 mène à l'élévation de leur adsorption.

Le minimum de l'adsorption des ions sur l'électrode de  $\text{TiO}_2$  est située à  $\text{pH}=5$ . Notons que cette valeur de pH correspond à la valeur du  $\text{pH}_0$  (point de charge nulle de l'électrode  $\text{TiO}_2$ ) [37].

Dans [38], les auteurs ont étudié l'influence du pH de la solution sur l'adsorption des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  sur les dioxydes  $\text{RuO}_2$  et  $\text{IrO}_2$ . Les dépendances de l'adsorption en fonction du pH obtenues ont montré que l'adsorption est réversible par rapport au sens de variation du pH après avoir atteint le minimum d'adsorption des anions ( $\text{pH}>9$ ). Dans toutes les expériences la diminution du pH a mené à l'augmentation de l'adsorption des ions. Dans ce même travail sont données des conclusions notifiant que lors de l'adsorption sur les électrodes d'oxydes métalliques, le rôle prépondérant appartient au pH de la solution et non au potentiel de l'électrode, comme ceci est valable dans le cas des électrodes métalliques.

Dans le travail [39] a été étudiée l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde  $\text{NiO}$  sur la valeur de l'adsorption des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Les auteurs démontrent expérimentalement que la valeur de l'adsorption et le temps nécessaire pour atteindre les valeurs stationnaires augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde ; les auteurs expliquent ceci par l'introduction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réseau cristallin de l'oxyde  $\text{NiO}$ .

### **e) Influence de la température sur l'adsorption des ions sur les dioxydes**

L'influence de la température sur la valeur de l'adsorption a été étudiée. Les mesures ont été menées à trois différentes températures (25°, 60° et 80°C) [40].

Les résultats ont montré qu'avec l'élévation de la température, la valeur de l'adsorption augmente presque de 2 fois dans l'intervalle des températures indiquées ci-dessus.

### **f) Processus électrochimiques avec la participation des électrodes d'oxydes.**

#### **1) Dans les solutions électrolytiques aqueuses.**

Les électrodes les plus étudiées en détail dans la bibliographie sont les électrodes RuO<sub>2</sub> et ORTA (RuO<sub>2</sub> 30% + TiO<sub>2</sub> 70%). [40]

Étant donné que les oxydes considérés (RuO<sub>2</sub>, ORTA et PtO<sub>2</sub>) appartiennent au même groupe des métaux nobles, alors il est fort probable qu'ils vont présenter une similitude dans leur comportement électrochimique et les différences peuvent être liées seulement à leurs différences dans leurs propriétés physico-chimiques.

Le comportement électrochimique du RuO<sub>2</sub> a été étudié surtout dans les solutions électrolytiques aqueuses et possède un certain nombre de particularités, liées aux mécanismes des processus se passant à leur surface de contact avec l'électrolyte dans le domaine des potentiels compris entre ceux correspondant aux dégagements de l'oxygène et celui de l'hydrogène.

Pour l'électrode RuO<sub>2</sub>, préparée par décomposition thermique de l'hydrochlorure de ruthénium [Ru(OH)Cl<sub>3</sub>] sur un substrat en titane, les courbes  $i = f(E)$  obtenues par voltampérométrie cyclique [41] s'avèrent être le meilleur critère pour la caractérisation des électrodes de RuO<sub>2</sub>.

La courbe voltampérométrique qualitative typique obtenue pour l'électrode RuO<sub>2</sub> dans une solution acide a été enregistrée et une courbe similaire a été obtenue pour l'électrode ORTA. Ces courbes ne représentent aucune particularité sauf de larges pics qui deviennent plus aigüe avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel [42].

L'agitation de l'électrolyte ne mène à aucune modification de la courbe voltampérométrique.

Les processus qui se passent sur la surface de l'électrode dans le domaine des potentiels situés entre les potentiels de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène s'avèrent à première vue réversibles [43].

La quantité d'électricité peut être obtenue à partir des expériences chronoampérométriques. La quantité d'électricité, mesurée dans le domaine des potentiels situés entre le dégagement de l'hydrogène et celui de l'oxygène est caractéristique et ne dépend pas du sens de la variation du potentiel [44,45 et 46]. Cependant cette quantité d'électricité caractéristique dépend de la densité du courant (rôle joué par le facteur de porosité de la surface), de l'épaisseur de la couche d'oxyde [47], de la vitesse de balayage du potentiel [48], de la température [49] et de la méthode de préparation des électrodes [50].

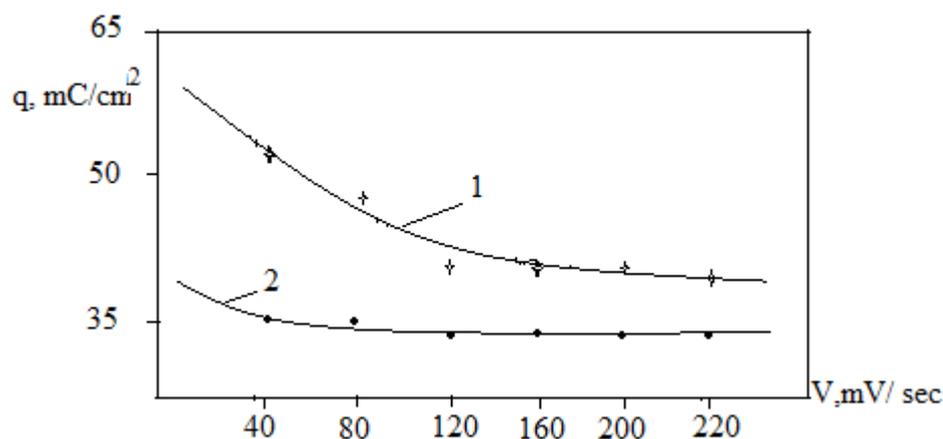
Sur la base des résultats obtenus à l'aide des méthodes de relaxation [49], il a été proposé que dans le domaine des potentiels entre 0.4V et 1.0V, les processus Faradiques sont inexistantes. Ceci contredit la théorie qui soutient que lors de la variation du potentiel, un large échange protonique superficiel a lieu.

La possible diffusion des ions de l'électrolyte dans la masse de l'oxyde, ayant lieu lors de la polarisation des électrodes d'oxydes de métaux, est très probable suite aux constatations expérimentales suivantes :

-la quantité d'électricité obtenue à partir des courbes voltampérométriques dépend de la vitesse de balayage du potentiel (figure I.1)

-la quantité d'électricité obtenue à partir des mesures chronoampérométriques, dépend de la valeur de la densité du courant [47,49].

-le courant qui apparaît lors de la polarisation à potentiel constant, dépend étroitement du temps et ne s'annule qu'après un certain temps [50].



**Figure I.1:** quantité d'électricité obtenue lors de la polarisation dans l'intervalle des potentiels 0.4-1.4V, en fonction de la vitesse de balayage du potentiel [57].  
( 1- surface poreuse ) et ( 2- surface lisse ).

Sur la base des résultats expérimentaux les auteurs [6] ont conclu que les particules (ions) qui diffusent dans la masse de l'oxyde sont surtout les protons [44].

Cette conclusion est surtout basée sur le fait que la quantité d'électricité mesurée à partir des courbes voltampérométriques, chronopotentiométriques et galvanostatiques, dépendent sensiblement du pH des solutions électrolytiques et du temps de l'établissement du potentiel d'équilibre. Cette quantité d'électricité est minimale aux alentours de pH=7 (pH proche du pH<sub>0</sub> correspondant au point de charge nulle).

Les auteurs [51] soulignent qu'à pH proche de 7, la quantité d'électricité mesurée est minimale par rapport à celle mesurée à pH fortement acide ou basique.

La mesure de la capacité de la double couche électrique de RuO<sub>2</sub> à l'équilibre [23] a montré la présence de large pics interprétés et expliqués par le changement de la valence des ions de Ru de 2<sup>+</sup> à 6<sup>+</sup>. A partir de cela ils proposent que l'équilibre des ions Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> se fait dans le domaine des potentiels situés approximativement entre 0,2V (dégagement d'hydrogène) et 0,4V (dégagement d'oxygène). L'équilibre des ions Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>4+</sup> est situé entre +0,4V et 1,0V et l'équilibre de Ru<sup>4+</sup>/Ru<sup>5+</sup> est situé entre les potentiels 1,0V et 1,48V (début de dégagement de l'oxygène).

Les variations superficielles de la couche d'oxyde, proposées dans [22], auront lieu lors de l'ajout ou de l'élimination des ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>.

D'après les travaux [52 et 53], les auteurs supposent que le passage de la valence du ruthénium de +3 à +2 doit s'accompagner par l'insertion d'un proton ou d'une petite quantité d'électricité.

Le passage de la valence du métal de +4 à +5 est fort probable en raison de la réaction superficielle lors de l'ajout des particules OH<sup>-</sup>. Au-delà de 1,1V il n'y a pas d'insertion de particules dans la couche vu qu'à ce potentiel la réaction d'oxygène peut démarrer.

Les coefficients de diffusion des particules dans la masse des couches d'oxydes de métaux ont été évalués en fonction de la variation du potentiel et sont de l'ordre de  $10^{-19}$  à  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>/sec [20].

Les auteurs [16] proposent l'idée que la diffusion des protons dans l'oxyde RuO<sub>2</sub> ne se passe pas dans toute la maille du cristal, mais le long de ses côtés ainsi que dans les défauts de la structure cristalline.

Le processus de la diffusion s'accroît dans les oxydes obtenus à basse température, qui possèdent plus de défauts structuraux. Un grand courant diffusionnel doit correspondre à la présence d'une grande concentration de défaut dans la couche d'oxyde.

Dans le but de l'étude de l'influence des défauts structuraux sur la diffusion des protons dans la couche d'oxyde RuO<sub>2</sub>, les auteurs [51] ont procédé à l'analyse chimique de l'oxyde. Pour la première fois, ils ont montré que le chlore reste fixé sur la maille de RuO<sub>2</sub> préparé par traitement thermique de RuOHCl<sub>3</sub>.

La quantité de chlore fixée dans la couche d'oxyde RuO<sub>2</sub> dépend de la température et de la durée du traitement thermique ainsi que du milieu de travail lors de la décomposition du Ru(OH)Cl<sub>3</sub>.

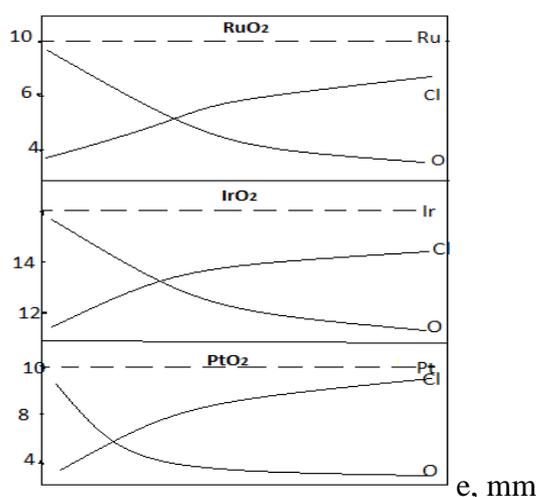
L'analyse de l'oxyde RuO<sub>2</sub> par méthode ESCA a montré qu'à sa surface, il existe deux types d'ions de chlore, l'un (Cl<sup>-</sup>) dans l'oxyde obtenu à basse température et l'autre (Cl<sup>6-</sup>) dans l'oxyde obtenu à températures élevées [51]. Cependant, si les ions chlore sont restés dans la position intermédiaire, les ions Ru<sup>5+</sup> doivent y être présents pour assurer l'électroneutralité de l'oxyde.

L'analyse par ESCA de l'oxyde RuO<sub>2</sub> stoechiométrique ou pas, a montré la présence de défauts de structure RuO<sub>3</sub>. Les auteurs [53] assurent que l'analyse chimique n'a pas prouvé la présence d'ions de ruthénium de valence supérieur à Ru<sup>4+</sup>, et en plus il

est connu que le  $\text{RuO}_3$  n'est pas thermodynamiquement stable à température ambiante [54].

Une analyse approfondie des couches d'oxydes  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$  préparées par traitement thermique des chlorures, a été réalisée dans les travaux de recherche [55,56].

Les résultats sont représentés sur la figure (I-2) à partir de laquelle, il est visible que le chlore reste incorporé dans toutes les couches des différents oxydes étudiés.



**Figure I.2 :** Profil de la composition chimique en profondeur des dioxydes métalliques préparés par décomposition thermique des chlorures à  $t^\circ=450^\circ\text{C}$ .

L'analyse a montré que la quantité de chlore diminue et celle de l'oxygène augmente en allant vers la partie externe de la surface de l'oxyde .

L'augmentation de la quantité d'oxygène peut être liée à la possibilité de la présence de  $\text{RuO}_3$  [55,57]; cependant il est fort probable que l'enrichissement superficiel de l'oxyde par l'oxygène est dû à la suite de la décomposition des chlorures lors de l'élévation de la température jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ .

Cette dernière idée est soutenue par le fait que la quantité de Ru, Ir et Pt restent constantes à travers toute l'épaisseur de la couche d'oxyde où ne varie que le rapport chlore / oxygène.

## 2) Dans les solutions électrolytiques organiques

L'intérêt de la recherche relatif au comportement des électrodes d'oxydes de métaux dans les solvants organiques a augmenté considérablement. Ceci est lié au fait que ces oxydes sont utilisés en qualité d'électrodes positives dans les générateurs électrochimiques d'énergie électrique utilisant des électrolytes organiques [58].

Une des particularités des oxydes est leur hydrophilité; c'est pour cela que l'interaction spécifique des molécules du solvant avec la surface de l'électrode peut remarquablement influencer d'une part sur la structure de la double couche électrique (DCE), d'autre part sur les propriétés adsorptives et par conséquent sur la cinétique des réactions électrochimiques.

Etant donné que les molécules d'eau possèdent une grande adsorbabilité sur la surface des oxydes de métaux, elles diminuent par conséquent sensiblement l'adsorption des composés organiques contenus dans les solvants non polaires.

Dans [59], sont donnés et discutés les résultats de l'étude du comportement de certaines électrodes d'oxydes métalliques lors de leur polarisation anodique et cathodique. Dans ces travaux, il est montré que dans les solvants aprotiques, les oxydes possèdent un large intervalle de potentiel de travail.

La limite anodique est déterminée par l'oxydation du solvant [55], alors que la limite cathodique est en général déterminée par la réduction de l'électrode.

Le domaine des potentiels de travail des électrodes d'oxydes dans les solvants organiques, dépend de la méthode d'obtention de ces électrodes, de leur composition chimique, du caractère de leur traitement préalable et de la présence d'eau dans l'électrolyte.

Lors de la polarisation cathodique, la réaction caractéristique des oxydes est la réduction de leur structure initiale. Cette réaction est caractéristique, vu qu'il y a absence totale d'ions  $H_3O^+$  dans l'électrolyte.

L'étude électrochimique du comportement des oxydes  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $PbO_2$  et  $MnO_2$  [56] a montré, que le rôle des protons dans ce cas est assuré par les cations des métaux alcalinoterreux qui s'insèrent dans le réseau cristallin des oxydes.

Le mécanisme de réduction des oxydes dans les solvants aprotiques est discuté dans les travaux [57], où il est proposé, qu'en dehors des cations, les anions peuvent aussi

s'insérer dans le réseau cristallin des oxydes. Lors de l'étude de l'oxyde  $V_2O_5$  [58], il est démontré, que la réaction cathodique ne dépend pas de la composition anionique, mais plutôt largement de la nature des cations se trouvant dans la solution.

La réduction du  $V_2O_5$  devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la taille des cations en allant de l'ion  $Li^+$  au  $Cs^+$  en passant par le sodium  $Na^+$  et le potassium  $K^+$ , ce qui s'exprime par le déplacement du potentiel vers des valeurs plus électronégatives.

La réduction de l'électrode  $MoO_3$  ne dépend pratiquement pas de la nature de l'anion de l'électrolyte, sauf que la capacité de l'électrode augmente légèrement. Il est supposé que la nature de l'anion influe sur la désolvation des cations qui s'insèrent dans l'oxyde.

Les travaux [59] ont montré que dans les solvants aprotiques (acétonitrile, DMF, DMSO), le comportement cathodique dépend de la nature de l'électrolyte de fond.

L'étude de l'influence de la nature du solvant sur le processus de réduction de l'électrode d'oxyde, présente un grand intérêt pour la compréhension des réactions (phénomènes) électrochimiques dans les milieux organiques.

Les auteurs [60] soulignent que le cation diffuse dans la phase solide de l'oxyde dans un état non stationnaire. Pour la compréhension du mécanisme des processus de réduction des oxydes dans les solvants aprotiques, des données concernant les produits de la réaction de réduction s'avèrent nécessaires.

Dans les travaux [61], il est montré, que les produits de réduction de l'oxyde  $MoO_3$  dans les solutions organiques sont sous forme de bronze de molybdène ( $Li_xMoO_3$ ) ou de composés ( $X MoO_3$ ,  $yMoO_2$ ,  $ZLi_2O$ ).

Le processus de réduction des oxydes influe sensiblement sur le phénomène de diffusion des cations dans le volume de la phase solide. Souvent cette phase s'avère l'étape limitante dans la réaction de réduction de l'oxyde. Le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir des mesures potentiodynamiques ou potentiostatiques.

La résolution de l'équation (3) de diffusion dans les conditions limitantes de départ ( $C_s \ll C_o$ ), permet d'évaluer la valeur du coefficient de diffusion  $D$ .

$$I = n.F.D^{1/2} (C_s - C_o)^{-1/2} \cdot T^{-1/2} \quad (3)$$

Le transfert des cations à travers la phase solide peut se réaliser non seulement par diffusion mais aussi par migration sous l'action du champ électrique dans l'oxyde. Dans les oxydes conducteurs, il est possible d'imposer un champ à haute tension et dans ce cas, la migration devient prépondérante [62].

La diffusion des cations peut être soit intergranulaire (*pour les cations dont les dimensions sont proches de celles des places vacantes de la structure cristalline de l'oxyde*), soit au niveau des lacunes (*pour l'insertion des cations dans les métaux*).

Sur la base de ce qui a été avancé ci-dessus, on peut déduire que la réduction des oxydes dans les solvants aprotiques est réalisée avec la participation des cations de l'électrolyte sur les oxydes métalliques assurant ainsi la formation de bronzes accompagnée d'une diminution du degré d'oxydation du métal dans l'oxyde.

La vitesse du processus d'électro-réduction est limitée par la diffusion des cations dans le volume de l'oxyde.

La plupart des oxydes se réduisent d'une manière irréversible, c'est une des raisons pour lesquelles, ils peuvent être utilisés dans les sources d'énergie électrique primaires.

Dans [63], l'auteur résume certaines données expérimentales en concluant que l'atteinte de hauts potentiels anodiques sur les électrodes d'oxydes métalliques est conditionnée par la stabilité anodique du solvant et de l'anion de l'électrolyte de fond alors que celle des hauts potentiels cathodiques l'est par la stabilité des milieux aprotiques.

### **Conclusion de l'étude bibliographique**

Les dioxydes des métaux nobles trouvent une large utilisation pratique ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ) en qualité d'anodes dans la synthèse électrochimique de composés et de cathodes dans les générateurs électrochimiques d'énergie.

Malgré la large utilisation pratique de quelques oxydes métalliques tels que ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ), les processus ayant lieu à l'interface oxyde/ électrolyte, s'avèrent peu étudiés.

La plupart des processus électrochimiques ayant lieu sur les électrodes d'oxydes de métaux passent par l'étape d'adsorption. C'est pour cela que l'étude de l'adsorption des ions dans les milieux aqueux et organiques possède un grand intérêt scientifique.

L'analyse de la bibliographie a montré que très peu de travaux concernant l'électrode de dioxyde de platine sont publiés, c'est pour cela que dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à ce matériau et à la comparaison des résultats obtenus par rapport à ceux obtenus sur les électrodes de dioxydes de ruthénium et d'iridium.

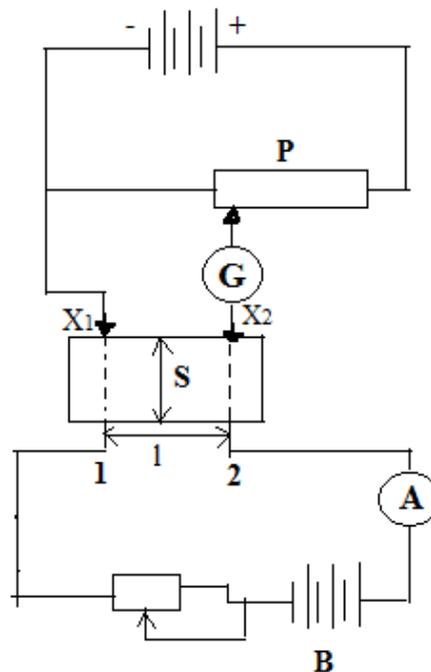
L'étude de l'influence de la nature et des différents paramètres relatifs à la composition des électrolytes, sur la cinétique et le mécanisme des processus d'oxydo-réduction, présentent de grands intérêts tant sur le plan pratique que théorique.

## CHAPITRE II

### METHODES D'ETUDE

#### II-1 Méthode de la détermination de la résistance électrique de l'oxyde

La mesure de la variation de la résistance spécifique (résistivité) en fonction de la température, des corps solides, permet de connaître le type de conductivité d'un matériau donné. Pour la détermination de la conductivité du dioxyde de platine ( $\text{PtO}_2$ ), nous avons utilisé la méthode de compensation. Le schéma de l'installation est montré sur la figure suivante:



**Figure.II-1** Schéma de principe de la mesure de la résistance spécifique par méthode de compensation.

Dans le but d'éliminer l'influence du substrat (le titane) conducteur, la mesure de la résistance spécifique a été effectuée sur de la céramique, sur laquelle probablement a été déposé le dioxyde de platine d'une manière similaire à celle que nous avons utilisé lors de la déposition sur le substrat en titane et traité thermiquement dans les mêmes conditions.

Le substrat de céramique utilisé était un carré de 1 cm de côté et une épaisseur de 2mm.

Dans le travail nous avons mesuré la variation de la dépendance de la résistance spécifique du dioxyde de platine en fonction de la température, dans l'intervalle des températures allant de l'ambiante jusqu'à 300°C. La courbe de la variation de la résistivité en fonction a été tracée et sur la base du type de cette variation nous avons déduit le type de conductivité de notre matériau étudié (PtO<sub>2</sub>).

## II-2 Diffraction aux rayons X

### a) Principe de la diffraction des rayons X :

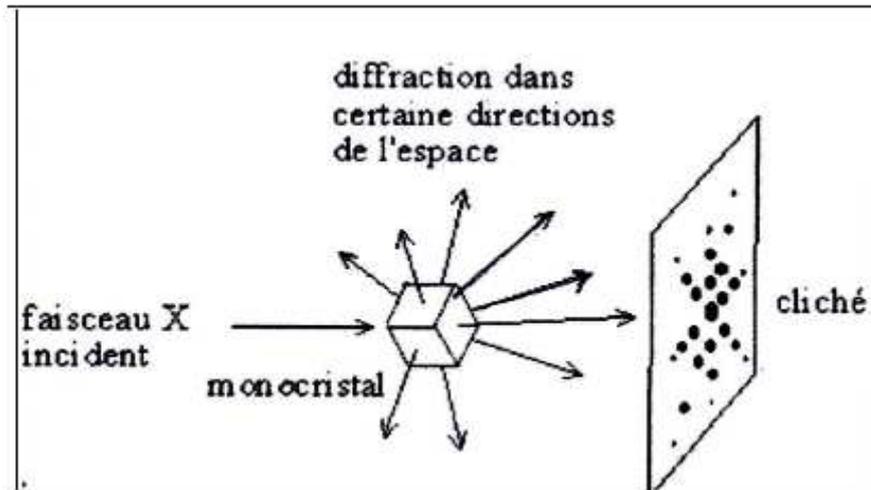
On mesure le plus souvent la diffraction du rayonnement électromagnétique des rayons X, dont les longueurs d'onde (comprises entre  $10 \times 10^{-9}$  m et  $0,01 \times 10^{-9}$  m) soit (10 nm et 0,01 nm), par les distances qui séparent les plans atomiques des réseaux cristallins.

-Les rayons X : sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. L'énergie des photons varie de quelques keV à quelques centaines de keV. Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien autrichien Wilhelm Röntgen (Prix Nobel 1901). Il les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue.

Lorsque le cristal à étudier est irradié par un fin faisceau de rayons X, chacun des atomes du cristal réfléchit une onde de faible amplitude qui se propage dans toutes les directions.

Les ondes issues des atomes interfèrent faisant apparaître des tâches sur un film photographique qui les reçoit.

Le réseau réciproque est l'image que l'on obtient à partir de la figure de diffraction.



*Figure 6 : fonctionnement de l'appareil*

**Figure.II-2** : Fonctionnement de l'appareil Rayons X

### b) Notion de réseau et de système cristallin

- Le réseau cristallin : est un ensemble de points ou nœuds en trois dimensions.
- Les systèmes cristallins : permet de définir 7 systèmes cristallins de base : cubique, tétragonal, orthorhombique, hexagonal, monoclinique, triclinique et trigonal.

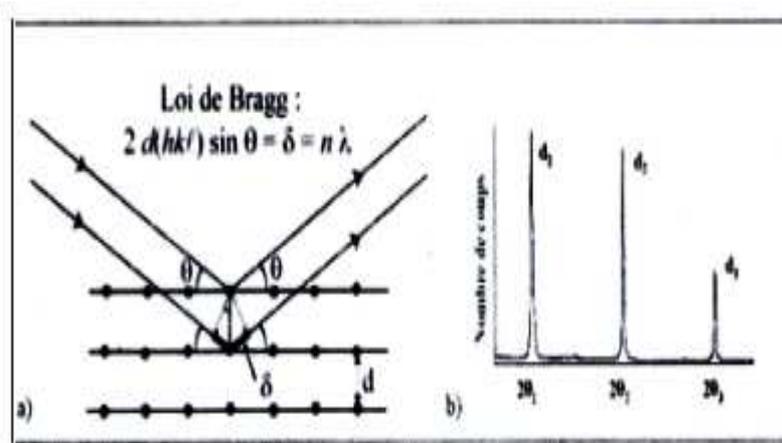
### c) La loi de Bragg :

La rotation du cristal dans le diffractomètre a pour but de générer une onde issue des plans réticulaires en phase avec l'onde incidente à ce même plan réticulaire.

Le schéma ci-contre montre la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. P1, P2, P3 du cristal : la différence de marche entre deux plans consécutifs est égale à :  $(AB) + (BC)$  or :  $(AB) + (BC) - 2 (OB) \sin\theta$

avec :  $\theta$ - angle de diffraction et (OB) distance inter-réticulaire **d** par ailleurs :  $(AB) + (BC)$  doit être égale à un nombre entier, **n**, de longueur d'onde  $\lambda$ .

On obtient la loi de Bragg :  $n \cdot \lambda = 2 d \sin\theta$



**Figure.II.3:** (a) la loi de Bragg, (b) diffractogramme des rayons sur poudre.

### II-3 Spectrométrie Auger

La spectrométrie des électrons Auger permet de caractériser les atomes situés à la surface d'un corps cristallin ou amorphe et de préciser la nature de leur liaison. Dans le cas de monocristaux elle est en général associée à la diffraction des électrons lents, ce qui permet d'avoir, en plus, des renseignements sur la structure de la surface.

L'effet Auger a été mis en évidence en 1925 et ce n'est qu'en 1966 que la spectrométrie des électrons Auger proprement dite a été développée. Cette méthode qui est devenue l'une des plus utilisées pour l'étude des surfaces permet de caractériser les atomes situés à la surface d'un corps cristallin ou amorphe et de préciser la nature de leurs liaisons. Dans le cas d'échantillons monocristallins elle est très souvent associée à la diffraction des électrons lents, ce qui permet d'avoir en plus des renseignements sur la structure de la surface. Le rendement de l'émission Auger dépend du numéro atomique ( $Z$ ) des éléments analysés (Figure II-1).

La très grande sensibilité de la méthode, permet de détecter une concentration de  $10^{11}$  atomes/  $\text{cm}^2$  et à faible profondeur d'émission des électrons.

L'émission des électrons Auger peut être provoquée par divers rayonnements (RX, ions, électrons).

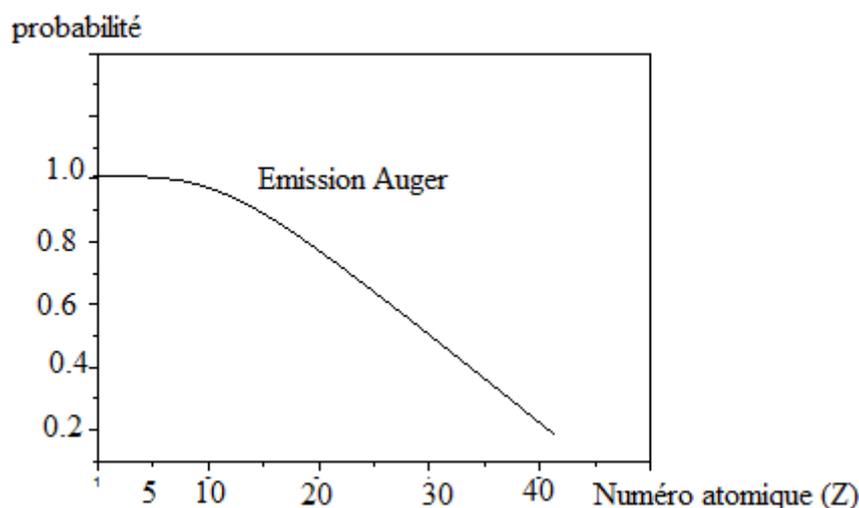
L'impact d'un faisceau électronique sur une surface solide peut causer l'ionisation ou l'excitation des atomes dans des niveaux d'énergie supérieurs. Un atome excité peut se relaxer par l'émission d'un photon ou encore par l'éjection d'un électron énergétique selon un phénomène connu sous le nom de l'effet Auger.

Le procédé Auger, correspond au niveau électronique laissé vacant par l'excitation primaire, il est rempli par un électron d'une orbitale à un électron de valence qui peut aussi se dissocier de l'atome (électron Auger).

L'énergie de transition des électrons Auger est caractéristique de la structure électronique de l'atome et l'analyse du spectre Auger d'un solide permet d'établir sa composition chimique.

La spectroscopie Auger est utilisée pour le profilage de concentration des dopants et des impuretés dans les films minces et semi-conducteurs.

Pour notre analyse nous avons utilisé un spectromètre Auger PHI-650 et une nanosonde Auger UIVC- PHI-700.



**Figure.II-4:** Emission d'électrons AUGER en fonction du numéro atomique.

## II-4 Voltampérométrie cyclique

### a) Principe.

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire, dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice est assujéti à varier linéairement en fonction du temps.

La condition de balayage linéaire est définie par :

$$E = E_j + vt \quad \text{avec: } v = dE/dt$$

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

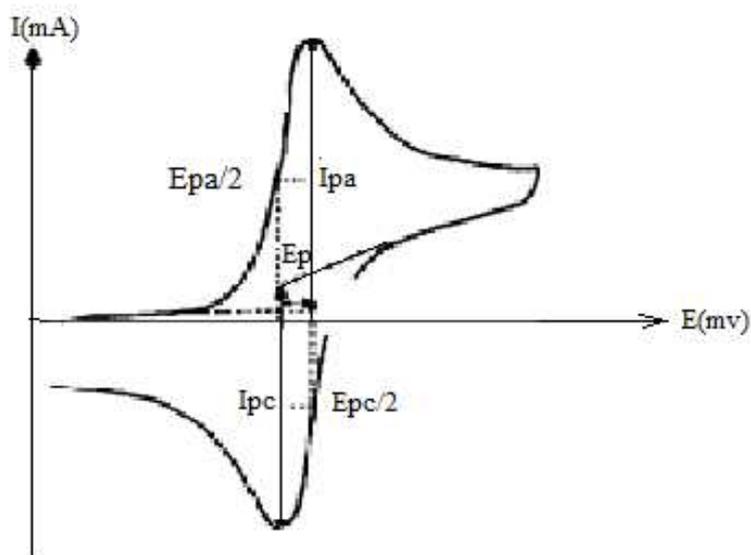
E<sub>j</sub> : Potentiel d'initial à l'électrode (volt)

v : Vitesse de balayage

t : Temps (s)

Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. La diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électro-actives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme)  $I=f(E)$  est représentée par la figure:



**Figure.II-5:** Courbe voltampérométrique avec ses grandeurs caractéristiques.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ : Courants de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ : Potentiel de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}/2$ ;  $E_{pc}/2$ : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

$\Delta E_p$ : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### b) Caractéristiques des voltampérogrammes correspondant au système de simple transfert de charge

a - Cas d'un transfert de charge rapide (réversible) :



Le courant dU pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = 0,269 A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}$$

Le potentiel du pic est donnée par:

$$E_p = E_p/2 + 0,029/n \text{ (V)}.$$

La différence des potentiels des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \text{ (V) à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Le rapport des courants cathodique et anodique est:

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

b-Cas d'un transfert de charge semi-rapide (quasi réversible) .

Le courant du pic est donné par:

$$I_p = 0,269A.n^{3/2}.D_R^{1/2}.C_R.K_s.V$$

c-Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299.A.n(na)^{1/2}.D_R^{1/2}.C_R^{1/2}.v^{1/2}.$$

$K_s$ : Constante de vitesse.

a: coefficient de transfert apparent de la réaction.

$D_R$ : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $cm^2/s$ )

$C_R$ : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte ( $mol/cm^3$ ).

v: Vitesse de balayage ( $V/s$ )

A: Surface d'électrode ( $cm^2$ )

n: Nombre total d'électrons échangés.

$I_p$ : Intensité du courant du pic (A).

### c) Critères analytiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage [ $I_p=f(v)$  ] et  $E_p=f(\log(v))$  peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode:

-Si  $I_p=f(v^{1/2})$  est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.

-Si  $I_p=f(v)$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si  $E_p = f[\log(v)]$  est une droite:

Si elle est de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

- Si elle est de pente différente de zéro et égale à  $30/n$  (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si  $E_p = f[\text{Log}(v)]$  est une courbe et  $I_p = f(v)$  est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide. On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

#### **d) Les avantages de la voltampérométrie cyclique**

Parmi les principaux avantages de cette méthode on peut citer:

- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faible concentration.
- La possibilité de stopper une réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- La rapidité des mesures.

### **II-5 Titrage pH-métrique.**

Par définition, titrer une solution c'est chercher sa concentration, grâce à une solution titrante, dont on connaît la concentration.

La réaction de titrage doit être rapide et totale.

#### **Principe de la méthode.**

Un volume très précis, mesuré à la pipette (30ml) jaugée de la solution à titrer est placé dans une cellule. On place l'électrode de verre du pH-mètre de telle manière qu'elle soit convenablement plongée dans la solution.

Lorsqu'on dose un acide, la solution titrante est de l'hydroxyde de sodium, c'est les ions  $\text{OH}^-$  qui réagissent avec l'acide. Dans le cas inverse, lorsqu'on dose une base, la solution titrante est le HCl; ce sont les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui réagissent avec la base.

Lors du titrage de la solution, nous enregistrons la variation du pH de la solution en fonction de la quantité de titrant rajouté. Le titrage est terminé lorsque le pH de la solution ne varie plus ou varie très faiblement.

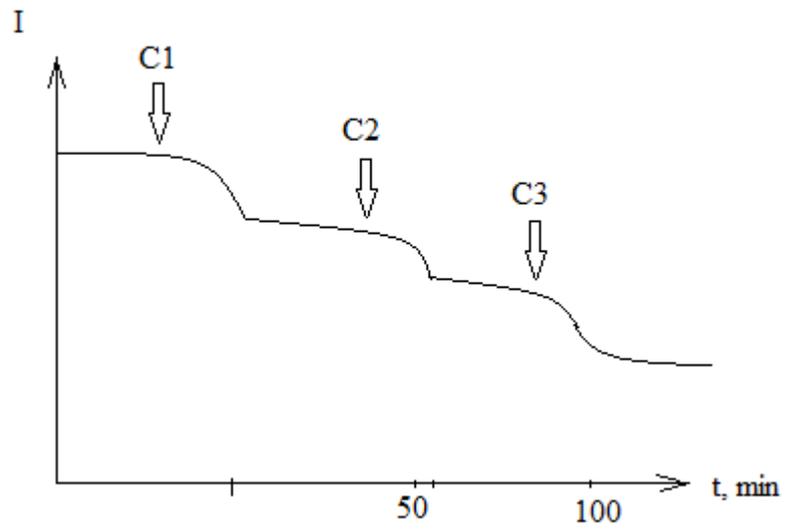
## **II-6 Influence de quelques composés organiques sur la vitesse de la réaction de l'oxygène sur $\text{PtO}_2$ .**

L'étude de l'influence de certains composés organiques sur la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène présente un intérêt particulier.

La chrono-ampérométrie a été utilisée comme méthode d'analyse indirecte, qui est basée sur l'effet du ralentissement de la vitesse de la réaction de dégagement de l'oxygène par les composés organiques additionnés à des concentrations situées dans l'intervalle allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}\text{M}$ .

L'électrode est placée dans la cellule à trois électrodes, une électrode de travail ( $\text{PtO}_2$ ), une contre électrode (Pt) et une électrode de référence (ECS); à l'aide du Voltalab, l'électrode reçoit une polarisation anodique afin d'atteindre le potentiel de la réaction de dégagement d'oxygène, suite à cela un courant (I), est enregistré dans le système électrochimique.

Les variations des densités du courant (vitesse de la réaction de l'oxygène) ont été enregistrées après chaque rajout de chaque composé organique à différentes concentrations dans la solution. Les courbes typiques obtenues ont la forme générale suivante:



**Figure.II-6:** Courbes typiques de l'influence des composés organiques sur la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène sur  $\text{PtO}_2$ .

---

**CHAPITRE-III****MODE OPERATOIRE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES**

Le présent chapitre a pour but de décrire le protocole expérimental et présenter les différentes techniques physiques, physico-chimiques et électrochimiques utilisées dans le présent travail.

**III-1 Obtention de l'électrode de dioxyde de platine Ti / PtO<sub>2</sub>.**

L'électrode de dioxyde de platine est obtenue par décomposition thermique d'une solution aqueuse contenant l'acide hexa-chloroplatinique (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) à concentration 0.5M déposée sur un substrat en titane, préalablement traité selon les étapes suivantes:

**a) décapage mécanique**

La plaque de titane a été traitée au papier verre de très faible granulométrie, afin d'éliminer les impuretés solides et surtout l'oxyde de titane présent à sa surface.

**b) Sablage de la surface**

La surface de titane a été traitée par "sablage". L'opération consiste à son attaque à l'aide de grains d'acier sous pression afin d'éliminer les oxydes et autres impuretés fixées à la surface du substrat de titane. Cette opération crée des creux de quelques réelles dizaines de microns, visibles à l'œil nu.

L'apparition des creux sur la surface de l'électrode provoque l'augmentation de la surface réelle de l'électrode.

**c) Lavage du substrat de titane (Ti)**

Après l'opération de sablage le substrat de titane est plongé dans de l'eau distillée bouillante pendant 20 à 30 minutes. Cette opération est répétée plusieurs fois (4 à 5) dans une nouvelle portion d'eau distillée.

**d) Déposition de l'oxyde de platine et traitement thermique.**

La solution aqueuse d'acide hexa-chloro-platinique est déposée minutieusement à l'aide d'un fin pinceau sur la surface du substrat de titane. Après cela, l'électrode est séchée à l'air libre avant d'être placée dans un four chauffé préalablement à une température fixée à 450°C. L'électrode y est maintenue pendant 30 minutes. L'opération de déposition est répétée, une dizaine de fois après refroidissement de l'électrode. L'épaisseur de l'oxyde de platine atteint quelques dizaines de microns.

La réaction endothermique de décomposition de l'acide hexa-chloro-platinique se passant dans le four pour la formation du dioxyde de platine (PtO<sub>2</sub>), peut s'écrire de la manière suivante:

**e) Lavage de l'électrode de PtO<sub>2</sub> après déposition**

L'électrode de PtO<sub>2</sub> obtenue est lavée dans l'eau bouillante distillée à plusieurs reprises, elle même renouvelée après chaque dizaine de minutes.

**III-2 Réactifs et solvants utilisés.****a) Les réactifs****Tableau.III-1:** Les différents sels minéraux utilisés

<b>Composé</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Pureté (%)</b>	<b>Marque</b>
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>	182	98	Reidel de Haen
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	92	98	Fluka Chemika
<b>NaCl</b>	58,45	99,5	Prolabo

<b>NaNO<sub>3</sub></b>	84,99	99,5	Prolabo
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	102	99	Prolabo
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	84	98	Fluka Chemika
<b>NaPO<sub>3</sub></b>	74	99	Prolabo

**Tableau.III-2** : Les différents acides minéraux utilisés.

<b>Acide</b>	<b>Masse molaire (g/l)</b>	<b>Densité</b>	<b>Pureté (%)</b>	<b>Marque</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	98,06	1,84	96	Prolabo
<b>HNO<sub>3</sub></b>	63,01	1,33	60	Prolabo
<b>HCl</b>	36,47	1,19	37,5	Chimica

### b) Les solvants

1) Le diméthylformamide DMF (99%) est de formule brute C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO. Il possède les propriétés physiques suivantes:

-Liquide, jaune avec odeur désagréable ;

-Point d'ébullition 153°C ;

-Point de fusion -60°C ;

-Densité à 20°C: 0.9445gr/cm<sup>3</sup> ;

-Masse moléculaire: 73 g/mole

Le DMF est un solvant stable à température ambiante, il est utilisé comme solvant pour l'étude électrochimique sachant qu'il possède un moment dipolaire assez élevé.

Le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support lors de l'étude électrochimique doit présenter une bonne conductivité dans le plus large domaine d'activité possible.

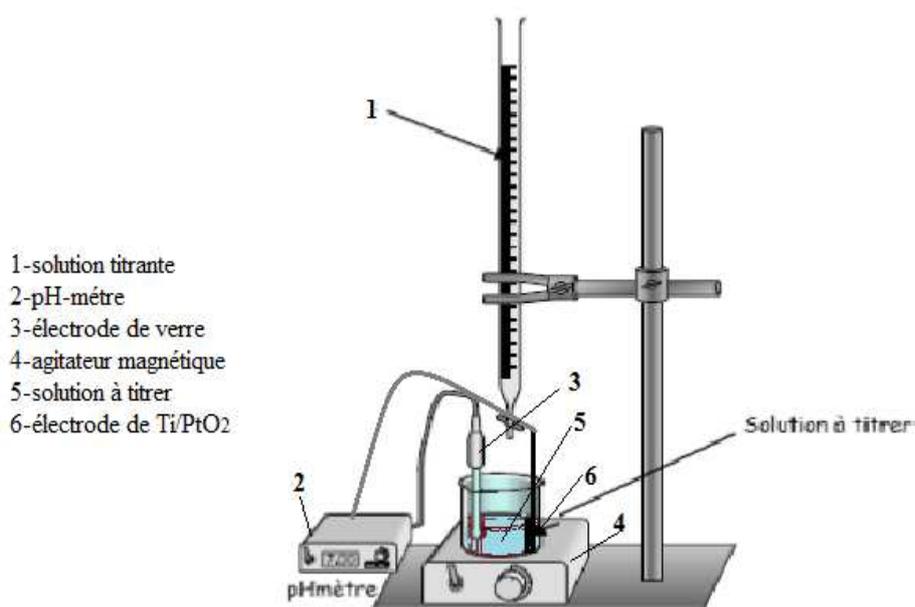
Il possède le pouvoir de solubiliser à la fois les espèces électro-actives et l'électrolyte support, en plus du fait qu'il possède une stabilité thermique et qu'il n'est pas trop visqueux, ni trop volatil.

## 2) Le Diméthylsulfoxyde (DMSO)

Le diméthylsulfoxyde est un solvant organique de formule brute  $C_2H_6OS$  présentant une odeur d'ail. Son point d'ébullition est de  $189^{\circ}C$ . Il est fortement hygroscopique.

### III-3 Détermination du $pH_0$ de l'électrode dans les différents électrolytes.

Le  $pH_0$  de la solution électrolytique et le potentiel de charge nulle correspondant ont été déterminés par la méthode pH-métrique. Le montage utilisé est montré sur la figure III-1.



**Figure.III-1:** Schéma de l'installation de mesure pH-métrique

Le protocole expérimental de la détermination du  $\text{pH}_0$  est composé de deux étapes:

Etape 1. Nous avons pris la solution considérée à laquelle nous avons imposé arbitrairement un pH basique situé autour de 8. Ensuite, nous avons plongé l'électrode de Ti/PtO<sub>2</sub> et avons enregistré la variation du pH en fonction du temps. L'enregistrement a été arrêté lorsque le pH de la solution est devenu constant.

Après plusieurs lavages de l'électrode de travail dans l'eau distillée bouillante (15 à 20 min par lavage), nous avons séché l'électrode et commencé la seconde étape.

Etape 2. Nous avons pris la solution considérée à laquelle nous avons imposé arbitrairement un pH acide situé autour de 4,5. Ensuite, l'électrode de Ti/PtO<sub>2</sub> est plongée dans l'électrolyte et avons commencé à enregistrer la variation du pH en fonction du temps. Lorsque le pH de la solution s'arrête de varier, l'expérience est terminée.

Dans le cas où les pH finaux obtenus dans les deux étapes sont très différents l'un de l'autre, les expériences sont refaites en prenant des pH initiaux où leur écart  $\Delta\text{pH}_i$  est inférieur que dans l'expérience précédente.

Ces expériences doivent être répétées autant de fois, jusqu'à ce que les pH finaux des deux étapes tendent vers une même valeur. Le pH final des deux étapes est appelée  $\text{pH}_0$ , il correspond à l'état d'équi-adsorption de la surface et le potentiel de l'électrode mesuré à ce pH est dit potentiel de charge nulle.

A savoir que la valeur du pH de la solution a été mesurée toutes les 2 minutes lors du contact de l'électrode avec la solution et l'expérience a été arrêtée au bout de 30-40 min.

### **III-4 Titrage acido-basique pour la détermination de l'adsorption.**

La méthode de titrage acido-basique a été utilisée pour la détermination de la quantité d'ions (anions et cations) adsorbés par la surface de l'électrode.

Pour l'étude de l'adsorption des cations et des anions nous avons agi de la manière suivante :

**a) Cas des anions.**

- Dans la cellule nous avons versé 30 ml de solution électrolytique à différentes concentrations dont le pH a été ajusté jusqu'au pH basique de travail situé autour de 8 (pour *favoriser l'adsorption des cations*).
- La solution a été titrée à l'acide chlorhydrique 0.1M, en l'ajoutant à petites portions et le volume (V) d'acide consommé a été mesuré.
- Après avoir vidé et lavé la cellule celle-ci a été remplie une seconde fois par le même électrolyte ayant le même pH.
- La solution a été titrée une seconde fois à l'acide chlorhydrique mais cette fois-ci en présence de l'électrode (Ti/PtO<sub>2</sub>) dans l'électrolyte et le volume (V) du titrant a été mesuré.

**b) Cas des cations**

La méthodologie et les étapes de travail ont été identiques dans les deux cas d'ions (anions et cations), cependant, les seules différences concernaient le pH initial de l'électrolyte qui était dans ce cas situé autour de 4 (pour *favoriser l'adsorption des anions*) et la nature du titrant qui dans ce cas était du NaOH 0.1M.

Au cours du titrage de la solution, à chaque fois qu'on rajoute le titrant nous avons enregistré la valeur du pH jusqu'à sa stabilisation (pH constant).

Dans chaque cas, aussi bien pour les anions que pour les cations, les courbes de titrage, exprimant la variation du pH en fonction du volume du titrant  $\text{pH} = f(V)$  ont été tracées.

La différence des volumes de titrage utilisés en absence et en présence de l'électrode ( $\Delta V$ ), ont permis de calculer la valeur de l'adsorption selon la relation suivante :

$$\Gamma = \Delta V \cdot C / 1000 \cdot S$$

C- concentration du titrant (HCl) pour les anions, (NaOH) pour les cations.

$\Delta V$ - différence de volumes du titrant sans et en présence de l'électrode.

S- surface de l'électrode en cm<sup>2</sup>.

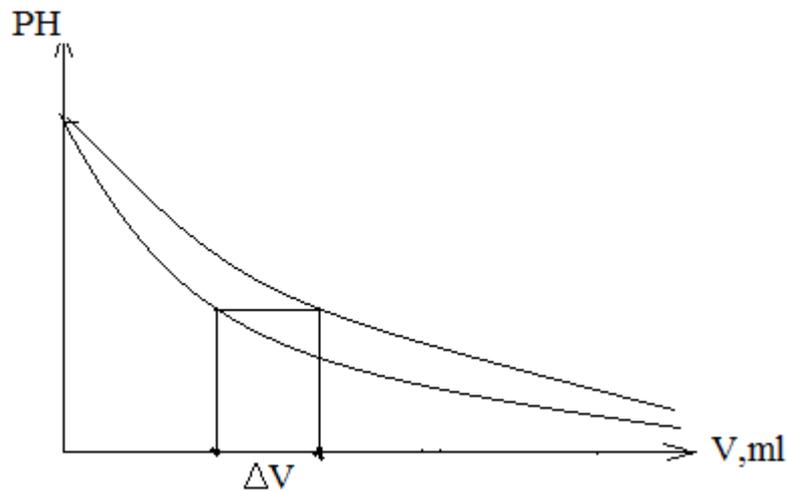
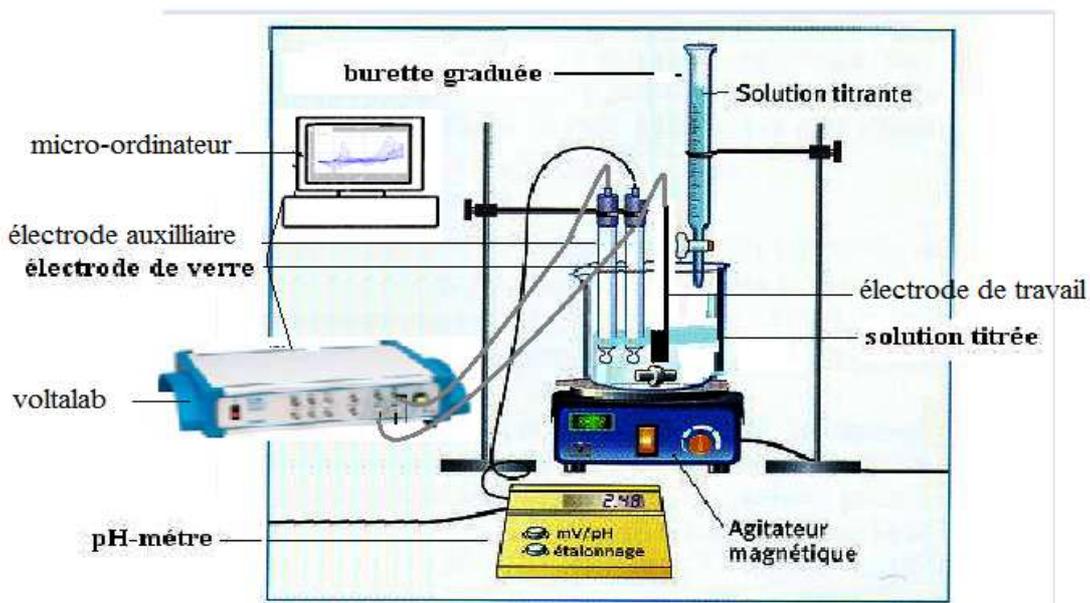


Figure.III-2 : Allure générale des courbes de titrage.

### c) Effets de la polarisation de l'électrode sur l'adsorption.

L'étude de l'influence de la polarisation de l'électrode a été réalisée à l'aide d'un potentiostat dans une cellule à trois électrodes ; électrode de travail (Ti/PtO<sub>2</sub>), électrode auxiliaire (Pt) et électrode de référence (ECS). L'installation utilisée est représentée par la figure III-3



Figure,III-3: Schéma de l'installation de la voltamétrie

### III-5 Analyse de la surface de l'électrode Ti/PtO<sub>2</sub> par spectroscopie Auger

La surface des électrodes Ti/PtO<sub>2</sub>, ayant subi différents traitements spécifiques, consistant en leur immersion dans différentes solutions électrolytiques aqueuses et organiques, sans et avec polarisations anodique ou cathodique ont été analysés par spectrométrie Auger.

Les électrodes ont été traitées dans le perchlorate de sodium à 0.1M en milieu aqueux et organique (DMSO). Les polarisations ont été imposées en régime potentio-statique. Toutes les polarisations étaient mesurées par rapport à l'électrode de référence ECS. Toutes les électrodes ont été lavées à l'eau distillée avant de subir la microanalyse.

Les pourcentages de la composition chimique de chacun des éléments se trouvant sur la surface de l'électrode ont été déterminés.

### III-6 Influence de la température sur l'adsorption des ions.

Les expériences relatives à l'influence de la température sur les valeurs de l'adsorption des ions ont toutes été réalisées dans un bain d'eau thermostaté.

### III-7 Etude de l'adsorption des composés organiques sur Ti/PtO<sub>2</sub>.

L'étude de l'adsorption des composés organiques sur la surface de l'électrode Ti/PtO<sub>2</sub> a été réalisée à l'aide de la méthode (*indirecte*) chrono-ampérométrique, afin de suivre la diminution de la vitesse de la réaction de dégagement de l'oxygène ayant lieu sur l'électrode de travail (Ti/PtO<sub>2</sub>) polarisée.

Après avoir rajouté une petite quantité de composé organique à l'aide d'une seringue, nous avons enregistré une diminution de la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène. Après la stabilisation de la vitesse de la réaction, nous avons rajouté la seconde portion du composé organique. Ceci a été répété jusqu'à la diminution de la vitesse initiale de la réaction de l'ordre de 50%.

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

D'après l'étude bibliographique [6,8] il s'avère très important d'étudier l'adsorption des ions à partir de différents électrolytes dans des conditions variées (*concentration, température, nature des anions et des cations, la grandeur et le signe de la polarisation de l'électrode...*). Afin de suivre l'apparition et l'évolution de la charge électrique de PtO<sub>2</sub> et d'éclaircir la variation de la structure de l'interface électrode d'oxyde / solution électrolytique, le mécanisme de charge de la surface de l'électrode et la détermination du potentiel de charge nulle (PCN) ont été étudiés.

Différents travaux concernant l'interface entre le dioxyde de ruthénium et les électrolytes aqueux en présence et en absence de polarisations externes, sont publiés [7,9].

Le rapide développement de la recherche appliquée, a ouvert de larges perspectives à l'utilisation de nouvelles électrodes d'oxydes dans les procédés d'électrolyse, les générateurs électrochimiques d'énergie électrique et les systèmes électrochromiques.

#### IV-1-Résultats de l'analyse de l'électrode Ti/PtO<sub>2</sub> aux rayons X.

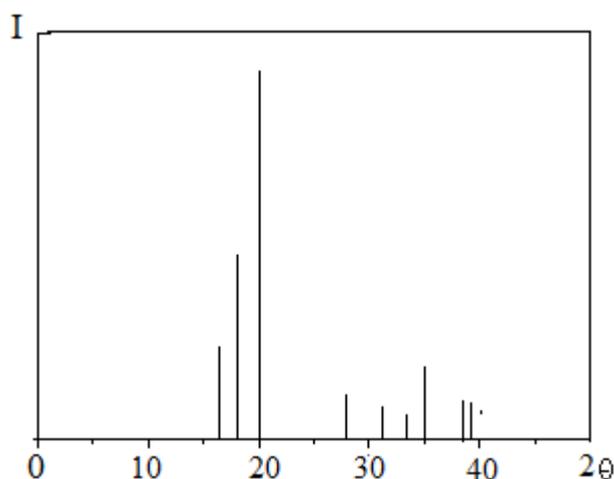
L'analyse de la composition chimique et de la structure cristallographique de l'électrode ont été réalisés aux rayons X et les résultats sont présentés sur la figure IV-1 exprimant l'intensité des pics en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Sur le spectre considéré, nous constatons que les pics importants sont situés aux angles  $\theta = 35^\circ, 38^\circ, \text{ et } 40^\circ$ , ce qui correspond à l'importante phase du dioxyde de platine PtO<sub>2</sub> qui possède une structure orthogonale de type rutile.

Le spectre montre la présence d'autres pics à  $\theta = 53^\circ, 62^\circ \text{ et } 65^\circ$ , indiquant que l'électrode contient des traces de platine métallique et de tétrachlorure de titane correspondant aux pics  $\theta = 70^\circ, 76^\circ \text{ et } 78^\circ$ .

Les impuretés de Pt métallique permettent une amélioration de la conductivité et des propriétés électrocatalytiques de l'oxyde.

A part le dioxyde de platine (PtO<sub>2</sub>), la surface de l'électrode contient des traces de platine métallique et du TiCl<sub>4</sub>, provenant de l'acide H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et du substrat de Ti.



**Figure. IV-1:** Pics caractéristiques de l'analyse du PtO<sub>2</sub> par DRX.

La comparaison des pics de l'analyse du PtO<sub>2</sub> à l'aide de la DRX avec les données des fiches STM a montré que notre dioxyde possède une structure orthogonale de type rutile.

#### **IV-2- Résultats de la détermination de la résistance spécifique de l'électrode Ti/PtO<sub>2</sub>.**

La conductivité de tout corps solide dépend de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge, qui à leur tour dépendent de la température et déterminent la dépendance de la conductivité en fonction de la température.

Actuellement dans l'industrie électrochimique le nombre d'oxydes répondant aux exigences électriques est restreint.

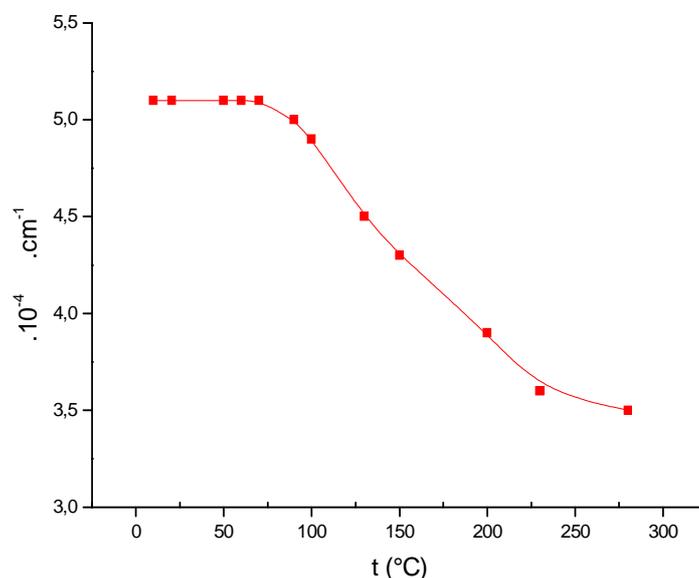
Dans cette partie de travail, nous avons étudié la détermination de la résistance spécifique (résistivité) de l'électrode PtO<sub>2</sub> en fonction de la température entre 25°C et 330°C.

Les résultats de l'étude de la dépendance de la résistance spécifique en fonction de la variation de la température sont représentés sur la figure IV-2.

A partir de cette figure, nous remarquons que dans l'intervalle des températures allant de 25 à 80°C, la résistance spécifique ne dépend nullement de la température.

Lors de l'augmentation de la température au-delà de 80°C, nous constatons une diminution de la résistance spécifique, ce qui est caractéristique des corps solides possédant une conductivité de type métallique.

D'après les résultats de la détermination de la résistivité, l'électrode  $\text{PtO}_2$  possède une conductivité de type métallique et une résistance spécifique égale à  $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm.cm}^{-1}$  à température située autour de  $25^\circ\text{C}$ .



**Figure.IV-2 :** Dépendance de la résistance spécifique de  $\text{PtO}_2$  en fonction de la température.

### IV-3 Détermination du potentiel de charge nulle (PCN).

La figure IV-3, représente la variation du pH de la solution  $0,1\text{M}$  en  $\text{NaCl}$  (courbes D et E) et de la solution  $10^{-1}\text{M}$  en  $\text{NaNO}_3$  (courbes B et C), en fonction du temps.

Nous constatons que pour le premier électrolyte ( $\text{NaCl}$ ), les courbes D et E tendent vers la valeur de  $\text{pH}=7,1$  et les courbes B et C vers la valeur de  $\text{pH}= 5$ .

Les  $\text{pH}=7,1$  et  $\text{pH}=5$ , sont notés  $\text{pH}_0$  et correspondent respectivement au point de charge nulle PCN des deux solutions dans lesquelles ils ont été mesurés.

Le  $\text{pH}_0=7,1$  correspond au PCN de l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans la solution  $10^{-1}\text{M}$  en  $\text{NaCl}$  et le  $\text{pH}_0 =5$  correspond au PCN de  $\text{PtO}_2$  dans  $10^{-1}\text{M}$  en  $\text{NaNO}_3$ .

A ces  $\text{pH}$ , la surface de l'électrode  $\text{PtO}_2$  est équichargée, ce qui peut être écrit.

$$\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-} \quad \text{et} \quad \Gamma_{\text{Ct}^+} = \Gamma_{\text{An}^-}$$

L'excès superficiel peut s'écrire comme suit:

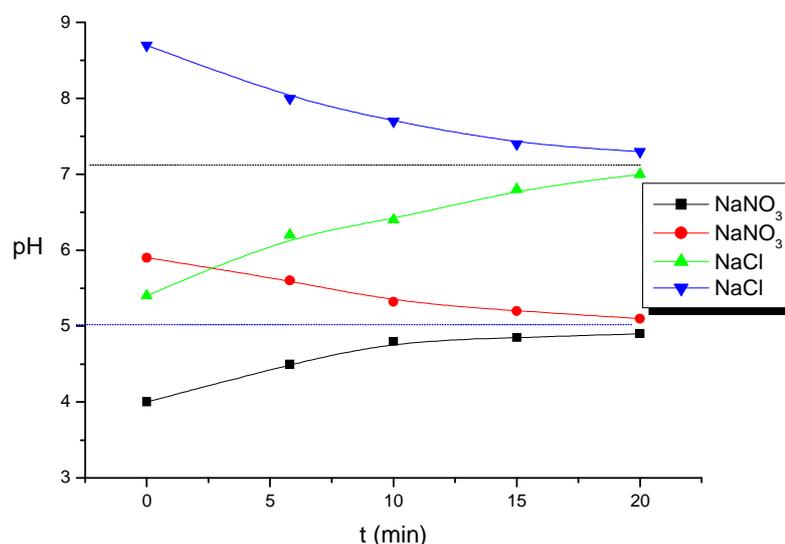
$$\Gamma = (\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}).$$

et la charge de l'électrode est déterminée par la relation suivante:

$$Q = F.\Gamma$$

Pour la détermination du point de charge nulle, nous avons utilisé la pH-métrie, qui consiste en la mesure de la variation du pH des électrolytes en fonction du temps de séjour (temps de contact) de l'électrode d'oxyde dans la solution.

Afin d'illustrer les mesures expérimentales de la détermination du  $pH_0$  dans les deux électrolytes, NaCl (courbes D,E) et  $NaNO_3$  (courbes B,C) à 0.1M nous avons choisi de représenter les résultats de la mesure de pH dans ces électrolytes comme indiqué dans la figure IV-3.



**Figure.IV-3 :** Courbes de détermination du  $pH_0$

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que les deux courbes tendent à se rencontrer vers une valeur commune appelée  $pH_0$  et la mesure du potentiel par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) représente le potentiel de charge nulle.

L'allure des courbes est typique dans le cas de tous les électrolytes étudiés, cependant les valeurs du  $pH_0$  et du (PCN) sont différentes.

Dans le cas où  $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ , nous aurons l'excès superficiel  $\Gamma = 0$  et la charge totale de la surface est nulle, selon:

$$Q = F. (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = 0$$

A partir de la relation ci-dessus indiquée, on peut déduire, que lors de la détermination de la valeur ( $\square$ ), les différents cas suivants peuvent se présenter:

$$\text{pH} \gg \text{pH}_0 \longrightarrow \Gamma_{\text{H}^+} \ll \Gamma_{\text{OH}^-} \longrightarrow \square < 0 \quad (1)$$

$$\text{pH} \ll \text{pH}_0 \longrightarrow \Gamma_{\text{H}^+} \gg \Gamma_{\text{OH}^-} \longrightarrow \square > 0 \quad (2)$$

$$\text{pH} = \text{pH}_0 \longrightarrow \Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-} \longrightarrow \square = 0 \quad (3)$$

Dans le cas où nous avons la condition (1), nous constatons l'acidification de la solution ( $\Gamma_{\text{OH}^-} \gg \Gamma_{\text{H}^+}$ ), dans le cas correspondant à la condition (2), il y a la basification de la solution ( $\Gamma_{\text{OH}^-} \ll \Gamma_{\text{H}^+}$ ), alors que dans le cas relatif à la condition (3), à  $\text{pH} = \text{pH}_0$ , nous ne remarquons aucune variation du pH de la solution lors du contact de l'électrode  $\text{PtO}_2$  avec la solution et on a l'égalité suivante  $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$  et par conséquent la charge totale de la surface de l'électrode est nulle.

Le potentiel de charge nulle de l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans l'électrolyte  $10^{-1}\text{M NaNO}_3$ , mesuré par rapport à l'électrode de référence (ECS), est égal à  $E_{\square=0} = 0.5\text{V}$ .

Les  $\text{pH}_0$  et leurs potentiels de charge nulle correspondants ont été déterminés expérimentalement dans les électrolytes suivants:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{LiClO}_4$ .

Les différentes valeurs de  $\text{pH}_0$  et de PCN, mesurés dans les différents électrolytes sont donnés dans le tableau IV-1

**Tableau.IV-1:** Valeurs des  $\text{pH}_0$  et des PCN de l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans différents électrolytes

Electrolytes aqueux	$\text{pH}_0$	(PCN), $E_{\square=0}$ (V)
0.1M $\text{NaNO}_3$	5.0	0.62
0.1 M $\text{NaCl}$ .	5.3	0.65
0.1M $\text{NaPO}_3$	5.6	0.68
0.1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	5.1	0.58
0.1 M $\text{LiClO}_4$	5.8	0.69

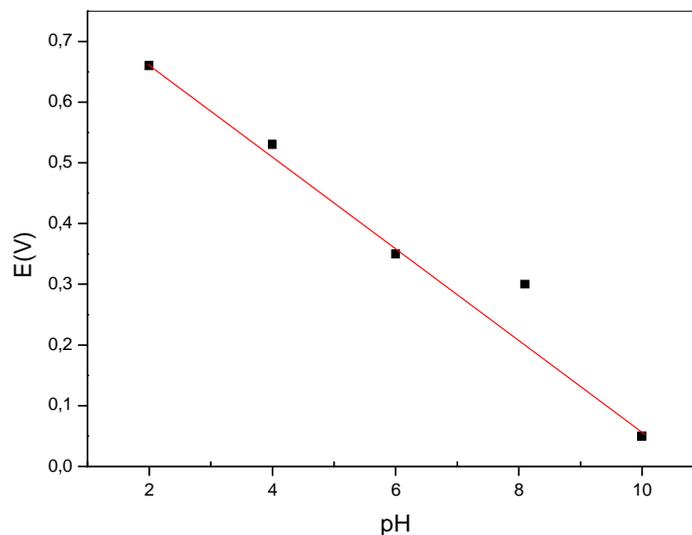
D'après les valeurs des  $pH_0$  mesurés dans les différents électrolytes, nous constatons que l'état d'équi-adsorption de la surface du dioxyde de platine, correspond à des valeurs de PCN situées entre 0,6 et 0,7V.

La connaissance de la valeur du  $pH_0$  nous permet de poursuivre le travail dans le but d'éclaircir séparément les phénomènes d'adsorption des anions et des cations, qui à leur tour nous permettent de déterminer le signe et la valeur de la charge superficielle de l'électrode et de comprendre d'avantage les phénomènes à l'interface  $PtO_2$ / électrolyte.

#### IV-4 Vérification de l'équation de Nernst sur l'électrode $PtO_2$ .

Il est connu, que le potentiel des électrodes d'oxydes de métaux nobles ( $RuO_2$  et  $IrO_2$ ), mesuré par rapport à une électrode de référence et en absence de polarisation externe dépend du pH de la solution avec laquelle il est en contact et se soumet à la relation de Nernst dans l'intervalle des  $pH= 2$  à 10.

Les résultats expérimentaux de la dépendance du potentiel de l'électrode  $PtO_2$  en fonction du pH sont représentés sur la figure IV-4.



**Figure.IV-4:** Dépendance du potentiel d'abandon de l'électrode  $PtO_2$  dans  $NaNO_3$  en fonction du pH de la solution.

D'après ce graphe, nous constatons que le potentiel de l'électrode  $PtO_2$  varie linéairement avec la variation du pH dans tout l'intervalle allant de 2 à 10, et que la variation du pH d'une unité, conduit au déplacement du potentiel de 0,059 mV. En utilisant la dépendance du potentiel d'abandon de l'électrode dans une solution électrolytique en fonction

du pH de celle-ci,  $E = f(\text{pH})$ , il nous est possible de déterminer la valeur du potentiel de charge nulle  $E_{\square=0}$  (PCN) et le  $\text{pH}_0$  correspondant.

#### IV-5 Détermination de l'adsorption des ions et la charge superficielle sur l'électrode $\text{PtO}_2$ .

L'analyse de la littérature a montré qu'il existe une importante quantité de données concernant l'adsorption des ions sur les poudres d'oxydes de métaux (12) et certaines électrodes de dioxyde de métaux déposés sur substrat (13), telles que  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , et ORTA (30% $\text{RuO}_2$  + 70% $\text{TiO}_2$ ).

##### 1) Cinétique de l'adsorption des ions.

Dans la présente partie du travail, l'adsorption des ions ( $\Gamma$ ) et la charge ( $\square$ ) de la surface ont été déterminées par titrage potentiométrique dans différents électrolytes et différentes conditions (concentrations, pH, polarisations et températures). Les valeurs stationnaires de l'adsorption des ions sur les électrodes sont atteintes au bout d'une vingtaine de minutes; ceci témoigne de l'instauration rapide de l'équilibre primaire avec la participation des ions  $\text{H}^+ / \text{OH}^-$ .

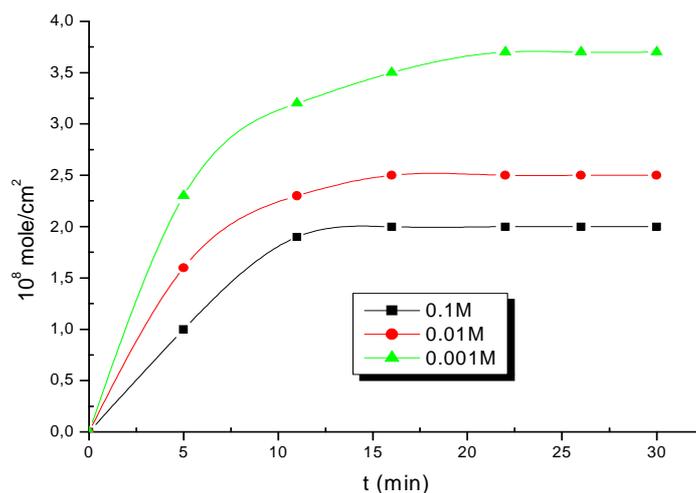
Les dépendances de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$ , à différentes concentrations et à  $\text{pH} = 8,4$  sur la surface de l'électrode  $\text{PtO}_2$ , sont représentées sur la figure IV-5.

Les courbes de cette figure, correspondent aux concentrations respectives de l'électrolyte  $\text{NaCl}$  suivantes 0,1; 0,01 et 0,001M. Nous remarquons que la valeur de l'adsorption augmente avec la concentration de l'électrolyte. L'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  a été calculée à partir du principe de l'électro-neutralité de la couche superficielle du dioxyde de  $\text{PtO}_2$ , conformément à la relation suivante :

$$\text{pH} \gg \text{pH}_0 \longrightarrow \Gamma_{\text{H}^+} \ll \Gamma_{\text{OH}^-} \longrightarrow \square < 0$$

L'adsorption des anions se fait dans le domaine des pH acides conformément à l'expression suivante :

$$\text{pH} \ll \text{pH}_0 \longrightarrow \Gamma_{\text{H}^+} \ll \Gamma_{\text{OH}^-} \longrightarrow \square > 0 \quad (2)$$

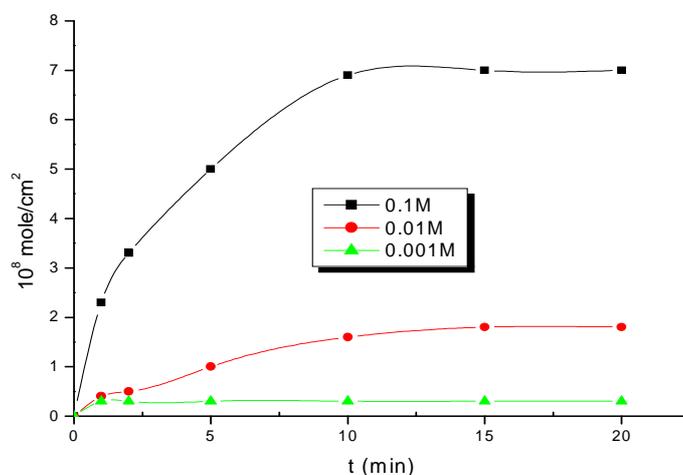


**Figure.IV-5:** Cinétique d'adsorption des cations  $\text{Na}^+$  à partir de  $\text{NaCl}$  à différentes concentrations et à  $\text{pH}=8,4$ .

L'adsorption de plusieurs anions sur l'électrode a été étudiée. A titre indicatif nous présentons ci-dessous la figure indiquant la variation de l'adsorption des anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  provenant du mélange ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ ), en fonction du temps à différentes concentrations et à  $\text{pH}=3$  sur  $\text{PtO}_2$  représentées par les 3 courbes 1 :  $10^{-1}$  M ; 2 :  $10^{-2}$  M et 3 :  $10^{-3}$  M.

La cinétique d'adsorption des anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a été étudiée à  $\text{pH}=3$  à partir de l'électrolyte  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et les résultats sont représentés sur la figure IV-6.

Le graphe montre que l'équilibre d'adsorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est réalisé au bout de 10 minutes et la valeur de l'adsorption atteint  $7 \cdot 10^8$  moles /  $\text{cm}^2$  (il est à noter qu'elle augmente avec l'élévation de la concentration de l'électrolyte).

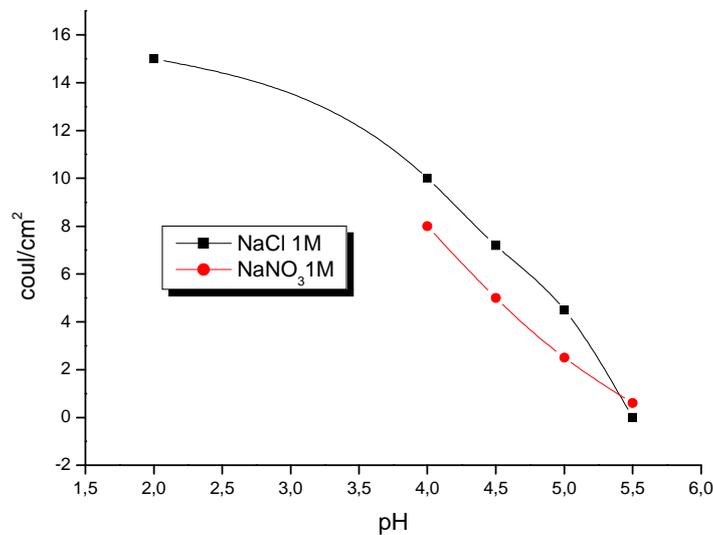


**Figure.IV-6:** Variation de l'adsorption des anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en fonction du temps à différentes concentrations de ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ ) à  $\text{pH}=3$  sur  $\text{PtO}_2$ .

## 2) Influence du pH sur l'adsorption des ions.

Etant donné que l'adsorption des ions à partir des électrolytes aqueux dépend surtout de la concentration des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , il a été judicieux d'étudier et d'éclaircir l'influence du pH des solutions électrolytiques à différentes concentrations sur la valeur de l'adsorption, qui nous permettra de déterminer la charge superficielle de l'électrode.

Quelques exemples de résultats obtenus dans différents électrolytes pour certains ions sont représentés sur les figures IV-7, IV-8 et IV-9.



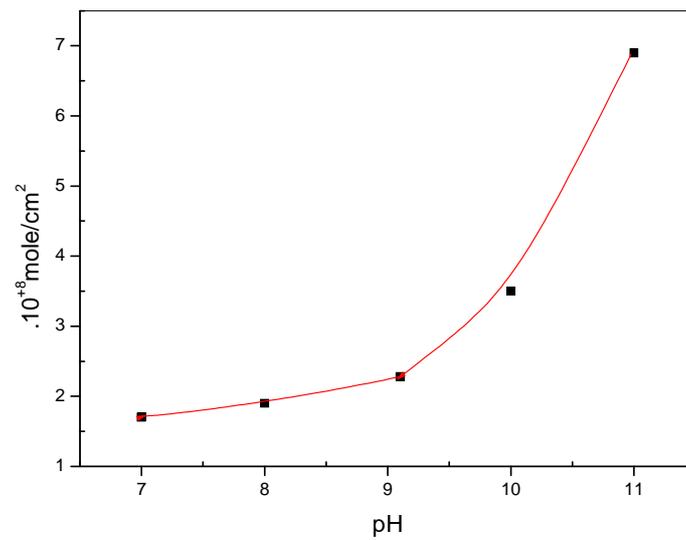
**Figure.IV-7:** Dépendance de la densité de charge superficielle ( $\square$ ) (adsorption d'anions) sur l'électrode  $PtO_2$  en fonction du pH.

Nous remarquons que l'adsorption des ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  diminue lorsque le pH des électrolytes se déplacent vers des valeurs basiques proches du  $pH_0$  de l'électrode  $PtO_2$ , Ceci est en étroite conformité avec les données bibliographiques relatives aux résultats obtenus lors des études des électrodes  $RuO_2$  et  $IrO_2$ . A pH acide, l'électrode  $PtO_2$  est chargée positivement par les ions  $H^+$ , ce qui favorise l'adsorption des anions sur la surface de l'électrode  $PtO_2$ .

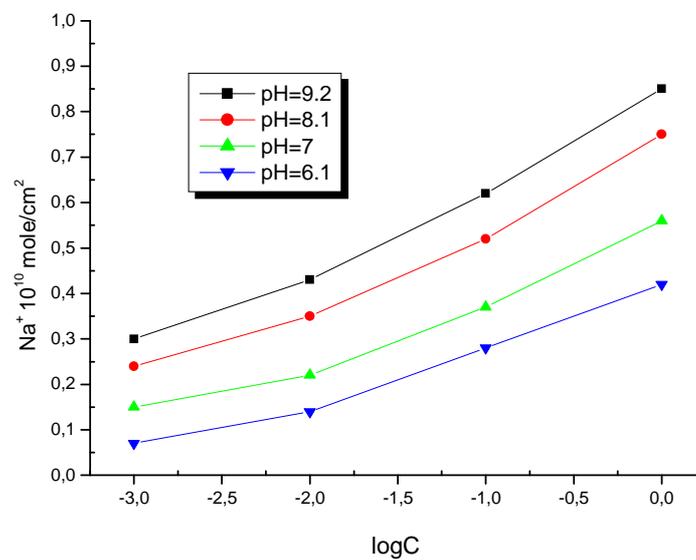
A l'inverse du pH acide, dans les électrolytes ayant un pH basique, la surface de l'électrode doit se charger négativement et favoriser l'adsorption des cations de l'électrolyte.

Ceci a été prouvé et démontré par l'étude de l'adsorption (*charge superficielle*) des ions de  $Na^+$  à partir de l'électrolyte  $NaNO_3$  à concentration égale à  $10^{-2}M$ , dont les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure.IV-8.

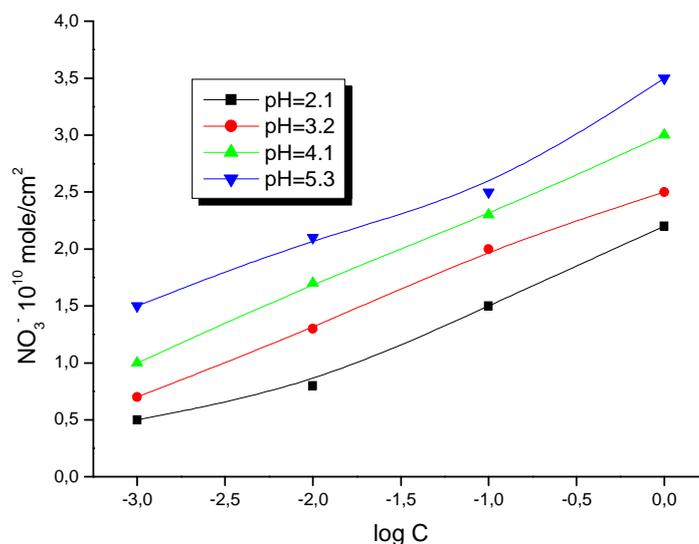
D'après cette dernière, nous remarquons que la valeur de l'adsorption (*charge superficielle*) est approximativement multipliée par trois en passant d'un  $pH=7$  à un  $pH=11$ .



**Figure.IV-8:** Dépendance de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  en fonction du pH sur l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans  $\text{NaNO}_3$   $10^{-2}$  M.



**Figure.IV-9:** Dépendance de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  en fonction de la concentration des ions dans  $\text{NaNO}_3$  sur  $\text{PtO}_2$  à différents pH.



**Figure.IV-10:** Dépendance de l'adsorption des ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la concentration des ions dans  $\text{NaNO}_3$  sur  $\text{PtO}_2$  à différents pH.

D'après l'analyse bibliographique, à part le pH qui influe sur la valeur de l'adsorption des ions et la nature du signe de leur charge, la concentration des électrolytes n'influe que sur la valeur de la charge électrique. Des expériences ont été réalisées afin d'éclaircir l'importance de l'influence de la concentration des électrolytes sur l'adsorption des cations figure IV-9 et anions figure IV-10.

Dans cette partie de l'étude, la concentration de l'électrolyte  $\text{NaNO}_3$  a été variée dans l'intervalle allant de 1M jusqu'à  $10^{-3}$  M.

Les figures IV-9 et IV-10 montrent que l'adsorption des ions (*la charge superficielle de l'électrode*) augmente avec l'élévation de la concentration de l'électrolyte ( $10^{-3}$  M à 1 M), entraînant une augmentation de la charge électrique superficielle de l'électrode de 3 à 4 fois.

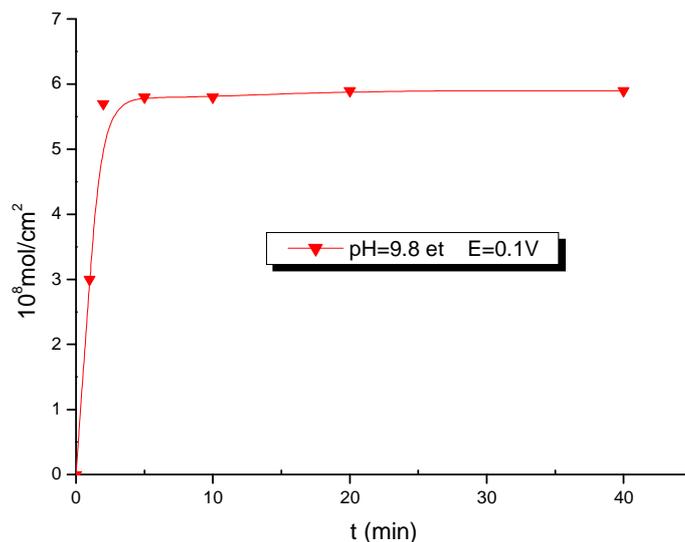
### 3) Influence de la polarisation sur l'adsorption des ions.

En général, les électrodes sont utilisées dans les systèmes électrochimiques fonctionnant sous tension externe. Certaines électrodes à base de dioxyde de métaux sont utilisées dans le cas de la synthèse électrochimique comme matériaux d'anodes, sur lesquelles sont réalisées des réactions d'oxydation de composés minéraux ou organiques.

Il est important de noter que la polarisation des électrodes métalliques, dans l'intervalle de la stabilité de l'eau (solvant) et de l'électrolyte de fond, la surface de l'électrode métallique se charge positivement ou négativement suivant le signe de la polarisation externe imposée. Cependant et d'après la littérature, les électrodes à base de

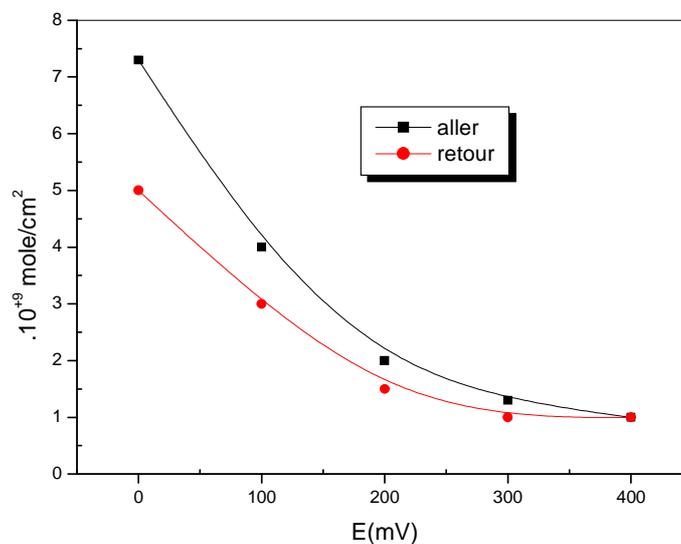
dioxyde de métaux dans les milieux aqueux sont chargées à l'aide des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , selon la valeur du pH de l'électrolyte par rapport au  $pH_0$  de l'électrode dans ce même électrolyte.

Dans le but d'éclaircir l'influence de la polarisation sur la valeur et la nature des ions adsorbés à la surface de l'électrode  $PtO_2$ , nous avons réalisé certaines expériences dans différents électrolytes à différents pH et concentrations.



**Figure.IV-11:** Cinétique d'adsorption des ions  $Na^+$  sur  $PtO_2$

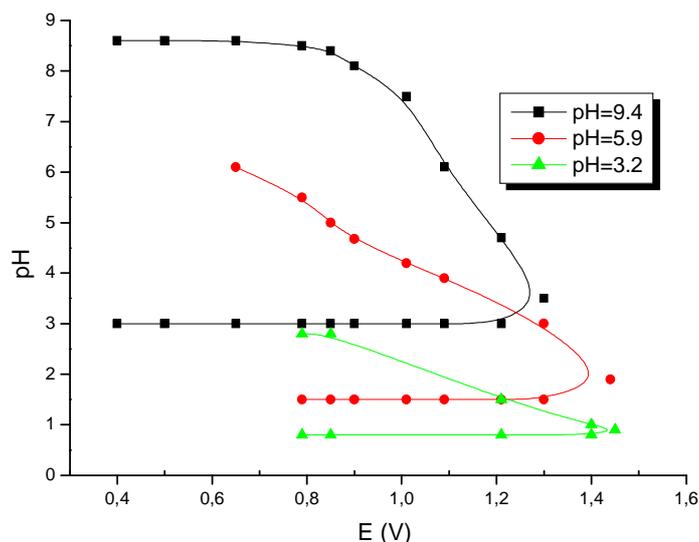
D'après la figure ci-dessous indiquée, nous constatons qu'à pH constant la polarisation anodique entraîne une faible diminution de la quantité d'ions  $Na^+$  adsorbés à la surface de l'électrode. Cette faible diminution de l'adsorption entraîne une faible variation de la charge de la surface de l'électrode  $PtO_2$ .



**Figure.IV-12:** Influence de la polarisation anodique sur l'adsorption de  $Na^+$  dans  $NaClO_4$   $10^{-3}M$  à  $pH= 9,7$ .

La figure ci-dessus montre l'influence de la polarisation de l'électrode en contact avec l'électrolyte  $\text{NaClO}_4$ ,  $10^{-3}\text{M}$  qui induit une diminution de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  en mode anodique (*courbe aller*) et leur réadsorption en mode cathodique (*courbe retour*). La valeur de la polarisation a varié entre 0 et 400 mV.

La figure ci-dessous représente la variation du pH de l'électrolyte en fonction de la variation du potentiel dans les sens cathodique et anodique.



**Figure.IV-13** : Variation du pH de la solution  $\text{NaCl}$  1 M, en fonction du potentiel de l'électrode  $\text{PtO}_2$  à différents pH initiaux.

Le potentiel de l'électrode a varié entre 0,4V à 1,5 V dans les deux sens.

D'après la figure IV-13, nous constatons que l'augmentation du potentiel anodique de l'électrode induit un abaissement du pH de la solution. Cette diminution témoigne d'un enrichissement de la solution en ions  $\text{H}^+$  ( $\text{Ct}^+$ ), libérés par la surface de l'électrode.

A l'inverse, lors de la diminution de la valeur du potentiel anodique, le pH de la solution reste constant.

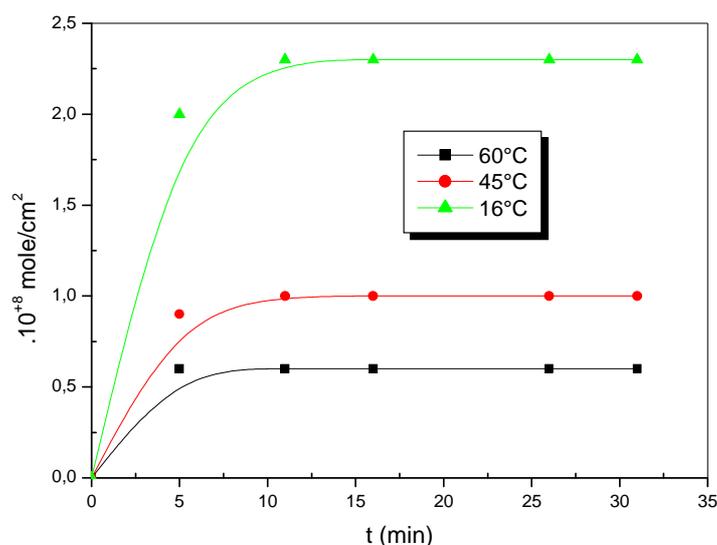
Cette constatation est valable pour les trois cas de pH initiaux ; cependant la différence entre les quantités d'ions  $\text{OH}^-$  (*déplacements des pH*) dépend de la valeur du pH initial.

#### 4-Influence de la température sur l'adsorption des ions sur $\text{PtO}_2$ .

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des ions possède un grand intérêt tant pratique que théorique. Les électrodes d'oxydes fonctionnent, par exemple dans l'industrie du chlore à  $t^\circ=95^\circ\text{C}$ . D'un autre côté, l'effet de l'influence de la température permet d'éclaircir la nature de l'adsorption des ions et l'interaction des ions à la surface de

l'électrode. Pour la détermination de l'influence de la température, l'étude a été effectuée dans l'intervalle allant de la l'ambiante à 90°C.

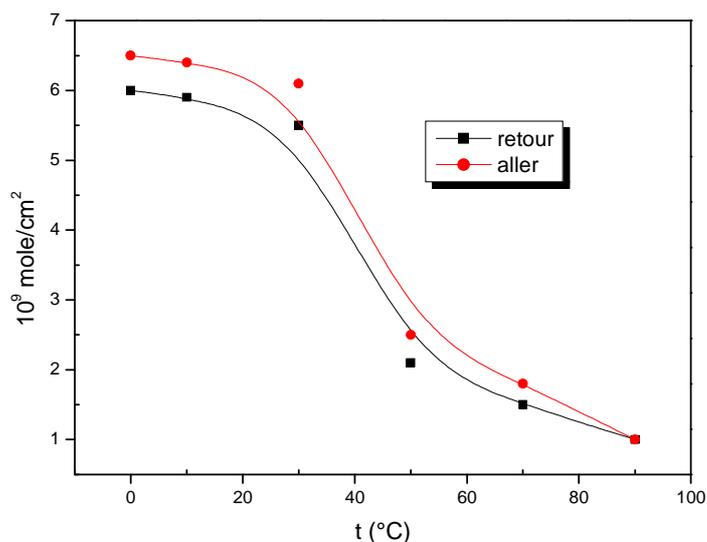
Sur la figure IV-14, est représentée la cinétique de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  à trois températures 16 °C, 45 °C et 60 °C, à partir d'une solution tampon  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Nous remarquons que la valeur de l'adsorption diminue avec l'élévation de la température.



**Figure.IV-14:** Cinétique de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  à partir de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sur  $\text{PtO}_2$  à différentes températures.

Le résultat de l'étude de l'influence de la température sur la valeur de l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  à partir de la solution  $\text{NaNO}_3, 10^{-2}\text{M}$  est montré sur la figure IV-15 où sont présentées les courbes d'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  en fonction de la température, respectivement lors de l'augmentation de cette dernière (courbe *aller*) et sa diminution (courbe *retour*).

D'après cette figure, nous remarquons que dans l'intervalle des températures allant de 30°C à 50°C, il y a une grande influence de la température sur l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  qui se manifeste par un fort saut de désorption (courbe *aller*). Les valeurs de l'adsorption en sens inverse sont par ailleurs légèrement inférieures (courbe *retour*), on parle d'hystérésis.

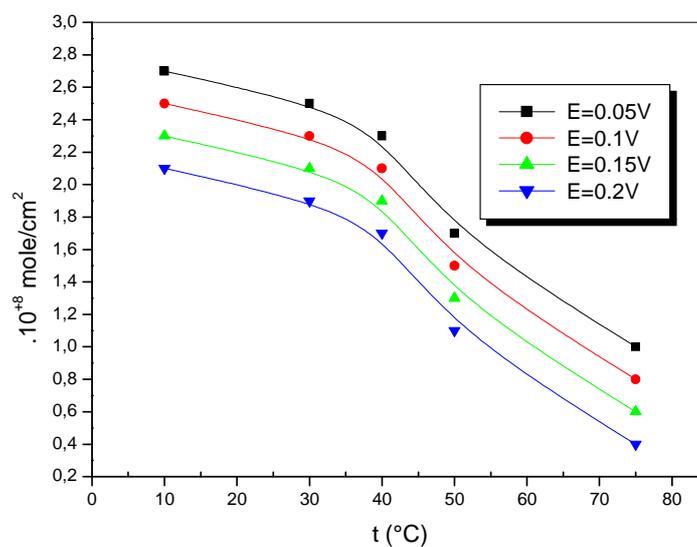


**Figure. IV-15:** Influence de la température sur l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  sur  $\text{PtO}_2$  à partir  $\text{NaNO}_3$   $10^{-2}$  M.

L'influence de la température sur l'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  à partir de la solution  $\text{NaNO}_3$   $10^{-2}$  M à différentes valeurs de la polarisation, est montrée sur la figure IV-16.

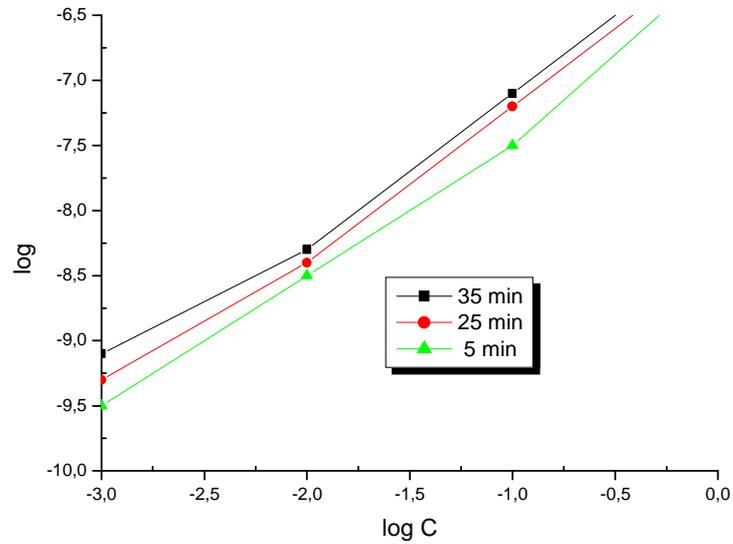
A partir de cette figure nous remarquons que la valeur de l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. La plus grande diminution est située dans l'intervalle des températures allant de  $30^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ .

Notons que le caractère de l'influence de la température est conservé pour les différentes valeurs de la polarisation.

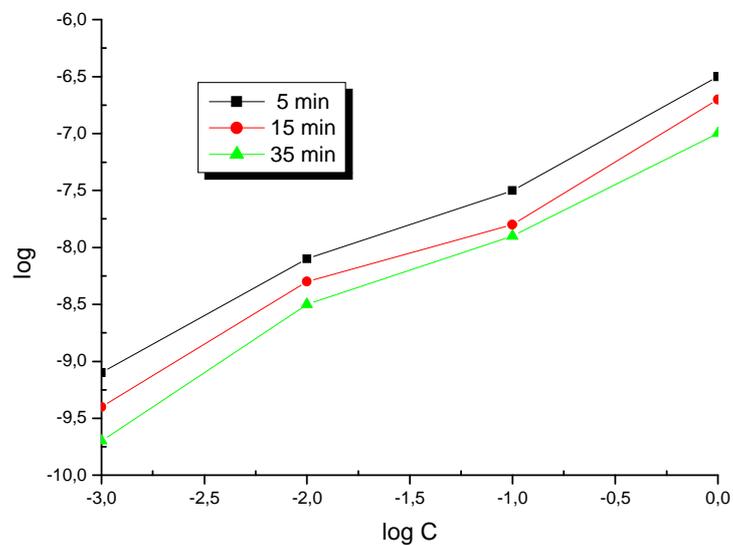


**Figure. IV-16:** Influence de la température sur l'adsorption de  $\text{Na}^+$  à partir de  $\text{NaNO}_3$ ,  $10^{-2}$  M de sur  $\text{PtO}_2$  à  $\text{pH}=9,18$  et à différentes polarisations :

Les isothermes d'adsorption des cations  $\text{Na}^+$  et des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  sur l'électrode sont représentées respectivement par les figures IV-17 et IV-18.



**Figure.IV-17:** Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Na}^+$  sur l'électrode  $\text{PtO}_2$



**Figure.IV-18:** Isotherme d'adsorption des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  sur l'électrode  $\text{Ti/PtO}_2$

D'après ces deux figures, nous constatons que l'isotherme d'adsorption des cations  $\text{Na}^+$  et des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  se présentent sous forme de droites et se soumettent à la relation suivante :

$$\Gamma = A_1 (C_1)^{A_2}$$

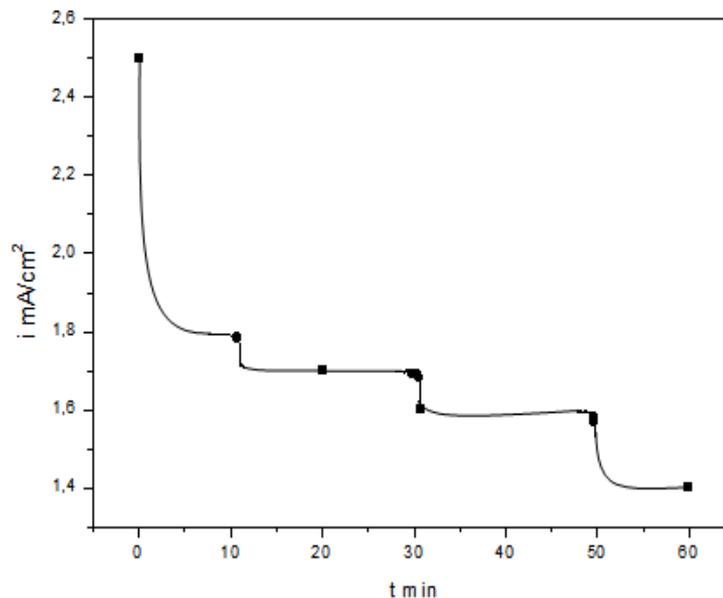
ou sous forme logarithmique:  $\log \Gamma = A_1 + A_2 \log C$

Les isothermes obtenues sont parfaitement décrites par la relation de FREINDLICH.

#### IV-6 Influence de l'adsorption des composés organiques sur la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène sur Ti/PtO<sub>2</sub>.

L'influence de l'adsorption de certains composés sur la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène sur l'électrode de PtO<sub>2</sub> a été étudiée sous l'effet des composés suivants : Butanol (noté B), Diméthyl-formamide (DMF), acétonitrile (AN) et la butanone (D)

Les résultats expérimentaux représentant la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène en présence de composés organiques sont illustrés sur la figure IV-19.



**Figure.IV-19:** Variation du courant en fonction du temps de dégagement d'oxygène sur PtO<sub>2</sub> en présence de DMF dans une solution de LiNO<sub>3</sub> à  $\Delta E = 1,0V$ .

A partir de la figure ci-dessus, nous constatons que la vitesse de la réaction (i) diminue avec la concentration des ajouts des composés organiques dans la solution.

Cette diminution peut être expliquée par le fait que ces composés s'adsorbent sur la surface de l'électrode et la bloque partiellement, du fait qu'ils forment probablement un film protecteur à la surface de l'électrode. Ceci peut être utilisé dans le ralentissement de la corrosion électrochimique de l'électrode PtO<sub>2</sub>.

L'exploitation des résultats de la figure IV-19 et de ceux présentés dans le tableau IV-2 pour les autres composés organiques, nous permet non seulement d'évaluer le taux de

recouvrement de la surface par ces composés, mais aussi de constater le ralentissement de la réaction électrochimique de dégagement d'oxygène à la surface de l'électrode.

Pour l'évaluation du degré de remplissage de la surface par les composés adsorbés à la surface de l'électrode, nous avons utilisé la relation suivante:

$$\theta = \lg \left( \frac{I}{I^0} \right) \text{ à } \Delta E = \text{const.}$$

où:  $\theta$  - taux de remplissage de la surface.

$I$  - courant (i) en absence de composé organique.

$I_0$  - courant (i) en présence de composé organique.

La variation du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface, par les différents composés organiques en fonction de la nature du composé chimique utilisé est donnée par le tableau IV-2.

**Tableau. IV-2.** Variation du taux de recouvrement en fonction de la nature du composé organique utilisé (DMF), (AN), (B) et (D).

Composé organique	DMF	AN	D	B
$I / I_0$	0.35	0.76	0.5	0.64

Nous constatons que les taux de recouvrement de la surface de l'électrode ( $\theta$ ) pour les différents composés étudiés augmentent selon la série suivante:

$$\theta_{AN} > \theta_B > \theta_D > \theta_{DMF}$$

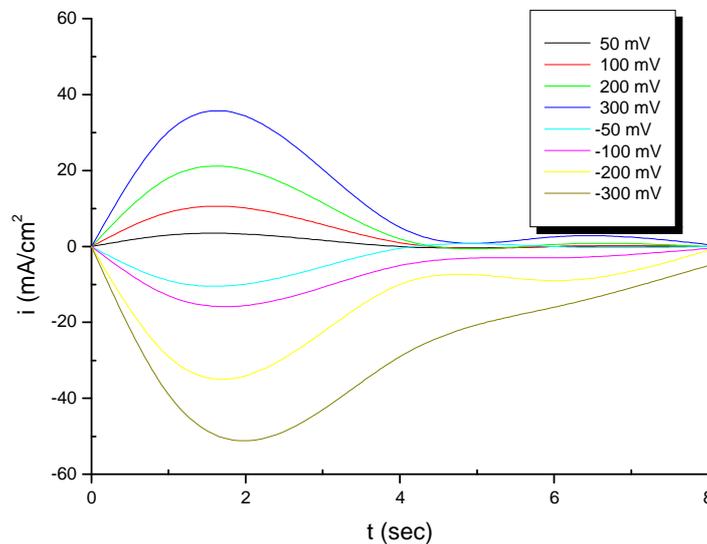
#### IV-7 Processus électrochimiques ayant lieu avec la participation de la phase solide de l'oxyde.

D'après la littérature [43, 44 et 46], il a été constaté que lors d'une petite polarisation des électrodes d'oxydes de métaux  $RuO_2$  et  $IrO_2$ , dans le circuit électrochimique il apparaît un courant non stationnaire qui tend vers zéro avec le temps, correspondant à une certaine quantité d'électricité.

Afin de vérifier la similitude du comportement de l'électrode  $\text{PtO}_2$  avec les électrodes  $\text{RuO}_2$  et  $\text{IrO}_2$ , nous avons plongé l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans une solution électrolytique et on lui a appliqué des polarisations anodiques et cathodiques égales à 50, 100, 200 et 300mV, puis avons enregistré la variation du courant en fonction du temps, représentées par la figure IV-20. D'après celle-ci, nous remarquons que le courant enregistré augmente avec l'élévation de la valeur de la polarisation aussi bien en polarisation anodique que cathodique.

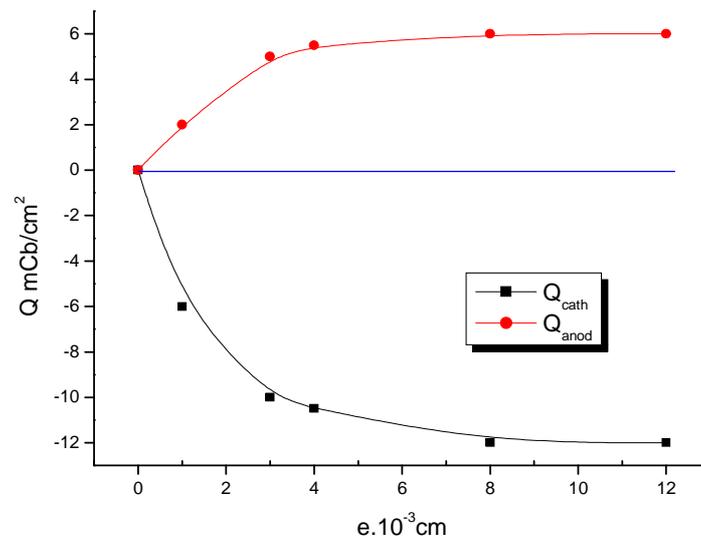
La densité de courant (*anodique et cathodique*) apparu lors de la polarisation est de l'ordre de quelques milliampères par centimètre carré.

Le courant ayant apparu lors de la polarisation de l'électrode est relié au phénomène de transfert des ions du volume de la solution vers l'interface du dioxyde, dont une partie de ces ions s'insère dans la phase solide du dioxyde.



**Figure. IV-20:** Variation du courant enregistré lors de la polarisation anodique et cathodique de l'électrode  $\text{PtO}_2$  en contact avec  $\text{LiNO}_3$  0,1M.

Afin de vérifier que la couche superficielle du dioxyde participe à ce phénomène interfacial, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la quantité d'électricité mesurée lors de la polarisation de l'électrode. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure IV-21. A partir de ces courbes, nous constatons que la quantité d'électricité (*anodique et cathodique*) mesurée augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cependant, au-delà d'une certaine épaisseur, la quantité d'électricité reste constante. Ceci témoigne que l'insertion des ions de l'électrolyte dans la couche d'oxyde se fait à épaisseur limitée.

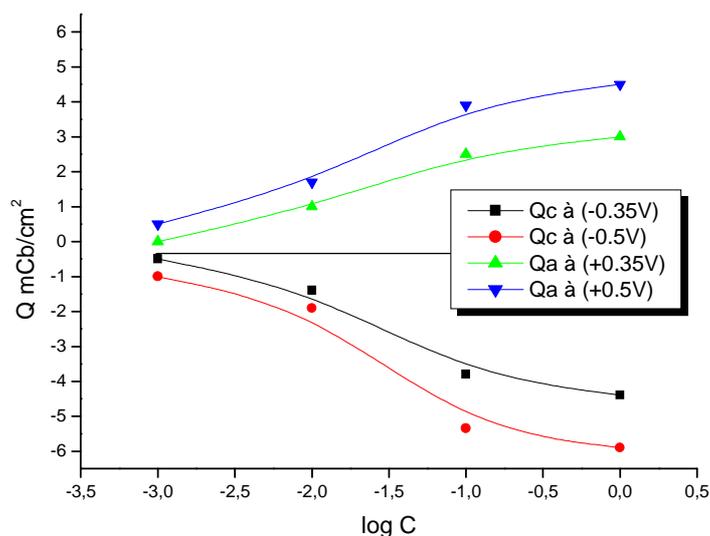


**Figure.IV-21:** Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde  $\text{PtO}_2$  sur la quantité d'électricité. (polarisation à  $\Delta E = \pm 0,35 \text{ V}$ ).

La figure IV-22 représente la variation de la quantité d'électricité en fonction de la concentration de perchlorate de lithium dans l'acétonitrile. Le choix de ce milieu nous a permis d'éviter l'intervention des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  de l'eau dans le processus interfacial et mettre plutôt en évidence le rôle des ions de l'électrolyte dans ce phénomène qui se manifeste par l'apparition d'une quantité d'électricité due à leur adsorption et diffusion dans le matériau de l'électrode. Notons que la différence en quantité d'électricité, apparues sur la figure IV.22 entre les parties anodique et cathodique est en fait due à la petite taille de l'ion lithium par rapport aux ions  $\text{ClO}_4^-$  qui lui permet d'être plus accessible dans le réseau du matériau.

D'après ce graphe, nous remarquons qu'à polarisation constante, la quantité d'électricité mesurée augmente sensiblement dans l'intervalle des concentrations étudiées. Cette augmentation est remarquée aussi bien pour les polarisations anodiques que pour la cathodiques.

La quantité d'électricité qui apparaît lors de la polarisation correspond à la quantité de particules chargées ayant pris part au phénomène inter-facial.



**Figure. IV-22:** Variation de la quantité d'électricité en fonction du logarithme de la concentration de  $\text{LiClO}_4$  dans l'acétonitrile.

#### IV-8-Résultats expérimentaux de la microanalyse par spectrométrie Auger.

L'analyse de la surface de l'électrode à l'aide de la spectroscopie Auger a été réalisée pour l'électrode  $\text{PtO}_2$  ayant subi des traitements électrochimiques dans différentes conditions:

- Polarisation anodique dans l'électrolyte  $\text{NaClO}_4$  en milieu aqueux, dans les conditions de dégagement d'oxygène ( $\Delta E = 1,0\text{V}$ ).
- Polarisation cathodique dans l'électrolyte  $\text{NaClO}_4$  en milieu organique (DMSO) dans les conditions de dégagement d'hydrogène ( $\Delta E = 1,0\text{V}$ )
- Contact de l'électrode  $\text{PtO}_2$  avec des solutions contenant des ions adsorbés ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), sur l'oxyde à potentiel d'équilibre et à pH acide.

Les principaux résultats de l'analyse élémentaire de la surface de l'électrode sont résumés dans le tableau IV-3. L'analyse de ces données, permet de faire certaines conclusions concernant l'oxyde et ses changements dans les différentes conditions expérimentales.

La première particularité est que lors du traitement de l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans la solution aqueuse  $\text{NaClO}_4$  0.1M, ou en milieu DMSO, des traces de fer ont été détectés à la surface de l'électrode, ils proviennent probablement des impuretés du sel.

La seconde particularité est liée à l'influence de la polarisation externe qui mène à l'appauvrissement de la couche superficielle de l'oxyde en ions platine.

En milieu DMSO,  $\text{NaClO}_4$  à 0.1M et à polarisation anodique, la composition chimique de la surface de l'électrode reste relativement invariable, alors qu'à polarisation cathodique nous remarquons une diminution de la quantité de platine.

**Tableau IV-3:** Analyse de la composition de la couche d'oxyde de platine ( $\text{PtO}_2$ ).

échantillon	% des éléments chimiques					
	Pt	Ti	Fe	Mg	Cl	Al
<b>Etalon</b>	31-36	51-58	-	-	-	8-10
<b>Dans 0.1M <math>\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}</math> <math>\Delta E = +1\text{V}</math></b>	9-10	60-66	1.3-2.1	-	-	10-15
<b>Dans 0.1M <math>\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}</math> <math>\Delta E = -1.0\text{V}</math></b>	20-17	71-73	1.4-0.8	-	-	6-8
<b>Dans 0.1M <math>\text{NaClO}_4 + \text{DMSO}</math> <math>\Delta E = +1.0\text{V}</math></b>	32-39	69-60	1.1-0.7	-	-	4.2-6.1
<b>Dans 0.1M <math>\text{NaClO}_4 + \text{DMSO}</math> <math>\Delta E = -1.0\text{V}</math></b>	17-18	82	-	-	-	1-0.5

Les ions d'aluminium et de titane proviennent du substrat de Ti sur lequel est déposée la couche de  $\text{PtO}_2$ .

L'analyse de la surface à l'aide de la spectroscopie AUGER a montré que la quantité de platine en surface change à chaque fois que l'électrode est soumise à une polarisation et ce changement est dû à l'insertion des anions lors de la polarisation anodique de l'électrode.

Le déplacement des anions se fait dans le sens inverse lors de la polarisation cathodique de l'électrode auparavant anodiquement polarisée.

L'activité superficielle des ions a été caractérisée dans la littérature, en mesurant le déplacement de la valeur du  $\text{pH}_0$  ( $\Delta \text{pH}_0$ ) par rapport à l'activité superficielle mesurée dans les solutions électrolytiques diluées superficiellement non actives. Cette idée peut être écrite comme suit:

$$\Delta \text{pH}_0 = \text{pH}_0 (\text{solution à } 10^{-1}\text{M}) - \text{pH}_0 (\text{solution à } 10^{-3}\text{M})$$

et

$$\Delta \Psi = \Psi_{\square=0} (\text{solution à } 10^{-1}\text{M}) - \Psi_{\square=0} (\text{solution à } 10^{-3}\text{M})$$

Le potentiel superficiel peut être donné par la relation suivante:

$$\Delta\Psi = 0.059 (\text{pH}_0 \text{ } 10^{-1}\text{M} - \text{pH}_0 \text{ } 10^{-3}\text{M}).$$

Dans le cas où:

$\Delta\text{pH}_0 > 0$  et  $\Delta\Psi < 0$ , l'adsorption est prépondérante pour les anions,  
alors que pour  $\Delta\text{pH}_0 < 0$ , l'adsorbabilité des cations est élevée.

## CONCLUSION GENERALE

Les principales conclusions découlant de notre travail peuvent être succinctement résumées par ce qui suit :

- Le matériau d'électrode à base de  $\text{PtO}_2$  a été déposé sur un substrat en titane par méthode de décomposition thermique de l'acide hexa-chloro-platinique.
- La conductivité électrique et la structure cristallographique de l'électrode  $\text{PtO}_2$  ont été déterminées par les méthodes des quatre points et la DRX. L'électrode  $\text{PtO}_2$  possède une structure orthogonale et une conductivité métallique.
- Il a été établi que la charge de la surface de l'électrode  $\text{PtO}_2$  se forme surtout avec la participation des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  de la phase aqueuse.
- Les  $\text{pH}_0$  ainsi que les potentiels de charge nulle de l'électrode correspondants ont été déterminés dans différents électrolytes.
- La valeur et la cinétique de l'adsorption des ions ainsi que le signe et la grandeur de la charge superficielle de l'électrode  $\text{PtO}_2$  dans les électrolytes aqueux ont été étudiées par titrage potentiométrique.
- Il a été mis en évidence que l'adsorption des ions dépend du pH, de la concentration de l'électrolyte ainsi que de la nature des ions adsorbés.
- La dépendance de l'adsorption des ions en fonction de la concentration est décrite par l'isotherme de FREINDLICH.
- Il a été établi que lors de l'imposition d'une polarisation externe sur l'électrode  $\text{PtO}_2$ , un processus électrochimique non stationnaire se déroule avec la participation de la couche superficielle du dioxyde de platine.
- La vitesse du processus (i) sus-cité ainsi que son quantité d'électricité Q, dépendent de la nature et de la concentration de l'électrolyte de fond, du solvant, du pH de la solution et du signe de la polarisation.
- L'analyse de la surface de l'électrode polarisée (anodiquement et cathodiquement), à l'AUGER a montré que le processus électrochimique avec la participation de la phase solide (oxyde) se déroule de façon partiellement réversible.
- En perspective cette étude doit être orientée vers l'utilisation de l'électrode  $\text{PtO}_2$  comme matériau d'anode dans la synthèse de composés chimiques.

## Références bibliographiques

- [1] : Trassatti and G.Lodi « Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure », Studies in physical and theoretical chemistry, 1980. p.301-358.
- [2] : Handbook, Propriétés physico-chimiques des oxydes, « Métallurgie », V.G.Sovolev, 1978.
- [3] : B.F.Ormont, « Structure des composés minéraux », 2007, 48, p.230-236.
- [4] : D.W. Sharpe, Journal of chemical Society, 1998 ,13, p.98-103..
- [5] : Garkoucha J.M, « Bases de la physique des semi-conducteurs » « Ed. Ecole supérieure », 1998, p.6-13.
- [6] : Kokarev.G.A, Kobesrikov.V.A, J.Soviet Electrochemical Society, 2008, p.18-32.
- [7] : Parks.G.A, De Bruyn P.L, J.Phys.Chemistry, 2002, 96, p.697-673.
- [8] : Frumkine A.N, Potentiel de charge nulle, Edition « Science » 1979.
- [9] : De Bruyn P.L, Anara G.J ; Surface Science, 2007, 17, p.48-63.
- [10] : Parks G ; Canadian Journal of Physical Chemistry, 1998, 44, p.166-168.
- [9] : De Bruyn P.L, Anara G.J ; Surface Science, 2007, 17, p.48-63.
- [11] : Yopps G.A, Fuerstenam D.W ; J.Collaid Science, 2004, 61, p.71-82.
- [12] : Kolesnikov V.A, Kokarev G.A, Gorokhova L.T, Travaux de la conférence « Les réactions Catalytiques », Alma-ATA, 1987, p.107-110.
- [13] :Kokarev G.A, Goubine A., Travaux de la conférence « Les électrodes d'oxydes et leurs PCN »,Milan, 1998, p.67-71.
- [14] : Damskine B.B, Petri O.A ; Introduction à la cinétique électrochimique ; Edition « Ecole supérieure » 1998.
- [15] : Fiochine M.I, Gorokhova L.T, J.Soviet Electrochemistry, 1987, 3, p.49-53.

- [16] : Ahmed S.M, Maksimov D ; J Collaid Interface Science, 2003, 23, p.97-108.
- [17] : Diggle G.W ; Oxide and Oxides films, Marcell Dekker, inc, 1997, 3, p.319-440.
- [18] : Sidarov M.P, Luklema I, Fridpresberg L.A, Chimie colloïdale, 2006, 38, p.71-76.
- [19] : Nealy T.W, Fuerstern D.W, « J.Colloïd.Sci », 2005, 14, p.176-187
- [20] : Kokarev G.A, Kazarinov V.V, «Travaux Tartou » « Double couche et adsorption sur les électrodes », 1989, p.91-96.
- [21] : Andreev V.N, Kazarinov V.E, J.Soviet Electrochemistry, 1991, 14-4, p.573-579.
- [22] : Antropov L.I, « Electrochimie théorique », Moscou,Ed. Ecole supérieure,1975.
- [23] : Goubin A.F, Kokarev G.A, J.Soviet Electrochemistry, M. 1993, p.38-42.
- [24] : T.Aricado, C.Ysakura and I.Tamura, J.Electrochem.Acta, 1999, p.513-516.
- [25] : M.I.Fiochine, V.A.Kokesnikov, J.Electrochimie, 1983, 9-2, p.196-199.
- [26] : F.Tanterdini, S.Trassati, J.Appl.Electrochemistry, 2003, 5, p.223-227.
- [27] : K.J.Takahashi, Electrochem.Acta, 2002, 26, p.467-471.
- [28] : K.Dobhofer, N.Metikce and Gerisker, J.Phys.Chem, 1998, 82, p.1046-1049.
- [29] : S.N.Frank and G.Bard Allen, J.Amer.Chem.Soc, 2007, 97, p.7427-7433.
- [30] : Andreev V.N, Balashova N.A, Kazarinov V.E, « Extented abstracts 29 th. Meeting International Society of Electrochemistry, 1987, 1, p.382-389.
- [31] : A.N.Rotiniane, K.I.Tikhonov, J.Electrochem, 1995, 11, p.1493-1497.
- [32] : K.A.Mekailova, Tikhonov K.I and K.G.Ivanov, J.Chimie appliquée, 1997, 50, p.2564-2568.
- [33] : R.P. Nemly and A.V.Scott, J.Electrochem.Soc, 1999, 117, p.152-156.
- [34] : A.F.Goubine, V.A.Kolesnikov, Adsorption des ions sur les oxydes, J.Electrochimie, 1998,18, p.407-411.

- [35] : V.E.Kazarinov, G.A.Kokarev, Double couche électrique sur les électrodes, Tartou, 1998, p.93-97.
- [36] : G.Lodi, N.Sivieri and S.Trassatti, J.Appl.Electrochemistry, 1996, 8, p.422-427.
- [37] : Andreev V.N, Balashova N.A, Kazarinov V.E, « Extended abstracts 29 th. Meeting International Society of Electrochemistry, 1987, 1, p.382-389.
- [38] : Safonova T.I, Petri O.A ; Goubkov E.A, « Electrochemistry », 1997, 16-10, p.1607-1610.
- [39] : G.A.Kokarev, M.I.Fiochine, Journal Soviet Electrochemistry, 1993, 7, p.107-109.
- [40] : B.V.Tilak, C.C.Rader and Rangaragan, J.Electrochem.Soc, 1987, 124, p.1879-1885.
- [41] : S.S.Popov, Méthodes de recherche de la cinétique des procédés électrochimiques, Saratov, 1996, p.104-111.
- [42] : M.Tamura, N.Tada and C.Ywakura, J.Electrochem.Acta, 2003, 22.
- [43] : E.Schretov, J.of Electrochem.Soc, 1994, 7, p.63-67.
- [44] : G.A.Schtrelov, Electrochimie des réactions rapides, Moscou, Ed.MIR, 1997, p.317-347.
- [45] : V.M.Grafov, O.A.Oukche, « Les chaines électrochimiques des réactions rapides », Moscou, Edi.Science, 1992, p.128-134
- [46] : V.F.Kapoustine, Double couche électrique et oxydes ,J.Chimie de surface, Brest, 1998, p.68-74.
- [47] : B.B.Damaskine, Principe des méthodes d'étude des réactions électrochimiques, Moscou, Edi.Science, 1998, p.102-107.
- [48] : N.Delahai, Double couche électrique et cinétique électrochimique, Moscou, Ed.MIR, 1989, p.351-371.
- [49] : S.I.Jdanov, I.O.Povarov, « Science et technique », Série Electrochimie, 1994, 9, p.151-157.
- [50] : K.A.Mekailova, Tikhonov K.I and K.G.Ivanov, J.Chimie appliquée, 1997, 50, p.2564-2568.

- [51] : V.N.Andreev, E.A.Balchakova, J.Electrochimie, 1997, 19, p.87-93.
- [52] : J.P.Rondin, J.of Electronic materials, 1998, 7, p.47-63.
- [53] : T.Shimasate, S.Hirai and Ohsiki T, Electrochem.Acta, 1999, 26, p.751-754.
- [54] : L.D.Burke and O.J. Wurphy, J.Electroanal.Chem, 1997, 96, p.19-24.
- [55] : B.V.Tilak, C.C.Rader and Rangaragan, J.Electrochem.Soc, 1987, 124, p.1879-1885.
- [56] : Sparmay M.G, Surface Science, 2001, 7, p.102-109.
- [57] : K.S.Kiss and N.Winogad, J.Catalysis, 1994, 35.
- [58] : B.B.Damaskine, O.A.Petry, Introduction à l'électrochimie des oxydes métalliques, Moscou, Edi.Technologie, 1996.
- [59 ] : Kolesnikov V.A, Kokarev G.A, Gorokhova L.T, Travaux de la conférence « Les réactions organiques sur les oxydes », Alma-ATA, 1987, p.107-110.
- [60] : De Bruyn P.L ,Li H.C; J.Electrochem.Soc., 2007, 12, p.64-71.
- [61] : Sidarov M.P, Luklema I,Fridpresberg L.A, Soviet Electrochemistry,2006, 38, p.71-76.
- [62] : Kolesnikov V.A, Kokarev G.A, Gorokhova L.T, Travaux de la conférence « Les électrodes d'oxydes catalyseurs », Toula, 1998, p.98-102.
- [63] : M.I.Fiochine, : G.A.Kokarev Journal Soviet Electrochemistry, 1997, 7, p.97-99.

## Résumé

Les électrodes à base de couches d'oxydes de métaux nobles déposées sur substrat en titane trouvent de larges applications comme anodes dans l'industrie de synthèse électrochimique de composés minéraux et organiques. Dans ce travail, nous avons obtenu une électrode à base de dioxyde de platine déposée par traitement thermique de l'acide  $H_2PtCl_6$ . La structure de l'électrode  $PtO_2$  a été caractérisée par DRX, la conductivité par la méthode des quatre points et la composition chimique par la spectroscopie AUGER. Le potentiel de charge nulle et son  $pH_0$  correspondant ont été déterminés dans différents électrolytes ainsi que l'adsorption des ions et la charge électrique de la surface superficielle de l'électrode, par pH métrie et par chronoampérométrie. La dépendance de l'adsorption en fonction de plusieurs paramètres a été clarifiée. Les processus Redox ayant lieu à l'interface dioxyde de Pt/ électrolyte avec la participation de la phase solide du dioxyde ainsi que l'influence de plusieurs paramètres sur le processus red-ox ont été clarifiés.

## Summary

The electrodes made from oxide layers of noble metals deposited on titanium substrate can be widely applied in industry as anodes in electrochemical synthesis of inorganic and organic compounds. In this work, we obtained an electrode made from platinum dioxide deposited by thermal treatment of the acid structure of the electrode  $H_2PtCl_6$ . The  $PtO_2$  was characterized by XRD, conductivity by the method of four points and composition chemical spectroscopy AUGER. The potential of zero charge and the corresponding  $pH_0$  were determined in different electrolytes and adsorption of ions and electric charge of the surface area of the electrode were determined by pH metric and chronoamperometry. The dependence of the adsorption function of several parameters has been clarified. Redox processes occurring at the interface dioxide Pt/ electrolyte with the participation of the solid phase carbon dioxide and the influence of several parameters on the process red-ox were clarified.

## ملخص

يمكن أن تكون مصنوعة من أقطاب طبقات أكسيد المعادن النبيلة تترسب على الركيزة التيتانيوم تطبيقها على نطاق واسع في الصناعة كما في التوليف الأنودات الكهروكيميائية من المركبات العضوية وغير العضوية. في هذا العمل ، وحصلنا على إلكترود تميزت DRX، الموصلية  $H_2PtCl_6$  مصنوعة من غاز ثاني أكسيد البلاتين أودعتها المعالجة الحرارية للبنية حمض من مسرى بواسطة الأسلوب من أربع نقاط وتكوينها تم تحديد المواد الكيميائية المحتملة AUGER الطيفي مقابل صفر و  $pH_0$  المناظرة في الشوارد المختلفة ، وامتزاز أيونات والشحنة الكهربائية للمنطقة سطح القطب والتي يحددها متر الرقم الهيدروجيني و chronoamperometry. وقد تم توضيح الاعتماد وظيفة امتصاص العديد من المعلمات. الثور الأحمر والعمليات التي تحدث في واجهة ثاني أكسيد / بمشاركة بالكهرباء من غاز ثاني أكسيد الكربون الصلبة والتخلص من تأثير العديد من المعلمات على عملية تم توضيح الثور الأحمر