

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par : BAKHALED Nassima

Thème

Elaboration de matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition- Application à l'électrocatalyse.

Soutenu publiquement le 26 Juin 2018

Devant le jury composé de :

ROUANE Azeddine

Président

UKM Ouargla.

SELLOUM Djamel

Examineur

UKM Ouargla.

Mr.TABCHOUCHE Ahmed

Encadreur

UKM Ouargla.

Année universitaire 2017/2018

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous donnés pour terminer notre travail de recherche.

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur **TABCHOUCHE Ahmed**, pour nous avoir suivis durant notre travail dans le cadre de ce mémoire, pour son sujet proposé, pour ses conseils précieux, pour sa disponibilité et la compétence son encadrement.*

Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury avec notre profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Je remercie tous mes collègues et mes amies qui ont contribué par leur soutien moral, leur disponibilité et leur conseil à l'aboutissement de ce travail, tout long de cette thèse. je remercie également tous les professeurs du département de génie des procédés.

*Enfin je remercie vivement tous les membres de **ma famille** avec l'expression sincère de mes sentiments pour leurs soutiens et leurs encouragements permanents.*

DÉDICACES

Grâce à Dieu tout puissant, je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de master plus particulièrement :

A mes très chers parents, tout mon respect et affection en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie.

A mes très chers frères, mes sœurs.

A toute ma famille.

A tout mes enseignants.

A tout la promotion Master « GC »

2017/2018

A tous ceux qui me sont chers et à ceux qui ont contribué à ma formation.

ECM: Electrode chimiquement modifiée.

EM: Electrode modifié.

EPC: Electrode à pâte de carbone.

Co: Cobalt.

Fe: Fer.

Ni: Nickel.

EPC-Co: Electrode à pâte de carbone modifiée par complexe de cobalt.

EPC-Fe: Electrode à pâte de carbone modifiée par complexe de Fer.

EPC-Ni: Electrode à pâte de carbone modifiée par complexe de nickel.

I_{pa}: Courant de pic anodique.

I_{pc}: Courant de pic cathodique.

E_{pa}: potentiel de pic anodique.

E_{pc}: potentiel de pic cathodique.

E_{pa}/2 : potentiels à mi-hauteur de pic anodique.

E_{pc}/2 : potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.

ΔE_p: différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

EA: Electrode auxiliaire.

ER: Electrode de référence.

ET: Electrode de travail.

ECS: Electrode calomel saturé.

M: concentration molaire.

V : Vitesse de balayage

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure de complexe de métaux de transition basse de Schiff pentadentate.	10
Figure II.1	Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques	14
Figure II.2	Montage utilisée	15
Figure II.3	Cellules électrochimiques	16
Figure II.4	Les électrodes utilisées	16
Figure II.5	Potentiostat Voltalab 40(PGZ 301) (Radiometer Analytical)	17
Figure II.6	Equipements électrochimie	17
Figure II.7	Les trois types de carbone utilisés	18
Figure III.1	Les trois électrodes préparées	24
Figure III.2	Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC dans une solution buffer Ph=7, v=100 mV/s, (a) carbone 1, (b) carbone 2, carbone 3.	25
Figure III.3	Voltamogrammes cyclique sur (a) EPC non modifiée, (b) EPC-Co dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (1) pour le carbone 1, (2) pour le carbone 2, (3) pour le carbone 3.	26
Figure III.4	Réponse électrochimique de EPC-Co dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s pour (a) 00 µl éthanol, (b) 60µl éthanol, ((1), (2), (3)) pour le carbone 1, 2, 3 respectivement.	28
Figure III.5	Voltamogrammes cycliques sur EPC-Co pour l'oxydation électrocatalytique du l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s avec différentes volume de l'éthanol : 0µl, 20µl, 40µl, 60µl, 80µl, 100µl respectivement.	29
Figure III.6	Voltamogrammes cycliques de l'EPC-Co en présence de 60µl éthanol dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (a) pour le carbone1, (b) carbone 2, (c) carbone 3.	30
Figure III.7	Voltamogrammes cyclique sur (a) EPC non modifiée, (b) EPC-Fe, dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (1) pour le carbone 1, (2) pour le carbone 2, (3) pour le carbone 3.	31

Liste des figures

Figure III.8	Réponse électrochimique de EPC-Fe dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s pour (a) 00 µl éthanol, (b) 60µl éthanol, ((1), (2), (3)) pour le carbone 1, 2, 3 respectivement.	33
Figure III.9	Voltamogrammes cycliques sur EPC-Fe pour l'oxydation électrocatalytique du l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s avec différentes volume de l'éthanol : 0µl, 20µl, 40µl, 60µl, 80µl, 100µl respectivement.	34
Figure III.10	Voltamogrammes cycliques de l'EPC-Fe en présence de 60µl éthanol dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (a) pour le carbone1, (b) carbone 2, (c) carbone 3.	35
Figure III.11	Voltamogrammes cyclique sur (a) EPC non modifiée, (b) EPC-Ni, dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (1) pour le carbone 1, (2) pour le carbone 2, (3) pour le carbone 3.	36
Figure III.12	Réponse électrochimique de EPC-Ni dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s pour (a) 00 µl éthanol, (b) 60µl éthanol, ((1), (2), (3)) pour le carbone 1, 2, 3 respectivement.	38
Figure III.13	Voltamogrammes cycliques sur EPC-Ni pour l'oxydation électrocatalytique du l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s avec différentes volume de l'éthanol : 0µl, 20µl, 40µl, 60µl, 80µl, 100µl respectivement.	39
Figure III.14	Voltamogrammes cycliques de l'EPC-Ni en présence de 60µl éthanol dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s,(a) pour le carbone1, (b) carbone 2, (c) carbone 3.	40

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Propriétés physicochimiques du l'éthanol.	19
Tableau III.1	Résultats de différents pourcentages de paraffine et de carbone composants la pâte pour le Carbone 1.	21
Tableau III.2	Résultats de différents pourcentages de paraffine et de carbone composants la pâte pour le Carbone 2.	22
Tableau III.3	Résultats de différents pourcentages de paraffine et de carbone composants la pâte pour le Carbone 3.	23

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux	III
Introduction générale	01

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction.....	03
I.1.Généralités sur les électrodes modifiée (EMs).....	03
I.1.1. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées.....	04
I.1.1.1. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées.....	04
I.1.1.2. Les électrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage.....	05
I.1.1.3. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique.....	05
I.1.2.Caractérisation des électrodes modifiées.....	05
I.1.3.Intérêt et application des électrodes modifiées (EMs).....	06
I.2.Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de carbone (EPCs).....	06
I.2.1.Les différents types des EPCs.....	06
I.2.2. L'étude voltammétrique sur les électrodes à pâte de carbone.....	07
I.2.2.1.Les facteurs qui influent sur le voltomogramme enregistrés sur une EPC.....	07
I.2.3.Application des électrodes à pâte de carbone(EPCs).....	07
I.3 .La catalyse et l'électrocatalyse.....	08
I.4 .Complexes métal de transition bases de Schiff.....	10
Références bibliographiques.....	11

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Technique expérimentale.....	13
II.1.1.Technique électrochimique.....	13

II.1.1.1 Voltaampérométrie cyclique.....	13
II.1.1.2. Description la méthode.....	13
II.1.1. 3. Avantages de la voltamétrie cyclique.....	15
II.2. Conductions expérimentales.....	15
II.2.1. Montage et appareillage électrochimique	15
II.2.1.1. Le Voltalab PGZ 301.....	15
II.2.1.2. Cellules électrochimiques	16
II.2.1.3. Electrodes utilisées.....	16
II. 2.2. Appareillage électronique.....	17
II.2.3. Produits utilisés.....	18
Référence bibliographique.....	20

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Élaboration des EPCs.....	21
III.2. Élaboration des EPCs modifié par complexes des métaux de transition (Ni, Co, Fe)	24
III.3. Caractérisation des EPCs non modifiées et modifiées.....	24
III.3.1. Etude électrochimique d'électrode a pâte de carbone non modifiée	24
III.3.2. Etude électrochimique d'électrode a pâte de carbone modifiée.....	25
III.3.2.1. Electrode a pâte de carbone modifiée par complexe de cobalt (EPC-Co).....	25
III.3.2.2. L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur EPC-Co.....	27
III.3.2.3. Electrode a pâte de carbone modifiée par le complexe de fer (EPC-Fe)	30
III.3.2.4. L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur EPC-Fe.....	32
III.3.2.5. Electrode a pâte de carbone modifiée par le complexe de Nickel (EPC-Ni).....	35
III.3.2.6. L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur EPC-Ni.....	37
Conclusion générale.....	41

Introduction générale

Introduction générale

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées a été lancée il y a environ quatre décennies par Lane, Hubbard et Miller et collaborateurs. L'emploi de ces électrodes modifiées comme outil de synthèse a enregistré un élan considérable au cours des deux dernières décennies en subissant une impulsion non négligeable notamment dans le domaine de l'électrocatalyse. Les avantages d'emploi de ces matériaux d'électrode appelés communément **électrodes modifiées** et notées (**EMs**) offrent la possibilité de réaliser de la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentrations en catalyseur et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même. Ceci a comme effet d'augmentation de façon sensible la durée de vie du catalyseur (élévation du turnover) et ce, par élimination d'interactions d'espèces oxydant-oxydant conduisant aux réactions de dégradations oxydatives qui minimisent fortement la durée de vie de catalyseur particulièrement en catalyse homogène.

Parmi les matériaux d'électrode qui sont couramment développés, on peut citer la pâte de carbone dont les travaux de recherche furent initiés par Adams [1] en 1958. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode dans de multiples domaines d'applications tels que l'analyse, la catalyse, l'électrocatalyse et les biocapteurs électrochimiques etc.....

Au cours de ces dernières années, l'étude de nouveaux systèmes catalytiques que ce soit dans les réactions d'oxydation ou de réduction chimiques ou électrochimiques ont suscité l'attention de nombreux chercheurs. Parmi ces travaux, on peut citer ceux qui ont été consacrés à l'oxydation des alcools aliphatiques ou aromatiques [2]. De nombreuses études concernant la modification d'électrodes dont l'objectif est l'oxydation de l'éthanol. Parmi elles, on peut citer les électrodes modifiées par différents complexes de métaux de transition. Ces matériaux d'électrode montrent des propriétés électrocatalytiques intéressantes vis-à-vis de l'électrooxydation de l'éthanol.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de carbone notées EPCs modifiées par des nouveaux catalyseurs pour électrooxydation de l'éthanol afin d'obtenir des produits d'oxydation à haute valeur ajoutée (acide carboxylique, aldéhydes, ou cétones).

Ce mémoire comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre sont données les généralités et l'étude bibliographique sur les électrodes modifiées et non modifiées, l'électrode à pâte de carbone et ses applications en électrocatalyse.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de technique expérimentale, les produits utilisés et les conditions expérimentales.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration, la caractérisation et l'étude électrochimique des électrodes modifiées et non modifiées et nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation électrochimique de ces électrodes.

Chapitre I

Recherche bibliographique

Introduction :

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'électrons. Elle comprend toutes techniques et technologies issues des relations entre la chimie et l'électricité comme dans le cas de l'étude de la corrosion, des piles et batteries, de l'électrodéposition et de l'électrolyse.

Un système électrochimique est généralement composé de deux conducteurs électroniques (métal, carbone, semi-conducteur...) appelés **électrodes**, qui sont en contact avec un conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu, membrane échangeuse d'ions...) appelé milieu électrolytique, en présence de composés redox actifs (réactifs).

I.1.Généralités sur les électrodes modifiées (EMs)

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc.).

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [3] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée.

Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [4] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques.

A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des **EMs** ont fait appel à l'adsorption ou la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface de l'électrode, qui

permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle. Ces modifications peuvent être en particulier réalisées soit par adsorption ("dip coating" ou "spin coating") d'un polymère synthétisé par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère. Toutes ces méthodes de modification d'électrodes, ainsi que les diverses techniques de caractérisation et les multiples applications potentielles des **EMs**, ont fait l'objet d'excellentes revues exhaustives [5,6]. Il faut aussi noter que, malgré la grande popularité des électrodes modifiées par des films de polymères, le greffage de monocouches d'espèces chimiques à la surface d'électrodes a récemment connu un fort regain d'intérêt. Il s'agit en particulier de la technique d'auto-assemblage sur électrode d'or de dérivés contenant une fonction thiol ou disulfure [7]. Le greffage sur électrode de carbone par oxydation ou réduction électrochimique de diverses fonctions organiques est aussi actuellement l'objet d'un nouvel intérêt [8].

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée. Notre choix a été orienté vers les complexes bases de Schiff des métaux de transition (Fe, Ni, Co) contenant des entités pyridiniques et de pyrrole, parce que ce sont des polymères conducteurs ayant des propriétés importantes dans le domaine des électrodes modifiées, et le Fe, Co et le Ni ont des propriétés physicochimiques permettant des applications en particulier dans le domaine d'électrocatalyse comme par exemple dans l'oxydation électrocatalyse de l'éthanol.

I.1.1. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées

I.1.1.1. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [9]. Les EPCs sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode modifiée à pâte de carbone (EPCCM) est obtenue

par ajout d'un réactif chimique à la mixture [10,11]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

I.1.1.2. Les électrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage

La modification d'une surface d'or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication, en 1983 (Nuzzo et Allara [12]), décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches autoassemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal d'une fine monocouche de nombreuses revues traitent de l'application de ce type d'électrode chimiquement modifiée en électrochimie analytique [13-15].

Les électrodes à base de silice peuvent aussi être modifiées chimiquement par greffage de silanes. En effet, les matériaux à base de silice présentent de nombreux avantages (capacité d'adsorption, propriétés acido-basiques, stabilité thermiques) qui peuvent être exploités lors de l'étape de préconcentration des ions métalliques. Une grande variété de groupements chimiques peuvent ainsi être greffés, permettant ainsi d'obtenir un large éventail de propriétés de surface [16].

I.1.1.3. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites rédox ou chélatants. Nous avons choisi de résumer brièvement ici uniquement le cas des électrodes modifiées par des polymères conducteurs. [17]

I.1.2. Caractérisation des électrodes modifiées

Pour la caractérisation des électrodes modifiées, la méthode la plus simple est l'analyse électrochimique notamment par la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronocoulométrie, ou aussi la voltammétrie à disque tournant. Il est facile d'interpréter les voltomogrammes cyclique d'un point de vue qualitatif [18].

I.1.3. Intérêt et application des électrodes modifiées (EMs)

Les électrodes modifiées permettent le développement des procédures analytique [19], de stockage de l'énergie électrique, de l'électrochromisme [20], et en particulier dans l'électrosynthèse ; synthèse stéréospécifique [21], et l'électrocatalyse rédox [22].

Quelque application des électrodes modifiées seront données ultérieurement dans les paragraphes ci-dessous notamment dans l'électrocatalyse des réactions d'oxydation de l'éthanol.

I.2. Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de carbone (EPCs)

Parmi les diverses électrodes modifiées les plus utilisées sont les électrodes à pâte de carbone qui ont vu leurs apparitions dès l'année 1958 [23]. Le développement des performances des capteurs pour une détection efficace de l'analyte est un domaine attrayant en électroanalyse. L'électrode à pâte de carbone (EPC) fut introduite dès 1958 par R. N. Adams [24].

Les propriétés de ce type d'électrode dépendent de la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, de la proportion carbone / agent liant [25], de la taille des particules de graphite, du traitement et de mode de renouvellement de la surface de l'électrode [26].

Pour la fabrication d'une électrode à pâte de carbone traditionnelle EPC, la poudre de graphite est mélangée à la main avec un liquide liant telle que la paraffine ou des huiles de silicone.

I.2.1. Les différents types des EPCs

On peut distinguer deux types d'électrodes selon la nature du liant :

1) Lorsque le liant n'est pas conducteur, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface pâte de carbone –électrolyte externe [27] et mettent en jeu uniquement les espèces présentes à cette interface. de ce fait, la quantité de composé transformée est faible.

Ce type d'électrode donne lieu principalement à la réalisation d'électrodes indicatrices. Les liants les plus utilisés sont le bromonaphtalène et le nujol (huile de paraffine). C'est le type d'électrode que nous avons adopté comme technique d'élaboration de nos électrodes modifiées à base de pâte de carbone.

2) Lorsque le liant est un électrolyte, les réactions électrochimiques se produisent dans la masse de la pâte, et dans certaines conditions opératoires, la transformation totale des composés électroactifs est possible, ce qui permet la réalisation de dosages coulométriques [28].

I.2.2. L'étude voltammétrique sur les électrodes à pâte de carbone :

Ces dispositifs d'électrode à pâte de carbone permettent la détermination de voltomogrammes caractérisation de la matière solide électroactive, par balayage potentiel d'électrode, en particulier celle de la voltammétrie cyclique afin de mettre en évidence l'électroactivité en retour du des produits de réaction (en aller). En adaptant des conditions opératoires appropriées (différent taille de carbone).

I.2.2.1. Les facteurs qui influent sur le voltomogramme enregistrés sur une EPC

Nous avons mentionné précédemment que les EPCs permettent la détermination de voltomogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, la forme, le potentiel, l'intensité, et l'aire des pics dépendent de différent facteurs tels que : la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, la teneur et la solubilité du composé électroactifs dans l'électrode, la composition du liant et la réversibilité du système électrochimique, etc...

Le rendement de la réaction électrochimique, c'est-à-dire le pourcentage de matière électroactive transformée dépend aussi de la granulométrie de l'espèce à étudiée [29], de la taille des particules de graphite et la possibilité de diffusion ionique dans le réseau cristallin du solide, ainsi que du traitement et de mode de renouvellement de la surface de l'électrode [30].

I.2.3. Application des électrodes à pâte de carbone (EPCs)

Adams [24] a été donc le pionnier qui proposa ce concept d'EPC. Puis Kuwana et French [31] ont été suivies ces recherches par l'introduction de nouveaux matériaux électroactifs à la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimique de telles électrodes.

Le développement et l'application des EPC ont suscité l'attention considérable ces dernières années à cause de leur beaucoup d'avantages, tels que la fabrication facile, la facilité de régénération, le non-poison, le bas prix, la fenêtre potentielle opérationnelle plus large, la surface renouvelable, la stabilité dans divers dissolvants et le temps de longue durée [32].

Les électrodes à pâte de carbone sont largement répandues dans les domaines de la voltammétrie [33] [34] l'ampèremètre [35] [36], et dans le potentiomètre [37] [38]. Ces dernières années, les EPCs sont utilisées pour la quantification et la qualification voltamétrique des diverses espèces organiques et inorganiques. Une grande partie du travail dans ce domaine est dirigé pour exploiter la réactivité chimique des agents modificateurs dans le but d'électrocatalyse [39] (dosage, détection des ions métallique etc...), et électrocatalytique [40] (étude des mécanismes d'oxydoréduction...). Il faut enfin signaler qu'elle permet la réalisation d'électrodes indicatrices à pâte de carbone ou la fabrication des piles haute capacité [41] notamment les piles à combustible.

Beaucoup de revues exposent les progrès effectués dans l'élaboration des EPCs au cours de ces dernières années, nous décrirons parmi elles quelques exemples :

- L'oxydation électrocatalytique et la détection des ions nitrites sur une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée avec le complexe base de schiffN,N-bis(salicylaldéhyde)-4-méthyl-1,é-phénylénédiimino-oxovanadium(IV) (VO(salen)) a été étudié par **M.A.Kamyabi et coll.**[32]. Ces auteurs ont préparé une EPC non modifiée en mélangeant la poudre de carbone avec une quantité appropriée d'huile de paraffine avec des portions 35%,65% respectivement.
- Electroanalyse, étudié par I.Corb et coll. [42] ont préparé deux nouvelles électrodes indicatrices composites à base de carbone.
- Des applications potentielles des électrodes à pâte de carbone sont effectuées sur l'oxydation électrocatalytique du méthanol, à cet égard, beaucoup d'intérêt existe dans le développement des matériaux capables pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol qui est employé comme carburant dans les piles à combustible. **R.Ojani et coll.**[40] ont réalisé l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des ions de nickel dispersés dans le film de poly (1,5-diaminonaphthalène).

I.3.La catalyse et l'électrocatalyse

La catalyse des réactions organiques [43] est l'une des applications les plus importantes dans la chimie organométallique, et un facteur significatif dans le développement rapide dans ce champ. Des catalyseurs organométalliques ont été longtemps employés dans des processus industriels (raffinage du pétrole, synthèse, pots catalytiques d'échappement pour automobiles,...). Lorsque l'on passe de catalyse chimique à la catalyse électrochimique, le

paramètre énergie d'activation est remplacé par le potentiel d'oxydation ou de réduction d'un substrat. Le phénomène électrocatalytique dans ce cas, est caractérisé par un gain en potentiel ou de courant.

Il existe différents types de catalyse [44] ; catalyse acido-basique, catalyse rédox, électrocatalyse, catalyse enzymatique, photocatalyse supporté...etc.dans ces différents types de catalyse, on peut noter la catalyse homogène (catalyseur et substrat étant en solution), ou hétérogène (appelée catalyse supportée dont le catalyseur est préalablement fixé sur une phase solide et substrat en solution). Nous évoquerons, cependant, quelques exemples où ces catalyseurs sont utilisés en catalyse hétérogène. En effet, malgré les inconvénients liés à la catalyse hétérogène (préparation des EM, accessibilité du centre actif vis-à-vis du substrat, etc...), il existe de multiples avantages à immobiliser le catalyseur à la surface d'une électrode ; on peut par exemple citer :

- la séparation produit/catalyseur aisée,
- la régénération de l'espèce catalytique plus facile,
- l'utilisation de faibles quantités de catalyseur,
- l'élimination des problèmes de solubilité,
- la stabilisation des catalyseurs.

L'électrocatalyse terme a été utilisée par **Nikolai Kobozev** en 1936[45], et ensuite la recherche en électrocatalyse a été fortement stimulée au début des années 1960 par efforts vers le développement de divers types de piles à combustible. Des études ont été engagées sur les différents facteurs, non seulement du dégagement d'hydrogène, mais aussi d'autres réactions, en particulier réduction de l'oxygène cathodique et l'oxydation totale de corps organique simples (carburants) comme l'oxygène moléculaire, le dioxyde de carbone et autres. Le terme d'électrocatalyse, a commencé à être utilisé dans une mode universelle dans la recherche en catalyse essentiellement dans les travaux de **Thomas Grubb** dans lequel il a montré que l'oxydation électrochimique des hydrocarbures (méthanol, éthanol, éthylène, etc.)

Parmi les nombreux travaux utilisant des complexes de métaux de transition spécialement les complexes de Ni, Co et Fe de comme catalyseurs dans les réactions chimiques, on peut citer les travaux de Losada. [46] Qui ont étudié le comportement électrochimique par la voltamétrie cyclique de différents complexes de L'oxydation électrochimique. Ces électrodes modifiées ont été utilisées comme catalyseurs dans l'oxydation.

I.4 .Complexes métal de transition bases de Schiff

Les métaux de transition sont les plus usités pour former des complexes base de Schiff intéressants du point de vue de leur stabilité, intérêt et la versatilité de leurs applications, leur synthèse et leur étude dans différents domaines restent encore d'actualité. Il est connu que la présence d'ions métalliques liés à des composés biologiquement actifs peut améliorer considérablement leurs activités [47,48].

Les complexes base de Schiff sont considérés comme étant parmi les principaux modèles stéréochimiques les plus importants dans la chimie, en particulier dans la chimie de coordination en raison de leur accessibilité préparatoire et leur variété structurale. Un nombre considérable de complexes base de Schiff sont d'un intérêt biologique potentiel, nombreux sont utilisés comme modèles réussis de composés biologiques. Non seulement ils jouent un rôle majeur dans le développement de la chimie de coordination moderne, mais aussi ils peuvent être trouvés à des points clés dans le développement de la biochimie inorganique, la catalyse et les matériaux optiques.

Les complexes de métaux base de Schiff trouvent des applications industrielles, biologiques, ils sont antifongiques, antibactérienne, anticancéreuse, antivirale et herbicide [49- 53]. Ils trouvent également des applications dans la catalyse biomimétique. [54,55]

Les complexes de métaux base de Schiff occupent une place centrale dans le développement de la chimie de coordination d'après les travaux de Jorgensen et Werner [56]. Cependant, l'étude systématique n'était pas étendue jusqu'à ce que l'équipe de Pfeiffer y soit associée [57,58], ils ont rapporté une série de complexes bases de Schiff dérivés de l'aldéhyde salicylique et d'éthylèndiamine, ce qui est connu sous le nom de « **salèn** ».

Comme notre travail s'articule sur les complexes métaux de transition bases de Schiff, nous aborderons les applications en catalyse chimiques et électrochimiques des complexes de cobalt, de fer, nickel.

M : Co, Fe, Ni

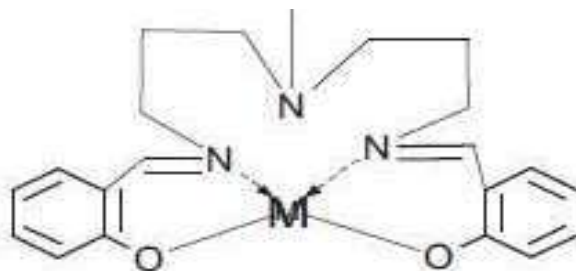


Figure I.1 : Structure de complexe de métaux de transition basse de Schiff pentadentate.

Références bibliographiques

- [1] R. N. Adams ; Anal. Chem, 30 (1958) 1576.
- [2] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, F. Pariente ; Sensors and Actuators B 130 (2008) 730-738.
- [3] J. L. Anderson, L. A. Coury, Jr. et J. Leddy, Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application. Anal. Chem. , 70 (1998) 519-89.
- [4] R. F. Lane et A. T. Hubbard, Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. J. Phys. Chem., 77 (1973)1401-10.
- [5] R. W. Murray, Chemically modified electrodes. Electroanal. Chem., 13 (1984) 191-368.
- [6] M. Kaneko et D. Woehrle, Polymer-coated electrodes: new materials for science and industry. Adv. Polym. Sci., 84 (1988) 141-228.
- [7] H. O. Finklea, Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes. Electroanal. Chem., 19 (1996) 109-335.
- [8] A. J. Downard, Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes. Electroanalysis, 12 (2000) 1085-96.
- [9] R. N. Adams, Carbon paste electrodes. Anal. Chem., 30 (1958) 1576.
- [10] K. Ravichandran et R. P. Baldwin, Phenylenediamine-containing chemically modified carbon paste electrodes as catalytic voltammetric sensors. Anal. Chem. , 55 (1983) 1586-91.
- [11] T. Kuwana et W. G. French, Electrooxidation or reduction of organic compound in aqueous solutions by using carbon paste electrode. Anal. Chem., 36 (1964) 241-2.
- [12] R. G. Nuzzo et D. L. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 4481-3.
- [13] D. Mandler et I. Turyan, Applications of self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry. Electroanalysis, 8 (1996) 207-13.
- [14] A. E. Kaifer, Electrodes derivatized with mono- and multilayer assemblies containing preformed binding sites. Prog. Colloid. Polym.Sci., 103 (1997) 193-200.
- [15] A. E. Kaifer, Functionalized self-assembled monolayers containing preformed binding sites. Isr. J. Chem., 36 (1997) 389-97.
- [16] A. Walcarius, Analytical applications of silica-modified electrodes. A comprehensive review. Electroanalysis, 10 (1998) 1217-35.
- [17] L. M. Goldenberg, M. R. Bryce et M. C. Petty, Chemosensor devices: voltammetric molecular recognition at solid interfaces. J. Mat. Chem., 9 (1999) 1957-74.
- [18] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg V 152 (1990) 60.
- [19] M. Colilla, M.A. Mendiola, J. R. Procopio, et M.T. Sevilla ; Electroanalysis 11(2005)17
- [20] D. Mac Innes, J.M.A. Dury, P.J. Nigrey, D.P. Nairus, A.G. Mac Diamid et A.J. Heeger ; J.Chem.soc, Chem.Comm.,(1981) 317.
- [21] R.J. Brt, G. J. Leich et G.J. Picett ; J.Chem. soc.Chem. Commun., (1976)940.
- [22] J.B. Kerr et L.L. Miller ; Electroanal.Chem., 101(1979)263.
- [23] Svancara I., Vytras K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J. (2009) Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of

carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanal*, 21(1): 7-28; b) Svancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytras K. (2009).

- [24] R. N. Adams, *Anal. Chem.* 30, 1958, 1576.
- [25] J. Lindquist, *J. Electroanal. Chem.* 52, 1974, 37.
- [26] K. Stulik et V. Pacakova, "Electroanalytical measurements in flowing liquids" Ellis Horwood, Chichester, UK, 1987.
- [27] T. Kuwana, W. G French ; *Anal. Chem.*, 36 (1964) 24
- [28] D. Bauer, W. Ph. Gaillochet ; *J. Electrochimica Acta*, 19 (1974) 597.
- [29] M. C. Brage, M. Lamache D. Bauer ; *Analisis*, 6 (1978) 284.
- [30] L. Idrissi ; doctorat, Université M. V Agdal Rabat-Maroco, (2006)
- [31] T. Kuwana, W.H. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-242.
- [32] M. A. Kamyabi, et F. Aghajani ; *J. Electroanal. Chem.*, 614 (2008) 157-165.
- [33] B. Rezaei, M. Ghiaci, M. E ; Sedaghat ; *Sens. and Actu., B* 131 (2008) 439-447.
- [34] M. Aklilu, M. Tessema, et M. Redi-ABshiro ; *Talanta*, 229(1990) 63-70.
- [35] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch ; *Anal. Chim. Acta*, 229 (1990) 63-70.
- [36] B. Nalini, et S. S. Narayanan, *Electroanalysis*, 10 (1998) 779-183.
- [37] A. Abbaspour, et S. M. M. Moosavi ; *Talanta*, 56 (2002) 91-96.
- [38] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh ; *J. Anal. Sci. And Spec.*, 52, (2007) 225-232.
- [39] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei ; *Talanta*, 66 (2005) 931-936.
- [40] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh ; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402-2407.
- [41] M. Diaw ; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).
- [42] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Brusic, P. Malchev, S. Picken, et J. Schoonman ; *Sensors*, 7 (2007) 2626-2635.
- [43] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals* ; New Jersey, Canada, Edit. 4 (2005) 235.
- [44] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Edit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007) 351-353.
- [45] V.S. Bagostsky, *Fundamentals of Electrochemistry* ; Edit. 2 (2006) 521-522.
- [46] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. *Inorganica Chimica Acta.* , 2001, 321, 107-115.
- [47] Z. Cimerman, S. Miljanic, N. Galic, *Croatica Chimica Acta*, 73 (1) (2000) 81-95.
- [48] A. Elmali, M. Kabak, Y. Elerman, *J. Mol. Struct.* 477 (2000) 151-158.
- [49] K. Singh, M.S. Barwa, P. Tyagi, *Eur. J. Med. Chem.* 42 (2007) 394-402.
- [50] P.G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 410-421.
- [51] S. Chandra, J. Sangeetika, *J. Indian Chem. Soc.* 81 (2004) 203-206.
- [52] E. Canpolat, M. Kaya, *J. Coord. Chem.* 57 (2004) 1217-1223.
- [53] M. Yildiz, B. Dulger, S.Y. Koyuncu, B.M. Yapici, *J. Indian Chem. Soc.* 81 (2004) 7-12.
- [54] J.N. Rebilly, O. Bistri, B. Colasson, O. Renaud, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 5965-5974.
- [55] G. Thiabaud, G. Guillemot, I. Schmitz-Afonso, B. Colasson, O. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7383-7386 .
- [56] C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 73-85.
- [57] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl, H. J. Prakt., *Chem.* 149 (1937) 217-295
- [58] P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. J. Prakt. *Chem.* 129 (1931) 163-177.

Chapitre II
Matériels et méthodes

II-1- Technique expérimentale

II-1-1-Technique électrochimique

II-1-1-1 VOLTAOMPEROMETRIE CYCLIQUE :

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation (réactions d'oxydoréductions) des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Le but principal de la voltampérométrie est la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique qui se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des courbes appelées voltaampérogrammes.

II.1.1.2. DESCRIPTION DE LA METHODE

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système, et le courant faradique de réponse est mesuré (un courant faradique est un courant dû à la réaction (d'oxydoréduction)). La réponse au courant sur un intervalle de potentiels est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion), le sens du balayage de potentiel est inversé, et le même intervalle de potentiel est balayé dans le sens opposé (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse). Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés. Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. Cette méthode utilise une électrode de référence, une

électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électro activité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisées). Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) du système à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par une électrolyte support. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs ont représenté par la figure (II.01).

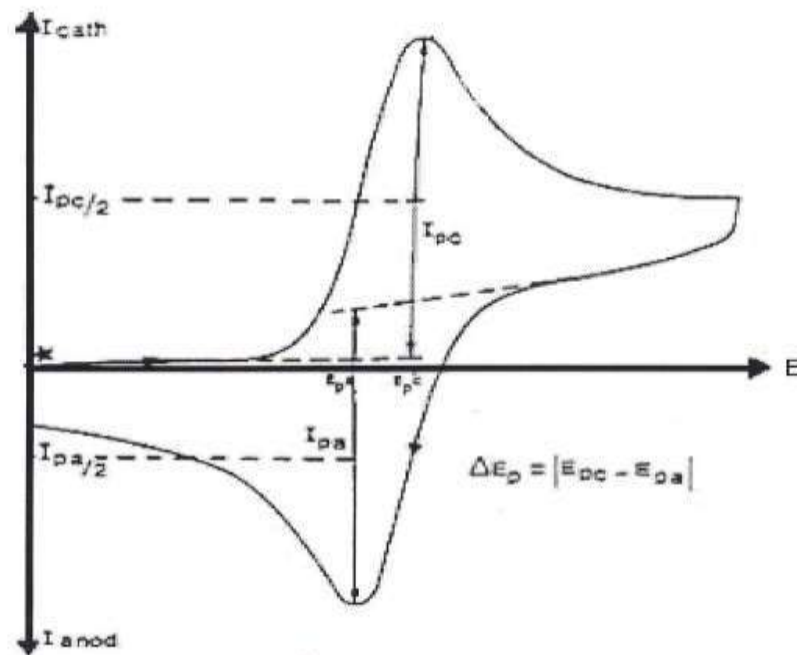


Figure II.1: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

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

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [1].

II.1.1. 3. Avantages de la voltamétrie cyclique:

Parmi les principaux avantages de la voltamétrie cyclique on peut citer :

- ❖ La rapidité de mesures.
- ❖ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ❖ L'étude de la ré-oxydation des produits formés sur les électrodes.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses [2.3].

II.2. Conductions expérimentales :

II.2.1. Montage et appareillage électrochimique:

II.2.1.1. Le Voltalab PGZ 301

Les expériences électrochimiques ont été réalisées sur un potentiostat, Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes

sont reliées directement au Voltalab 40 PGZ 301. La cellule est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 40ml à trois électrodes. Le montage est représenté sur la Figure II.2.



Figure II.2: montage utilisée

II.2.1.2. Cellules électrochimiques

L'étude par voltamètre cyclique est réalisée dans une cellule électrochimique simple en verre pouvant recevoir trois électrodes, ayant une contenance d'environ 40 ml.

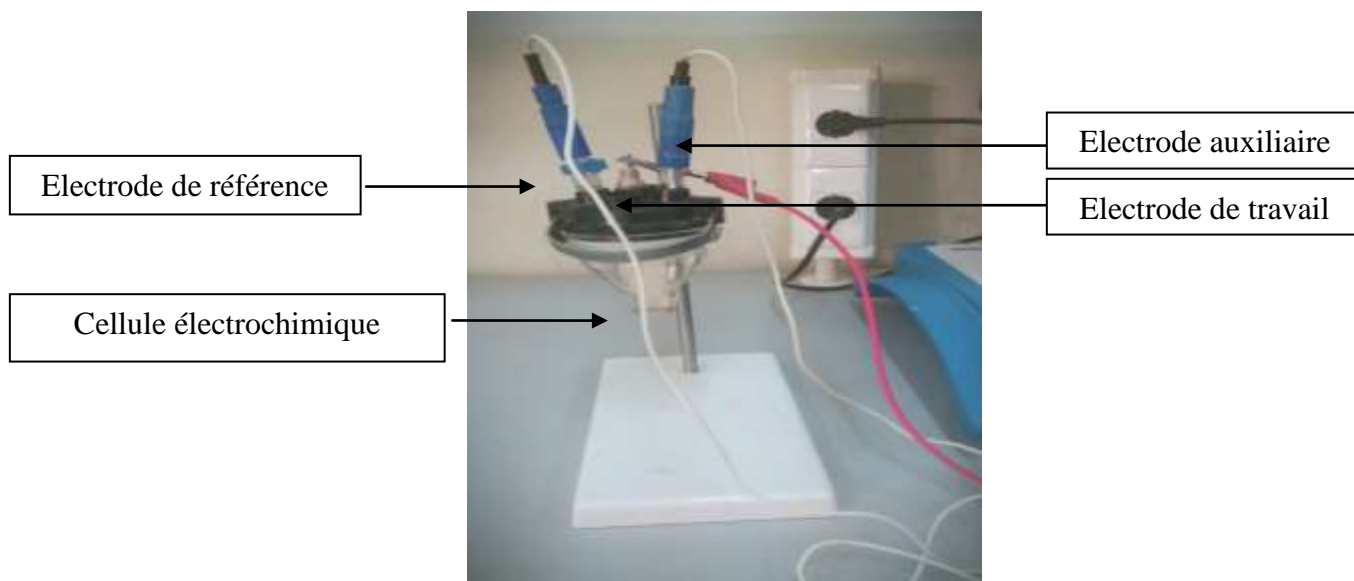


Figure II.3: Cellules électrochimiques

II.2.1.3. Electrodes utilisées :

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes:

- l'électrode de travail (ET) est une électrode de pate de carbone de 2 mm de diamètre.
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine
- L'électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS)

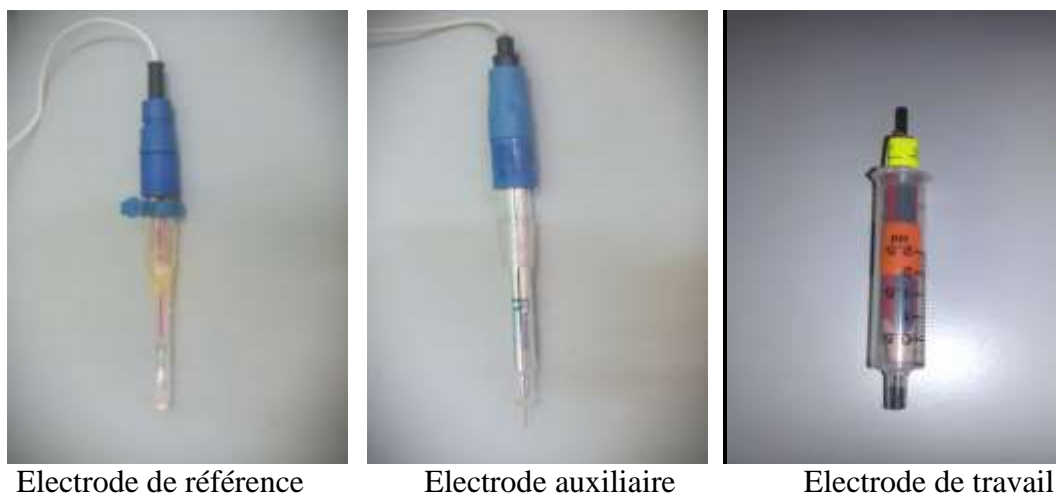


Figure II.4: les électrodes utilisées

II. 2.2. Appareillage électronique

Est constitué des appareils suivants :

- **Un potentiostat Voltalab 40**(PGZ 301) fabriquant par (Radiomètre Analytical)

Il permet de produire un signal triangulaire (voltamètre cyclique), il permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode et de réguler cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence conforme au programme fourni par le générateur. Il est équipé d'un compensateur de chute ohmique pour les grandes vitesses de balayage des potentiels.



Figure .II.5 : potentiostat Voltalab 40(PGZ 301) (Radiometer Analytical)

- **PC REUSYS :**

Windows XP SP3 avec Logiciel VoltaMaster 4 (7.10.0.0) il permet de visualiser et d'enregistrer les différentes courbes obtenues dans les études voltamètre ($I=f(E)$)

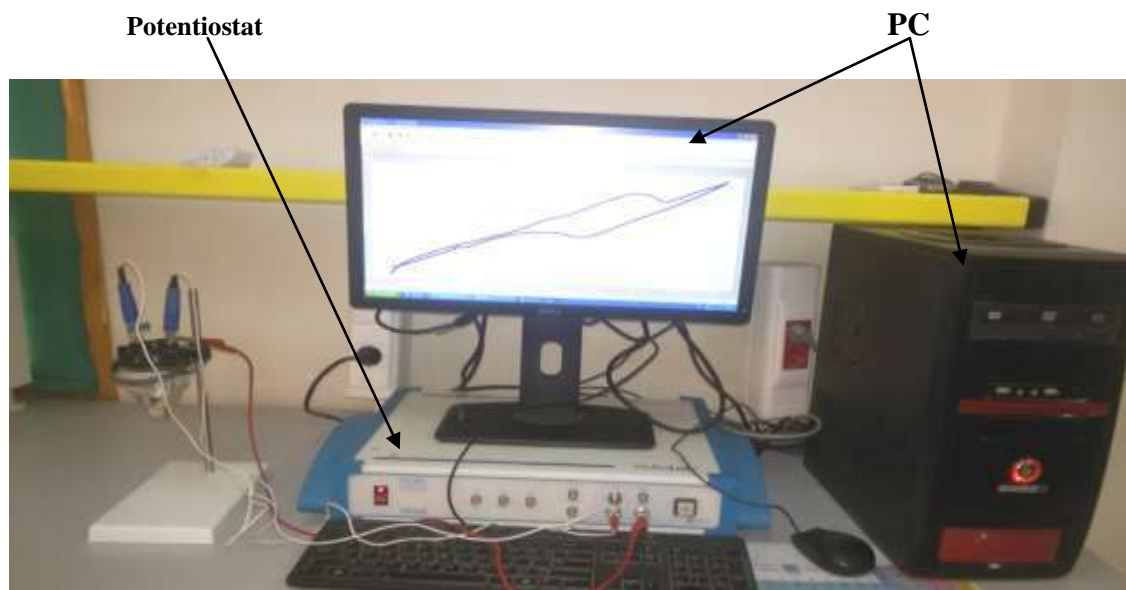


Figure II.6 : Equipements électrochimie

II.2.3. Produits utilisés :

Nous avons utilisé comme électrolyte solution buffer PH=7. Carbone et la paraffine pour la préparation des électrodes à pâte de carbone. L'éthanol pour l'électrocatalyse.

- **Le carbone** : Le carbone est un matériau non métallique existant sous les formes cristallines (graphite, diamant) ou amorphes (charbon, noir de carbone). Les propriétés physiques du carbone varient considérablement avec sa forme allotropique. Par exemple, le diamant, l'un des matériaux les plus durs, est transparent, et caractérisé par une très forte conductivité thermique et une très faible conductivité électrique. A l'inverse, le graphite est opaque et est très bon conducteur électrique [4].

Dans ce travail on utilisait trois (03) type de carbone de différentes tailles.

Carbone (1) : **Carbone poudre**, particules max égale 75microns, haut pureté égale 99,997% et l'état graphite.

Carbone (2) : **Le picactif NC60** charbon actif activé a été choisi comme adsorbant avec une distribution granulométrique comprise entre 3,1 et 4,8 mm et un diamètre médian de 3,8 mm. Ce type de charbon actif est recommandé pour maximiser le rendement énergisant.

Carbone (3) : **Charcoal activated** apparence noir, poudre légère sans gravier, pratiquement insoluble dans tous les solvants usuels.



Carbone(1)

Carbone (2)

Carbone (3)

Figure II.7 : les trois types de carbone utilisés

- **La paraffine** : La cire de paraffine se présente principalement sous la forme d'un solide blanc, inodore, insipide et cireux, avec un point de fusion typique entre environ 46 et 68 ° C (115 et 154 ° F) [5] et une densité d'environ 900 kg / m3. [6] Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther, le benzène et certains esters. L'hydrocarbure C31H64 est un composant typique de la cire de paraffine. La cire de

paraffine est un excellent isolant électrique, avec une résistivité comprise entre 1013 et 1017 ohms. [7]

➤ **Solution buffer PH=7**

Il est préparé à partir de mélange 29,1ml de NaOH 0,1M et 50ml KH₂PO₄ 0,1M.

Préparation de 100ml de solution NaOH 0,1M

$$C = n / V \Leftrightarrow C = m / (M * V) \Leftrightarrow m = C * M * V$$

$$M_{NaOH} = 40 \text{ g/mol}$$

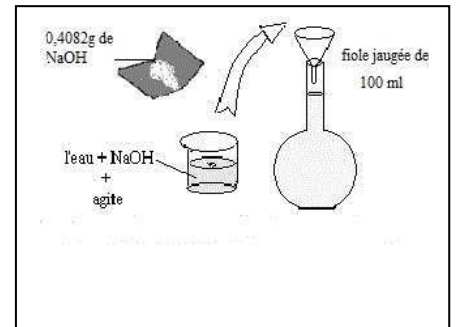
$$P = 98\%$$

$$\text{AN. } m = 0,1 * 40 * 100 * 10^{-3} = 0,4 \text{ g}$$

$$98\% \longrightarrow 0,4$$

$$100\% \longrightarrow m_{NaOH}$$

$$m_{NaOH} = 0,4082 \text{ g}$$



On pèse $m = 0,4082 \text{ g}$ de NaOH, introduire la masse de NaOH dans une fiole jaugée de 100ml, il ajout un peu d'eau distillé agité puis complété avec l'eau jusqu'au trait.

Préparation de 100ml de solution KH₂PO₄ 0,1M

$$C = n / V \Leftrightarrow C = m / (M * V) \Leftrightarrow m = C * M * V$$

$$M_{KH_2PO_4} = 136,09 \text{ g/mol}$$

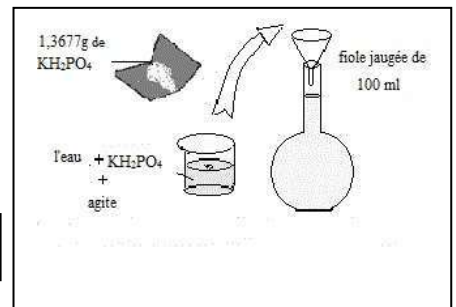
$$P = 99,5\%$$

$$\text{AN. } m = 0,1 * 136,09 * 100 * 10^{-3} = 1,3609 \text{ g}$$

$$99,5\% \longrightarrow 1,3609 \text{ g}$$

$$100\% \longrightarrow m_{KH_2PO_4}$$

$$m_{KH_2PO_4} = 1,3677 \text{ g}$$



On pèse $m = 1,3677 \text{ g}$ de KH₂PO₄, introduire la masse de KH₂PO₄ dans une fiole jaugée de 100ml, il ajout un peu d'eau distillé agité puis complété avec l'eau jusqu'au trait.

Après la préparation les deux solution de NaOH et KH₂PO₄, On prélève a l'aide d'une pipette jaugée 29,1ml de NaOH et 50ml de KH₂PO₄ verse dans erlenmeyer.

L'éthanol : c'est un solvant portique, ses propriétés physicochimiques sont les suivantes [8] :

Tableau I.1. Propriétés physicochimiques du l'éthanol.

Point d'ébullition	78 °C
Densité à 25 °C	0,79
Constante diélectrique	24,6
Masse molaire	46 (g/mol)
Formule brute	CH₃CH₂O

Référence bibliographique

- [1] N. Bounan, These de magister « Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2011)
- [2]. Ela, M.A., El-Shaer, N.S. and Ghanem N.B. Antimicrobial evaluation and chromatographic analysis of some essential and fixed oils. *Pharmazie*, 51: 993-995.
- [3] L. Lamiri, Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi thiophène et méthyle-2furanne », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2017).
- [4] H. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*. 1994.
- [5] Jump up^ "Specific Heat Capacity". *Diracdelta.co.uk Science and Engineering Encyclopedia*. Dirac Delta Consultants Ltd, Warwick, England. Archived from the original on 4 August 2007. Retrieved 25 October 2013.
- [6] Jump up^ Dean, W. G.; Karu, Z. S. (February 1993). "Space Station thermal storage/refrigeration system research and development". *Final Report Lockheed Missiles and Space Co. NASA*. Bibcode:1993lock.rept.....D.
- [7] Jump up to:a b Bodén, Roger. "Paraffin Microactuator" (PDF). *Materials Science Sensors and Actuators*. University of Uppsala. Archived from the original (pdf) on 8 February 2012. Retrieved 25 October 2013.
- [9] F. FENANIR, Thèse de magister, «SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVELLES MOLECULES A EFFET THERAPEUTIQUE CONTENANT DES LIGANDS (BASE DE SCHIFF) », Université Ferhat Abbas -Sétif-(2009).

Chapitre III
Partie expérimentale

Élaboration, caractérisation et l'application des EPCs

Dans ce chapitre, nous allons décrire, d'une part l'élaboration et la caractérisation de électrodes à pâte de carbone (EPCs) modifiées par des nouveau matériaux ; complexes des métaux de transition (Co, Fe, Ni) par la méthode de voltamètre cyclique. D'autre part, nous allons voir l'activité electrocatalytique de ces matériaux d'électrodes vis-à-vis à l'oxydation de l'éthanol.

III.1. Élaboration des EPCs

➤ Préparation les pâtes de carbone

Les pâtes de carbone ont été préparée à partir du mélange de poudre du carbone à trois (03) tailles différent et différents pourcentage(5%,10% ,15%,20% ,25%,30% ,35%,40% ,45%,50%, 55%,60%,70%,75%,80%,85%,90%,95%) avec de paraffine wax.la paraffine wax a été chauffée jusqu'à la fusion, à l'aide d'un bain marie puis, on mélange très bien avec de la poudre du carbone pour produire une pâte homogène .

➤ Optimisation pour le choix des pâtes les bonnes conductrices

Après la préparation des pâtes de carbone avec vérification de la conductivité électrique pour chaque pâte à l'aide d'un multimètre. On choisi les pâtes former avec minimum des pourcentages de paraffine c.-à-d. les pâtes les bonnes conductrices (les résultats dans les tableaux ci-dessous).

Tableau III.1 : Résultats de différents pourcentages des paraffine et de carbone composants la pâte pour le Carbone 1.

Pourcentage de paraffine	Pourcentage de carbone	masse de mélange	masse de pâte (g)	Rendement (%)	conductivité de pâte
		carbone (1)			
5%	95%	0,9958	0,0721	7,240409721	Oui
10%	90%	0,9966	0,1348	13,52598836	Oui
15%	85%	0,995	0,2213	22,24120603	Oui
20%	80%	0,984	0,2913	29,60365854	Oui
25%	75%	0,9866	0,3434	34,80640584	Oui
30%	70%	0,9604	0,4331	45,09579342	Oui
35%	65%	0,9924	0,5169	52,08585248	Oui
40%	60%	0,9971	0,5266	52,81315816	Oui
45%	55%	0,9847	0,6593	66,95440236	Oui
50%	50%	0,972	0,7464	76,79012346	Oui
55%	45%	0,9677	0,7017	72,51214219	Oui

60%	40%	0,969	0,923	95,25283798	Oui
61%	39%	0,9837	0,9138	92,89417505	Oui
62%	38%	0,9889	0,9123	92,25401962	Oui
63%	37%	0,9785	0,946	96,67858968	Oui
64%	36%	0,971	0,9602	98,88774459	Oui
65%	35%	0,98	0,98	100	Oui
70%	30%	0,9645	0,9645	100	Non
75%	25%	0,9865	0,9865	100	Non
80%	20%	0,9782	0,9782	100	Non
85%	15%	0,985	0,985	100	Non
90%	10%	0,9987	0,9987	100	Non
95%	5%	0,9718	0,9718	100	Non

Tableau III.1 : Résultats de différents pourcentages des paraffine et de carbone composants la pâte pour le Carbone 2.

Pourcentage de paraffine	Pourcentage de carbone	masse de mélange	masse de pâte (g)	Rendement (%)	conductivité de pâte
		carbone (2)			
5%	95%	0,9939	0,09	9,055236945	Non
10%	90%	0,9937	0,1758	17,69145617	Non
15%	85%	0,9895	0,2693	27,21576554	Non
20%	80%	0,9549	0,3542	37,09288931	Non
25%	75%	0,9945	0,464	46,65661136	Non
30%	70%	0,999	0,6119	61,25125125	Non
35%	65%	0,9941	0,7311	73,54390906	Non
40%	60%	0,99	0,7648	77,25252525	Non
45%	55%	0,9856	0,8649	87,7536526	Non
46%	54%	0,9795	0,917	93,61919347	Oui
47%	53%	0,9645	0,9645	100	Oui
48%	52%	0,9812	0,9812	100	Oui
49%	51%	0,9764	0,9764	100	Oui
50%	50%	0,9922	0,9922	100	Non
55%	45%	0,9775	0,9775	100	Non
60%	40%	0,9629	0,9629	100	Non
65%	35%	0,9579	0,9579	100	Non
70%	30%	0,9671	0,9671	100	Non
75%	25%	0,9772	0,9772	100	Non
80%	20%	0,9666	0,9666	100	Non
85%	15%	0,9773	0,9773	100	Non
90%	10%	0,9848	0,9848	100	Non
95%	5%	0,987	0,987	100	Non

Tableau III.1 : Résultats de différents pourcentages des paraffine et de carbone composants la pâte pour le Carbone 3.

Pourcentage de paraffine	Pourcentage de carbone	masse de mélange	masse de pâte (g)	Rendement (%)	conductivité de pâte
		carbone (3)			
5%	95%	0,9893	0,0534	5,397755989	Oui
10%	90%	0,9899	0,1641	16,57743206	Oui
15%	85%	0,9832	0,2407	24,4812856	Oui
20%	80%	0,9842	0,3329	33,82442593	Oui
25%	75%	0,9797	0,4444	45,36082474	Oui
30%	70%	0,9812	0,526	53,60782715	Oui
35%	65%	0,9757	0,6057	62,07850774	Oui
40%	60%	0,9721	0,6746	69,39615266	Oui
45%	55%	0,9708	0,7797	80,31520396	Oui
50%	50%	0,9758	0,8518	87,29247797	Oui
51%	49%	0,953	0,885	92,86463799	Oui
52%	48%	0,9883	0,9883	100	Oui
53%	47%	0,9813	0,9813	100	Oui
54%	46%	0,9802	0,9802	100	Oui
55%	45%	0,9739	0,9739	100	Oui
60%	40%	0,9505	0,9505	100	Oui
65%	35%	0,9704	0,9704	100	Non
70%	30%	0,9758	0,9758	100	Non
75%	25%	0,9766	0,9766	100	Non
80%	20%	0,9811	0,9811	100	Non
85%	15%	0,9609	0,9609	100	Non
90%	10%	0,9546	0,9546	100	Non
95%	5%	0,9635	0,9635	100	Non

D'après les résultats obtenus sur les tableaux cités ci-dessus. Les trois (03) pâtes de carbone 1-2-3 sont complètement formées avec minimum de pourcentage de paraffine selon les pourcentages suivants :

La première pâte de carbone (1) 65% de paraffine et 35% de carbone ;

La deuxième pâte de carbone (2) 47% de paraffine et 53% de carbone ;

La troisième pâte de carbone (3) 52% de paraffine et 48 %de carbone.

Après la préparation de différentes pâtes de carbone on a procédé au mesure de la conductivité électrique pour chaque pâte On a remarqué que le paraffine a certain taux la pâte

devient non conductrice donc on peut dire que le paraffine à ce taux a un effet négatif sur la conductivité électrique de la pâte.

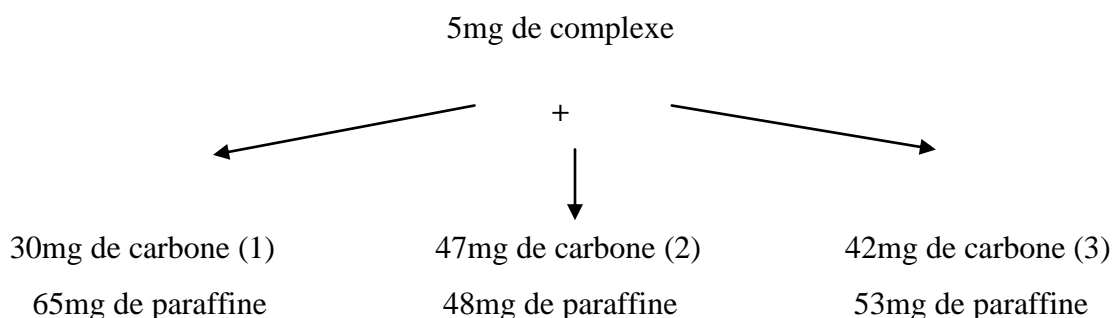
- les pâtes résultantes sont ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, qui est dans notre cas des seringues de polyéthylène de 2,5ml. Le contact électrique assuré avec un fil de graphite (crayon) comme le montre dans la Figure I.1.



Figure III.1.:Les trois électrodes préparées

III.2. Élaboration des EPCs modifié par complexes des métaux de transition (Ni, Co, Fe)

1g de pâte sont préparés avec :(pour les trois carbones)



Le carbone et le complexe sont pesés dans un verre de montre à l'aide d'une balance. La paraffine (solide à température ambiante) est pesée dans une boîte de pétri, puis placée sur une plaque chauffante jusqu'à la fusion, le mélange carbone-complexe y est alors ajouté et les trois constituants sont mélangés à chaud pendant cinq minutes, de manière à obtenir une pâte homogène. Les pâtes résultantes ont été insérées manuellement dans les cavités cylindriques du corps de l'électrode (seringue) à chaud. Le contact électrique est assuré par un fil de graphite (crayon).

III.3. Caractérisation des EPCs non modifiées et modifiées

III.3.1. Étude électrochimique d'électrode à pâte de carbone non modifiée :

Avant de commencer l'étude de comportement électrochimique, nous avons examiné l'efficacité de cette électrode par le voltamètre cyclique en utilisant une solution buffer de

PH=7 sans espèce électroactive (l'éthanol $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}$) qui s'appelle **essai à blanc**. On plonge l'électrode de travail (EPC) pour les (03) type de carbone dans une cellule à trois électrodes qui contient juste le solution buffer PH=7 .les courbes obtenues sont présentées à la figure(III.2).

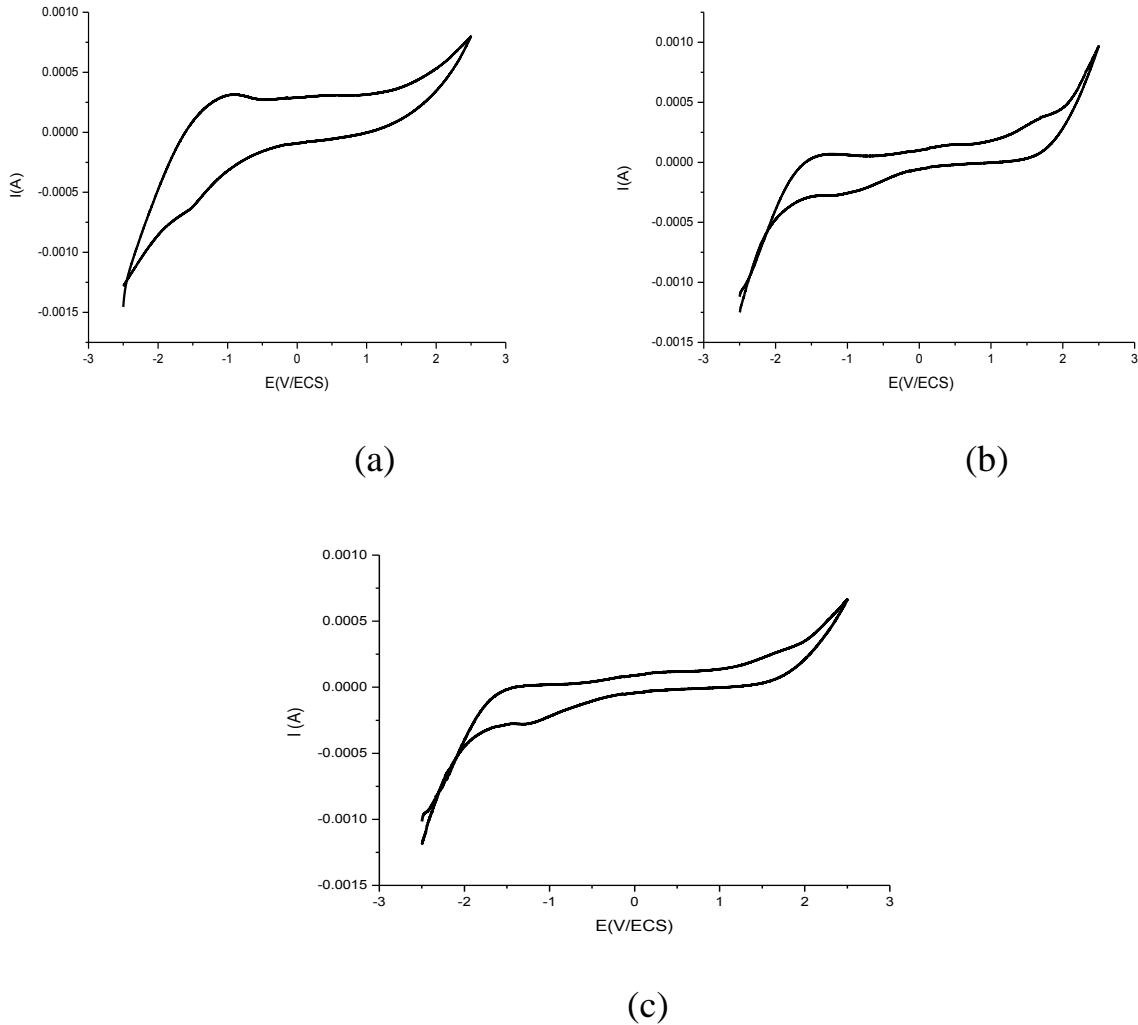


Figure III.2: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une **EPC** dans une solution buffer Ph=7, $v=100$ mV/s, (a) carbone 1, (b) carbone 2, (c) carbone3.

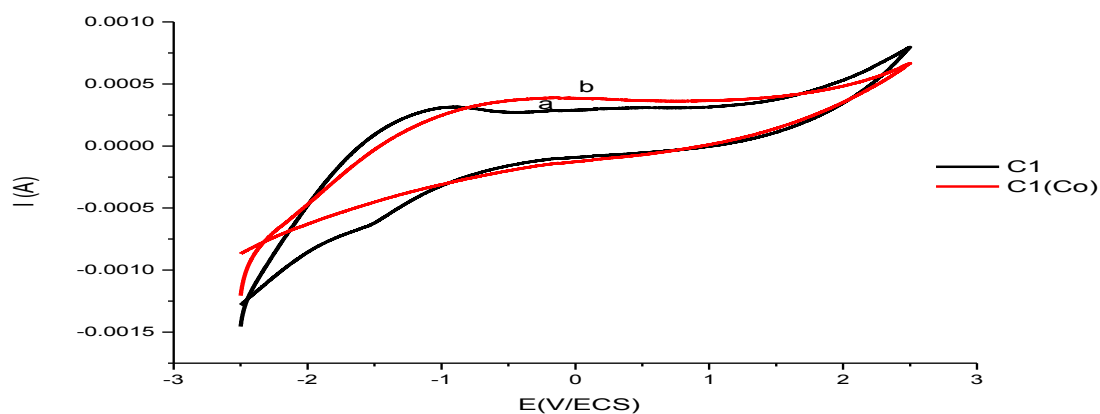
Les voltomogrammes cycliques présenté sur la figure III.2 n'indique aucun pic dans le domaine de potentiel allant de -2500 à +2500 mV/ECS

III.3.2. Etude électrochimique d'électrode a pâte de carbone modifiée

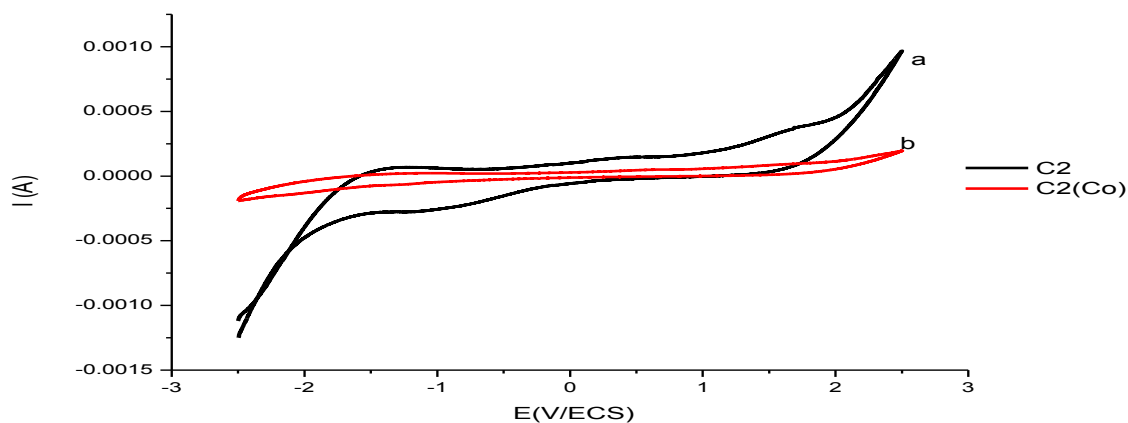
III.3.2.1. Electrode a pâte de carbone modifiée par complexe de cobalt (EPC-Co)

Nous avons tous d'abord tracé la courbe voltammétrique de l'EPC non modifiée (essai à blanc) dans une solution électrolytique buffer PH=7, et ensuite nous avons voir le comportement électrochimique du complexe de cobalt (Co) dans le même milieu. La figure

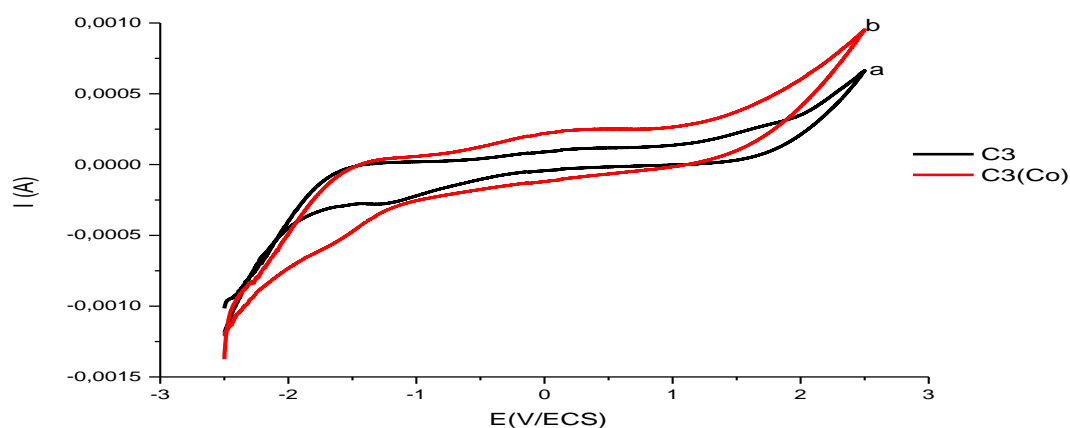
III.3, représente la voltamogramme cyclique obtenu pour les trois carbone de différents types et tailles.



(1)



(2)



(3)

Figure III.3: Voltamogrammes cyclique sur (a) EPC non modifiée, (b) EPC-Co, dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (1) pour le carbone 1, (2) pour le carbone2, (3) pour le carbone 3.

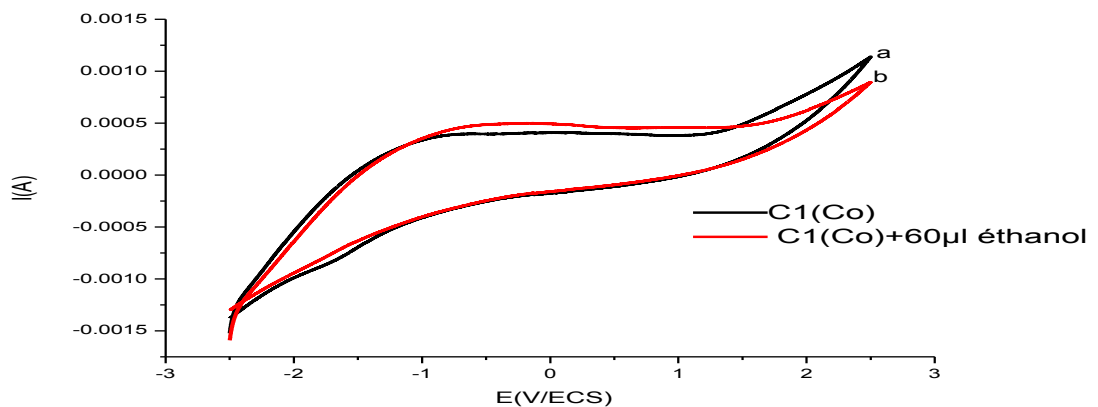
Le comportement électrochimique de l'EPC a été examiné et comparé avec celle de l'EPC-Co. les voltomogrammes de l'EPC (Fig.III.3, courbe a) et de l'EPC-Co (Fig. III.3, courbe b), enregistrés dans une solution buffer PH=7 avec vitesse de balayage 100mV/s dans le domaine de potentiel allant de -2500 à +2500 mV, montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique. Ceci a été observé pour l'EPC non modifiée. Cependant, l'EPC-Co, nous a permis d'observer pour les deux carbones 1 et 3 des réponses présentant les caractéristiques suivantes:

- **Epa**:entre l'intervalle (-800 à +200mV/ECS) et **Ipa** = +380 μ A pour le carbone 1 ;
- **Epa**:entre l'intervalle (+250 à +800mV/ECS) et **Ipa** =+250 μ A pour le carbone 3.

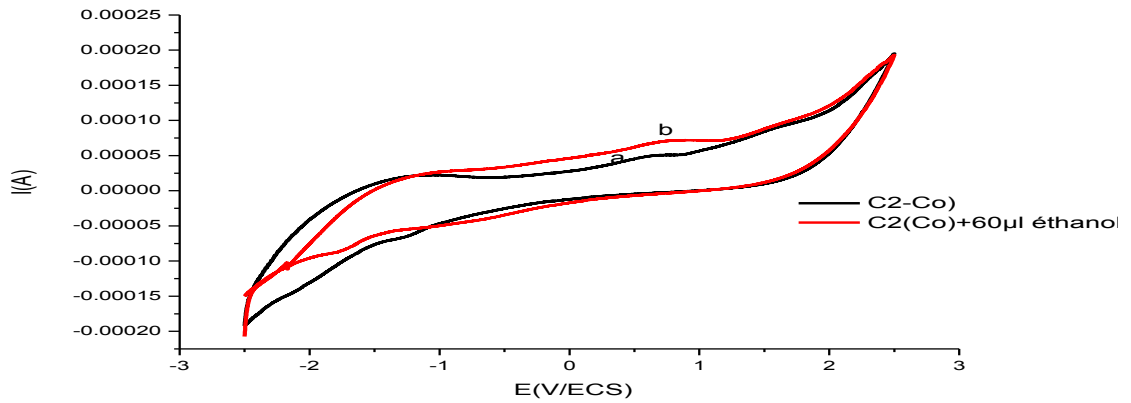
Pour le carbone 2 ; On ne constate pas de réponse significative qui nous conduisons à dire que le mélange de complexe avec le carbone n'a pas fait son rôle.

III.3.2.2.L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur EPC-Co

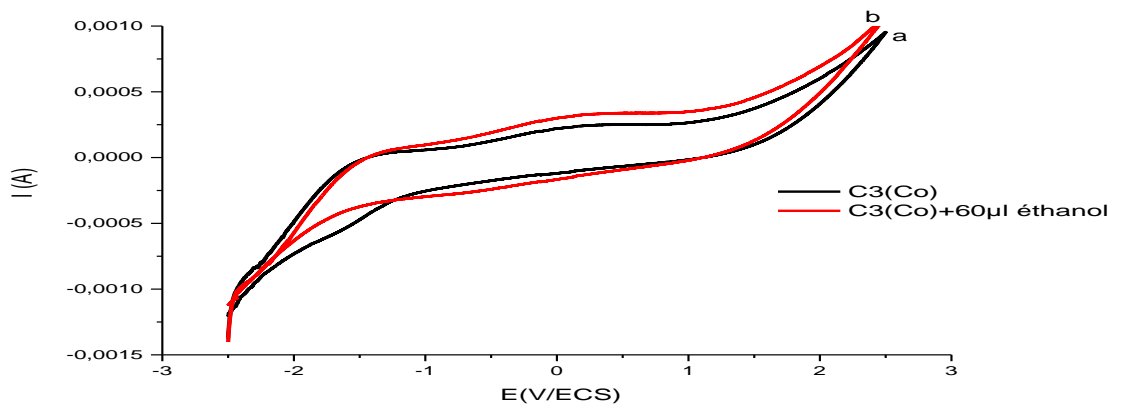
L'éthanol est un alcool aliphatique de chaîne courte qui peut s'oxyder sur électrode modifiée dans un milieu neutre. Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation du l'éthanol sur l'électrode modifiée (EPC-Co) dans solution buffer PH= 7 en premier lieu et ensuite à une concentration d'éthanol de 60 μ l pour les trois carbones. Les résultats obtenus pour un balayage de potentiel -2500 à 2500 mV/ECS sont représentés dans la figure III.4 :



(1)



(2)



(3)

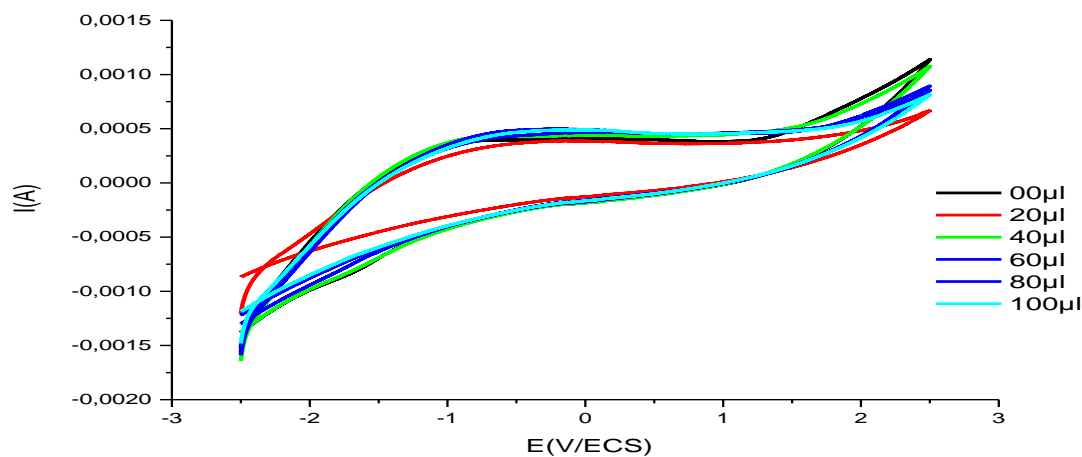
Figure III.4: Réponse électrochimique de **EPC-Co** dans solution buffer PH=7 à $V=100$ mV/s pour (a) 00 μ l éthanol, (b) 60 μ l éthanol, ((1), (2), (3)) pour le carbone 1, 2, 3 respectivement. La réponse électrochimique de l'EPC-Co dans la solution buffer PH=7(Fig. III. 4, courbe a), montre un pic anodique

- entre l'intervalle (-800 à +200 mV/ECS) pour le carbone 1 ;
- entre l'intervalle (+250 à +1200mV/ECS) pour le carbone 2 ;
- entre l'intervalle (-250 à 800 mV/ECS) pour le carbone 3.

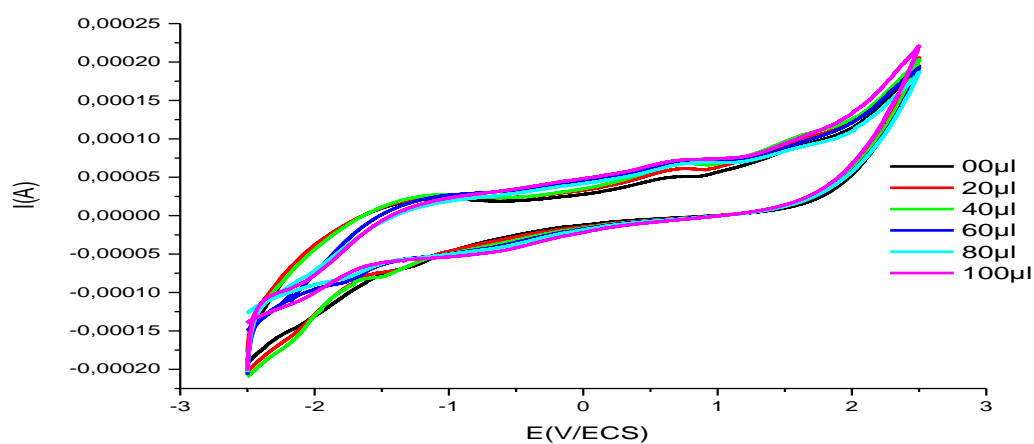
La courbe « b » de cette figure représente la réponse électrochimique de notre électrode en présence de 60 μ l du l'éthanol en opérant à une vitesse de balayage de 100 mV/s. celle-ci indique un pic anodique(I_{pa}) plus intense. Cette vague d'oxydation est probablement attribuable au courant catalytique de l'oxydation de l'éthanol.

➤ Effet de la concentration du l'éthanol

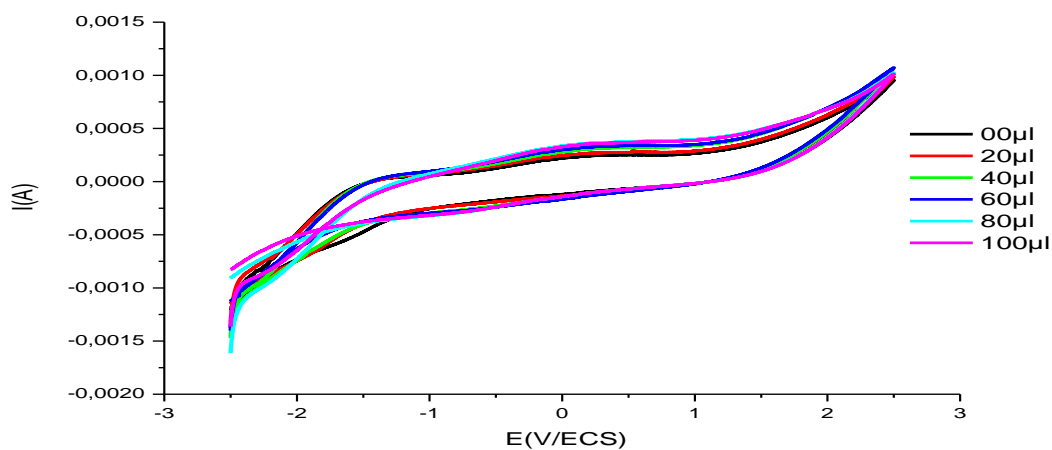
A la vitesse de balayage de 100 mV/s, la figure III.5, donnée ci-dessous, montre les différents courbes de voltammétrie cyclique, enregistrées avec notre électrode modifiée **EPC-Co**, en variant le volume de l'éthanol de 20 μ l à 100 μ l par pas de 20 μ l.



(1)



(2)



(3)

Figure III.5: Voltamogrammes cycliques sur **EPC-Co** pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s avec différents volume de l'éthanol : 0 μl , 20 μl , 40 μl , 60 μl , 80 μl , 100 μl respectivement, (1) pour le carbone 1. (2) le carbone 2. (3) le carbone 3.

L'effet catalytique de l'EPC-Co sur l'oxydation de l'éthanol, nous observons que le courant de pic anodique augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de l'éthanol pour les trois carbones.

➤ **Effet de type de carbone :**

Des voltomogrammes cyclique de l'EPC-Co en présence de l'éthanol de 60 μ l enregistrés à différentes types de carbone sont présentés dans la figure III.6 suivante :

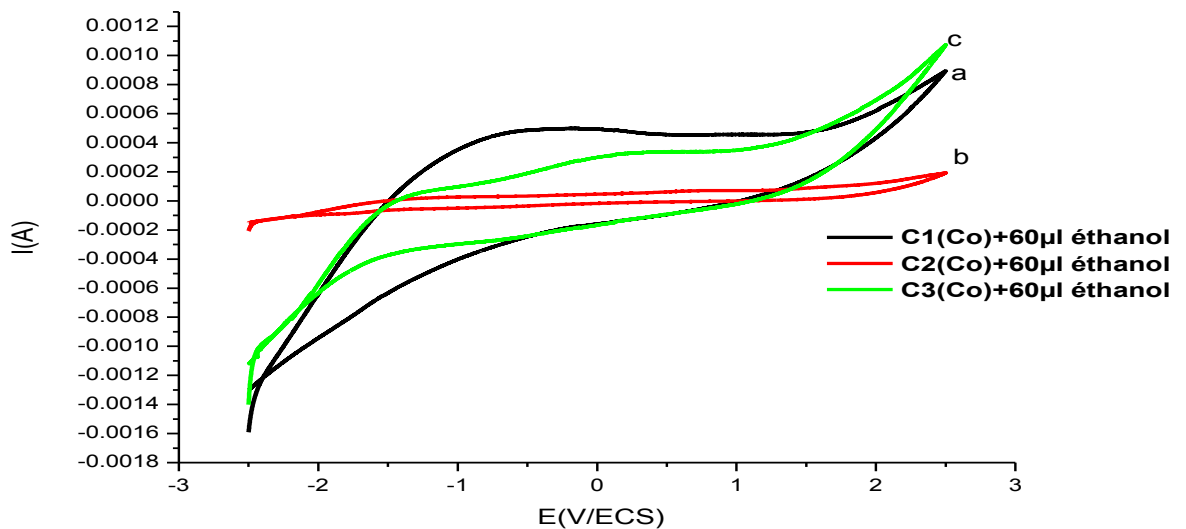


Figure III.6: Voltamogrammes cycliques de l'EPC-Co en présence de 60 μ l éthanol dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (a) pour le carbone1, (b) carbone 2, (c) carbone 3.

Les courbes a, b, c de figure (III.6) représente la réponse électrochimique de l'EPC-Co, pour les carbones 1, 2 et 3 respectivement en présence de 60 μ l de l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s, cette figure montre que le pic d'oxydation diminue avec l'accroissement de la taille de grain de carbone. Ceci est expliqué par le fait que le décroissement d' I_{pa} est de l'augmentation de taille de grain utilisée pour former la pâte et par conséquent, la surface active diminue.

Pour le carbone 2 ; On ne constate pas de réponse significative qui nous conduisons à dire que le mélange de complexe avec le carbone n'a pas fait son rôle.

III.3.2.3. Electrode à pâte de carbone modifiée par le complexe de fer (EPC-Fe)

Nous avons tout d'abord tracé la courbe voltammétrique de l'EPC non modifiée (essai à blanc) dans une solution électrolytique buffer PH=7, et ensuite nous avons vu le comportement électrochimique du complexe de fer (Fe) dans le même milieu. La figure III.7, représente la voltgramme cyclique obtenu pour les trois différents types de carbone.

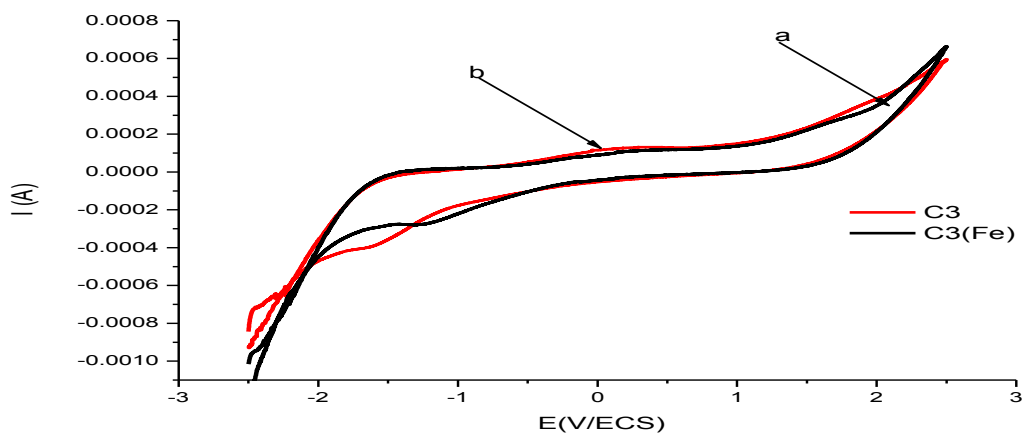
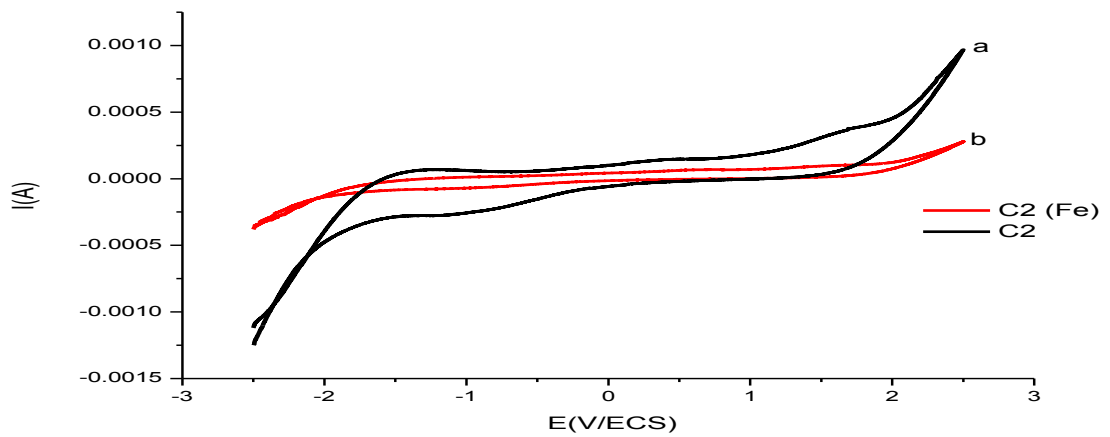
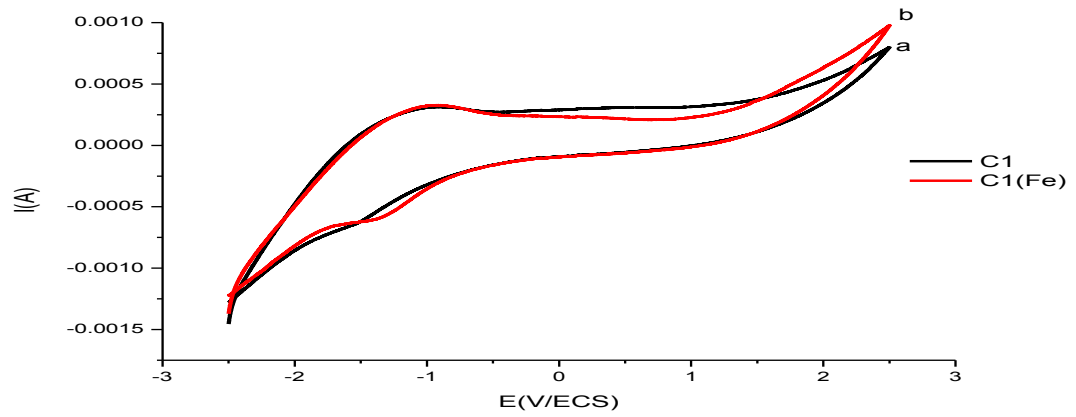


Figure III.7: Voltamogrammes cyclique sur (a) EPC non modifiée, (b) EPC-Fe, dans solution buffer PH=7 à $V=100$ mV/s, (1) pour le carbone 1, (2) pour le carbone 2, (3) pour le carbone 3.

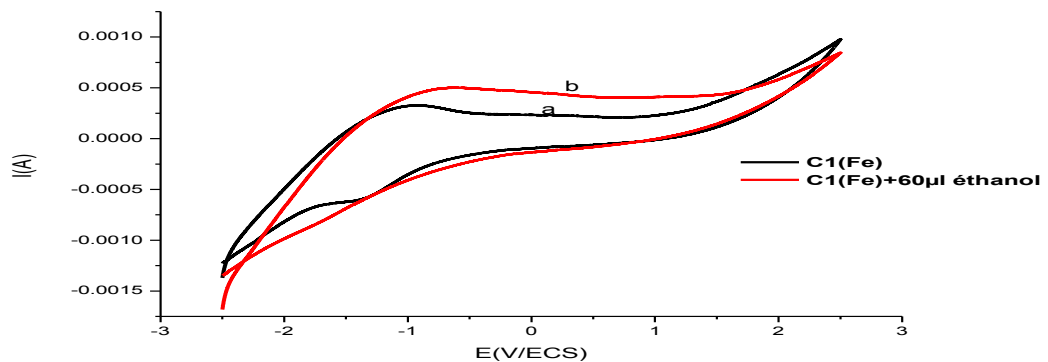
Le comportement électrochimique de l'EPC a été examiné et comparé avec celle de l'EPC-Fe. Les Voltammogrammes de l'EPC (Fig.III.7, courbe a) et de l'EPC-Fe (Fig. III.7, courbe b), enregistrés dans une solution buffer PH=7 avec vitesse de balayage 100mV/s dans le domaine de potentiel allant de -2500 à +2500 mV, montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique. Ceci a été observé pour l'EPC. Cependant, l'EPC-Fe, nous a permis d'observer pour les deux carbones 1 et 3 des réponses présentant les caractéristiques suivantes:

- **Epa**:entre l'intervalle (-250 à -750 mV/ECS) et **Ipa** = +380 μ A pour le carbone 1.
- **Epa**:entre l'intervalle (-500 à +500mV/ECS) et **Ipa** = +250 μ A pour le carbone 3.

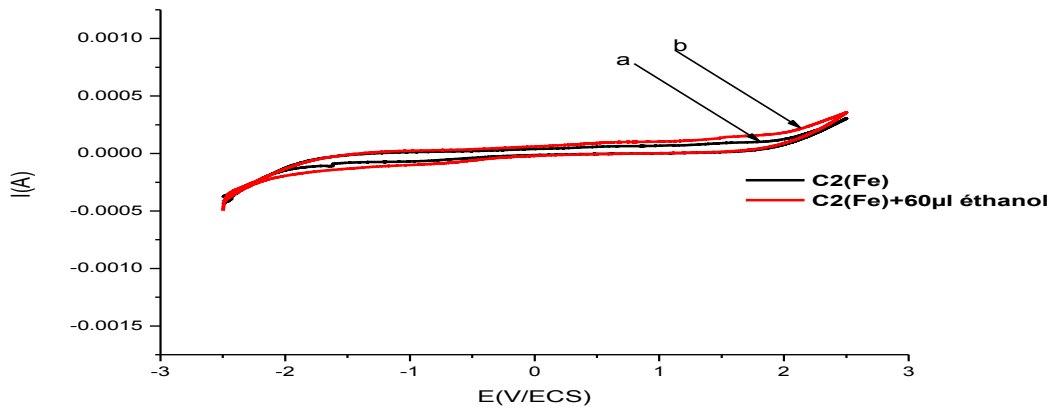
Pour le carbone 2 ; On ne constate pas de réponse significative qui nous conduisons à dire que le mélange de complexe avec le carbone n'a pas fait son rôle.

III.3.2.4. L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur EPC-Fe

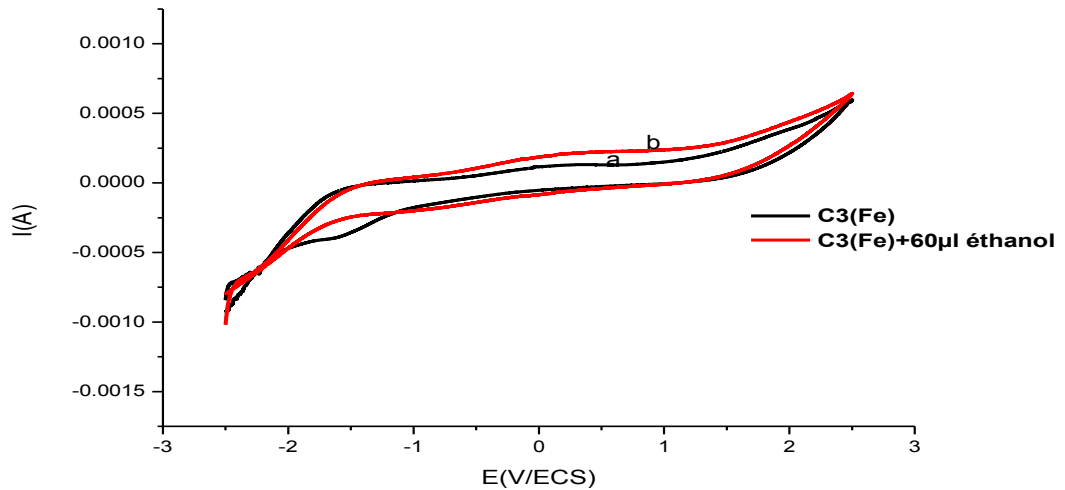
L'éthanol est un alcool aliphatique de chaîne courte qui peut s'oxyder sur électrode modifiée dans un milieu neutre. Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation du l'éthanol sur l'électrode modifiée (EPC-Fe) dans solution buffer PH=7 en premier lieu. Les résultats obtenus pour un balayage de potentiel -2500à 2500 mV/ECS sont représentés dans la figure III.8 :



(1)



(2)



(3)

Figure III.8: Réponse électrochimique de **EPC-Fe** dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s pour (a) 00 µl éthanol, (b) 60µl éthanol, ((1), (2), (3)) pour le carbone 1, 2, 3 respectivement. La réponse électrochimique de l'EPC-Fe dans la solution buffer PH=7(Fig. III. 8, courbe a), montre un pic anodique:

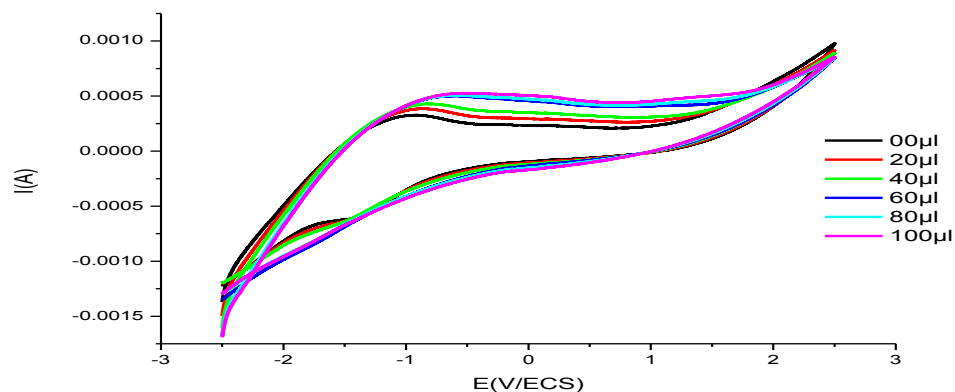
- entre l'intervalle (-1250 à -500 mV/ECS) pour le carbone 1 ;
- entre l'intervalle (-250 à 7500 mV/ECS) pour le carbone 3.

La courbe « b » de cette figure représente la réponse électrochimique de notre électrode en présence de 60µl du l'éthanol en opérant à une vitesse de balayage de 100 mV/s. celle-ci indique un pic anodique(I_{pa}) plus intense. Cette vague d'oxydation est probablement attribuable au courant catalytique de l'oxydation de l'éthanol

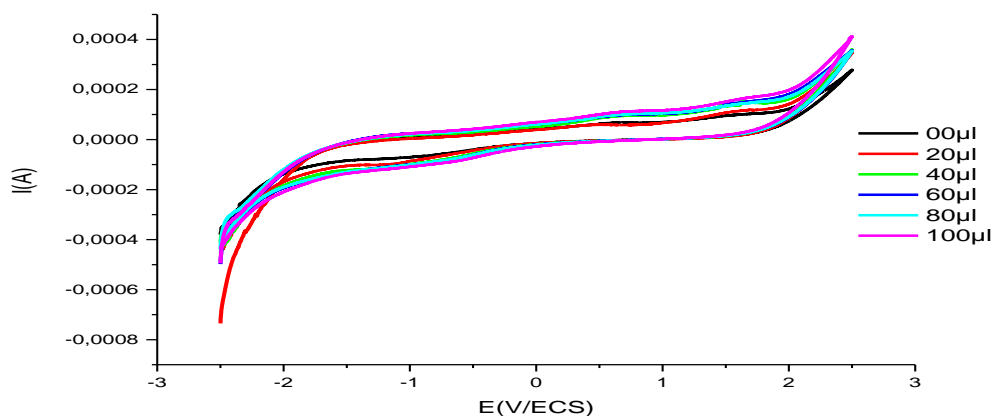
Pour le carbone 2 ; On ne constate pas de réponse significative qui nous conduisons à dire que le mélange de complexe avec le carbone n'a pas fait son rôle.

➤ **Effet de concentration de l'éthanol:**

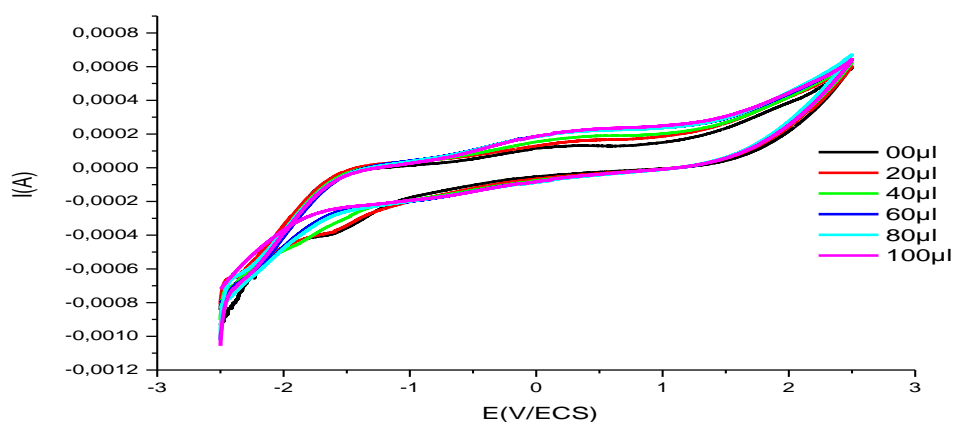
A la vitesse de balayage de 100 mV/s, la figure III.13, donnée ci-dessous, montre les différents courbes de voltammétrie cyclique, enregistrées avec notre électrode modifiée **EPC-Fe**, en variant le volume de l'éthanol de 20 μl à 100 μl .



(1)



(2)



(3)

Figure III.9: Voltammogrammes cycliques sur **EPC-Fe** pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s avec différentes volume de l'éthanol : 0 μl , 20 μl , 40 μl , 60 μl , 80 μl , 100 μl respectivement, (1) le carbone 1, (2) la carbone 2, (3) le carbone 3.

L'effet catalytique de l'EPC-Fe sur l'oxydation de l'éthanol, nous observons que le courant de pic anodique augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de l'éthanol.

➤ **Effet de type de carbone**

Des voltomogrammes cycliques de l'EPC-Fe en présence de l'éthanol de 60 μ l enregistrés à différentes types de carbone sont présentés dans la figure III.14 suivante :

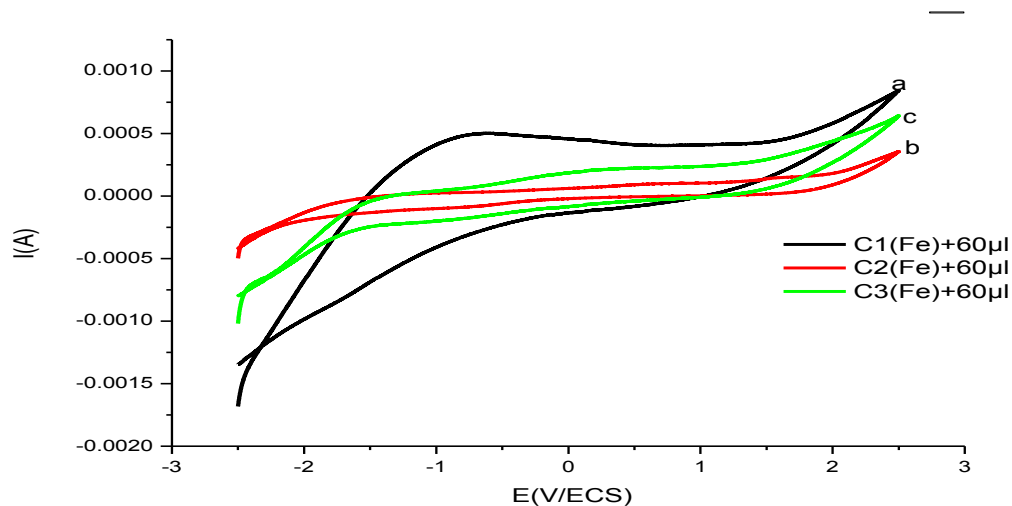


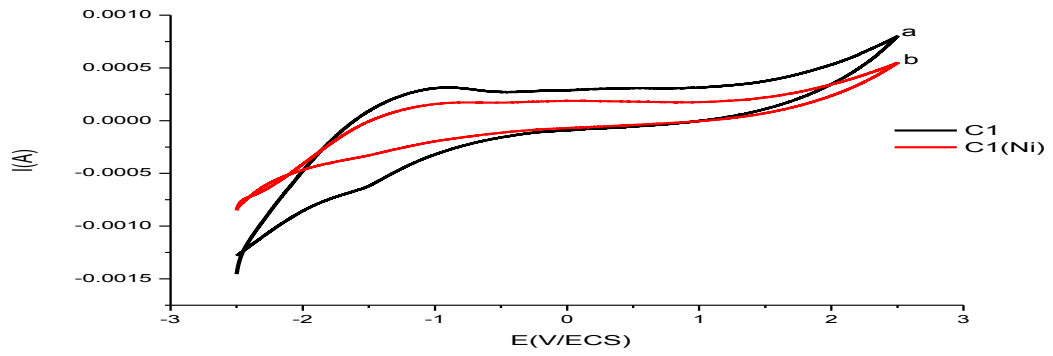
Figure III.10: Voltamogrammes cycliques de l'EPC-Fe en présence de 60 μ l éthanol dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (a) pour le carbone 1, (b) carbone 2, (c) carbone 3.

Les courbes a, b, c de figure (III.10) représente la réponse électrochimique de l'EPC-Fe, pour les carbones 1 et 3 respectivement en présence de 60 μ l de l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s, cette figure montre que le pic d'oxydation diminue avec l'accroissement de la taille de grain de carbone. Ceci est expliqué par le fait que le décroissement de I_{pa} est dû à l'augmentation de taille de grain utilisée pour former la pâte et par conséquent, la surface active diminue.

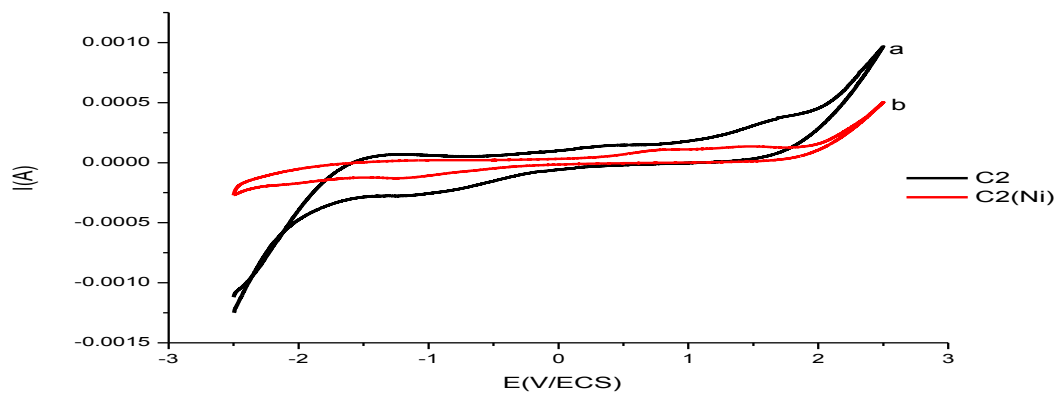
Pour le carbone 2 ; On ne constate pas de réponse significative qui nous conduisons à dire que le mélange de complexe avec le carbone n'a pas fait son rôle.

III.3.2.5 Electrode à pâte de carbone modifiée par le complexe de Nickel (EPC-Ni)

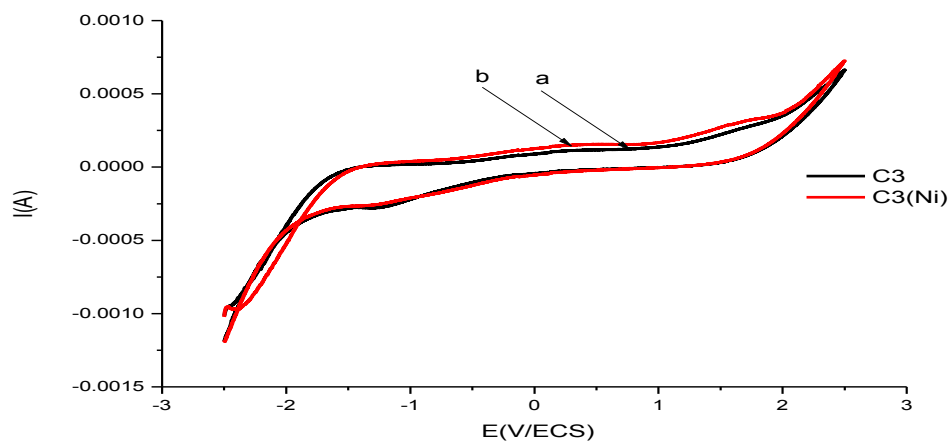
Nous avons tout d'abord tracé la courbe voltammétrique de l'EPC non modifiée (essai à blanc) dans une solution électrolytique buffer PH=7. nous avons vu le comportement électrochimique du complexe de nickel(Ni) dans le même milieu. La figure III.11, représente la voltammogramme cyclique obtenu pour les trois types de carbone.



(1)



(2)



(3)

Figure III.11: Voltammogrammes cycliques sur (a) **EPC** non modifiée, (b) **EPC-Ni**, dans solution buffer PH=7 à V=100 mV/s, (1) pour le carbone 1, (2) pour le carbone 2, (3) pour le carbone 3.

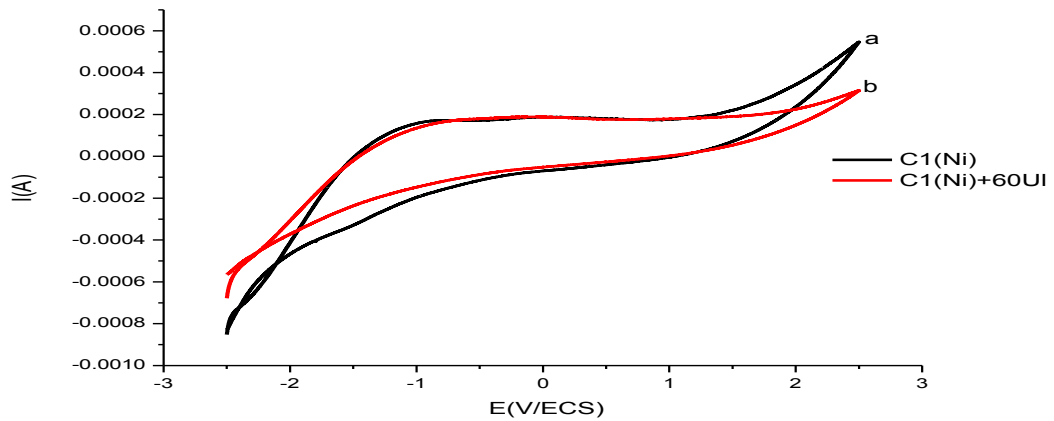
Le comportement électrochimique de l'EPC a été examiné et comparé avec celle de l'EPC-Ni. Les voltomogrammes de l'EPC (Fig.III.11, courbe a) et de l'EPC-Ni (Fig. III.11, courbe b), enregistrés dans une solution buffer PH=7 avec vitesse de balayage 100mV/s dans le domaine de potentiel allant de -2500 à +2500 mV, montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique. Ceci a été observé pour l'EPC. Cependant, l'EPC-Ni, nous a permis d'observer pour le carbone 3 de réponse présentant les caractéristiques suivantes:

- **Epa**: entre l'intervalle (-200 à +900mV/ECS) et **Ipa** = +200 μ A pour le carbone 3.

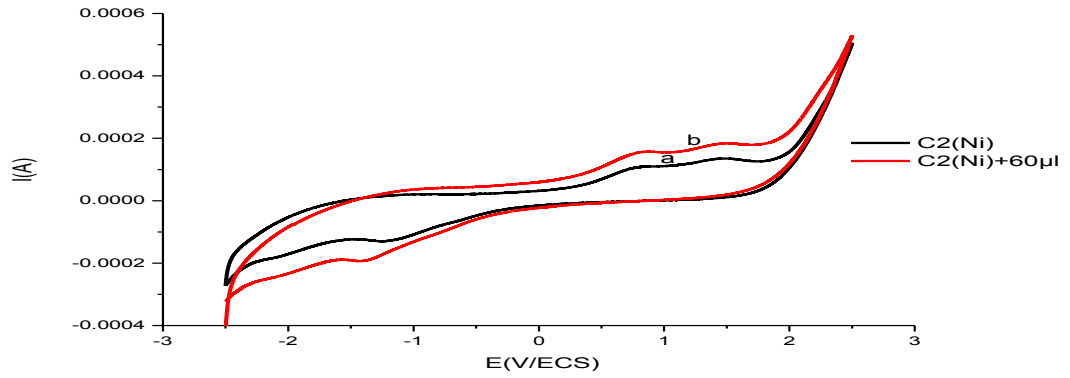
Pour le carbone 2 ; On ne constate pas de réponse significative qui nous conduisons à dire que le mélange de complexe avec le carbone n'a pas fait son rôle.

III.3.2.6.L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur EPC-Ni

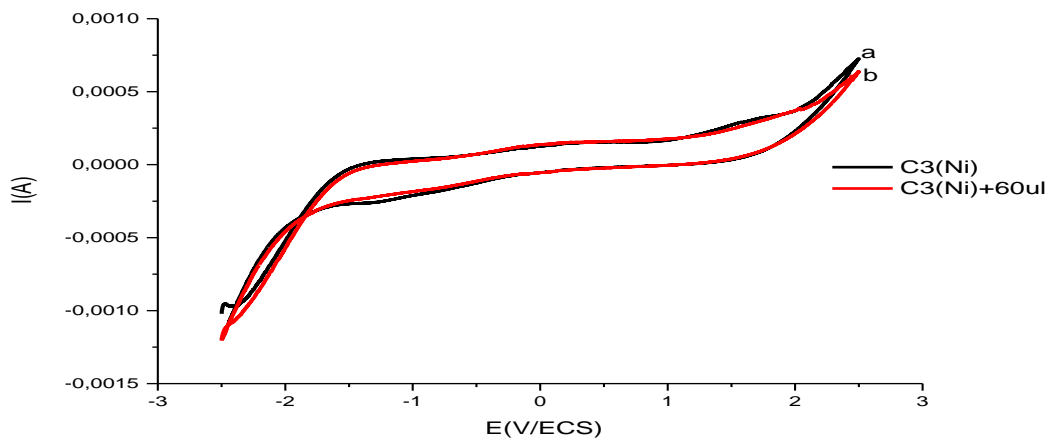
L'éthanol est un alcool aliphatique de chaîne courte qui peut s'oxyder sur électrode modifiée dans un milieu neutre. Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation de l'éthanol sur l'électrode modifiée (EPC-Ni) dans solution buffer PH=7 en premier lieu. Les résultats obtenus pour un balayage de potentiel -2500 à +2500 mV/ECS sont représentés dans la figure III.12:



(1)



(2)



(3)

Figure III.12: Réponse électrochimique de **EPC-Ni** dans solution buffer PH=7 à $V=100$ mV/s pour (a) 00 μ l éthanol, (b) 60 μ l éthanol, ((1), (2), (3)) pour le carbone 1, 2, 3 respectivement.

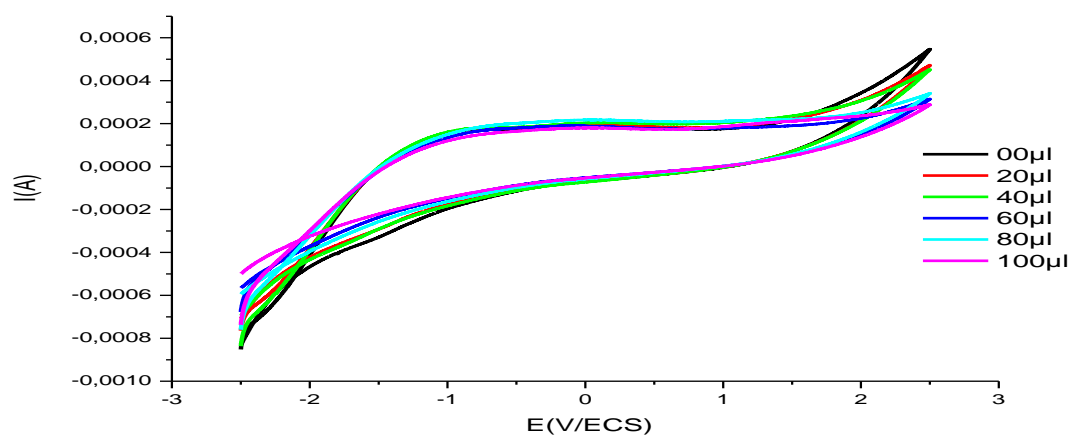
La réponse électrochimique de l'EPC-Ni dans la solution buffer PH=7 (Fig. III. 12, courbe a), montre un pic anodique :

- entre l'intervalle (+500 à +1100mV/ECS) pour le carbone 2 ;
- entre l'intervalle (-250 à 900 mV/ECS) pour le carbone 3.

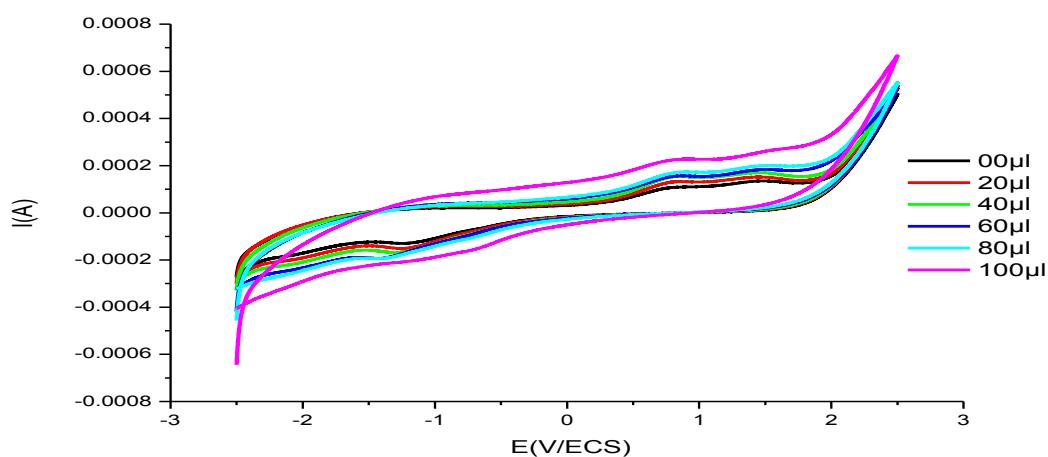
La courbe « b » de cette figure représente la réponse électrochimique de notre électrode en présence de 60 μ l de l'éthanol en opérant à une vitesse de balayage de 100 mV/s. celle-ci indique un pic anodique (I_{pa}) plus intense. Cette vague d'oxydation est probablement attribuable au courant catalytique de l'oxydation de l'éthanol

➤ **Effet de la concentration du l'éthanol:**

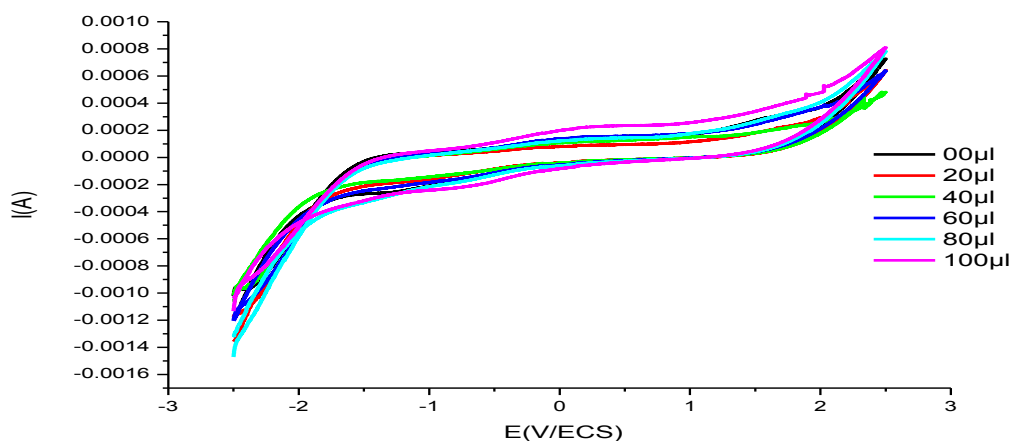
A la vitesse de balayage de 100 mV/s, la figure III.13, donnée ci-dessous, montre les différentes courbes de voltammétrie cyclique, enregistrées avec notre électrode modifiée **EPC-Ni**, en variant le volume de l'éthanol de 20 μ l à 100 μ l.



(1)



(2)



(3)

Figure III.13: Voltamogrammes cycliques sur EPC-Ni pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol à vitesse de balayage 100 mV/s avec différents volume de l'éthanol : 0 μ l, 20 μ l, 40 μ l, 60 μ l, 80 μ l, 100 μ l respectivement. (1) le carbone1, (2) le carbone2, (3) carbone 3.

L'effet catalytique de l'EPC-Ni sur l'oxydation de l'éthanol, nous observons que le courant de pic anodique augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de l'éthanol.

➤ Effet de type de carbone

Des voltamogrammes cycliques de l'EPC-Ni en présence de l'éthanol de 60 μ l enregistrés à différents types de carbone sont présentés dans la figure III.14 suivante :

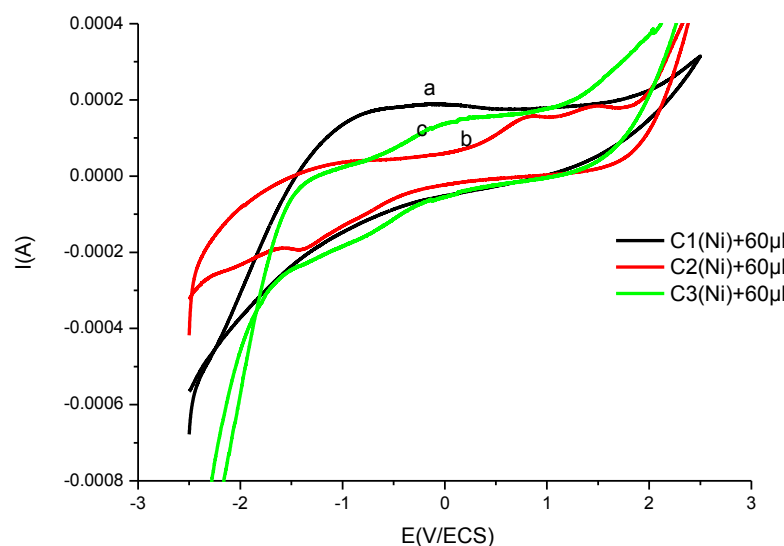


Figure III.14: Voltamogrammes cycliques de l'EPC-Ni en présence de 60 μ l d'éthanol dans une solution tamponnée à pH=7 à $V=100$ mV/s, (a) pour le carbone 1, (b) carbone 2, (c) carbone 3.

Les courbes a, b, c de la figure (III.14) représentent la réponse électrochimique de l'EPC-Ni pour les carbones 1, 2, 3 respectivement en présence de 60 μ l d'éthanol à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Cette figure montre que le pic d'oxydation diminue avec l'accroissement de la taille du grain de carbone. Ceci est expliqué par le fait que le décroissement de I_{pa} est dû à l'augmentation de la taille du grain utilisée pour former la pâte et par conséquent, la surface active diminue.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de recherche a été principalement axé sur l'élaboration et l'étude électrochimique de nouveaux types de matériaux catalytiques comme les complexes de métaux de transition fixée sur la pâte de carbone. Ces matériaux catalytiques utilisés pour la réaction d'électrooxydation de l'éthanol. Ainsi, au cours de ce travail, nous avons montré que les tests d'électrocatalyse, réalisés par des électrodes composites à pâte de trois types de carbone (de différentes tailles) modifiés par les complexes de métaux de transition (Co, Fe, Ni) sont concluants vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol cités précédemment.

Cependant, nous pouvons noter que l'effet catalytique observé avec les trois électrodes pour chaque carbone (EPC-Co, EPC-Fe, EPC-Ni), ne donne pas le même comportement puisque les performances électrocatalytique observées (le courant électrocatalytique) pour les électrodes de carbone (1) modifiées aux Co, Fe, Ni ont pu être évaluées avec plus de précision que celles enregistrées par les deux autres électrodes de carbone (2) et (3) modifiées.

En ce qui concerne le mécanisme d'oxydation électrocatalytique implique dans cette réaction ; Ce dernier est contrôlé par diffusion pour les électrodes en question et ce essentiellement pour l'augmentation de concentration de l'éthanol. En outre, le taille de grain de carbone joue un rôle très important dans le processus électrocatalytique aussi, notant que le courant catalytique est diminuée quand la taille de grain du carbone augmente.

Résumé

L'objectif de ce travail est le développement d'un capteur électrochimique à base de pâte de carbone. La préparation, l'optimisation, la caractérisation électrochimique par la voltamétrie cyclique, et l'application des électrodes à pâte de carbone de différentes tailles modifiées par les complexes des métaux de transition. Le but consiste à élaborer de nouvelles électrodes utilisées particulièrement comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation de l'éthanol.

Lors de la réaction d'oxydation du l'éthanol à différent concentration dissous dans une solution tampon $\text{pH}=7$, nous avons observés que les courants catalytiques présentent une linéarité dépendant de la concentration du l'éthanol et inversement proportionnel à la taille des graines du carbone.

Mots clés : Electrode à pâte de carbone, la voltamétrie cyclique, complexe des métaux de transition, électrocatalyse, oxydation du l'éthanol.

Abstract:

The objective of this work is the development of an electrochemical sensor based on carbon paste. The preparation, optimization, electrochemical characterization by cyclic voltammetry, and the application of different size carbon paste electrodes modified by the transition metal complexes. The goal is to develop new electrodes used especially as a heterogeneous catalyst for the oxidation of ethanol.

During the oxidation reaction of ethanol at different concentrations dissolved in a buffer solution $\text{PH} = 7$, we observed that the catalytic currents have a linearity depending on the concentration of ethanol and inversely proportional to the size of the seeds of the carbon.

Key words: Carbon paste electrode, cyclic voltammetry, transition metal complex, electrocatalysis, ethanol oxidation.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تطوير جهاز استشعار كهروكيميائي يعتمد على عجينة الكربون. الإعداد والتحسين والتوصيف الكهروكيميائي عن طريق الفولتميتر الحلقي ، واستخدام أقطاب عجينة كربونية مختلفة الأحجام المعدلة بواسطة معقدات معدنية انتقالية. الهدف هو تطوير أقطاب كهربائية جديدة تستخدم بصفة خاصة كمحفز غير متجانس لأكسدة الإيثانول

أثناء تفاعل الأكسدة للإيثانول عند تراكيز مختلفة مذابة في محلول مُعَدّل $\text{pH}=7$. لاحظنا أن التيارات الحفزية خطية تعتمد على تركيز الإيثانول وتتناسب عكسيا مع حجم بذور الكربون.

الكلمات المفتاحية: إلكتروود عجينة الكربون ، الفولتميتر الحلقي ، معقد المعدن الانتقالي ، التحام بالكهرباء ،