

**MINISTERE DE L'ENSEIGEMENT SUPRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1

THESE

Présenté à la Faculté de Technologie

Département de Génie Des Procédés

Pour L'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Par

Nora HELLAL Ep. BEZZI

THEME

**Préparation de nouveaux matériaux d'électrode à base de
pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de
transition ; application à l'électrocatalyse.**

Soutenu le : 11/05 /2017.

Devant un Jury composé de :

Larbi ZEROUEL	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Président
Ali OURARI	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Rapporteur
Yasmina OUENNOUGHI	Dr. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examineur
Nacer CHELLALI	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examineur
Ahmed BAHLOUL	Dr. Univrsité Elbachir El Ibrahimy Bordj Bou Arreridj	Examineur
Laid TELLI	Prof. Université Mouhamed BOUDIAF M'sila	Examineur
Noureddine CHAREF	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Invité

REMERCIEMENTS

*Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département de Génies Des Procédés, Facultés Des Sciences de L'ingénieur Université Ferhat Abbas Sétif, sous la direction du Professeur **Ali Ourari**.*

*Je tiens à exprimer tout d'abord mes profondes gratitude envers **ALLAH** de m'avoir guidé et aider dans la réalisation de ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer en premier lieu mes remerciements les plus sincères au Professeur **Ali Ourari** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de m'encadrer, il a su me faire que la science est un monde qu'il faut acquérir avec la patience, et de grande volonté. Il ma apprécier le monde fascinant de l'électrochimie organique grâce à son enthousiasme et sa curiosité permanente. Je le remercie également pour m'avoir fait totalement confiance durant ces deux années, sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités humaines.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. A ce titre, je remercie :

- *Madame, Yasmina OUENNOUGHI, Dr. à l'Université de F. A. SETIF.*
- *Monsieur, Larbi ZEROUEL, Professeur à l'Université de F. A. SETIF.*
- *Monsieur, Nacer CHELLALI, Professeur à l'Université Université Elbachir El Ibrahimy Bordj Bou Arreridj.*
- *Monsieur, Noureddine CHAREF, Professeur à l'Université de F. A. SETIF.*
- *Monsieur, Laid TELLI, Professeur Université Mouhamed BOUDIAF M'sila.*
- *Monsieur, Ahmed BAHLOUL, Dr. à l'Université Elbachir El Ibrahimy Bordj Bou Arreridj.*

Je remercie tous mes collègues de laboratoire qui ont contribué par leur soutien moral, leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et remerciements du fond du cœur à mes parents, ma famille qui ont été d'un soutien sans faille. Je remercie aussi la deuxième maman (ma belle mère) pour leurs conseils et leur encouragement pour toujours.

Enfin, je remercie du fond du cœur l'homme qui ma dirigé et aidé durant la préparation de ce travail mon marie HAMZA Bezzi, pour sa patience, sa présence, sa bienveillance et les discussions multiples qui ont permis de faire progresser ce travail, merci pour toute l'aide qu'il m'a apporté.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1 : Rappels bibliographique.....	4
Partie A: Rappels bibliographique sur le carbone et les électrodes à base de pâte de carbone.....	4
<i>I. Généralités sur Le carbone.....</i>	<i>4</i>
<i>I.1. Le graphite.....</i>	<i>5</i>
<i>I.1.1. Propriétés du graphite.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.1. Utilisation du graphite.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2. Le noir de carbone.....</i>	<i>8</i>
<i>I.2.1. Domaines d'utilisation du noir de carbone.....</i>	<i>10</i>
<i>I.2.3. Structure de noir de carbone.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3. Utilisation de graphite et de noir de carbone dans les électrodes modifiées.....</i>	<i>12</i>
<i>I.4. Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de carbone.....</i>	<i>14</i>
<i>I.4.1. Définition et historique :.....</i>	<i>14</i>
<i>I.4.2. Les différents types des EPGs.....</i>	<i>15</i>
<i>I.4.3. L'étude voltammétrique sur une électrode à pâte de graphite.....</i>	<i>15</i>
<i>I.4.4. Les facteurs influençant les voltamogrammes enregistrés sur une EPG.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4.5. Caractérisation des électrodes modifiées en pâte de carbone.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4.6. Intérêt, application et actualités sur les EPGs.....</i>	<i>17</i>
Partie B: Rappels bibliographiques sur les complexes bases de Schiff et polystyrène fonctionnalisé par les complexes base de schiff.....	24
<i>II.1. Introduction.....</i>	<i>24</i>
<i>II.2 Généralités sur les complexes bases de Schiff.....</i>	<i>25</i>
<i>II.2.1. Définition d'une base de Schiff.....</i>	<i>25</i>
<i>II.2.2. Synthèse des ligands bases de Schiff pentadentates et leurs complexes de nickel.....</i>	<i>28</i>
<i>II.3. Les polymères fonctionnalisés par des ligands base de Schiff.....</i>	<i>33</i>
<i>II.3.1. Les polymères fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff dans les réactions d'oxydation.....</i>	<i>35</i>
<i>II.3.2. Exemples d'application des polystyrènes fonctionnalisés par des complexes à base de Schiff dans les réactions d'oxydation.....</i>	<i>37</i>
<i>III. Problématique et état de la question de la thèse.....</i>	<i>42</i>
Références bibliographique de chapitre 1.....	43

Chapitre 2: Synthèse et caractérisation de polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff pentadentate LH₂ et de leurs complexe de nickel..... 48

I. Synthèses et caractérisations de ligand H ₂ L.....	49
I.1. La chromatographie sur couche mince du ligand H ₂ L.....	49
I.2. La spectroscopie infrarouge du ligand H ₂ L.....	50
I.3. La spectrophotométrie UV-Visible du ligand H ₂ L.....	51
II. Synthèses et caractérisations de la résine PSLH ₂ , et la résine complexée par nickel (PSL-Ni(II)).	52
II.1. Synthèse du PSH ₂ L.....	52
II.1.1. La spectroscopie infrarouge du PSH ₂ L.....	52
II.2. Synthèse du PSL-Ni(II).....	54
II.2.1. La spectroscopie infrarouge du PSL-Ni(II).....	55
Références bibliographique de chapitre 2.....	57

Chapitre 3 : Electrocatalyse hétérogène d'oxydation du méthanol et ses homologues à chaine courte, du formaldéhyde et de l'eau par des électrodes à pâte de graphite modifiée..... 58

I. Introduction générale.....	58
II. Élaboration et caractérisation des EPGs.....	64
II.1. Etude spectroscopique de l'EPG modifiée par PSLH ₂ , PSL-Ni(II).....	64
II.2. Étude électrochimique de l'EPG non modifiée.....	66
III. L'étude électrochimique de l'EPG modifiée par PSLH ₂ , PSL-Ni(II).....	67
III.1. L'effet de pourcentage du catalyseur PSL-Ni(II) dans la pâte sur le courant des pics des couples RedOx.....	68
III.2. Calcul de la surface réelle de l'EPG PSLNi(II).....	69
III.3. L'études de comportement électrochimique de PSLH ₂ et PSL-Ni(II).....	70
III.4. L'influence de la concentration de NaOH sur la réponse du couple redox.....	75
IV. L'oxydation de l'eau sur l'EPG PSL-Ni(II).....	75
IV.1. L'influence de la concentration de NaOH sur l'oxydation de l'eau.....	77
V. L'oxydation électrocatalytique de méthanol et ces homologues (éthanol et isopropanol) sur l'EPG PSL-Ni(II).....	77
V.1. L'étude de l'électrocatalyse par voltamétrie cyclique.....	80
V.1.1. L'effet de concentration du méthanol et ces homologues sur le courant de pic d'oxydation.....	83
V.1.2. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique.....	86
V.1.3. L'effet de la concentration de NaOH sur l'oxydation du méthanol et ces homologues.....	87
V.2. L'étude de l'électrocatalyse des alcools par chronoampérométrie.....	88

V.2.1.L'étude chronoampérométrique à différente concentration des alcools.....	88
V.3. Conclusion.....	91
VI.L'oxydation électrocatalytique du formaldéhyde sur l' EPGPSLNi ^{II}	92
VI.1.L'effet de concentration du formaldéhyde.....	94
VI.2. L'étude par chronoampérometrie :.....	95
VII. Stabilité de l'électrode EPGPSLNi(II).....	97
VIII.L'étude électrochimique de l'électrode modifiée en pâte de nanoparticule de carbone EPCPSLNi ^{II}	97
VIII.1. préparation de l'électrode modifiée en pâte de nanoparticule de carbone EPCPSLNi ^{II}	97
VII.2. Etude de comportement électrochimique de l'EPCPSLNi(II).....	98
VII.3. l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur l'EPCPSL-Ni(II).....	98
VII.4.Conclusion.....	99
Références bibliographiques de chapitre 3	101
Chapitre 4 : partie expérimentale	103
I. Appareillages, solvants et réactifs.....	103
I.1. Electrochimie.....	103
• Solvants, électrolytes et produits.....	103
• Appareillage	103
I.2. Spectroscopie.....	104
• Absorption IR:.....	104
• UV-visible:.....	104
II. Elaboration et Caractérisation des électrodes à pâte de graphite	104
II. 1. Préparation des électrodes modifiées à pâte de graphite.....	104
II.2. caractérisation des électrodes à pâte de carbone.....	105
III. Synthèses et caractérisations de ligand L et de polystyrène fonctionnalisé par le complexe (PSLH ₂ , PSL-Ni(II)).....	105
•Produits et solvant de synthèse	105
III.1. Synthèses et caractérisations de ligand LH ₂	106
III.1.a. La chromatographie sur couche mince.....	106
III.1. b. La spectroscopie infrarouge.....	107
III.1.c. La spectrophotométrie UV-Vis.....	107
III.2. Synthèses et caractérisations du polystyrène fonctionnalisé par le ligand (PSLH ₂), et de polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel (PSL-Ni(II)).....	107
III.2.1. PS H ₂ L.....	107
III.2.1. a. La spectroscopie infrarouge.....	108
III.2.2. PSL-Ni(II).....	109

<i>III.2.2. a. La spectroscopie infrarouge</i>	109
<i>Références bibliographiques</i>	111
Conclusion générale	112

Abréviations

EM : Electrode modifiée.

EPG : Electrode à pâte de graphite.

EPC : électrode à pâte de carbone.

IR : Infra-Rouge.

UV-Vis. : Ultraviolet-Visible.

H₂L : Ligand N,N'bis-(salicylidènepropylène)triamine).

PSCM : Polystyrène chlorométhylé.

PSLH₂ : Polystyrène fonctionnalisé par le ligand H₂L.

PSL-Ni(II) : Polystyrène fonctionnalisé par le complexe du nickel.

EPGPSLH₂ : Electrode à pâte de graphite modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le ligand.

EPGPSL-Ni(II) : Electrode à pâte de graphite modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel.

ECS : Electrode au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

EA : Electrode auxiliaire.

ER : Electrode de référence.

I_{pa} : Courant de pic anodique.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique.

I_{pc} : Courant de pic cathodique.

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique.

I_{pcata} : Courant de pic catalytique.

E_{pcata} : Potentiel de pic catalytique.

M : Concentration molaire.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

λ : Longueur d'onde.

v : vitesse de balayage.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées a été lancée il y a environ quatre décennies par Lane, Hubbard, Murray 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 électrodes chimiquement modifiées utilisant des complexes de métaux de transition fournissent des stratégies importantes pour améliorer la performance des électrodes par l'incorporation des sites catalytiques à l'interface électrode/solution^[1] ^[2] Les propriétés rédox des complexes de métaux de transition de phtalocyanines, porphyrines, base de Schiff...etc peuvent être utilisés comme des membranes électrocatalytiques voltammétriques/ampérométriques pour la mesure de plusieurs espèces^[3] ^[4].

Parmi les matériaux d'électrode qui sont couramment développés, la pâte de carbone dont les travaux de recherche furent initiés par **Adams**^[5] en 1958. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode par l'introduction de différents composés dans la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimiques de telles électrodes et son application dans de multiples domaines tels que l'analyse, l'électrocatalyse et les biocapteurs électrochimiques^[6] ^[7] ^[8].

Le développement et l'application des **EPGs** ont suscité l'attention considérable ces dernières années à cause de leurs nombreux avantages, tels que la fabrication facile, la facilité de régénération, le non-poison, le bas prix, la surface renouvelable, la stabilité dans divers solvants et le temps de longue durée.

[1] A. Merz, in: E. Steckhan (Ed.), Topics in Current Chemistry, Electrochemistry IV, vol.152, Springer, Berlin, 1990, p. 49.

[2] P. Guo, T.-W. Hui, K.-C. Wong, K.-K. Shiu, J. Electroanal. Chem. 498 (2001) 142.

[3] G. Harsanyi, Sensors in Biomedical Applications: Fundamentals, Technology and Applications, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 2000 (Chapter 2).

[4] F. Bedioui, S. Gutierrez Granados, C. Bied-Charreton, Recent Res. Dev. Electrochem. 2 (1999) 91.

[5] R. N. Adams; Anal. Chem., 30 (1958) 1576.

[6] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; Talanta, 66 (2005) 931-936.

[7] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; Electr. Acta, 53 (2008) 2402-2407.

[8] L. Zheng, J.F Song, Analytical Biochemistry 391 (2009) 56-63.

Les complexes bases de Schiff de métaux de transitions sont intensivement étudiés. Cette classe de composés constitue des catalyseurs efficaces et sélectifs pour une grande diversité de réactions organiques. Bien que ces catalyseurs aient offert des avantages intéressants facilitant l'exécution des réactions en catalyse homogène encore avantageux en catalyse hétérogène. Les développements actuels dans la catalyse sont principalement focalisés sur l'immobilisation des complexes sur les matériaux inertes, ou fonctionnalisés sur des supports solides^[9] ^[10]. Ce type de catalyseurs a pour objet de combiner les avantages de la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Par conséquent, ils sont capables de minimiser les inconvénients des deux types de catalyses puisqu'ils offrent de nombreux avantages entre autres l'isolement du produit synthétisé à partir du mélange réactionnel conduisant ainsi à augmenter la longévité du catalyseur^[11] ^[12]. De ce fait, plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur les polystyrènes fonctionnalisés par les complexes de bases de Schiff dans le but de les utiliser dans la catalyse^[13] ^[14], ainsi dans l'analyse^[15] ^[16].

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 l'électrooxydation des alcools aliphatiques à chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol ainsi que le formaldéhyde afin d'obtenir des produits d'oxydation à haute valeur ajoutée (aldéhydes, ou cétones, acide carboxylique,etc.). Ces nouveaux catalyseurs sont constitués d'un polystyrène fonctionnalisé par des complexes de base Schiff pentadentate de type « **salpr** » de nickel. Les résultats obtenus prouvent que ces électrodes présentent une activité électrocatalytique efficace et stable vis-à-vis de l'oxydation de ces substrats.

[9] N.E. Leadbeater, M. Marco; Chem. Rev., 102 (2002) 3217.

[10] S.V. Ley, I.R. Baxendale, R.N. Bream, P.S. Jackson, A.G. Leach, D.A. Lngbottom, M. Nesi, G.S. Scott, I. Storer, S.J. Taylor; J. Chem.Soc., Perkin Trans., 1 (2000)3815.

[11] Y.R. De Minguel ; J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (2000) 4213.

[12] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs ; Chem. Rev., 102 (2002) 3615.

[13] G. S. V. Kumar, et B. Mathew ; J. Appl. Polym. Sci., 92 (2004) 1271.

[14] S. Peukert, E. N. Jacobsen ; Org. Lett., 1 (1999) 1245.

[15] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J. Macro.Scie., et Pure. and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

[16] A. R. Reddy, et K.H. Reddy; Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci., 115(3) (2003) 155.

Le présent manuscrit est structuré sous forme de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques rappels bibliographiques sur le carbone leurs utilisations dans la fabrication des électrodes modifiées en pâte de carbone, les électrodes en pâte de graphite et l'électrode en pâte de carbone ainsi que leurs applications. Par la suite nous présentons aussi quelques rappels bibliographiques sur les bases de Schiff, leurs complexes de métaux de transition, et les polymères fonctionnalisés par les complexes de base de Schiff ainsi que leurs applications,

Le chapitre 2, présente la synthèse et la caractérisation de notre catalyseur polystyrène fonctionnalisé par le complexe base schiff de Nickel (**PSLNi(II)**).

Le chapitre 3, concerne la catalyse hétérogène des alcools aliphatiques par des électrodes en pâte de graphite, préparées à base des polymères précédemment cités. Nous présenterons donc l'élaboration, la caractérisation et l'étude électrochimique de nos électrodes. Ensuite, nous tenterons de discuter leurs propriétés électrochimiques pour finir par leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis a l'oxydation des alcools comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol ainsi que le formaldéhyde, et fait constater l'étude cinétique de ces réactions électrocatalytique.

Enfin, le quatrième chapitre est spécialement consacré à la partie expérimentale qui englobera une description relativement détaillée sur l'appareillage, les solvants et les réactifs utilisés ainsi que les modes opératoires. Notons que la caractérisation des produits préparés et des électrodes modifiées élaborées, au cours de ce travail, sont également décrits dans ce chapitre.

CHAPITRE 1

**Rappels Bibliographiques sur le Carbone
et Dérivés, les Electrodes à pâte de
carbone et Conception des Ligands et
Complexes Bases de Schiff**

Chapitre 1 : Rappels bibliographique

Partie A: Rappels bibliographique sur le carbone et les électrodes à base de pâte de carbone.

Ce premier chapitre aborde tout d'abord de manière non-exhaustive l'état des connaissances des différentes formes de carbone, et en particulier des formes de carbone, les plus représentatives étant les nanoparticules de carbone et le graphite. Les électrodes en pâte de carbone seront ensuite décrites ainsi que leurs applications. Dans une deuxième partie nous décrirons quelques rappels bibliographique sur les bases de schiff, les complexes base de schiff ainsi que les polystyrènes fonctionnalisés par les complexes bases de schiff et leurs application en catalyse.

I. Généralités sur Le carbone

Le carbone, sixième élément chimique dans l'ordre du tableau périodique est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers et dans notre système solaire^[1] [2]. Contrairement aux trois premiers éléments : hydrogène, hélium et lithium, le carbone ne s'est pas formé durant le big-bang mais dans les étoiles. Au cours de leur vie, les étoiles produisent de l'hélium à partir d'hydrogène. Cet hélium vient s'accumuler en leur cœur et des quantités gigantesques d'hélium sont ainsi produites. Lorsque toute la quantité d'hydrogène est épuisée, le cœur de l'étoile s'effondre et la température atteint alors 100 millions de degrés. A cette température les atomes d'hélium fusionnent pour donner du béryllium Be^8 en émettant un rayon gamma. Le béryllium 8 n'est pas stable et se décompose en 2 atomes d'hélium. En revanche si le béryllium 8 a le temps de réagir avec un troisième atome d'hélium alors il forme un atome de carbone C^{12} stable en émettant un nouveau rayon gamma. Le nom donné à cette réaction de nucléosynthèse est la synthèse triple-alpha du carbone.

[1] Katharina Lodders, "Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements," *The Astrophysical Journal* 591, n° 2 (7, 2003): 1220-1247.

[2] Hans E. Suess et Harold C. Urey, "Abundances of the Elements," *Reviews of Modern Physics* 28, n° 1 (Janvier 1, 1956): 53

Le carbone et les autres éléments produits sont dispersés dans l'univers à la mort de l'étoile et se retrouvent dans la composition de notre planète. Le carbone n'est pas source de vie mais il est un des piliers de la vie. En effet, le carbone fait parti des quatre composants principaux des formes de vie sur terre avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Ces quatre éléments forment différentes combinaisons pour donner naissance aux protéines, lipides et autres acides nucléiques qui composent tous les êtres vivants.

Dans la nature, le carbone existe sous trois formes allotropiques : amorphe (suie), graphite et diamant sont les formes cristallines les plus connues. Mais d'autres variétés allotropiques plus rares existent, souvent méconnues. Les scientifiques ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les fullerènes et les nanotubes, dont les propriétés différentes de celles du carbone naturel.

1.1. Le graphite

Le graphite correspond à la forme allotropique du carbone la plus répandue sur Terre. Son utilisation remonterait à 3000 ou 2000 ans avant notre ère. Contrairement au diamant, le graphite a été utilisé pour sa noirceur dès que l'homme s'est rendu compte qu'il laissait une trace noire après son passage. Pourtant c'est le charbon organique dont la structure (figure 1) est proche de celle du graphite minéral qui va être d'abord le plus utilisé par les hommes. Dès la préhistoire, l'homme a utilisé le charbon obtenu par l'oxydation incomplète du bois pour dessiner dans les grottes. Il faudra attendre le XVIIème siècle et le déracinement d'un chêne pour que des bergers découvrent accidentellement une mine de graphite en Angleterre et que ce cristal de carbone soit véritablement utilisé par l'homme. Ces bergers l'ont d'abord utilisé pour marquer les moutons avant que la mine ne soit rapidement récupérée pour une exploitation industrielle^[3].

[3] Amy Lax et Robert Maxwell, "The Seathwaite Connection: some aspects of the graphite mine," Annual Archaeological Review (1998): 18-23.

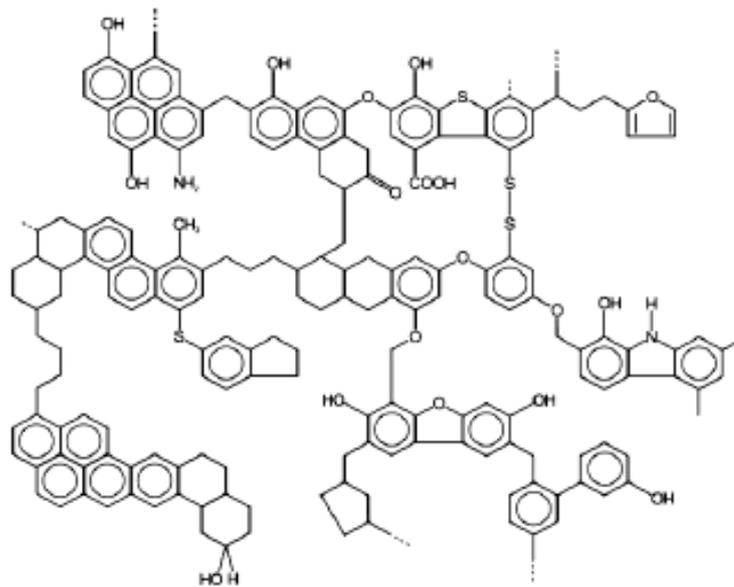


Figure 1 : Structure moléculaire du charbon d'après van Heek^[4].

Le graphite est composé d'une succession de plans atomiques de carbone (figure 2) assemblés par des interactions de Van Der Waals. Suivant l'arrangement de ces plans de carbone appelés graphène, différentes configurations peuvent être obtenues : AAA pour un empilement hexagonal simple, ABA pour un empilement hexagonal dit de Bernal et ABCA pour un empilement rhomboédrique métastable^[5]. Tout comme le diamant, le graphite peut être synthétisé avec différents degrés de pureté. Le plus pur appelé graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG en anglais) est obtenu par la pyrolyse d'hydrocarbures au dessus de 2000 °C puis retraité à plus haute température.

1.1.1. Propriétés du graphite

Les propriétés du graphite ont été largement étudiées^[6] [7]. La plus petite distance carbone-carbone mesure 1.42 Å, dans les plans et la distance inter-plans mesure 3.35 Å. La délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan lui confère de bonnes propriétés électroniques avec une bande interdite quasi nulle de 0.04 eV pour une résistivité de $50 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. La mobilité des électrons est largement supérieure dans le graphite, 20 000

[4] K. H. van Heek, "Progress of coal science in the 20th century," Fuel 79, n°. 1 (Janvier 2000): 1-26.

[5] Pierre Delhaès, Phases carbonées et analogues, vol. 1, 3 vol., Lavoisier., Solides et matériaux carbonés (Hermès, 2009).

[6] P. Delhaès, Graphite and Precursors (Taylor & Francis Ltd, 2000).

[7] M. S. Dresselhaus, Graphite Fibers and Filaments (Springer, 1988).

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les propriétés électroniques du graphite ont été étudiées par Wallace dans les années 1940-1950 qui travaillait à cette époque sur l'utilisation du graphite pour le nucléaire civil.

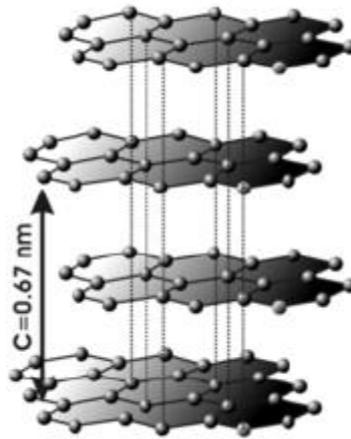


Figure 2 : Structure cristalline du graphite (ABA) d'après Materials Research Science and Engineering Center [8].

I.1.1. Utilisation du graphite

Les plans de graphite sont clivables facilement. C'est ce clivage qui permet d'utiliser le graphite pour écrire. Grâce à sa structure en feuillet, le graphite est également utilisé industriellement comme lubrifiant et matériau réfractaire^[9]. L'existence de ces plans empilés permet d'intercaler différents ions ou molécules. Ainsi l'intercalation d'alcalins a permis d'obtenir des matériaux supraconducteurs avec une température critique maximale T_c de 11.5 K pour un composé de graphite intercalé par du calcium CaC_6 ¹⁴. En générale ses propriétés physique de métaux (conductivité électrique et thermique, flexibilité) et de non métaux (cristallisation en feuillets, dureté anisotrope) lui assure une large gamme d'utilisation ; de la simple mine de crayon à l'industrie nucléaire (barre de contrôle), en passant par les lubrifiants, les produits réfractaires (creusets , fours) et la métallurgie, les piles à combustibles, les batteries au lithuim ainsi que les l'électrodes en pâte de carbone....

[8] University of Wisconsin, sans date.

[9] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press., 1995.

1.2. Le noir de carbone

Le noir de carbone appartient à une forme amorphe du carbone, c'est une forme de carbone élémentaire obtenu industriellement. Il se présente sous forme de très petites particules. À cause de sa grande utilisation, il est souvent obtenu sous la forme de carbone élémentaire qui est fortement répandu sur le marché^{[10] [11] [12] [13]}. Le noir de carbone est produit dans des conditions expérimentales minutieusement contrôlées. Le tableau suivant compare les divers procédés chimiques industriels produisant les différents types de noir de carbone dont le noir de fourneau (Furnace Black), qui est le plus utilisé^{[14] [15]}.

Tableau 1: *procédé chimique de préparation de carbone et leurs propriétés*

Procédé chimique	Type de noir de carbone	Diamètre (nm)	Produit de départ
Combustion incomplète	Noir de fumée (Lamp black)	50-100	Hydrocarbures de goudron
	Noir tunnel (Channel Black)	10-30	Gaz naturel
	Noir de fourneau (Furnace Black)	10-80	Gaz naturel Liquide aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique (Thermal Black)	150-500	Gaz naturel
	Noir d'acétylène (Acetylene Black)	35-70	Acétylène

Lorsqu'il s'agit de définir la grosseur des particules de noir de carbone, on constate que dans la documentation, qu'elles sont incorrectement identifiées comme étant des particules exceptionnellement petites, souvent définies comme étant ultrafines

[10] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall evaluations of carcinogenicity : an updating of IARC monographs volumes 1-42. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Supplement 7. Lyon : International Agency for Research on Cancer. (1987).

[11] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Man, Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemical to man, Vol. 3. Lyon : International Agency for Research on Cancer (1973).

[12]] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Humans, Polynuclear aromatic hydrocarbons, part carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol. 33. Lyon : International Agency for Research on Cancer. (1984).

[13] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Humans, Polynuclear aromatic compounds, part 3, industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, and iron and steel founding. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk, Vol. 34. Lyon: International Agency for Research on Cancer. (1984).

[14] M. Voll, P. Kleinschmit, New York, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.2002.

[15] MJ. Wang, CA. Gray, SA. Reznec et al, New York, John Wiley & Sons. 2003, 4, 761-803.

(plus petites que $0,1 \mu\text{m}$ ou 100 nm en diamètre aérodynamique). Lors du procédé de fabrication, les premières particules qui se forment dans le réacteur sont très petites et identifiées comme étant des nodules (nanoparticules d'environ 15 à 300 nm ou $0,015$ à $0,300 \mu\text{m}$). Il s'ensuit une séquence rapide d'élaboration d'une structure complexe à l'intérieur même du réacteur. Les nodules, presque sphériques, s'agglomèrent en agrégats (environ 85 à 500 nm) qui deviennent des structures de base indivisibles de noir de carbone. De plus, des forces électriques maintiennent des liens entre les agrégats eux-mêmes pour former des agglomérats (de $1 \mu\text{m}$ à plus de $100 \mu\text{m}$) qui, eux-mêmes sont formés de centaines à des milliers d'agrégats fortement adhérents entre-eux. Le noir de carbone commercial est sous forme d'agglomérats, lesquels ne se fragmenteront pas en agrégats. D'autre part, le noir de carbone est défini par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme étant des particules, nodules ou agrégats ayant une dimension inférieure à 1000 nm . Le noir de carbone est de plus transformé en granules pour en faciliter la manipulation et réduire la formation de poussières^[16] ^[17]. La grosseur de ces granules est généralement de l'ordre de $0,1$ à 1 mm .

Séquence du développement de la structure

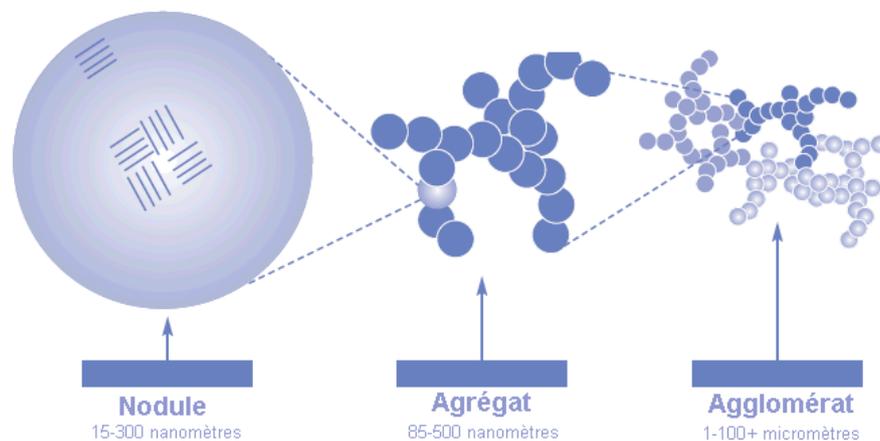


Figure 3 : Visualisation des différentes phases de formation des particules du noir de carbone.

[16] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 65. Lyon : International Agency for Research on Cancer. (1996).

[17] NASA Goddard Institute for Space Studies, Black carbon contributes to droughts and floods in China. NASA. (2002).

La teneur en carbone élémentaire de la plupart des noirs de carbone varie entre 97 et 99 %. Les noirs de carbone peuvent aussi contenir d'autres éléments chimiques comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre qui sont liés chimiquement au carbone. L'oxygène est lié à leur surface, surtout sous forme de groupes fonctionnels acides ou basiques^[18] ^[19]. La teneur en oxygène est de la plus haute importance pour les utilisations de ces produits. Selon la nature des matières de départ utilisées pour leur fabrication, leurs méthodes de production, leurs aires de surface élevées et les propriétés de leur surface, les noirs de carbone commerciaux contiennent typiquement des quantités variables de sous-produits adsorbés à leur surface, en particulier des composés aromatiques.

I.2.1. Domaines d'utilisation du noir de carbone

Le noir de carbone est surtout utilisé comme agent de renforcement dans les produits de caoutchouc tels que les pneus, les boyaux, les bandes transporteuses, les câbles et autres accessoires mécaniques en caoutchouc. Il est aussi utilisé comme pigment noir dans l'industrie des encres d'imprimerie, de lithographie et de typographie; dans le papier carbone et le ruban des machines à écrire, dans les peintures (incluant les poudres électrostatiques), les revêtements et enduits, les vernis, les laques, les plastiques, les fibres, les céramiques, les émaux, les papiers, les disques d'enregistrement et l'encre en poudre à photocopieur. Il est aussi employé à l'apprêtage du cuir et à la fabrication de batteries de piles sèches, d'électrodes et de balais de carbone, de conducteurs électriques, de produits en caoutchouc et en plastique conductibles et antistatiques, de blindage contre l'interférence électromagnétique, de vidéodisques et de bandes vidéo. Il sert à stabiliser les polyoléfines contre les rayons ultraviolets. Finalement, il sert à la fabrication de matériaux isolants résistant aux hautes températures.

I.2.3. Structure de noir de carbone

En mesurant la structure ou la morphologie des particules du noir de carbone, les chercheurs se sont confrontés à plusieurs difficultés et c'est pourquoi on a opté pour

[18] B. Oktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, and M.V. Johnston, *Combust. Flame*, **2005**, 142, 364-373.

[19] L.A. Sgro, G. Basile, A.C. Barone, A. D'Anna, P. Minutolo, A. Borghese, and A. D'Alessio, *Chemosphere*. **2003**, 51, 1079-1090.

l'usage d'un indice test qui permet de mesurer le nombre d'adsorption du «dibutylphthalate (DBPA) ». L'industrie du noir de carbone a donc couramment adopté cette mesure basée sur l'adsorption relative ayant pour objet de déterminer la quantité du DBP comme une masse donnée du noir de carbone qui peut être adsorbée avant d'atteindre l'état de la pâte visqueuse spécifique. Ainsi, les noirs thermiques possèdent en général les plus bas nombre de DBP (32-47 ml/100g). Ceci indique pour tout type noir de carbone les plus petites tailles de structure ou d'agrégats, considérés comme particules de noir de carbone comme est montré ci-dessous dans la figure 4.

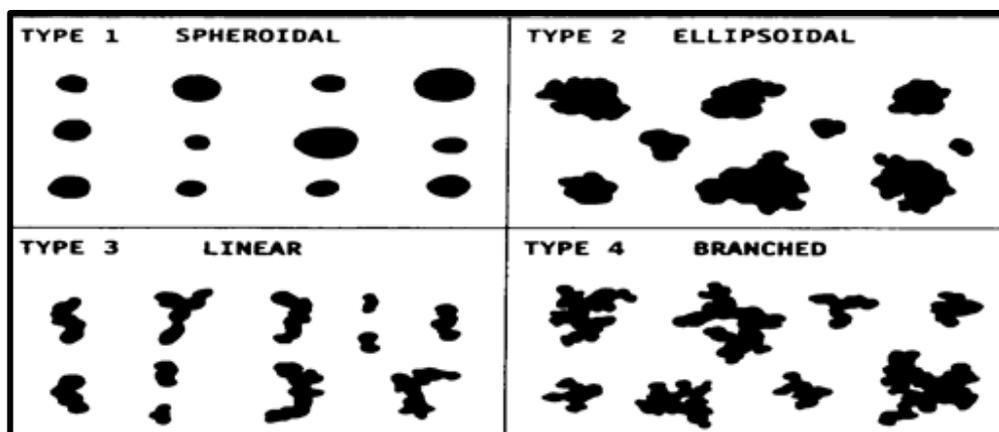


Figure 4: Diverses catégories d'agrégats en noir de carbone ^[20].

En plus, il est à noter que les images d'une analyse comme celle de la microscopie à balayage électronique (MEB) et aussi la microscopie de la force atomique (AFM) a permis d'investiguer la taille de ces particules du noir de carbone ainsi que leurs morphologies. Ainsi, nous avons pu observer statistiquement un grand nombre de particules individuelles de forme sphérique. Par conséquent, les agrégats résultants sont souvent limités en taille. D'autre part, il paraît utile de noter que les noirs de fourneau obtenus ne donnent pas des sphères individuelles en noir de carbone mais fournit plutôt une large gamme d'agrégations sous forme de particules ressemblant à des grappes de raisin ou en forme de cluster. Dans ce cas, il est possible de considérer que les structures obtenues sont de taille modérée (DBPA: 65 mL/100 g). Pour ce qui est

[20] C. R. Herd, G. C. Mc Donald, W. M. Hess, Rubber chem. Technol. 1992,65, 1.

des grandes structures que l'on obtient pour le noir des fourneaux, un important phénomène de réticulation a pu être observé.

Tableau 2: Pourcentage en poids des agrégats dans cinq catégories de variétés de pureté du noir de carbone (Dry State).

Noir de Carbone (grade)	DBPA (cm ³ /100g)	Spheroidal	Ellipsoidal	Linéaire	Ramifié
N358	155	0.1	7.9	34.9	57.1
N121	134	0.4	8.8	28.7	62.1
N650	129	0.2	9.2	47.0	43.6
N234	124	0.3	9.0	32.5	58.3
N299	124	0.4	10.0	33.2	56.4
N351	120	0.1	9.2	46.9	43.8
N550	120	0.6	13.8	45.3	40.3
N339	118	0.2	9.5	36.6	53.7
N110	115	0.3	8.7	31.1	59.9
N220	115	0.6	11.9	34.0	53.5
N330	100	0.2	10.2	44.1	45.5
N660	91	0.4	15.4	52.5	31.7
N630	78	0.4	21.4	49.0	29.2
N774	77	1.3	20.8	46.3	31.6
N326	72	1.6	23.4	35.2	39.8
N762	67	2.5	22.4	47.7	27.4
N990	35	44.9	34.8	14.4	5.9

1.3. Utilisation de graphite et de noir de carbone dans les électrodes modifiées

Notons que de carbone graphite et le noir de carbone sont largement employés dans la fabrication d'électrodes modifiées qui permettent le développement des procédures analytiques^[21], de stockage de l'énergie électrique, de l'électrochromisme^[22], et en particulier dans l'électrosynthèse; synthèse stéréospécifique^[23], et l'électrocatalyse

[21] M. Colilla, M. A. Mendiola, J. R. Procopio, et M.T. Sevilla ; Electroanalysis 11(2005)17.

[22] 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.Commun., (1981)317.

[23] R. J. Brt, G. J. Leich et G. J. Picett ; J. Chem. soc. Chem. Commun., (1976) 940.

rédox^[24]. Ces développements ont obligé les chercheurs à l'identification et la caractérisation ^[25] de ces matériaux. Comme est montré dans la figure 5, il est possible d'observer des images des de diverse techniques d'exploration de la surface de l'électrode ^[26] ^[27]^[28].

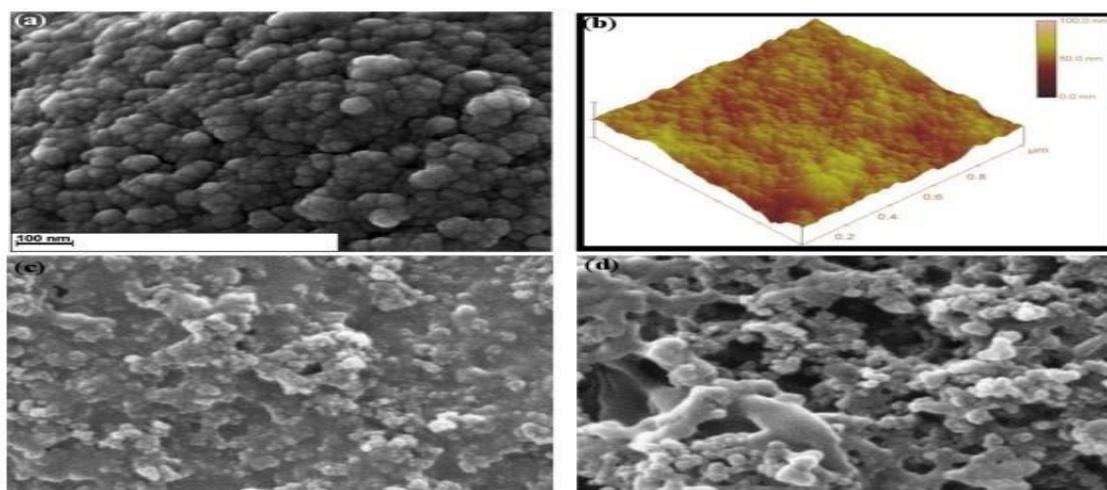


Figure 5: (a) Image SEM et (b) Image AFM de TMOS/CBNP/Laccase, électrode modifiée. (c) Image SEM de CBNPs/PVA et (d) Hb/CBNPs/PVA^[29].

Ces techniques d'identification de l'état de surfaces des électrodes modifiées sont essentiellement focalisées dans ce cas sur des surfaces d'électrodes à l'échelle nanométriques ^[30] ^[31]. La forme graphitique a également bénéficiée de ce type d'analyse de surfaces telles que celles du noir de carbone comme on peut observer les allures morphologiques sur la figure 6. Cette figure montre bien l'allure de la surface lorsque le matériau est le graphite (a) ou le noir de carbone (b) conformément aux travaux publiés par Arduini et coll.^[32]. On donne quelques autres exemples d'application des électrodes en pâte de carbone dans les paragraphes ci-dessous.

[24] J. B. Kerr et L. L. Miller; *Electroanal. Chem.*, 101(1979) 263.

[25] F. Cataldo, *Carbon*. **2002**, 40, 157.

[26] K.Szot, W. Nogala, J. Niedziolka-Joensson, M. Joensson-Niedziolka, F. Marken, J. Rogalski, C.N. Kirchner, G. Wittstock, and M. Opallo, *Electrochim. Acta*.**2009**, 54, 4620-4625.

[27] J.-J. Yu, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1167-1172.

[28] S.C. Ray, A. Saha, N.R. Jana, and R. Sarkar, *Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 18546-18551.

[29] J.-J. Yu, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1167-1172.

[30] R.I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 230-238.

[31] J.-J. Yu, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1167-1172.

[32] F. Arduini, F. D. Giorgio, A. Amine, D.D. F., F. Cataldo, D. Moscone, G. Palleschi, *Analytical Letters*. **2010**, 43:10, 1688-1702.

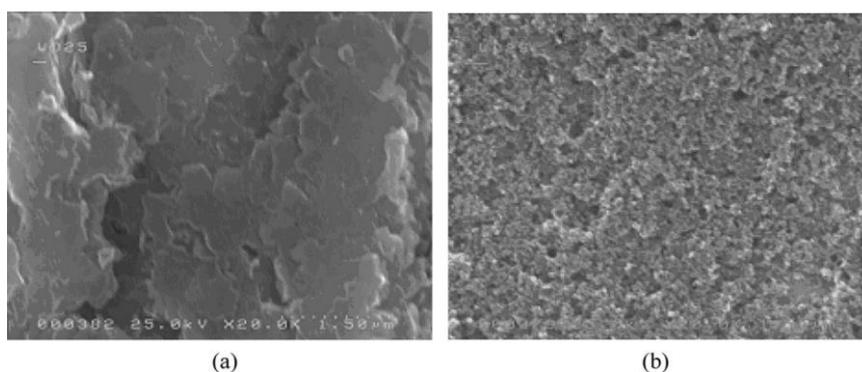


Figure 6: (a) Image SEM d'un matériau graphitique et (b) Image SEM d'un matériau noir de carbone^[32].

1.4. Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de carbone

1.4.1. Définition et historique :

Les électrodes à pâte de carbone (EPCs) 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^[33]. L'électrode à pâte de carbone est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composé électroactif strictement insoluble ou très peu soluble dans les solvants usuels. Ils sont préparées en mélangeant de la poudre de graphite ou de (noir de carbone) avec un liant adapté, qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, ou un électrolyte et même un polymère conducteur ou non. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme un tube de verre ou une seringue en plastique. Une électrode modifiée à pâte de graphite est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture^[34]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

[32] F. Arduini, F. D. Giorgio, A. Amine, D. D. F. Cataldo, D. Moscone, G. Palleschi, *Analytical Letters*. **2010**, 43:10, 1688-1702

[33] R. N. Adams; *Anal. Chem.* 30 (1958) 1576.

[34] K. Ravichandran et R. P. Baldwin; *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.

I.4.2. Les différents types des EPGs

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 graphite-électrolyte externe^[35] 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 couramment 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^[36].

I.4.3. L'étude voltammétrique sur une électrode à pâte de graphite

Ces dispositifs d'électrode à pâte de graphite permettent la détermination de voltamogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, par balayage de potentiel d'électrode à faible vitesses suivant la procédure usuelle, en particulier celle de la voltammétrie cyclique afin de mettre en évidence l'électroactivité en retour du ou des produits de réaction (en aller). En adaptant des conditions opératoires appropriées (teneur faible de matière électroactive et vitesse de balayage de potentiel suffisamment réduite), le processus électrochimique réalisé correspond à l'électrolyse pratiquement exhaustive de la matière électroactive contenue dans la pâte et localisées aux points de contact triple (à savoir la triple interface graphite/composé électroactif/solution électrolytique).

Lorsque le liant utilisé est non conducteur, la quantité de composé prenant part à la réaction électrochimique peut être faible et peu reproductible. Lorsque le liant

[35] T. Kuwana, W. G French; Anal. Chem., 36 (1964) 24.

[36] D. Bauer, Ph. Gaillochet ; J. Electrochimica Acta, 19 (1974) 597.

utilisé est conducteur, les réactions électrochimiques se produisent dans la masse de la pâte. C'est aussi le cas de l'électrode dite composite qui offre une bonne dispersion du solide électroactif au sein de l'électrode; et donc au ou contact des particules de graphite. Dans l'absence de liant permet d'envisager une mouillabilité totale, par la solution électrolytique de tous les grains de graphite et du composé électroactif. On doit donc voir apparaître dans tous les cas sur le voltamogramme aller un pic de courant, celui-ci s'annulant lorsque l'exhaustivité de l'électrolyse est réalisé. On obtient la même allure au balayage retour pour les produits de la réaction aller, qui sont restés en principe intégralement au sien de l'électrode à pâte de graphite.

I.4.4. Les facteurs influençant les voltamogrammes enregistrés sur une EPG

Nous avons mentionné précédemment que les EPGs permettent la détermination de voltamogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, la forme, le potentiel, l'intensité, et l'aire des pics dépendent de différents facteurs tels que: la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, la teneur et la solubilité du composé électroactif dans l'électrode, la composition du liant, la réversibilité du système électrochimique et la vitesse de balayage des potentiels, 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^[37], 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^[38].

I.4.5. Caractérisation des électrodes modifiées en pâte de carbone

Pour la caractérisation des électrodes modifiées en pâte de carbone, 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 tournante. Il est facile d'interpréter les voltamogrammes cycliques d'un point de vue

[37] M. C. Brage, M. Lamache D. Bauer ; Analisis, 6 (1978) 284.

[38] L. Idrissi; Thèse doctorat, Université M. V Agdal Rabat - Maroc, (2006).

qualitatif. Les autres méthodes sont moins directes mais elles peuvent apporter de nombreuses données quantitatives et qualitatives (Spectroscopie Auger, MEB, EDX, AFM etc.....). De plus les informations d'ordre structurale peuvent être fournies par des méthodes physiques d'analyse comme la RMN de solide, la réflectivité IR (Raman) et la spectroscopie d'UV-Vis^[39].

1.4.6. Intérêt, application et actualités sur les EPGs

Adams^[33] a été donc le pionnier qui proposa ce concept d'EPG. Puis Kuwana et French^[40] ont été suivies ces recherches par l'introduction de nouveaux matériaux électroactifs à la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimiques de telles électrodes.

Le développement et l'application des EPG ont suscité l'attention considérable ces dernières années à cause de leurs 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 solvants et le temps de longue durée^[41].

Les électrodes à pâte de graphite sont largement répandues dans les domaines de la voltammétrie^[42] ^[43] l'ampérométrie^[44] ^[45], et dans la potentiométrie^[46] ^[47]. Ces dernières années, les EPGs 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'électroanalyse ^[48] (dosages, détection des ions métalliques etc...), et électrocatalytique^[49] (étude des mécanismes d'oxydoréduction ...). Il faut enfin

[39] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg V 152 (1990) 60.

[33] R. N. Adams ; Anal. Chem., 30 (1958) 1576.

[40] T. Kuwana, W.H. French, Anal. Chem., 36 (1964) 241-242.

[41] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo ; J. Electroanal. Chem., 614 (2008) 157-165.

[42] B. Rezaei, M. Ghiaci, M. E. Sedaghat; Sens. and Actu., B 131 (2008) 439-447.

[43] M. Akhlu, M. Tessema, et M. Redi-Abshiro ; Talanta, 76 (2008) 742-746.

[44] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch; Anal. Chim. Acta, 229 (1990) 63-70.

[45] B. Nalini, et S. S. Narayanan, Electroanalysis, 10 (1998) 779-183.

[46] A. Abbaspour, et S. M. M. Moosavi ; Talanta, 56 (2002) 91-96.

[47] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh; J. Anal. Scie. and Spec., 52, (2007) 225-232.

[48] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; Talanta, 66 (2005) 931-936.

[49] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; Electr. Acta, 53 (2008) 2402-2407.

signaler qu'elle permet la réalisation d'électrodes indicatrices à pâte de graphite ou la fabrication des piles de haute capacité^[50], notamment les piles à combustible.

La modification des électrodes à pâte de carbone par incorporation des catalyseurs dans la pâte est, sans conteste, l'un des domaines les plus florissants de l'électrocatalyse. Les avantages de tels systèmes à la fois par rapport aux catalyseurs en solution sont bien connus^[51]:

- la présence du catalyseur au voisinage de l'électrode assure un meilleur contrôle du transfert électronique.
- la stabilité du catalyseur peut être améliorée.
- l'effet catalytique est augmenté par le confinement du catalyseur dans un volume limité (augmentation des interactions substrat-catalyseur).
- 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,

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

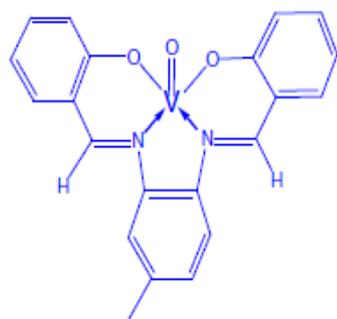
L'oxydation électrocatalytique et la détection des ions nitrites sur une électrode à pâte de graphite chimiquement modifiée avec le complexe base de schiff N,N-bis(salicylaldéhyde)-4-méthyl-1,2-phénylènediimino-oxovanadium(IV) (VO(salen)) a été étudié par **M.A. Kamyabi et coll.**^[52] Ces auteurs ont préparé une **EPG** non modifiée en mélangeant la poudre de graphite avec une quantité appropriée d'huile de paraffine avec des portions de 35%, 65% respectivement. L'**EPG** modifiée a été préparée en mélangeant la pâte de graphite avec une portion de complexe VO(salen) (25% en poids), après une étude de l'effet de pourcentage de complexe, ces électrodes ont été évaluées par voltammétrie cycliques. Cette étude électrochimique focalisée sur l'oxydation anodique des nitrites à pH 4. Ainsi, cette électrode modifiée a montré une bonne activité

[50] M. Diaw ; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).

[51] J. Devynck et F. Bedioui; J. Phys. III, 4 (1994) 131-146.

[52] M. A. Kamyabi , et F. Aghajanloo ;J. Electroanal. Chem., 614 (2008) 157-165.

catalytique pour l'oxydation des nitrites avec la bonne sensibilité dans la gamme de concentration de nitrite 3.90×10^{-6} M à 4.05×10^{-3} M. Ainsi, une limite de détection a été estimée à 6.13×10^{-7} M.



Structure de complexe VO(salen)

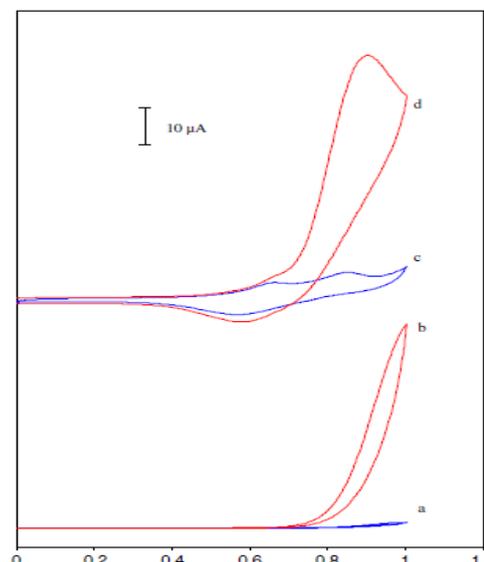


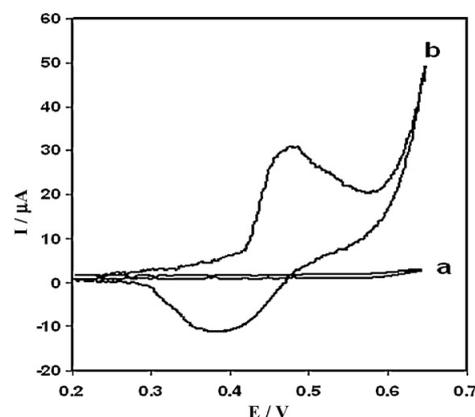
Figure 7: Voltammogrammes cycliques sur une EPG (a) en absence, (b) en présence de 1 mM nitrite; et sur EPG modifiée par le complexe VO(salen) (c) en absence et (d) en présence de 1 mM nitrite; électrolyte support, 0.1 M solution tampon de phosphate, pH 4; $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Une nouvelle électrode à pâte de graphie utilisée comme capteur des ions Ni (II) a été réalisée par R.Ojani et coll.^[53] lors de l'oxydation électrocatalytique de quelques céphalosporines. L'électrode à pâte de carbone a été modifiée par POA/SDS/Ni. En premier lieu, ils ont modifiés la surface de l'électrode à pâte de carbone préparée par un dépôt de film de la poly(o-anisidine) par voltammétrie cyclique dans une solution de monomère contenant le sulfate de dodécyl de sodium (SDS), Puis faire incorporer des ions de Ni(II) 0.1 M par l'immersion de l'électrode modifiée ayant le groupe amine, ils ont utilisés la voltammétrie cycliques, la chronoampérométrie et chronocoulométrie pour l'étude. Un système rédox bien défini du nickel a pu être observé Ni(OH)₂/NiOOH (voir figure 8 ci-dessous). Des céphalosporines ont été ainsi oxydées avec succès sur la surface de cette électrode à pâte de carbone modifiée par poly(o-

[53] R. Ojani, J. B. Raoof, S. Zamani; Talanta, 81 (2010) 1522-1528.

anisidine) qui est dispersée par ions de nickel. Les courants electrocatalytiques d'oxydation des céphalosporines dépendent linéairement de leur concentration. L'électrode a été appliquée avec succès pour déterminer des céphalosporines dans les préparations pharmaceutiques.

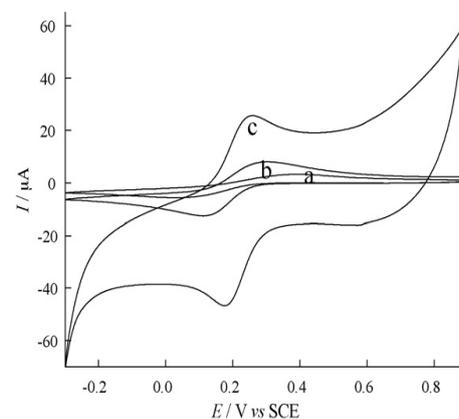
Figure 8: Réponse électrochimique sur EPG: (a) POA/EPG et (b) Ni/POA/EPG, dans une solution 0.1 M NaOH, $V=10 \text{ mVs}^{-1}$.



Une étude comparative entre des électrodes modifiées publiée par **Ya Zhang et coll.**^[54] a permis l'investigation du comportement électrochimique de l'hydroquinone sur une électrode liquide ionique de carbone, électrode à pâte de carbone modifiée par un liquide ionique et une électrode à pâte de carbone.

Le liquide ionique de hexafluorophosphate de 1-heptyl-3-méthylimidazolium (HMIMPF₆), a été employé pour fabriquer deux nouvelles électrodes, une électrode liquide ionique de carbone (ELIC) et une électrode à pâte de carbone modifiée par liquide ionique (LI/EPC), en utilisant la poudre de graphite mélangée avec HMIMPF₆ ou le mélange du HMIMPF₆/huile de paraffine utilisé comme liant, respectivement. Les comportements électrochimiques de l'hydroquinone sur ces trois électrodes ((ELIC), (LI/EPC), et EPC ont été étudiés dans la solution tampon de phosphate. Dans toutes ces électrodes, l'hydroquinone a montré une paire du pic rédox.

Figure 9: Voltammogrammes cycliques de (a) EPC, (b) LI/EPC et (c) ELIC dans solution de $6.0 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.1 \text{ M KCl}$, $V 0.015 \text{ Vs}^{-1}$.



[54] Y. Zhang, J. B. Zheng; *Electr. Acta*, 52 (2007) 7210–7216.

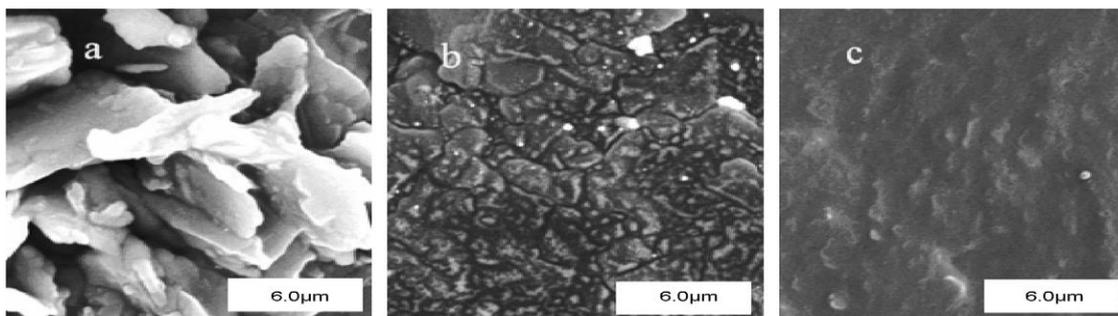


Figure 10: Images MEB: a) EPC; b) LI/EPC et ;(c) ELIC.

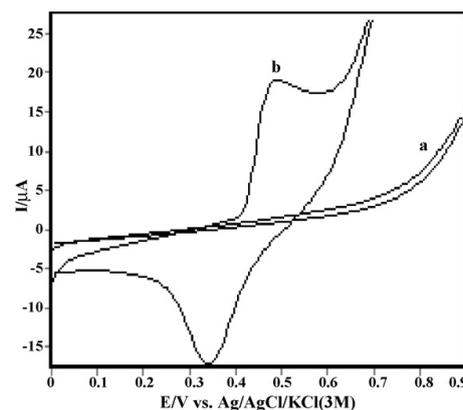
Des applications potentielles des électrodes à pâte de graphite sont effectuées sur l'oxydation électrocatalytique du méthanol, à cet égard, beaucoup d'intérêt existe dans le développement des matériaux capable pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol qui est employé comme carburant dans les piles à combustible. On peut citer deux exemples des travaux de recherche effectués sur l'élaboration des nouveaux matériaux d'électrodes à pâte de graphite à l'objectif de l'oxydation électrocatalytique du méthanol.

R. Ojani et coll.^[55] ont réalisé l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des ions de nickel dispersé dans le film de poly (1,5-diaminonaphthalène). Le poly (1,5-diaminonaphthalène) a été préparé en employant la technique de voltamétrie cyclique par balayage de potentiel répété dans une solution acide sur la surface de l'électrode à pâte de graphite préparée, (*P-1,5-DAN/EMPG*). Alors des ions de Ni(II) ont été incorporés dans le polymère par l'immersion de l'électrode modifiée dans une solution de chlorure de nickel de 1.0 M. La caractérisation électrochimique de cette électrode modifiée (*Ni/P-1,5-DAN/EMPG*) montre le comportement stable du couple rédox Ni(III)/Ni(II). En plus, les expériences de voltammétrie ont prouvé que l'oxydation électrocatalytique du méthanol a été effectuée sur la surface de cette électrode de façon efficace.

[55] R.Ojani, J.B. Raoof, S.R.H. Zavvaramahalleh ; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402-2407.

Figure 11: Réponses électrochimiques des électrodes :

(a) P-1,5-DAN/EMPG et

(b) Ni/P-1,5-DAN/EMPG après polarisation anodique dans une solution de NaOH de 0.1M, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

J.B. Raoof et coll.^[56] ont décrit une nouvelle méthode pour la synthèse d'une zéolite ZSM-5 dans l'objectif de préparer des électrodes à pâte de graphite et l'application dans l'oxydation électrocatalytique du méthanol. Ces zéolites ont été caractérisées par microscopie électronique, de diffraction de rayon X et par FT-IR. L'électrode à pâte de carbone modifiée a été préparée par incorporation de zéolite-Ni(II) dans la matrice de la pâte de carbone. L'oxydation électrochimique du méthanol a été ainsi étudiée sur la surface de cette électrode dans une solution alcaline NaOH, en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Au cours de cette étude ont constaté que le méthanol s'oxyde par l'hydroxyde de nickel NiOOH, produit lors de l'oxydation électrochimique à la surface de cette électrode et ce, pendant le balayage des potentiels anodiques. L'effet de certains paramètres tels que la vitesse de balayage du potentiel, la concentration du méthanol, quantité de zéolite-Ni(II) ont été optimisés vis-à-vis de l'oxydation du méthanol par cette électrode.

Reza Ojani et coll.^[57] ont démontré la pâte de carbone (30%, 70% ; nujol, graphite respectivement) comme nouveau substrat d'électrode pour l'élaboration d'une électrode modifiée par un film de polymère en utilisant l'électropolymerisation de 2-aminodiphénylamine. L'incorporation du cuivre dans le polymère a été faite par électrodéposition de Cu(II) de la solution acide de CuCl₂ en utilisant la technique potentiostatique. L'oxydation électrocatalytique du méthanol est étudié par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie sur la surface de l'électrode modifiée

[56] J. B. Raoof, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar, et F. Chekin; *inter. J. Hydrogen Energy* 30 (2010) 1- 6.

[57] R. Ojani, J. B. Raoof, Y. Ahmady-Khanghah; *Electr. Acta*, 56 (2011) 3380-3386.

Cu/P(2ADPA)/EMPC. Ils ont constaté qu'au cours de balayage de potentiel anodique, l'oxydation du méthanol conduit à la formation de l'espèce Cu(III) qui catalyse la réaction d'oxydation par un mécanisme de transfert d'électron échangé. La densité de courant obtenue pour cette oxydation catalytique est très haute qui pourrait être venue de la superficie élevée causé par la modification par P(2ADPA).

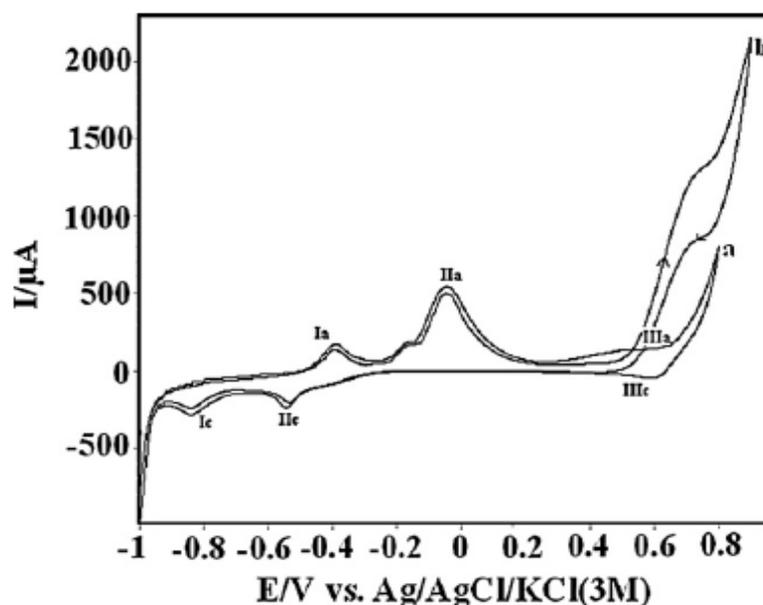


Figure 12: Voltamogrammes cycliques typiques de Cu/P (2ADPA)/EMPC dans la solution 0.2 M NaOH en absence (a) et en présence (b) du méthanol de 0.063 M, $v=10 \text{ mVs}^{-1}$.

D'autres travaux de recherche dans la fabrication des électrodes en pâte de carbone ont été effectués dont l'objectif est de l'électrooxydation du formaldéhyde. **R. Ojani et coll.**^[58] ont démontré l'activité prometteuse des nanoparticules d'argent incorporé dans une électrode en pâte de carbone modifiée par un film de poly (2-aminodiphénylamine) pour l'objectif de l'oxydation du formaldéhyde. L'électrodéposition du film polymère conducteur sur l'EPC a été effectuée en utilisant la voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse de 2-aminodiphénylamine et l' HCl. Les groupements d'azote dans le squelette du polymère ont un effet accumulateur d'ions d'Argent, permettant l'électrodéposition électrochimique des nanoparticules de cette

[58] R. Ojani , S. Safshekan, et J.-B. Raoof ; Chin. J. of Cata. 35 (2014) 1565–1570.

dernière à la surface de l'électrode. Les caractéristiques électrochimiques et morphologiques de l'électrode modifiée ont été étudiées. L'électro-oxydation du formaldéhyde sur la surface de l'électrode a été étudiée en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie en milieu aqueux de NaOH 0,1 mol/L. Le potentiel de l'électro-oxydation est apparait vers -0,4V. L'effet de différentes concentrations de formaldéhyde sur l'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée a été étudié aussi.

Partie B: Rappels bibliographiques sur les complexes bases de Schiff et polystyrène fonctionnalisé par les complexes base de schiff.

II.1. Introduction

Les complexes bases de Schiff de métaux de transitions sont intensivement étudiés, et continuent d'attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde, que ce soit les universitaires ou les industriels. Ceci est dû à la versatilité synthétique, sélectivité et réactivité envers une grande variété de métaux. Ces composés révélés et aptes à être exploités dans plusieurs domaines, notamment en catalyse. Cette classe de composés constitue des catalyseurs efficaces et sélectifs pour une grande diversité de réactions organiques. Bien que ces catalyseurs aient offert des avantages intéressants facilitant l'exécution des réactions en catalyse homogène encore avantageux en catalyse hétérogène du fait que la séparation des produits de la réaction soit facilement récupérée à la fin de la réaction par simple évaporation du solvant.

Les développements actuels dans la catalyse sont principalement focalisés sur l'immobilisation des complexes sur les matériaux inertes, ou fonctionnalisés sur des supports solides^{[59][60]}. Ce type de catalyseurs a pour objet de combiner les avantages de la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Par conséquent, ils sont capables de minimiser les inconvénients des deux types de catalyses puisqu'ils offrent de nombreux avantages entre autres l'isolement du produit synthétisé à partir du mélange

[59] N.E. Leadbeater, M. Marco; Chem. Rev., 102 (2002) 3217.

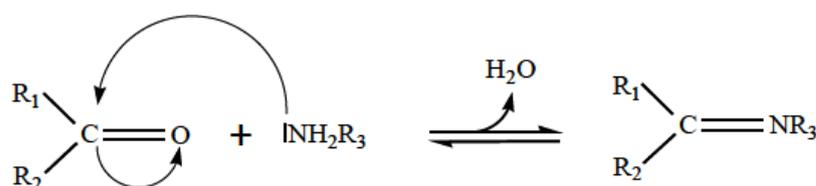
[60] S.V. Ley, I.R. Baxendale, R.N. Bream, P.S. Jackson, A.G. Leach, D.A. Lngbottom, M. Nesi, G.S. Scott, I. Storer, S.J. Taylor; J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (2000)3815.

réactionnel conduisant ainsi à augmenter la longévité du catalyseur ; voir sa réutilisation dans de réactions ultérieures^[61] [62]. De ce fait, plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur les polystyrènes fonctionnalisés par les complexes de bases de Schiff dans le but de les utiliser dans la catalyse. Ainsi, quelques exemples significatifs seront donnés ultérieurement pour illustrer ces réactions.

II.2 Généralités sur les complexes bases de Schiff

II.2.1. Définition d'une base de Schiff

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique^[63] [64]. Ce produit résulte de la réaction entre l'agent nucléophile qui est l'imine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) présentant un foyer électrophile qui est l'atome de carbone de la fonction carbonyle cette étape est suivie de la formation d'une molécule d'eau qui doit être éliminée du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de la base de Schiff (Schéma 1).



R_1 et $R_2 = H, \text{ alkyle, aryle.}$

$R_3 = \text{ alkyle, aryle, OH, NHR, OR.}$

Schéma 1: Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

[61] Y.R. De Minguel ; J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (2000) 4213.

[62] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs ; Chem. Rev., 102 (2002) 3615.

[63] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. 7 (1966) 83.

[64] R. H. Holm, M. J. O'Connor; Prog. Inorg. Chem., 14(1971) 241.

Les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon le schéma 2 suivant.

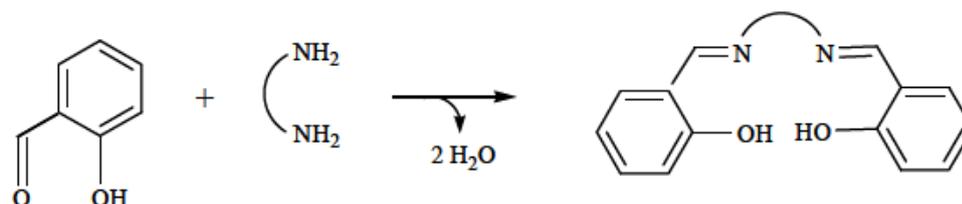


Schéma 2: Schéma de réaction entre le salicylaldéhyde et une diamine.

Les dérivés salicylaldehydiques sont porteurs de la fonction carbonyle qui ont été utilisés pour la première fois par Pfeiffer puis Tsumaki dans la synthèse des bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions. Quelques classes importantes de ligands dérivés du salicylaldéhyde sont montrées ci-dessous sous leur forme anionique (déprotoné)^[65]

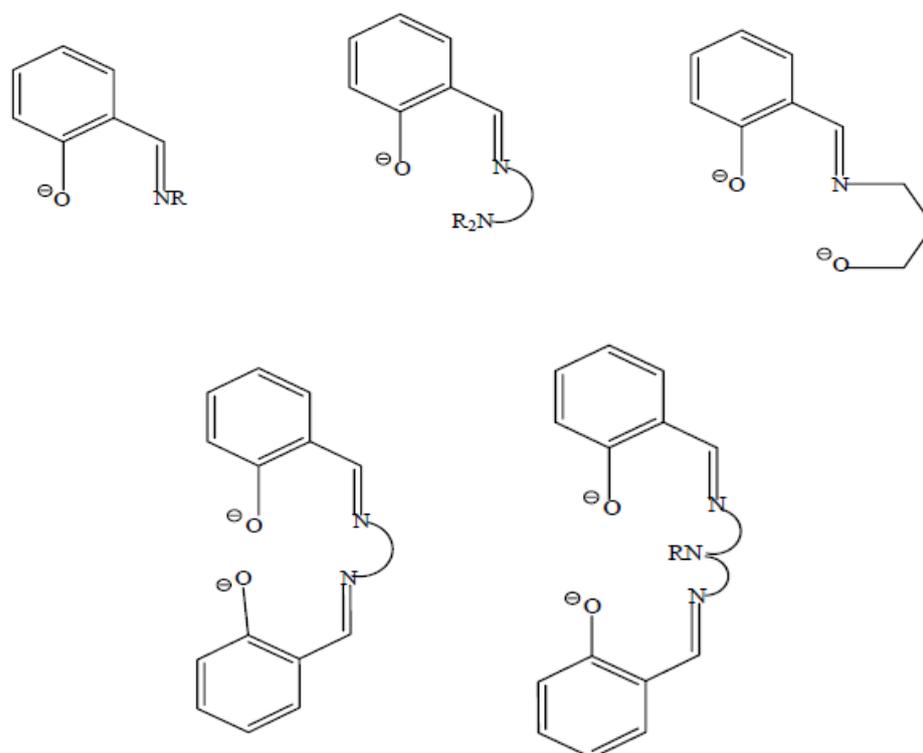


Figure 13: Ligands importants dérivés du salicylaldéhyde.

[65] E. Assayehegn, project de recherche, université Addis Ababa ; (2007) 4.

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leurs nombres de sites de chélation. Ces ligand peuvent alors être mono, bi, tri, tétra, ou pentadentate comme le montre les exemples de la figure 14 suivante

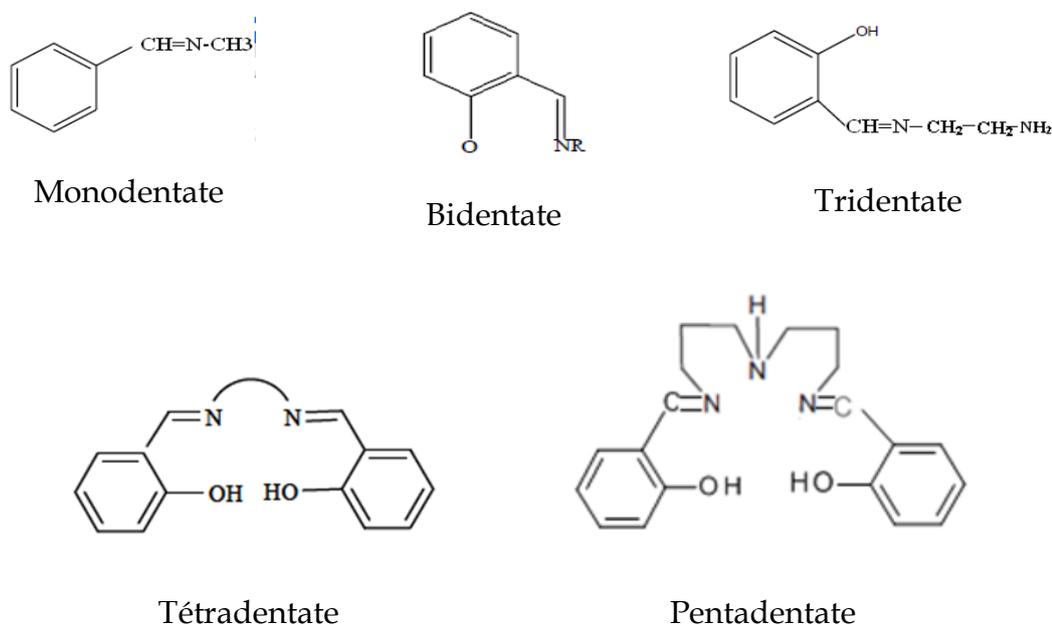


Figure 14: Différents ligands du type base de Schiff.

Les ligands auxquels nous nous sommes intéressés plus particulièrement pour la réalisation de notre travail sont les bases de Schiff pentadentates. Ces ligands sont obtenus par la condensation de l'aldéhyde salicylique ou ses dérivés sur une triamine aliphatique, selon le schéma réactionnel suivant :

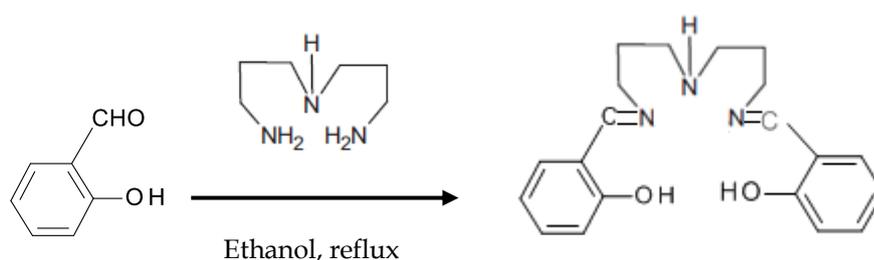


Schéma 3: Schéma de réaction entre le salicylaldéhyde et une triamine.

C'est donc ce ligand que nous allons prendre comme produit de départ pour la préparation de notre matériau catalyseur.

II.2.2.Synthèse des ligands bases de Schiff pentadentates et leurs complexes de nickel

Les ligands Pentadentates sont des agents de chélatants multidentate relativement peu étudiés^[66]. Depuis l'apparition des ligands bases de Schiff les modèles structuraux connus (figure 15), sont des ligands avec inclure linéaire, de chaîne ouverte(1), une chaîne jointe où la bifurcation se produit à l'atome de distributeur(2), un ligand macrocyclique à ce qui est joint avec une chaîne latérale contenant un cinquième atome de distribution (3), un ligand macrocyclique avec les cinq atomes donateurs sont dans l'anneau^{[67] [68]} (4), et un ligand macrocyclique^[69] (5) avec l'un des atomes donateur est dans le centre.

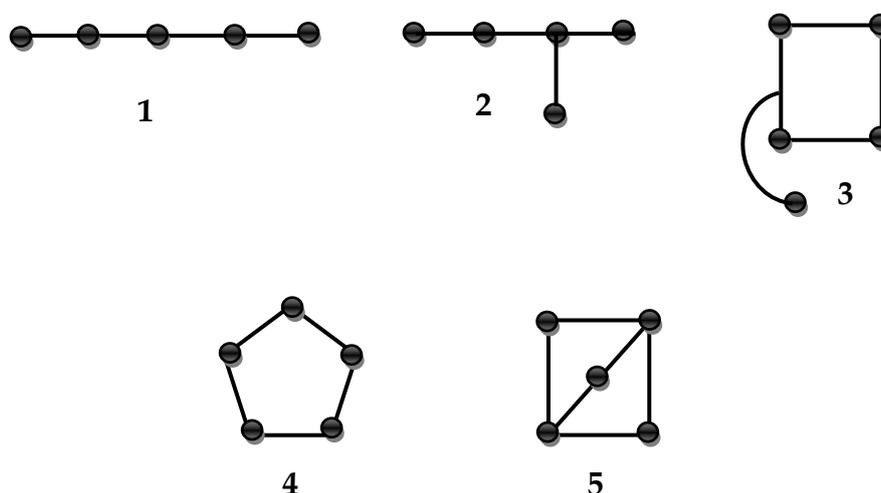


Figure 15: Les différents types de ligands pentadentates.

Les ligands pentadentates linéaire à chaîne ouverte ont été décrits dans la littérature. **Sacconi et coll.**^[70] furent les premiers auteurs à rapporter à notre connaissance les bases de schiff pentadentates obtenues à partir de salicylaldéhyde et le 3,3- bis (aminopropylamine), il a été montré que la coordination du métal a été effectuée par cinq dents. Ensuite **W. M. Coleman et L. T. Taylor** ^[71] ont continués le

[66] H.A. Goodwin, F.D. Dwyer, et D.P. Mellor ; Rd. Academic press, New York (1964) 167.

[67] J.D. Curry, et D.H. Busch; J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 592.

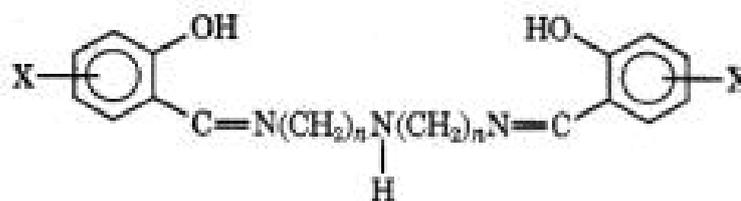
[68] S.M. Nelson, P. Bryan, et D.H. Busch. ; Chem. Commun., (1966) 641.

[69] V. Katovic, L. T. Taylor, et D.H. Busch; J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 2122.

[70] L. Sacconi, et I. Bertini; *ibid.*, 85(1966) 5180.

[71] W.M. Coleman, et L.T. Taylor ; J. Inorg. Chem., 10 (1971) 2195.

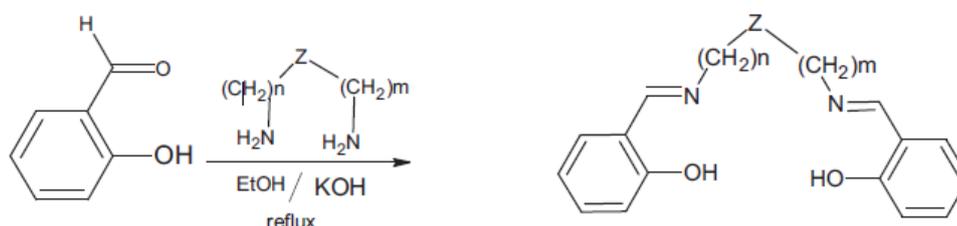
développement en préparant complexe de nickel pentadentate dérivé de salicylaldéhyde différemment substitué et le diéthylène-triamine; figure 16 suivantes.



X = 5-H, 5-Br, 5-CH₃, 3-CH₂O, 3-((CH₃)₂CH), n=2.

Figure 16: Ligands pentadentates suivant Coleman et coll.[83].

En outre, les mêmes auteurs^[72], ont préparé une série de complexes de nickel avec des ligands base de Schiff pentadentates dérivés du salicylaldéhyde et des triamines ou de bis(2,2'-aminoéthyl)sulfide dans une étude présentant une description plus complète de ces complexes comme cela est donné dans le schéma 4 ci-dessous.

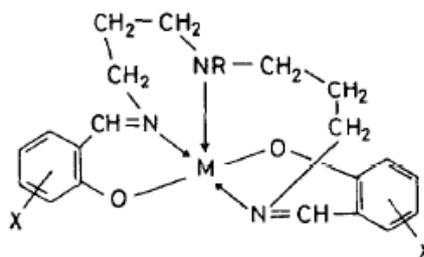


n	m	Z	Abréviation
2	2	NH	Z SALDIEN
2	2	-S-	Z SALDAES
2	3	NH	Z SALEPT
3	3	NH	Z SALDPT
3	4	NH	Z SALBPT

Schéma 4: Méthode de Coleman pour la synthèse des ligands bases de Schiff pentadentates.

[72] W. M. Coleman, L. T. Taylor; J. Am. Chem. Soc., 100, 1705, 1977.

A la même époque **P. Zanello et coll**^[73] ont synthétisé et étudié le comportement électrochimique des complexes de fer (II), de nickel (II) et de cuivre (II) avec un nombre du ligand pentadentates dérivés de bis(salicylideneiminopropyl)amine (XSALRDPT) dans des solvants non aqueux. L'étude électrochimique de ces complexes a été étudiée, ainsi que l'affinité de l'O₂ moléculaire vis-à-vis de ces complexes.



M(XSALRDPT)

R = H, Me

X = H, 3-MeO, 4-MeO, 5-MeO, 5-Cl, 5-NO₂

M = Fe, Cu, Ni

Figure 17: Complexes *M(XSALRDPT)* suivant P. Zanello.

Plusieurs travaux de recherches ont été effectués ces dernières années sur ce type de complexes avec des structures pour élaborer, associées à d'autres métaux de transition pour obtenir des produits plus stables et plus efficaces en catalyse. Ces travaux ont été effectués sur l'affinité de l'oxygène moléculaire vis-à-vis des complexes de Mn qui constatent que la cinquième dent (NH), jouant un rôle d'un ligand axial, gêne fortement l'attaque du centre métallique de ces complexes par l'oxygène moléculaire. Ceci a donné comme résultat une faible activité catalytique vis-à-vis des réactions d'oxydation, dans ce cas l'hétérogenisation des complexes porteurs de groupe amine secondaire (NH) étaient un des stratégies qui ont été enquêtées par **Catherine Reyé et coll**^[74]. Parmi plusieurs natures de supports solides, une matrice silice a été considérée pour l'immobilisation des bases de Schiff dérivatives^{[75] [76]}. Cela a été

[73] P. Zanello, R. Cini, et A. Cinquantini; *Inorganica Chimica Acta*, 74 (1983) 89-95.

[74] J. P. Francis Carré, C. Robert, L.B. Emmanuelle, M. Ahmad, C. Reyé, R. Guillard, J. Sýkora et A. vander Lee; *Dalton Trans.*, (2003) 3211- 3215.

[75] H.S Schiff; *Ann. Chim. (Paris)*. (1864)113-118.

[76] I. C. Chisem, J. Rafelt, M. T. Shieh, J. Chisem, J. H. Clark, R. Jachuck, D. Macquarrie; *Chem. Commun.*, (1998) 1949-1950.

accompli à travers la formation d'une liaison covalente entre un groupe du chloro-propyle greffé sur un matériau à base de silice (MCM-41) et le groupe amine (NH) de ligand pentadentate [77] comme la montre le schéma 5 suivant :

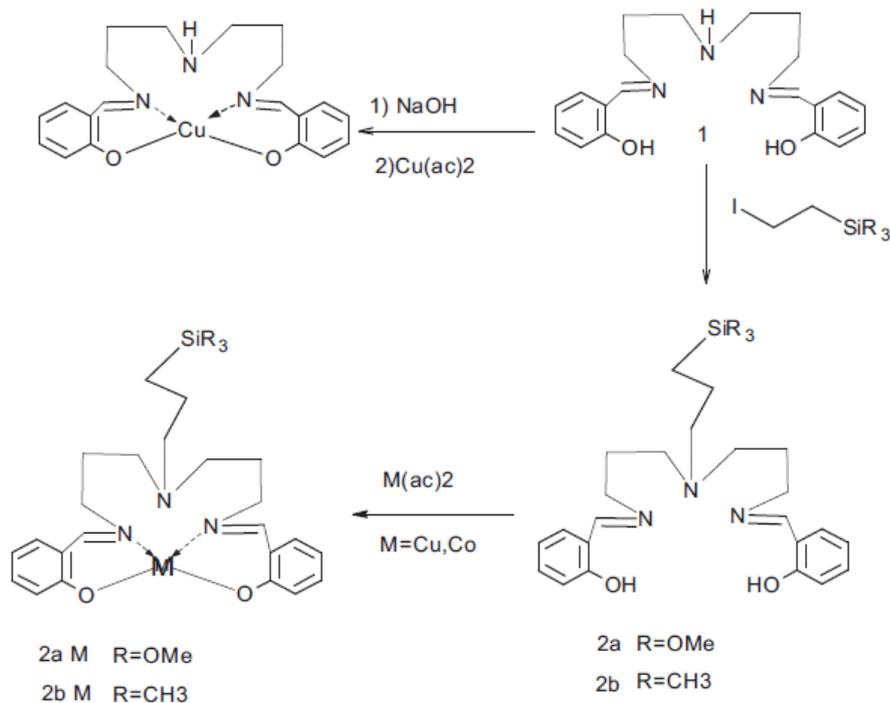


Schéma 5: Schéma réactionnel des complexes pentadentates immobilisés dans la silice.

Les mêmes auteurs[78], ont décrit un chemin réactionnel différent de premier. Ce dernier étant basé sur le changement de la position de greffage effectué sur le (OH) phénolique substituant de l'aldéhyde salicylique pour conduire aux matériaux hybrides matrice minéral contenant des complexes base de Schiff liées d'une façon covalent à la matrice silique, se sont réalisés grâce aux réaction sol-gel impliquant les tri alcoxy silanes [(CH₂-Si(OR)₃] comme le montre dans le schéma 6 suivant :

[77] P. Sutra et D. Brunel ; Chem. Commun., (1996), 2485-2486.

[78] X. G. Zhou, X. Q. Yu, J. S. Huang, S. G. Li, L. S. Li et C. M. Che ; Chem. Commun., (1999) 1789-1790.

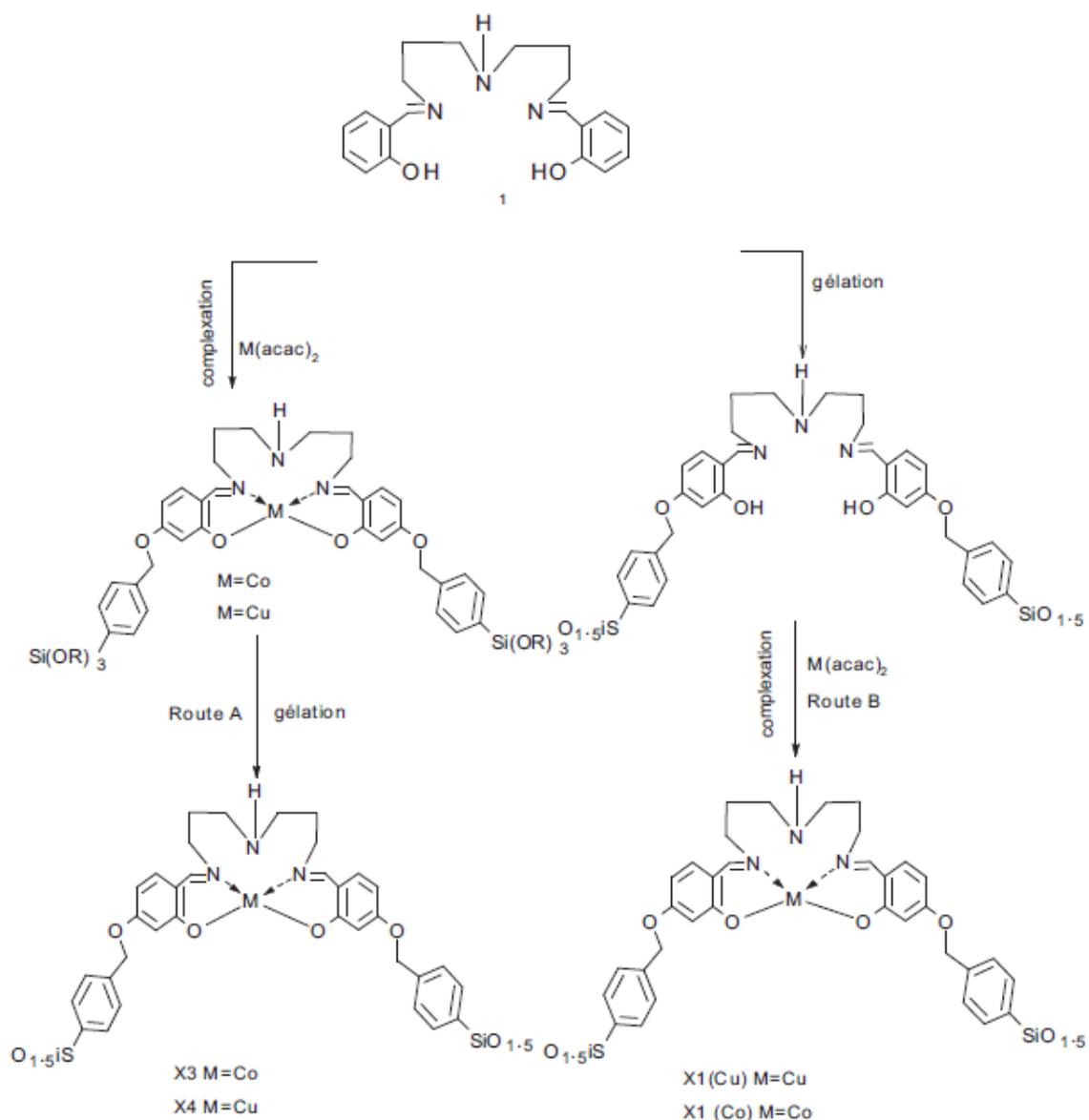
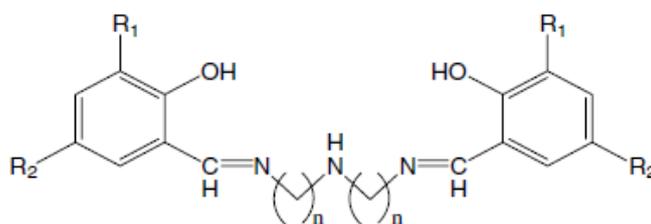


Schéma 6: Schéma de synthèse des complexes de cuivre et de cobalt base de Schiff pentadentate immobilisés dans la silice.

D'autres travaux de recherches ont été réalisés par **R. Ando et coll.**^[79] pour préparer des complexes base de Schiff pentadentate de l'oxovanadium(IV), les ligands sont dérivés de salicylaldéhyde avec différentes substitutions et deux types d'amines; le (2,2 bis-(aminoéthyl) amine et le 3,3 bis-(aminopropyl) amine. Ils ont étudié l'activité catalytique de ces complexes pour l'oxydation des sulfides et ils ont montré que les taux de conversions avec ces complexes sont inférieurs qu'avec les complexes

[79] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, T. Yagyu, M. Maeda; *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 1177-1184.

tridentates de N-salicylidène-2-aminoéthanolato-oxovanadium (IV) (VO(salae)) et tétradentates (N,N-bis(salicylidène)éthylènediaminato)oxovanadium(IV) (VO(salen)).



	Ligand	R ₁	R ₂	n
L1a	sal-dpta	H	H	3
L2a	oomesal-dpta	OMe	H	3
L3a	pomesal-dpta	H	OMe	3
L4a	nitsal-dpta	H	NO ₂	3
L5a	clsal-dpta	H	Cl	3
L6a	diclsal-dpta	Cl	Cl	3
L7a	ditbusal-dpta	Bu	Bu	3
L1b	sal-deta	H	H	2
L2b	oomesal-deta	OMe	H	2
L3b	pomesal-deta	H	OMe	2
L4b	nitsal-deta	H	NO ₂	2
L5b	clsal-deta	H	Cl	2
L6b	diclsal-deta	Cl	Cl	2
L7b	ditbusal-deta	Bu	Bu	2

Figure 18: Ligands pentadentates préparées par R. Ando et coll.

II.3. Les polymères fonctionnalisés par des ligands base de Schiff

Les polymères fonctionnalisés par des agents chélatants sont caractérisés par les groupes fonctionnels donnés d'une haute réactivité. Ces derniers sont essentiellement formés des atomes donneurs tels que l'O, N, S ou de P. Ces agents chélatants constituent une classe importante de matériaux polymères souples qui ont fait leurs preuves dans des applications dans plusieurs domaines, notamment dans les recherches environnementales, surveillance et séparation des ions de métaux lourds, dans les effluents industriels ou aussi dans des recherches scientifiques qui exigent

l'utilisation de ces matériaux catalytiques de plus en plus performant en catalyse de réactions organiques.

Ces matériaux polymères sont capables de coordonner les différents ions de métaux de transition, qui sont souvent étudiés^[80] ^[81], dans la littérature du fait qu'ils présentent des enjeux économiques important en matière de valeurs ajoutée.

Les bases de Schiff multidentates sont communément connues pour former aisément des complexes avec les métaux de transition. Ces groupes de coordination sont largement étudiées et couramment utilisés dans la préparation de matériaux polymériques pour diverses applications en électronique, en analyse et surtout en catalyse. **Kumar et Mathew**^[82] ont préparé un polystyrène fonctionnalisé par une base de Schiff selon la réaction de 4-chlorométhyle polystyrène avec la base de Schiff dérivée du diéthylènetriamine et le salicylaldéhyde. Ils ont étudié l'activité de catalase avec divers polystyrènes fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff. D'autre part **N. Charef et coll.**^[81] ont préparé aussi un polystyrène-fonctionnalisé par une base de Schiff, type N,N-bis(salicylidènepropylènetriamine)aminométhylpolystyrène à partir de 4-chlorométhylepolystyrène commercial et la base de Schiff N,N-disalicylidènepropylènetriamine pour une étude analytique ayant permis la détection des ions métalliques de métaux de transition de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} . En outre, **Reddy et coll.** ^[83] ont étudié les propriétés de chélation d'ions métalliques par la résine de polystyrène fonctionnalisé par un certain nombre de groupes de chélation type bases de Schiff.

D'un point de vue synthétique, le polystyrène est un support apprécié à cause de son absence à bon marché, disponibilité, robustesse mécanique, inertie chimique, et la fonctionnalisation facile. Dans la catalyse en phase polymère supporté, la flexibilité de la chaîne du polymère fournit un meilleur micro-environnement au catalyseur lorsqu'il est comparé à la silice, l'alumine et d'autres supports utilisés pour

[80] S. Samal, R. K. Acharya, et A. R. R. Dey ; J. Appl. Polym.Sci., 88 (2003) 570- 481.

[81] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J. Macro.Sci., et Pure. and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

[82] G. S. V. Kumar, et B. Mathew ; J. Appl. Polym. Sci., 92 (2004) 1271.

[83] A. R. Reddy, et K.H. Reddy; Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci., 115(3) (2003) 155.

l'immobilisation des catalyseurs. **Jacobsen et coll.** [84] [85] ont employé le polystyrène fonctionnalisé par des complexes de Co-salen dans diverses réactions, ce qui a généré des catalyseurs hautement efficaces en induction asymétrique des composés époxydiques. Cette synthèse a permis à ces auteurs de mettre au point une méthode énantiosélective^[86].

Plusieurs applications de matériaux polymériques ont été réalisées en utilisant les polymères fonctionnalisés comme outils de détection des ions métalliques, ou comme catalyseurs dans plusieurs réactions organiques. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à ces matériaux, pour synthétiser un polystyrène fonctionnalisé par une base de Schiff pentadentate ; tel que le N,N-bis (salicylidènepropylène)tri-amine) et leur complexe de métaux de transition de nickel en vue de les exploiter comme catalyseurs dans l'électrooxydation des alcools aliphatiques à courte chaîne ainsi que pour l'oxydation électrocatalytique du formaldéhyde.

II.3.1. Les polymères fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff dans les réactions d'oxydation

L'oxydation est un processus important qui se produit couramment dans les êtres vivants. Ces réactions revêtent aussi importance particulière dans l'industrie où de nombreux types de catalyseurs sont actuellement en exploitation. Ces processus concernant la combustion, l'oxydation biologique, la corrosion, la dégradation des matériaux...etc. Ainsi les réactions d'oxydation catalysées par les métaux de transition sont constituées une importante classe de réactions produisant dans les systèmes biologiques et industriels. En biologie, les réactions d'oxydation se trouvent catalysées par les métalloenzyme alors qu'en industrie, les réactions sont plutôt, les réactions catalysées par les métaux de transition en générant des composés oxygénés à haute valeur ajoutée ^[87]. L'activité catalytique des complexes de métaux de transition bases de Schiff, supportés par le polymère dépend du type de ligands base de Schiff utilisé car les sites de coordination sont différents d'un cas à un autre. Ainsi les ligands base de

[84] S. Peukert, E. N. Jacobsen ; *Org. Lett.*, 1 (1999) 1245.

[85] K. C. Gupta, H. K. Abdulkadir, S. Chand; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 40 (2003) 475.

[86] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian; *Appl. Catal. A: Gen.*, 311 (2006) 43.

[87] J. P. Caradonna; in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. 6, John Wiley and Sons, Chichester, (1994) 2866.

Schiff donnés ci-dessous en figure 18, ont fait l'objet de nombreuses études en catalyse^[88]. Ainsi dans le même ordre d'idée, les ligands base de Schiff chiraux comme les structures 4 et 6 ont été largement exploités dans la catalyse de l'induction asymétrique^{[88] [89]}.

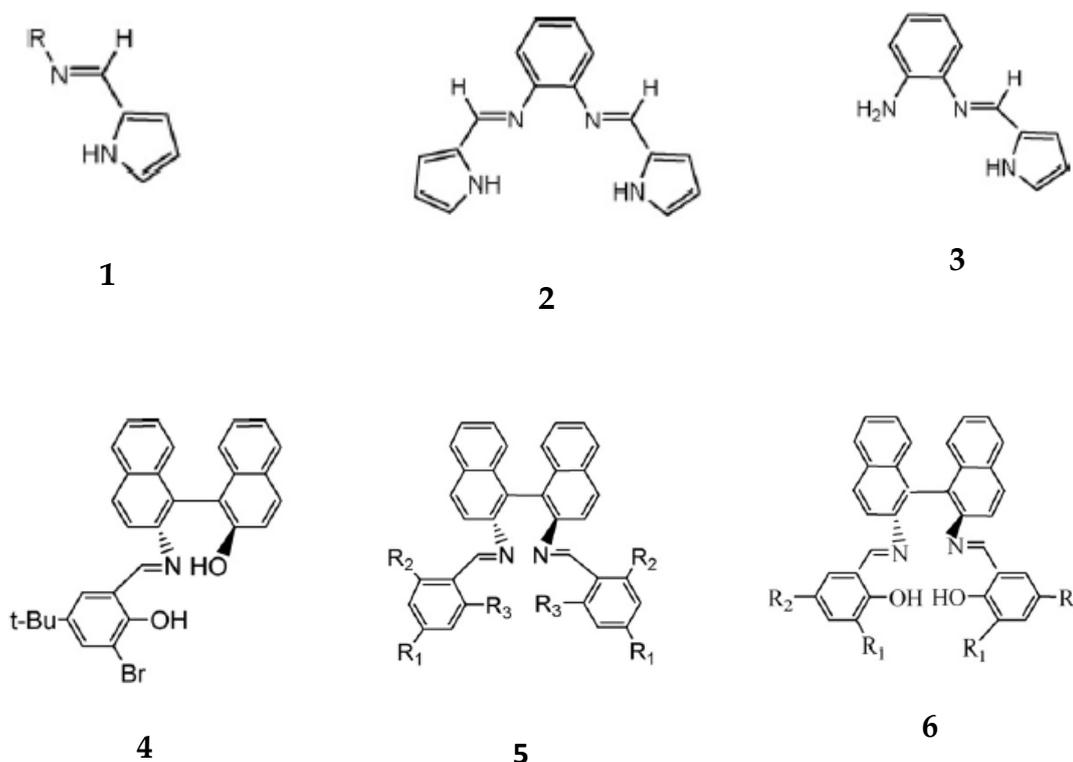


Figure 19: Différents types de ligands utilisés comme produit de départ pour préparer des catalyseurs à base de polystyrènes fonctionnalisés par leurs complexes des métaux de transitions.

Ces études sont clairement indiqués que les polymères supportés dans les quels sont immobilisés des complexes bases de Schiff se sont des révélés des catalyseurs potentiels conduisant à des rendements et des sélectivités réactionnelles considérables dans les transformations chimiques.

[88] K.C. Gupta, A. K. Sutar; *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 1420.

[89] P. Kingshott, H. Thissen, H.J. Griesser; *Biomaterials* 23 (2002) 2043.

II.3.2. Exemples d'application des polystyrènes fonctionnalisés par des complexes à base de Schiff dans les réactions d'oxydation

Les catalyseurs supportés dans les matrices polymériques apparaissent les plus intéressants, en raison des nombreux avantages qu'ils présentent parmi lesquels on peut citer :

- la possibilité de fixer un catalyseur sur un polymère pour la création d'une liaison covalente.
- l'obtention d'une répartition uniforme du catalyseur dans ce polymère ayant comme conséquence de minimiser les interactions de type oxydant-oxydant (destruction du catalyseur).
- l'utilisation de faible quantité du catalyseur.

Nous avons vu précédemment que plusieurs revues évaluent à la synthèse des polymères fonctionnalisés par les complexes base de Schiff ainsi que l'étude de leurs activités catalytiques est apparue notamment dans les réactions d'oxydation. On peut citer des exemples d'applications dans les réactions d'oxydation.

Sueto et coll.^[90] ont effectué l'oxydation partielle de l'alcool benzylique en aldéhyde benzoïque, en utilisant un polystyrène fonctionnalisé par un complexe base de Schiff de ruthénium (figure 20). Ils ont montrés que le catalyseur soutenu dans le polymère est recyclable et présente une bonne stabilité thermique. L'influence de divers paramètres sur le taux d'oxydation de l'alcool benzylique a été étudiée. Sur la base des résultats expérimentaux et les résultats de la littérature rapportés^[91], ils ont proposés un mécanisme réactionnel pour l'oxydation de l'alcool benzylique.

[90] S. Sueto, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(1997) 659.

[91] J. John, M.K. Dalal, R.N. Ram; Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (1997) 1165.

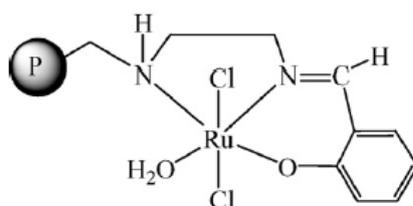


Figure 20: Polystyrène fonctionnalisé par un complexe base de Schiff de ruthénium pour l'oxydation de l'alcool benzylique.

M. R. Maurya et coll.^[92] ont étudié l'activité catalytique des complexes de base de Schiff en milieu homogène et hétérogène pour l'oxydation du phénol et de l'hydroquinone. Ils ont effectués la fonctionnalisation du polystyrène chlorométhylé par la base de Schiff N,N-bis(salicyledene)diethylenetriamine (H₂saldien), par la suite le polymère PS-H₂saldien y complexés dans une solution aqueux de vanadate de potassium à pH 6.5 et dans une solution d'acétates de cuivre en méthanol pour former le polymère fonctionnalisé par les complexes [VO(saldien)], et [Cu(saldien)] respectivement. L'activité catalytique de ces complexes a été examinée pour l'oxydation du phénol et l'hydroquinone en utilisant le H₂O₂ comme oxydant. Ils ont montré que les deux catalyseurs sont sélectifs et efficaces vis-à-vis à l'oxydation du phénol qui donne le catéchol, l'hydroquinone et le p-benzoquinone en modifiant plusieurs paramètres et conditions opératoire.

[92] M. R. Maurya, S. Sikarwar; J. Mole. Catal.A: Chem., 263 (2007) 175-185.

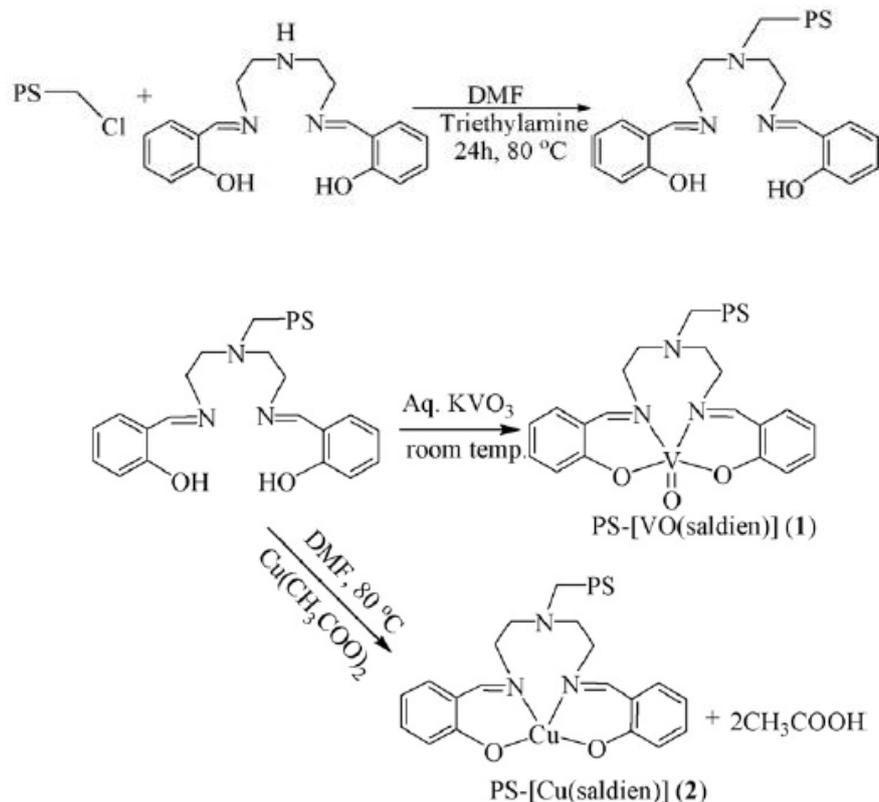


Schéma 8: Préparation du PS[Cu(saldien)], et PS[VO(saldien)].

L'un des exemples d'application des polystyrènes fonctionnalisés par des complexes à base de Schiff dans les réactions d'oxydation on peut citer celles du phénol. Les travaux de **K.C. Gupta et coll.**^[93] ont permis de réaliser la synthèse du ligand base de Schiff N,N'-bis(o-hydroxyacétophénone)d'éthylène diamine (HPED) à partir du quel des complexes de métaux tels que le Fe(III), Cu(II) et de Zn(II) ont été étudiés en forme non supportés et supporté dans le polymère.

L'immobilisation de ces ligands bases de Schiff HPED sur le polymère est estimée à 86.21% en poids (2.313 mmol g⁻¹), pour ce qui est de la complexation des métaux sur la base immobilisée dans le polymère, a été effectué avec des rendements supérieurs à 80%. L'effet de polymère fonctionnalisé sur l'activité catalytique de ces complexes a été déterminé en étudiant l'oxydation du phénol sous différentes

[93] K. C. Gupta, K. Sutar Alekha; *Reac., Funct.Polym.*, 68 (2008) 12-26.

conditions expérimentales en présence de peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les complexes de Fe(III) ont montré une grande sélectivité pour l'activité catalytique de la réaction d'oxydation du phénol en catéchol par rapport à celle des complexes de Cu(II) et de Zn(II). Le nombre de turnovers pour l'oxydation du phénol est plus élevé avec les complexes supportés que ce non supportés.

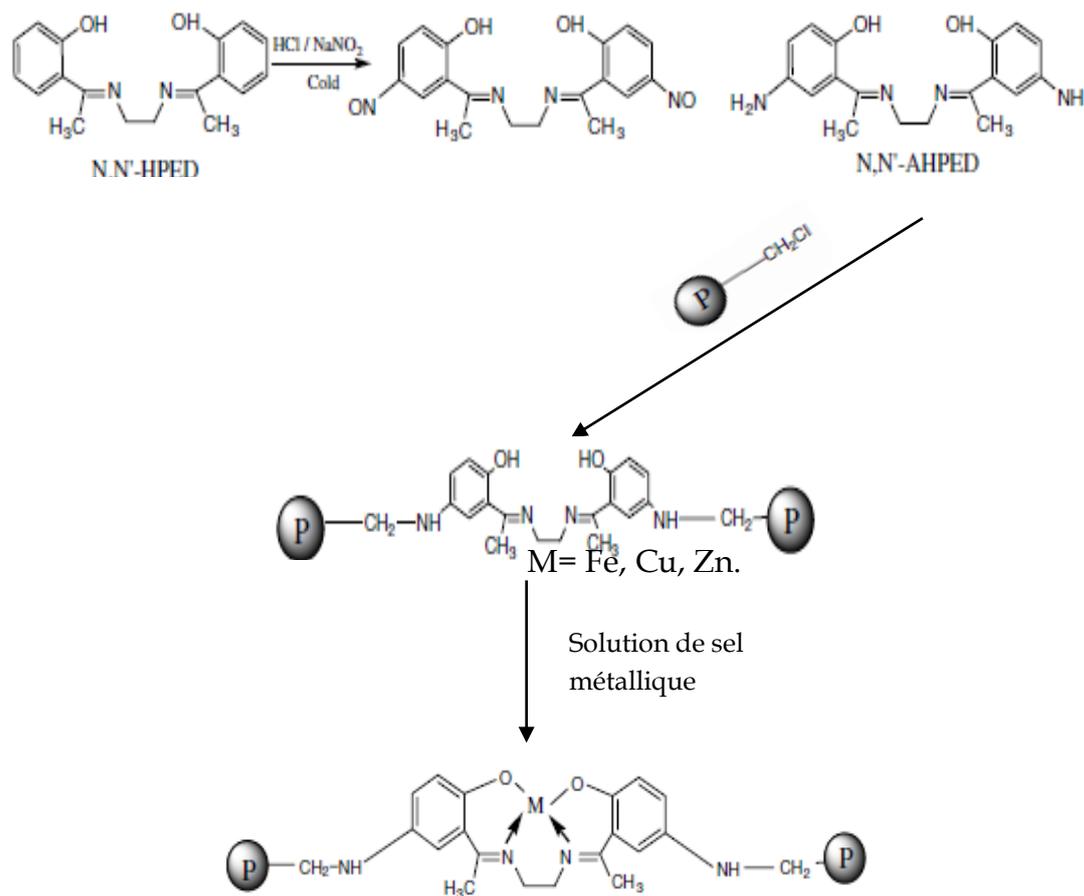
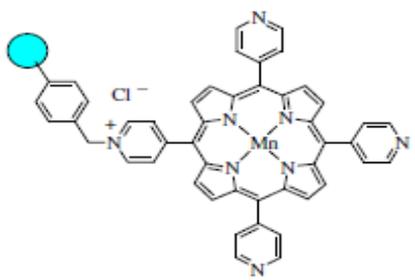
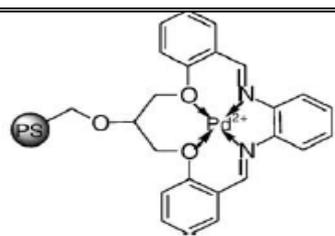
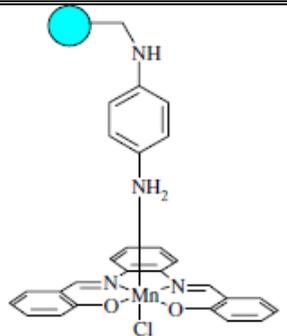


Schéma 9: Préparation de polymère fonctionnalisé par la base de Schiff HPED.

D'autres exemples sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 3: Quelques travaux résumant les études de la catalyse utilisant le polystyrène comme support organique.

Catalyseur	Applications	Ref
 <p>CMP-Mn(T4PyP)</p>	<p>Décarboxylation de l'acide carboxylique,</p> <p>L'oxydation des drogues anti-inflammatoires un tel indométhacine et Ibuprofène.</p>	[94]
 <p>Polystyrène fonctionnalisé par un complexe de paladium</p>	<p>Réaction de couplage de Suzuki.</p> 	[95]
 <p>Mn(salophen)Cl-PSP</p>	<p>époxydation des alcanes</p>	[96]

[94] M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medi.Chem.*, 17 (2009) 3394–3398.

[95] Y. He, et Ch. Cai ; *Cata. Comm.*, 12 (2011) 678–683.

[96] V. Mirkhani, M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, et B. Bahramian; *Polyhedron* 25 (2006) 2904–2914.

III. Problématique et état de la question de la thèse

Dans l'art de la fabrication des électrodes modifiées à base de pâte de carbone, il est indispensable de prendre en ligne de compte les difficultés liées au lessivage des substances électroactives ancrées sur les surfaces des électrodes modifiées vers la solution induisant un affaiblissement du signal jusqu'à son extinction totale. En vue d'éviter cette difficulté majeure, il devient impératif de penser à une stratégie afin de pallier efficacement à ce genre de problème couramment rencontrés dans l'élaboration de ces électrodes. Ainsi, la solution la plus appropriée est de lier la molécule électroactive à l'aide d'une liaison covalente dans l'espoir d'éviter sa défection lors de la réalisation des expériences d'électrochimie. Cependant, de différentes espèces rédox ont pu être exploitées dans ce sens suivant une fixation covalente des molécules électroactives dans la pâte de carbone. Ceci a conduit à une nette amélioration des densités de courant lors de l'usage des électrodes modifiées étudiées.

Dans ce travail, nous avons rapportés une nouvelle idée pour l'étude de comportement électrochimique d'un complexe base de Schiff pentadentate de nickel de type « **salpr** » supporté par un polystyrène chlorométhylé. Notre polymère fonctionnalisé par le complexe de nickel (PSL-Ni(II)) est utilisé comme agent modificateur dans la pâte de carbone et pour fabriquer des électrodes modifiées (**EPGPSL-Ni(II)**) qui sont appliqués pour l'électrocatalyse des alcools aliphatiques à chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol ainsi que le formaldéhyde. A cet effet, nous tenons à signaler que tous les exemples rapportés dans la littérature, le complexe base de Schiff a été mélangé dans notre cas, nous l'avons fixé par une liaison covalente au polystyrène afin d'éviter son lessivage et stabiliser son signal électrochimique.

Références bibliographique de chapitre 1

- [1] Katharina Lodders, "Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements," *The Astrophysical Journal* 591, n°. 2 (7, 2003): 1220-1247.
- [2] Hans E. Suess et Harold C. Urey, "Abundances of the Elements," *Reviews of Modern Physics* 28, n°. 1 (Janvier 1, 1956): 53
- [1] Katharina Lodders, "Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements," *The Astrophysical Journal* 591, n°. 2 (7, 2003): 1220-1247.
- [2] Hans E. Suess et Harold C. Urey, "Abundances of the Elements," *Reviews of Modern Physics* 28, n°. 1 (Janvier 1, 1956): 53
- [3] Amy Lax et Robert Maxwell, "The Seathwaite Connection: some aspects of the graphite mine," *Annual Archaeological Review* (1998): 18-23.
- [4] K. H. van Heek, "Progress of coal science in the 20th century," *Fuel* 79, n°. 1 (Janvier 2000): 1-26.
- [5] Pierre Delhaès, *Phases carbonées et analogues*, vol. 1, 3 vol., Lavoisier., Solides et matériaux carbonés (Hermès, 2009).
- [6] P. Delhaès, *Graphite and Precursors* (Taylor & Francis Ltd, 2000).
- [7] M. S. Dresselhaus, *Graphite Fibers and Filaments* (Springer, 1988).
- [8] University of Wisconsin, sans date.
- [9] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press., 1995.
- [10] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, *Overall evaluations of carcinogenicity : an updating of IARC monographs volumes 1-42. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Supplement 7*. Lyon : International Agency for Research on Cancer. (1987).
- [11] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Man, *Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemical to man, Vol. 3*. Lyon : International Agency for Research on Cancer (1973).

- [12]] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Humans, Polynuclear aromatic hydrocarbons, part carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol. 33. Lyon : International Agency for Research on Cancer. (1984).
- [13] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Humans, Polynuclear aromatic compounds, part 3, industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, and iron and steel founding. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk, Vol. 34. Lyon: International Agency for Research on Cancer. (1984).
- [14] M. Voll, P. Kleinschmit, New York, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2002**.
- [15] MJ. Wang, CA. Gray, SA. Reznek et al, New York, John Wiley & Sons. **2003**, 4, 761-803.
- [16] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 65. Lyon : International Agency for Research on Cancer. (1996).
- [17] NASA Goddard Institute for Space Studies, Black carbon contributes to droughts and floods in China. NASA. (2002).
- [18] B. Oktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, and M.V. Johnston, *Combust. Flame*, **2005**, 142, 364-373.
- [19] L.A Sgro, G. Basile, A.C. Barone, A. D'Anna, P. Minutolo, A. Borghese, and A. D'Alessio, *Chemosphere*. **2003**, 51, 1079-1090.
- [20] C. R. Herd, G. C. Mc Donald, W. M. Hess, *Rubber chem. Technol.* **1992**, 65, 1.
- [21] M. Colilla, M. A. Mendiola, J. R. Procopio, et M.T. Sevilla ; *Electroanalysis* 11(2005)17.
- [22] 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.Commun.*, (1981)317.
- [23] R. J. Brt, G. J. Leich et G. J. Picett ; *J. Chem. soc. Chem. Commun.*, (1976) 940.
- [24] J. B. Kerr et L. L. Miller; *Electroanal. Chem.*, 101(1979) 263.
- [25] F. Cataldo, *Carbon*. **2002**, 40, 157.

- [26] K.Szot, W. Nogala, J. Niedziolka-Joensson, M. Joensson-Niedziolka, F. Marken, J. Rogalski, C.N. Kirchner, G. Wittstock, and M. Opallo, *Electrochim. Acta*. **2009**, 54, 4620-4625.
- [27] J.-J. Yu, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1167-1172.
- [28] S.C. Ray, A. Saha, N.R. Jana, and R. Sarkar, *Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 18546-18551.
- [29] J.-J. Yu, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1167-1172.
- [30] R.I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 230-238.
- [31] J.-J. Yu, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1167-1172.
- [32] F. Arduini, F. D. Giorgio, A. Amine, D.D. F. F. Cataldo, D. Moscone, G. Palleschi, *Analytical Letters.* **2010**, 43:10, 1688-1702.
- [33] R. N. Adams; *Anal. Chem*, 30 (1958) 1576.
- [34] K. Ravichandran et R. P. Baldwin; *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [35] T. Kuwana, W. G French; *Anal. Chem.*, 36 (1964) 24.
- [36] D. Bauer, Ph. Gaillochet ; *J. Electrochimica Acta*, 19 (1974) 597.
- [37] M. C. Brage, M. Lamache D. Bauer ; *Analisis*, 6 (1978) 284.
- [38] L. Idrissi; Thèse doctorat, Université M. V Agdal Rabat - Maroc, (2006).
- [39] E. Steckhan, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg V 152(1990)60.
- [33] R. N. Adams ; *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
- [40] T. Kuwana, W.H. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-242.
- [41] M. A. Kamyabi, et F. Aghajani; *J. Electroanal. Chem.*, 614 (2008) 157-165.
- [42] B. Rezaei, M. Ghiaci, M. E. Sedaghat; *Sens. and Actu., B* 131 (2008) 439-447.
- [43] M. Akhili, M. Tessema, et M. Redi-Abshiro ; *Talanta*, 76 (2008) 742-746.
- [44] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch; *Anal. Chim. Acta*, 229 (1990) 63-70.
- [45] B. Nalini, et S. S. Narayanan, *Electroanalysis*, 10 (1998) 779-183.
- [46] A. Abbaspour, et S. M. M. Moosavi ; *Talanta*, 56 (2002) 91-96.
- [47] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh; *J. Anal. Sci. and Spec.*, 52,(2007)225-232.
- [48] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; *Talanta*, 66 (2005) 931-936.
- [49] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402-2407.
- [50] M. Diaw ; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).
- [51] J. Devynck et F. Bedioui; *J. Phys. III*, 4 (1994) 131-146.

- [52] M. A. Kamyabi , et F. Aghajanloo ;J. Electroanal. Chem., 614 (2008) 157–165.
- [53] R. Ojani, J. B. Raoof, S. Zamani; *Talanta*, 81 (2010) 1522–1528.
- [54] Y. Zhang, J. B. Zheng; *Electr. Acta*, 52 (2007) 7210–7216.
- [55] R.Ojani, J.B. Raoof, S.R.H. Zavvarmahalleh ; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402–2407.
- [56] J. B. Raoof, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar, et F. Chekin; *inter. J. Hydrogen Energy* 30 (2010) 1- 6.
- [57] R. Ojani, J. B. Raoof, Y. Ahmady-Khanghah; *Electr. Acta*, 56 (2011) 3380–3386.
- [58] R. Ojani , S. Safshekan, et J.-B. Raoof ; *Chin. J. of Cata.* 35 (2014) 1565–1570.
- [59] N.E. Leadbeater, M. Marco; *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3217.
- [60] S.V. Ley, I.R. Baxendale, R.N. Bream, P.S. Jackson, A.G. Leach, D.A. Lngbottom, M. Nesi, G.S. Scott, I. Storer, S.J. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2000)3815.
- [61] Y.R. De Minguel ; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2000) 4213.
- [62] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs ; *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3615.
- [63] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* 7 (1966) 83.
- [64] R. H. Holm, M. J. O’Connor; *Prog. Inorg. Chem.*, 14(1971) 241.
- [65] E. Assayehegn, project de recherche, université Addis Ababa ; (2007) 4.
- [66] H.A. Goodwin, F.D. Dwyer, et D.P. Mellor ; *Rd. Academic press, New York* (1964) 167.
- [67] J.D. Curry, et D.H. Busch; *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 592.
- [68] S.M. Nelson, P. Bryan, et D.H. Busch. ; *Chem. Commun.*, (1966) 641.
- [69] V. Katovic, L. T. Taylor, et D.H. Busch; *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969)2122.
- [70] L.Sacconi, et I. Bertini; *ibid.*, 85(1966) 5180.
- [71] W.M. Coleman, et L.T. Taylor ; *J. Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2195.
- [72] W. M. Coleman, L. T. Taylor; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1705, **1977**.
- [73] P. Zanello, R. Cini, et A. Cinquantini; *Inorganica Chimica Acta*, 74 (1983) 89-95.
- [74] J. P. Francis Carré, C. Robert, L.B. Emmanuelle, M. Ahmad, C. Reyé, R. Guillard, J. Sýkora et A. vander Lee; *Dalton Trans.*, (2003) 3211– 3215.
- [75] H.S Schiff; *Ann. Chim. (Paris)*. (1864)113-118.
- [76] I. C. Chisem, J. Rafelt, M. T. Shieh, J. Chisem, J. H. Clark, R. Jachuck, D. Macquarrie; *Chem. Commun.*, (1998) 1949–1950.
- [77] P. Sutra et D. Brunel ; *Chem. Commun.*, (1996), 2485–2486.

- [78] X. G. Zhou, X. Q. Yu, J. S. Huang, S. G. Li, L. S. Li et C. M. Che ; *Chem. Commun.*, (1999) 1789–1790.
- [79] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, T. Yagyu, M. Maeda; *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 1177–1184.
- [80] S. Samal, R. K. Acharya, et A. R. R. Dey ; *J. Appl. Polym.Sci.*, 88 (2003) 570– 481.
- [81] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J. Macro.Scie.*, et *Pure. and App. Chem.*, 47 (2010) 177–184.
- [82] G. S. V. Kumar, et B. Mathew ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 1271.
- [83] A. R. Reddy, et K.H. Reddy; *Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci.*, 115(3) (2003) 155.
- [84] S. Peukert, E. N. Jacobsen ; *Org. Lett.*, 1 (1999) 1245.
- [85] K. C. Gupta, H. K. Abdulkadir, S. Chand; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 40 (2003) 475.
- [86] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian; *Appl. Catal. A: Gen.*, 311 (2006) 43.
- [87] J. P. Caradonna; in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. 6, John Wiley and Sons, Chichester, (1994) 2866.
- [88] K.C. Gupta, A. K. Sutar; *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 1420.
- [89] P. Kingshott, H. Thissen, H.J. Griesser; *Biomaterials* 23 (2002) 2043.
- [90] S. Sueto, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(1997) 659.
- [91] J. John, M.K. Dalal, R.N. Ram; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 110 (1997) 1165.
- [92] M. R. Maurya, S. Sikarwar; *J. Mole. Catal.A: Chem.*, 263 (2007) 175–185.
- [93] K. C. Gupta, K. Sutar Alekha; *Reac., Funct.Polym.*, 68 (2008) 12–26.
- [94] M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medi.Chem.*, 17 (2009) 3394–3398.
- [95] Y. He, et Ch. Cai ; *Cata. Comm.*, 12 (2011) 678–683.
- [96] V. Mirkhani, M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, et B. Bahramian; *Polyhedron* 25 (2006) 2904–2914.

CHAPITRE 2

**Synthèse et Caractérisation du
Polystyrène Fonctionnalisé par les Ligands
bases de Schiff pentadentates H₂L et de
leur Complexes de Nickel**

Chapitre 2: Synthèse et caractérisation de polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff pentadentate LH₂ et de leurs complexe de nickel.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse et la caractérisation du polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff (N,N bis(salicylidènepropylenetriamine)) noté (**PSLH₂**) et de leur complexe de nickel; noté (**PSL Ni(II)**). Le schéma réactionnel général de nôtres matériaux est représenté dans le schéma 1.

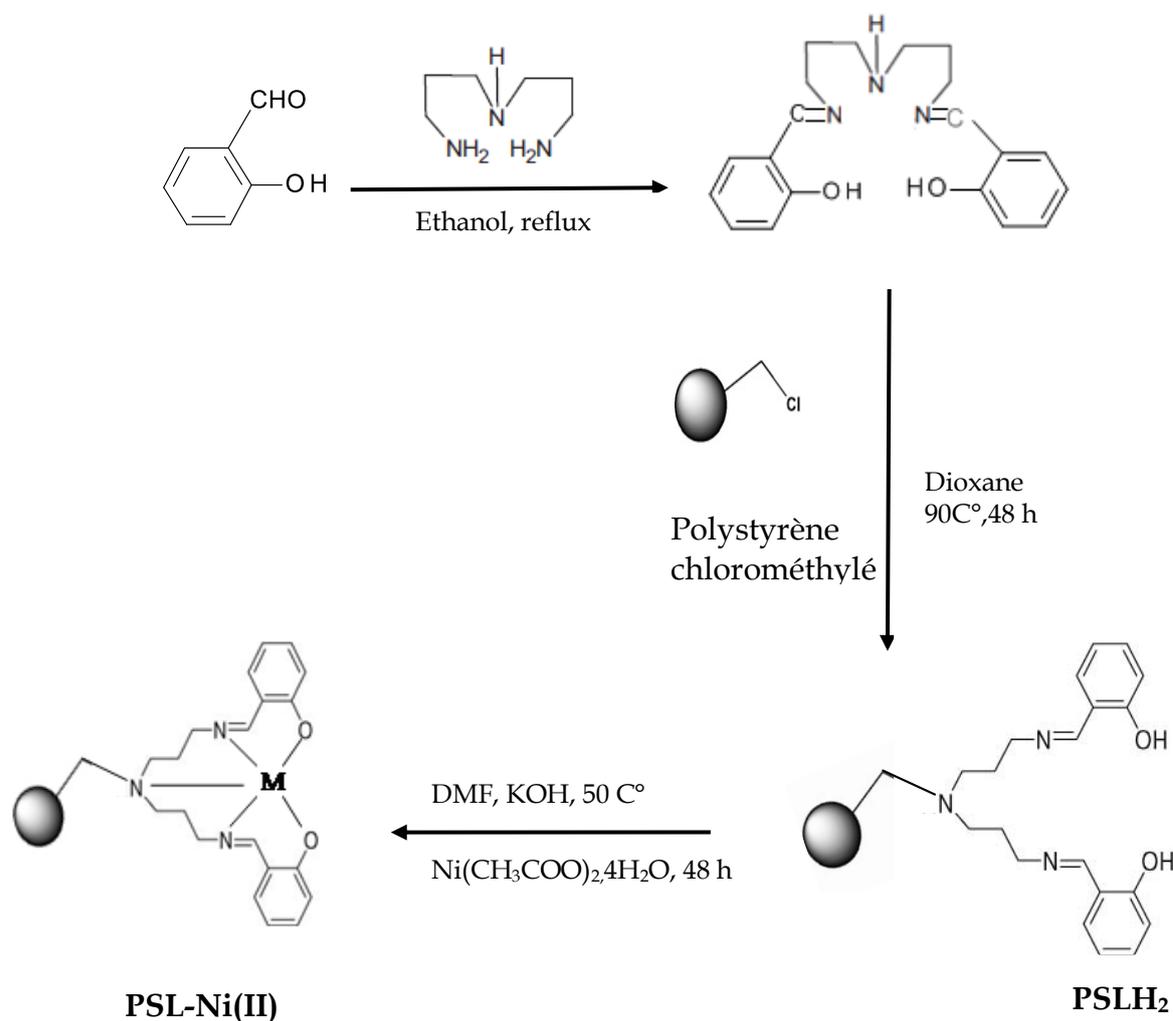


Schéma 1: Préparation de polystyrène fonctionnalisé par le complexe à base de Schiff **PSL-Ni(II)**.

I. Synthèses et caractérisations de ligand H₂L

La synthèse de ce ligand est adaptée d'un protocole de la littérature [1] [2] . Nous avons vu dans le chapitre précédent que plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur ce type du ligand. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale.

La réaction d'addition de l'amine Bis (3-aminopropylamine) sur le salicyaldéhyde a été réalisée suite à une attaque nucléophile sur le carbonyle du salicyaldéhyde suivie par la transposition d'un hydrogène à partir de l'azote, cet intermédiaire libère par la suite une molécule d'eau selon la séquence réactionnelle suivante^[2]:

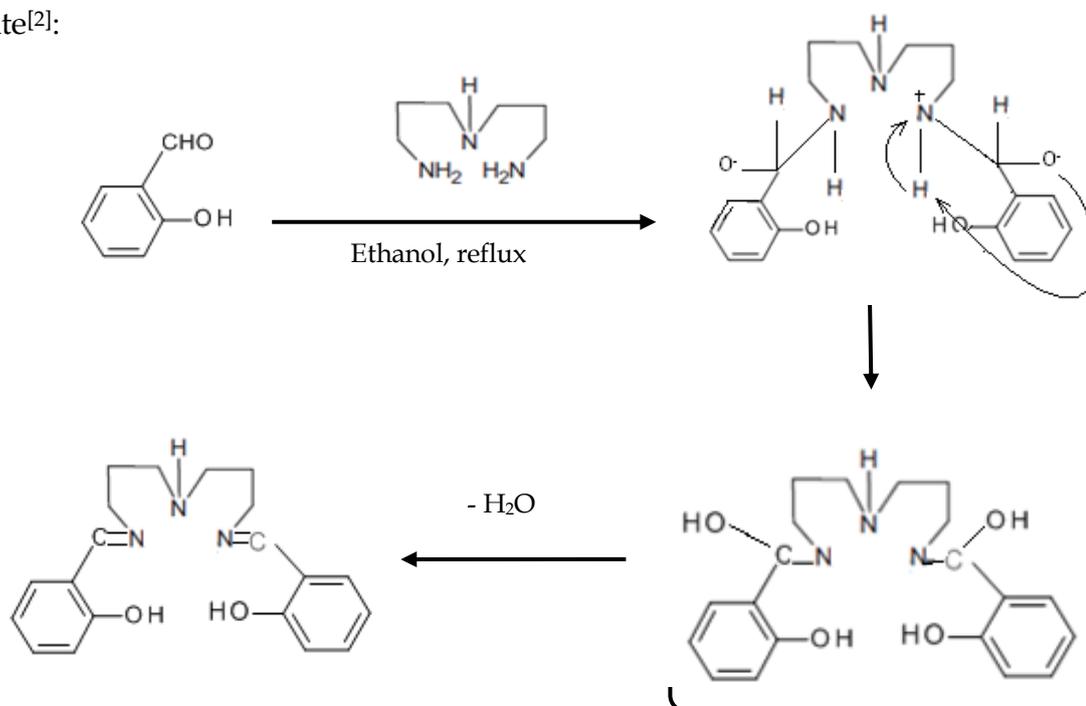


Schéma 2: Mécanisme de formation du ligand base de Schiff pentadentate LH₂.

I.1. La chromatographie sur couche mince du ligand H₂L

La pureté du ligand LH₂ a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange

[1] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J. Macro.Scie., et Pure and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

[2] W. M. Coleman, R. K. Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; Inorg. Chem., 20 (1981)1253-1258.

dichlorométhane/éthanol avec un rapport de 9/1 (V/V), une tache jaune concentrée relative au ligand LH_2 est observée avec facteur de rétention de 0,6.

I.2. La spectroscopie infrarouge du ligand H_2L

Le spectre du ligand LH_2 , montre les principales bandes caractéristiques de vibration dues au ligand qui sont représentées dans le Tableau 1. Une large bande d'intensité moyenne vers 3300-3500 nm dus à la liaison intramoléculaire (OH, NH). La vibration de groupe azométhine du ligand H_2L est observée à 1630 nm.

Tableau 1: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le ligand H_2L .

Fonction	Bande d'absorption ν (cm^{-1})	Intensité
NH, OH	3300, 3500	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	faible
CH aliphatique	2920	Moyenne
C=N	1630	Forte
C=C	1500	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1150	Moyenne

Le spectre infrarouge correspondant est illustré sur la figure 1.

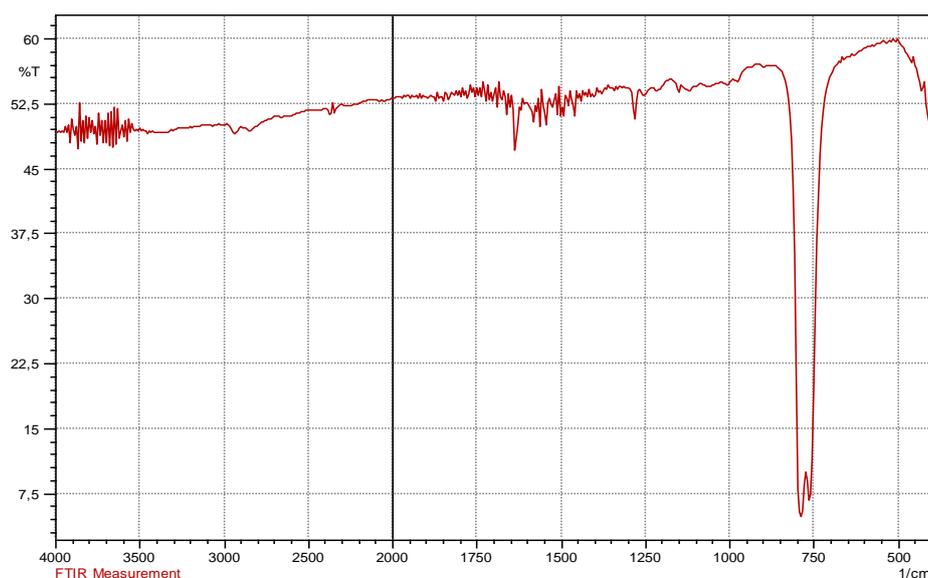


Figure 1: Spectre IR du ligand base de Schiff H_2L dans le CCL_4 .

I.3. La spectrophotométrie UV-Visible du ligand H₂L

Le spectre d'absorption UV-Vis présente une bande d'absorption large du groupe azométhine ^[3] (C=N) à 316 nm, qui caractérise le ligand H₂L dont l'absorbance est de (A=1.070) est ce qui est montré dans la figure 2. Le tableau 2 rassemble ces données.

Tableau 2: Valeurs numériques de λ_{max} , Absorbance (A) pour le ligand H₂L.

	λ_{max}	Absorbance (A)	ϵ_{max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Ligand L	316	1.070	10700

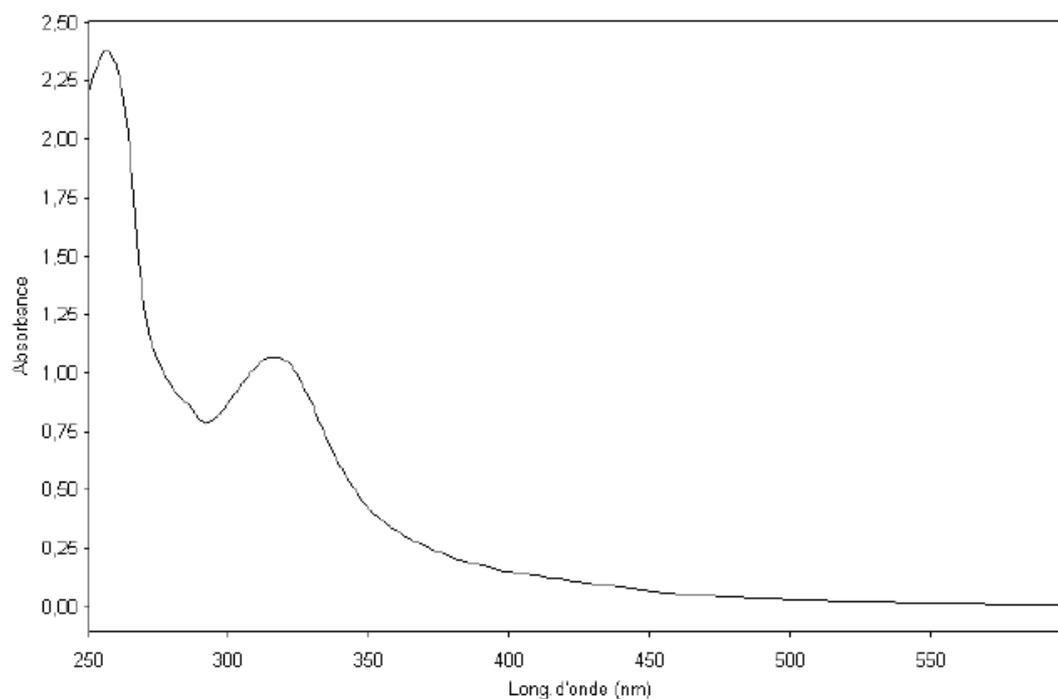


Figure 2: Spectre électronique UV-Vis. du ligand H₂L dans le chloroforme. (10⁻⁴M)

[3] R. J. H. Clark and C. S. Williams; Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1081.

II. Synthèses et caractérisations de la résine PSH₂, et la résine complexée par nickel (PSL-Ni(II)).

II.1. Synthèse du PSH₂L

Ce polymère est obtenu en suivant le même protocole que pour la littérature^[1] [4], la méthode de synthèse est décrite dans la partie expérimentale selon le schéma réactionnel suivant :

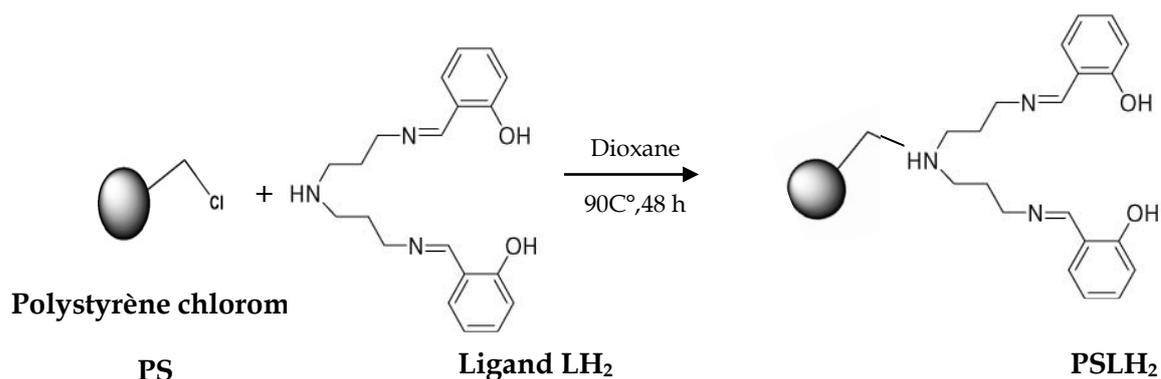


Schéma 3: Préparation de polystyrène fonctionnalisé par la base de Schiff (PS H₂L).

II.1.1. La spectroscopie infrarouge du PSH₂L

Le spectre IR de la résine PSH₂L préparée similaire à leur structure est représenté dans la figure 3 suivante :

^[1] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J.Macro.Scie., et Pure and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

^[4] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; J. Molecular Catalysis A: Chemical, 263 (2007) 175-185.

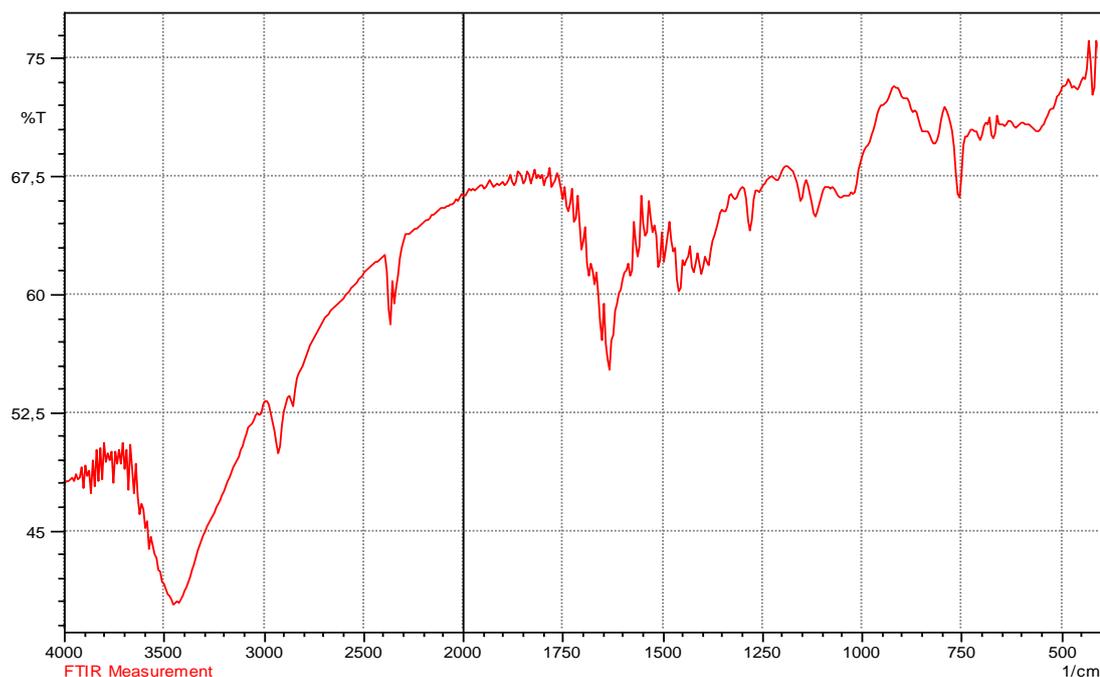


Figure 3: Spectre IR du polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff (PSH_2L).

Le spectre sur cette figure montre une large bande à 3400 cm^{-1} attribué aux vibrations des OH phénoliques. La bande d'absorption à 2920 cm^{-1} indiquent la liaison de l'hydrogène intramoléculaire résultant de vibrations de l'abaissement de la fonction OH^[5]. En outre, les bandes d'absorptions qui apparaissent vers 1270 cm^{-1} sont dues au N aliphatique, tandis que la bande forte et pointue à 1660 cm^{-1} est attribuées aux vibrations du groupe azométhine (C=N). Les bandes d'absorption de la liaison C=C sont apparus vers $1540, 1510\text{ cm}^{-1}$. Le tableau 3 suivant résume les principales bandes d'absorption caractéristiques du PSH_2L .

[5] A.R. Reddy, et K.H. Reddy, Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci., 115(3) (2003) 155.

Tableau 3: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff (PS H₂L).

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2920	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible

II.2. Synthèse du PSL-Ni(II)

La méthode de complexation du nickel dans la résine PSLH₂ est similaire que dans les protocoles de la littérature^{[4] [6] [7]}. Le protocole de synthèse du polymère fonctionnalisé par le complexe du nickel de base de Schiff pentadentate sera détaillé, dans la partie expérimentale.

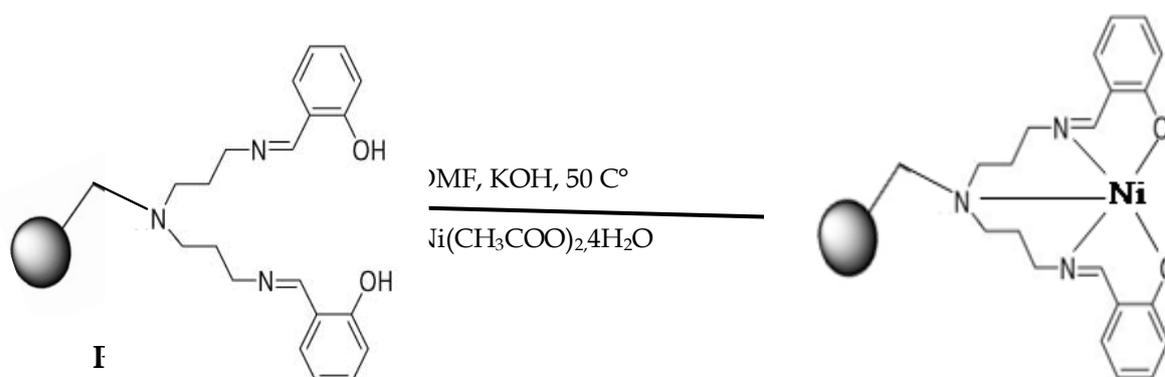


Schéma 4: Préparation de PSL-Ni(II).

[4] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; J. Molecular Catalysis A: Chemical, 263 (2007) 175–185.

[6] D.Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; J.Chem.Sci., 117(2005) 247-253.

[7] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; Coor. Chem. Rev., 253 (2009) 1926–1946.

II.2.1. La spectroscopie infrarouge du PSL-Ni(II).

Le spectre IR de polymère fonctionnalisé par le complexe du nickel est représenté dans la figure 6 suivante :

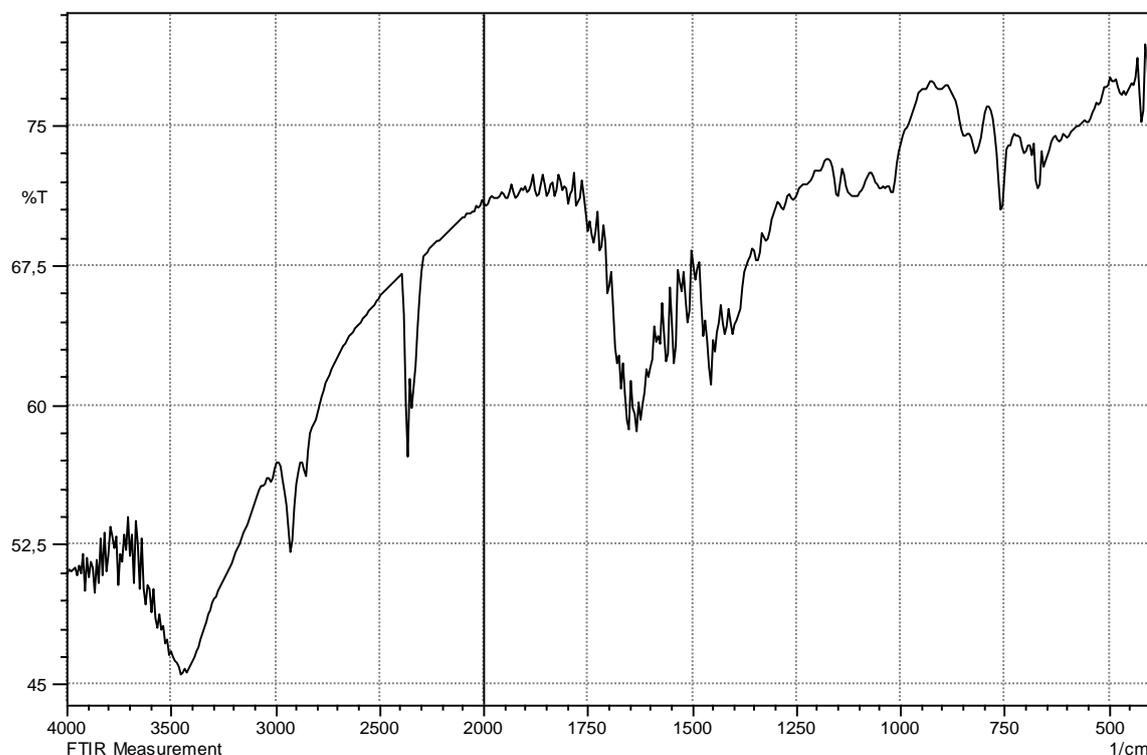


Figure 4: Spectre IR du polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du nickel.

De cette figure, on remarque que le spectre IR du polymère **PSL-Ni(II)** est similaire qu'avec celle du polymère **PSLH₂**. On a également observé la large bande à 3400 cm^{-1} attribué aux vibrations du OH dans le spectre IR de la résine complexé parce qu'il y a des fractions des groupements fonctionnels sur le polymère ne sont pas impliqués dans la formation du complexe. D'autre part, il y a une diminution remarquée de l'intensité de la bande près de 3400 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} qui montre la participation de l'oxygène phénolique dans la coordination des ions métalliques pour former le complexe; ceci a été observé par d'autres chercheurs^[8]. En plus, l'aspect de deux nouvelles bandes autour 650 cm^{-1} et 600 qui sont due à la coordination des ions métalliques avec l'oxygène phénolique (M-O) et l'azote d'azométhine (M-N),

^[8] G.S.V. Kumar, et B. Mathew ; J. Appl. Polym. Sci., 92(2004) 1271.

respectivement. Ceci a été rapporté par d'autres auteurs^[9] ^[10]. Le tableau 4 suivant résume les principales bandes d'absorption caractéristiques du polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du nickel.

Tableau 4 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du nickel.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2920	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible
M-O	650	Faible
M-N	600	Faible

[9] T.Ahmad, N.Nishat, et S. Parveen; J. Coordin. Chem.,61(12) (2008)1963.

[10] S. Samal, R. R. Das, D. Sahoo, et S. Acharya ; J. Polym.Internation., 44 (1997)41.

Références bibliographique de chapitre 2

- [1] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J. Macro.Scie., et Pure and App. Chem.*, 47 (2010) 177-184.
- [2] W. M. Coleman, R. K. Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; *Inorg. Chem.*, 20 (1981)1253-1258.
- [3] R. J. H. Clark and C. S. Williams; *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1081.
- [4] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (2007) 175-185.
- [5] A.R. Reddy, et K.H. Reddy, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci.*, 115(3) (2003) 155.
- [4] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (2007) 175-185.
- [6] D.Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; *J.Chem.Sci.*, 117(2005) 247-253.
- [7] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; *Coor. Chem. Rev.*, 253 (2009) 1926-1946.
- [8] G.S.V. Kumar, et B. Mathew ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 92(2004) 1271.
- [9] T.Ahmad, N.Nishat, et S. Parveen; *J. Coordin. Chem.*,61(12) (2008)1963.
- [10] S. Samal, R. R. Das, D. Sahoo, et S. Acharya ; *J. Polym.Internation.*, 44 (1997)41.

CHAPITRE 3

**Electrocatalyse Hétérogène d'Oxydation
du Méthanol et Homologues (éthanol et
isopropanol) et le Formaldéhyde sur
Electrodes Modifiées à base de pâte de
carbone**

Chapitre 3 : Electrocatalyse hétérogène d'oxydation du méthanol et ses homologues à chaîne courte, du formaldéhyde et de l'eau par des électrodes à pâte de graphite modifiée

I. Introduction générale

L'oxydation des alcools est l'une des transformations les plus importantes en chimie organique. L'élaboration de nouvelle méthode ambiante pour l'oxydation catalytique sélective des alcools aux aldéhydes et cétones est un but important pour la synthèse chimique^[1]. De divers systèmes pour l'oxydation catalytique des alcools sont rapportés, qui impliquent des métaux de transition comme catalyseur^[2]. D'intérêt notable pour l'oxydation des alcools est la conversion des alcools primaires en aldéhydes, cette conversion est prépondérante pour la synthèse des produits chimiques fins tels que les parfums ou les additifs^[3]....

Ainsi, un grand nombre de recherches ont été effectuées pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et d'autres alcools à chaînes courtes sur la plupart des surfaces des électrodes non modifiées ou des électrodes chimiquement modifiées.

Des modifications nombreuses des électrodes de Pt, de Ni et de carbone ont été effectuées afin d'étudier le mécanisme et la cinétique d'oxydation du méthanol. Entre d'autres, les électrodes modifiées de Pt ou de Ni^{[4][5]}, des alliages de Pt-Ru ou Ni-Cu^[6], les électrodes de carbone vitreuses modifiées par les hydroxydes du nickel ou du cobalt^[7], et aussi des électrodes à pâte de graphite modifiée par électrodéposition des complexes de Ni(II) ou de Cu(II) ont été employés pour l'oxydation de méthanol. D'ailleurs, différents complexes de nickel tels que les complexes de tétrakis(3-méthoxy-

[1] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, et A. Dijkstra; *Catal. Today*, 57 (2000) 157.

[2] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters; *J. Adv. Synth. Catal.*, 345 (2003) 517.

[3] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, et I. V. Kozhenikov; *J. Chem. Commun.*, (2003) 1414.

[4] P.V. Samant, J.B. Fernandes; *J. Power Sources*, 79(1) (1999) 114-118.

[5] A. N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M. Ghannadi Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi; *J. Power Sources*, 144 (1) (2005) 21-27.

[6] M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, F. Gopal; *J. Appl. Electrochem.*, 36 (8) (2006) 913-918.

[7] M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gopal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed; *J. Electrochim. Acta*, 48 (23) (2003) 3423-3429.

4-hydroxyphenyl)porphyrin-Ni(II)^[8], les complexes de curcumin-Ni(II)^[9], les complexes salen-Ni(II)^[10], et les complexes de tétraazamacrocycliques-Ni(II)^[11], ont été employés en tant qu'agents de modification parce que dans des milieux alcalins sont capables de former des films polymères sur la surface d'électrode. Les électrodes modifiées résultantes ont montrés des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis à l'électro-oxydation du méthanol.

Des travaux plus récents^[12] de l'oxydation des n-alcanols sur des électrodes d'hydroxyde de nickel sont récapitulés dans le tableau 2. De plus nouvelles applications de ces électrodes particulièrement à l'oxydation de 2,3:4,6-di-O-isopropylidene-L-sorbose vers l'acide L-gulonique, une étape dans la synthèse de vitamine C commerciale qui ont été commencés par **Vertes**. Le mécanisme d'oxydation des alcools sur l'électrode de l'hydroxyde de nickel a été étudié de plus intensivement par **Fleischmann et Pletcher**.

Tableau 2: Oxydations des alcools primaires saturés en acides carboxylique sur l'électrode de l'hydroxyde de nickel.

Alcohol	Electrolyte	Temperature C°	Rendement %
Ethanol	A	25	46
1-Butanol	B	25	92
1-Hexanol	B	25	91
1-Heptanol	A	25	84
1-Nonanol	A	70	89
1-Dodecanol	A	70	80
1-Octadecanol	A	75	77
2-Methyl- 1-butanol	A	25	67
2-Ethyl- 1-butanol	A	70	73
2-Ethyl-1-hexanol	A	70	76

A : solution aqueux de NaOH , B : solution de 1-Butanol-eau- l'hydroxyde de potassium.

[8] A. Ciszewski, G. Milczarek, J. Electroanal. Chem. 413 (1-2) (1996) 137-142.

[9] A. Ciszewski; Electroanalysis, 7 (12) (1995) 1132-1135.

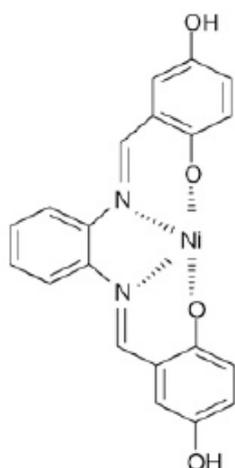
[10] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton; J. Mater. Chem., 7 (6) (1997) 923-928

[11] G. Roslonek, J. Taraszewska; J. Electroanal. Chem., 325 (1-2) (1992) 285-300.

[12] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Edit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg V 142(1987)102-103.

Plusieurs travaux de recherche ont été effectués sur l'oxydation des alcools ces dernières années, on peut citer les travaux de **M. Revenga-Parra et coll.**^[13] qui ils ont effectué l'oxydation électrocatalytique du méthanol et des autres alcools à chaîne courte sur une électrode modifiée par un complexe de nickel électropolymérisable. Le complexe de nickel(II) avec le ligand *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminobenzène (DHS-Ni(II)) a été électropolymérisé sur la surface d'une électrode de carbone vitreuse dans une solution alcaline et donne des films électroactifs fortement adhérents à la surface de l'électrode. Dans la solution alcaline, l'électrode modifiée poly-(DHS-Ni(II))/CV présente une réponse voltammétrique spécifique d'un couple redox de l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) dans le film immobilisé à la surface de l'électrode. En outre, ces électrodes montrent une activité électrocatalytique efficace et stable vis-à-vis de l'oxydation du méthanol. Les courants électrocatalytiques sont plus hauts 80 fois au moins que ceux obtenus pour l'oxydation du méthanol sur des électrodes modifiées avec des films d'hydroxyde de nickel dans les solutions alcalines. En outre, le courant est proportionnel à la concentration de 0.05 à 0.30 μM de méthanol, avec une sensibilité et une limite de détection de $7.4 \times 10^{-2} \pm 6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1}$ et $26 \pm 2 \text{ nM}$, respectivement. Les électrodes modifiées avec poly-(DHS-Ni(II))/CV montrent une activité électrocatalytique modérée vis-à-vis de l'oxydation des autres alcools à chaînes courtes aliphatiques comme : l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol et le *n*-butanol. Dans tous les cas il y a une dépendance linéaire des courants catalytiques avec la concentration de l'alcool présent dans la solution alcaline. Les propriétés analytiques de ces capteurs d'alcool ont été également étudiées.

[13] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; Sens. and Actu. B 130 (2008) 730–738.



Le complexe de DHS-Ni(II)

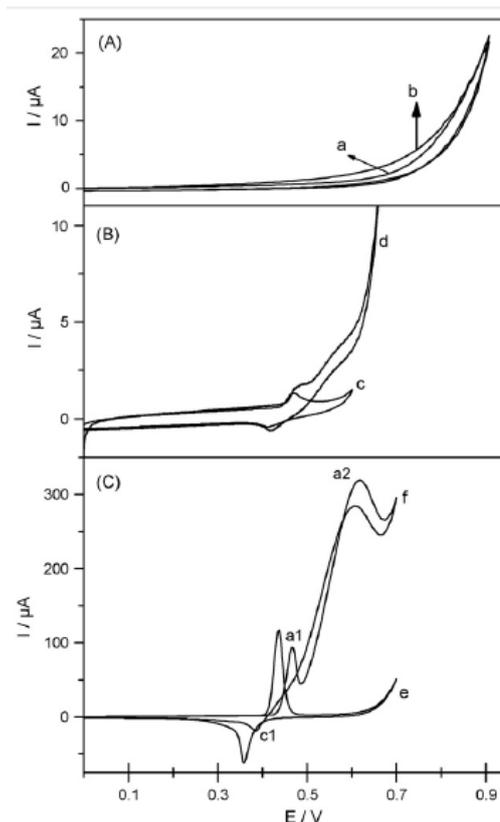


Figure 1: (A) Voltammogrammes cycliques sur une électrode de carbone vitreux(a) dans l'électrolyte support et(b) en présence de 0.1 M de méthanol. (B) Voltammogrammes cycliques sur une électrode de carbone vitreux modifiée par des films dérivé de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, (c) dans l'électrolyte support et (d) en présence de 0.1 M du méthanol. (C) Voltammogrammes cycliques sur l'électrode de poly-[DHS-Ni(II)]/CV (e) dans l'électrolyte support et (f) en présence de 0.1 M du méthanol, $v=20 \text{ mV/s}$.

Shyh-Jiun Liu^[14] a fait l'étude cinétique de l'oxydation du méthanol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly(Ni(II)-tétraméthylidibenzotétraazaannulène). La modification de l'électrodes par poly(Ni(II)-tmdbta) a été effectuée par voltamétrie, cette électrode montre une activité plus élevée pour l'oxydation du méthanol dans l'état de Ni(III)-tmdbta. Le mécanisme d'oxydation de méthanol est étudié par les courbes de voltamétrie cycliques et de polarisation, il a proposé le mécanisme de la réaction et identifié les étapes et le taux d'oxydation de méthanol. L'électrode modifiée par le poly(Ni(II)-tmdbta) reste stable pendant la

[14] Sh. J. Liu; Elec. Acta, 49 (2004) 3235-3241.

polarisation anodique à 0.45V pour 8.5 h dans la solution de NaOH de 0.1M avec ou sans 0.1 M de méthanol.

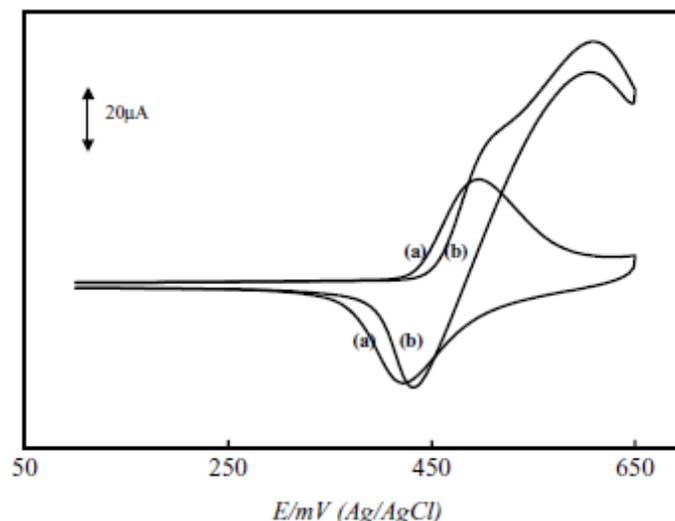


Figure 2: Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée par poly[Ni(II)(tmdbta)] dans une solution de 0.1 M NaOH: (a) en absence de méthanol; (b) en présence de 60 mM méthanol.

Nous avons vu précédemment dans le premier chapitre que de nombreuses recherches sont réalisées à fin de développer des catalyseurs plus efficaces et plus sélectifs, en particulier dans le domaine de la chimie moléculaire^[15]. Ce développement est orienté vers l'élaboration des polymères fonctionnalisés par des sites coordonnants, notamment des polystyrènes fonctionnalisés par des complexes de base de Schiff qui constituent l'objectif de plusieurs recherches^{[16][17]} car ils sont appliqués, entre autres, dans la catalyse hétérogène^[18] ^[19] comme dans les réactions d'oxydation des alcools et les phénols^[20]. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à ce type de catalyseurs pour l'oxydation électrocatalytique des alcools aliphatiques de chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol ainsi que le formaldéhyde. Ces supports polymériques sont utilisés comme surfaces sur laquelle est immobilisé le catalyseur

[15] E. K. Van den Beuken, et B. L. Feringa; *Tetrahedron*, 54(1998) 12985.

[16] A.M. El-Menshawy, I.M. Kenawy, et A. A. El-Asmy; *J. Hazardous Materials*, 173 (2010) 523-527.

[17] Y. Changa, Y. Lv, F. Lu, et F. Zha, Z. Lei ; *J. Molec. Catal.*, 320 (2010) 56-61.

[18] K.C. Gupta, A.K.Sutara, et C. Lin ; *J. Coord. Chem.*, 253 (2009) 1926-1946.

[19] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. M.poor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medicinal Chem.*, 17 (2009) 3394-3398.

[20] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molec. Catal.*, 263 (2007) 175-185.

conduisant à la formation d'électrodes modifiées (**EMs**). Lorsque nous nous sommes rendu compte que notre polymère du type **PSL-Ni(II)** est doué d'une insolubilité dans les solvants organiques usuels, nous avons orienté notre travail sur l'élaboration d'électrodes composites en pâte de carbone (**EPC**) à base de ce polymère.

Nous avons inséré dans ce chapitre l'élaboration et la caractérisation des électrodes à pâte de graphite (**EPG**, **EPGPSLH₂**, et **EPGPSL-Ni(II)**) modifiées par des nouveaux matériaux; polystyrène fonctionnalisé par le ligand **H₂L** (N,N'-bisalicylidènepropylènetriamine), noté (**PSLH₂**) et leurs complexes base de Schiff de nickel (**PSL-Ni(II)**). Nous avons fait aussi des teste électrocatalytique par des electrodes modifiées en pâte de nanoparticule de carbone (**EPC**, **EPCPSLH₂**, et **EPCPSL-Ni(II)**). Ces dernières sont préparées en vue de les exploiter en électrocatalyse d'oxydation des alcools aliphatiques de courte chaine comme, par exemple, le méthanol est ses homologues et le formaldéhyde. Ces électrodes modifiées seront étudiées par voltammétrie cyclique et chronoampérometrie dans un milieu alcalin NaOH.

Nous verrons finalement que les électrodes à pâte de graphite modifiées en utilisant les polystyrènes fonctionnalisés par les complexes base de Schiff pentadentate de nickel sont essentiellement électroactives par les systèmes Rédox appartenant aux nickel. Ces systèmes Rédox sont ensuite impliqués dans les réactions d'oxydation électrocatalytique des alcools étudiés et du formaldéhyde. Notons que l'étude par Les électrodes en pâte de nanoparticule de carbone ne donne pas des bons résultats comme dans le cas des électrodes modifiées en pâte de graphite.

L'élaboration de ces électrodes est menée après une consultation profonde des travaux de recherche sur le sujet qui nous ont permis de cerner l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoamperometrie. Ces travaux préliminaires nous ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales afin de mieux rentabiliser l'étude.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique des électrodes à pâte de graphite non modifiée (**EPG**) et modifiées (**EPGPSLH₂**, **EPGPSL-Ni(II)** est réalisée dans un milieu alcalin a différente concentration (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 M de NaOH) ou dans

un milieu acide (0.1 M d'HCl, KCl), dans une cellule à un seul compartiment en utilisant trois électrodes conventionnelles. L'électrode de travail est l'EPG modifiée que nous avons préparée, le renouvellement de sa surface se fait par un simple polissage sur une feuille glacé et rincée abondamment à l'eau distillée, l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine et comme électrode de référence, nous avons utilisé une électrode au calomel saturée (ECS).

II. Élaboration et caractérisation des EPGs

Les électrodes à pâte de graphite, non modifiées (EPGs) et modifiées (EPGPSLH₂, EPGPSL-Ni(II)) sont élaborées suivant la méthode qui sera décrite ultérieurement dans la partie expérimentale, et nous avons étudiés leurs comportement électrochimique par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie. Nous avons caractérisé aussi leur morphologie et composition par Microscopie électronique à balayage (MEB) et par l'EDX.

II.1. Etude spectroscopique de l'EPG modifiée par PSLH₂, PSL-Ni(II)

Les électrodes à pâte de graphite, non modifiées (EPG) et modifiées (EPGPSLH₂) (EPGPSL-Ni(II)) sont élaborées suivant la méthode qui sera décrite ultérieurement dans la partie expérimentale, et nous avons caractérisés sa surface par spectroscopie électronique à balayage (MEB) pour raison de voir la granulométrie et aussi confirmer l'existence de Ni sur la surface de l'électrode suivie par une analyse en EDX (Energy dispersive X-rays) comme le montre le figure 3 suivante :

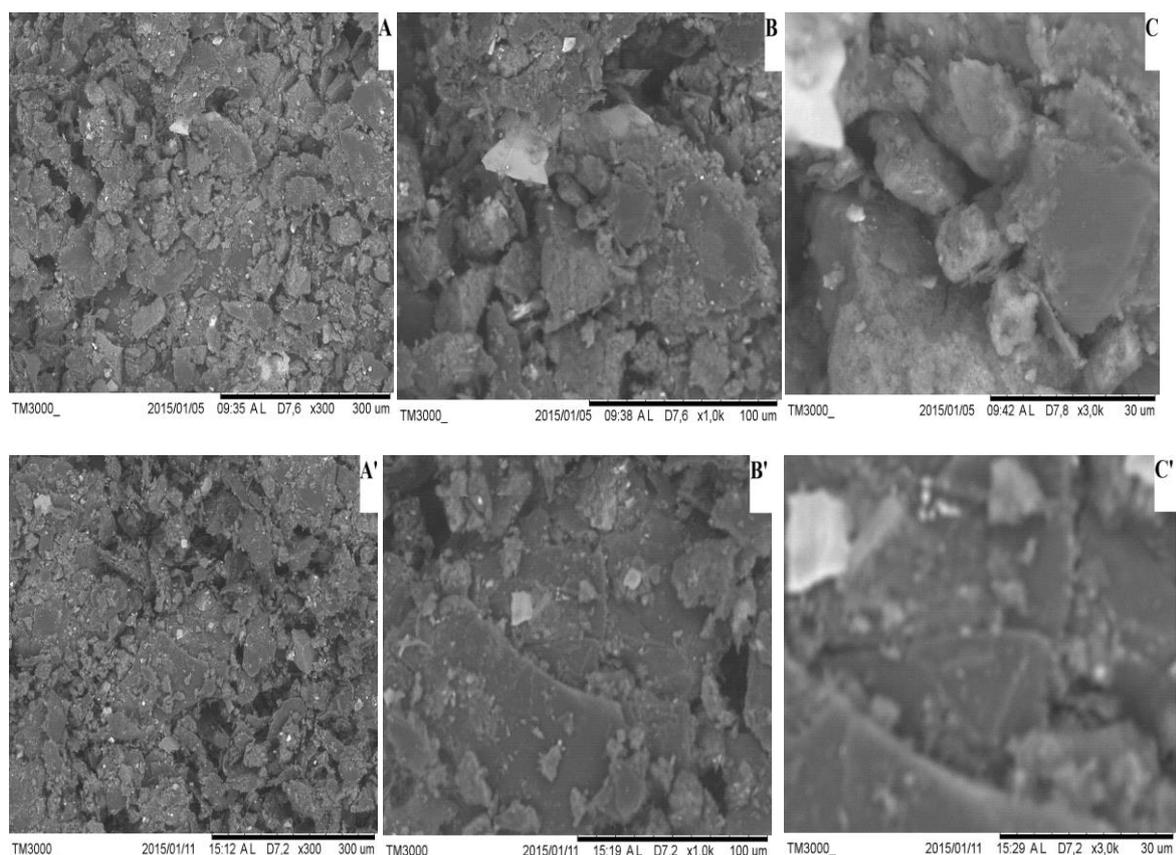


Figure 3 : Images MEB des électrodes en pâte de graphite *EPGPSL-Ni(II)* ; (A), (B), (C) avant utilisation et (A'), (B'), (C') après utilisation.

Les images MEB de la surface de l'électrode a différent agrandissement $\times 300$, $\times 1000$, $\times 3000$, avant l'utilisation (A, B, C) et après l'utilisation (A', B', C') respectivement, montre la présence de particules de différentes morphologie, d'une tailles inférieur a $50 \mu\text{m}$, il est clair que la partie sombre peut être attribuée aux particules de graphites alors que les particules plus claires présent le polystyrène fonctionnalisé.

L'analyse EDX montre clairement la présence du Nickel dans le mélange de la pâte par l'émission de photon rayon-X de la couche K_{α} caractéristique. Come la montre la figure 4 suivante :

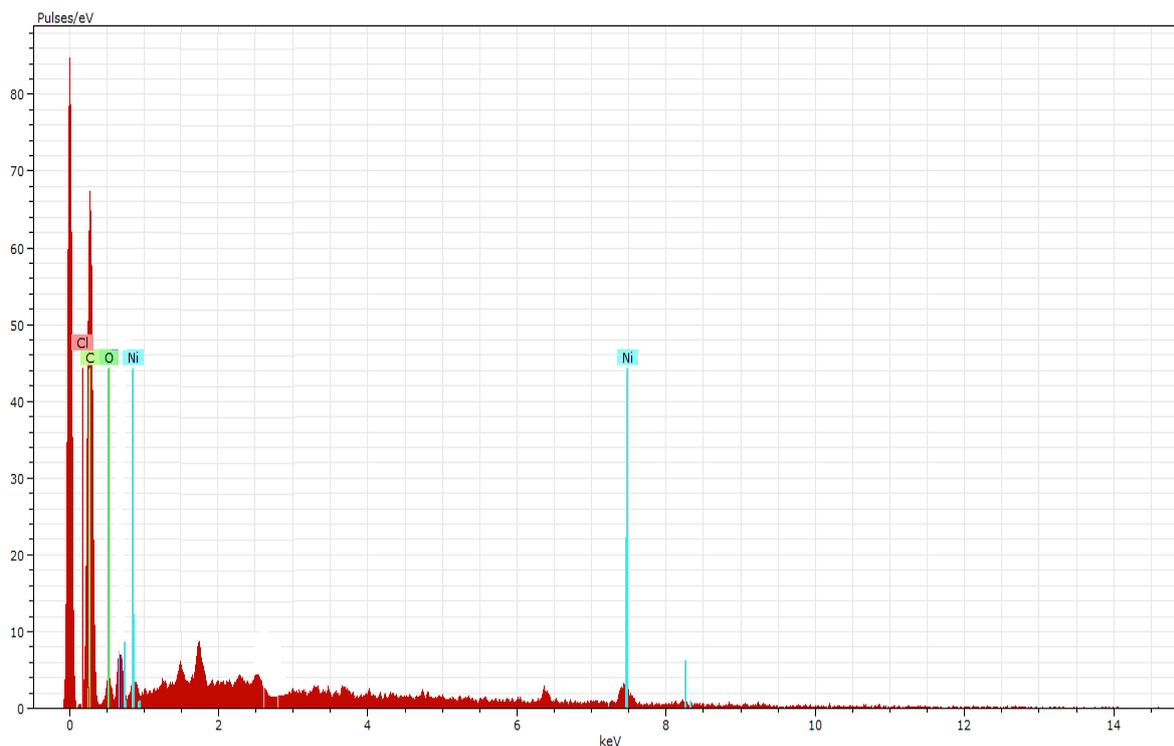


Figure 4 : L'analyse EDX de l'électrode *EPGPSL-Ni(II)*.

II.2. Étude électrochimique de l'EPG non modifiée

L'électrode à pâte de graphite non modifiée a été préparée avec un pourcentage de 30% nujol, 70% de graphite selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. Nous avons examinés l'efficacité de cette électrode par voltammétrie cyclique en utilisant une solution électrolytique (HCl, KCl) 0.1 M afin d'étudier le comportement électrochimique de l'hexacyanoferrates de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) pour enregistrer le couple rédox Fe (III)/Fe(II). La figure 5 suivante montre la présence du couple rédox attendu de Fe(III)/Fe(II) comme est observé sur le voltamogramme donné ci-après :

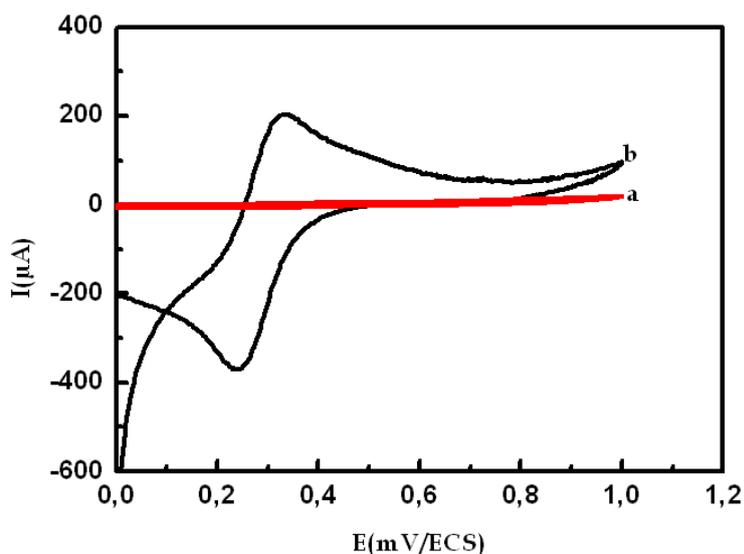


Figure 5: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une **EPG** dans une solution HCl, KCl (0.1 M), $v=100 \text{ mVs}^{-1}$, (a) en absence de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, (b) en présence de $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$.

Cette figure permet de noter l'obtention d'un système rédox du couple rédox Fe(III)/ Fe (II) clair montrant des vague ox située vers $E_{\text{pa}}=325 \text{ mV/ECS}$, et réd vers $E_{\text{pc}}=245 \text{ mV /ECS}$.

III. L'étude électrochimique de l'EPG modifiée par PSLH₂, PSL-Ni(II)

Nous avons tous d'abord avant chaque essai tracé la courbe voltammétrique de l'EPG non modifiée (essai à blanc) dans une solution électrolytique 0.1 M de NaOH entre +1000.-1000 mV/ECS, le voltammogramme obtenue montre seulement les deux murs de solvant particulièrement le dégagement de l'oxygène a un potentiel supérieur a +900 mV/ECS et le dégagement de l'hydrogène a -1000 mV/ECS.

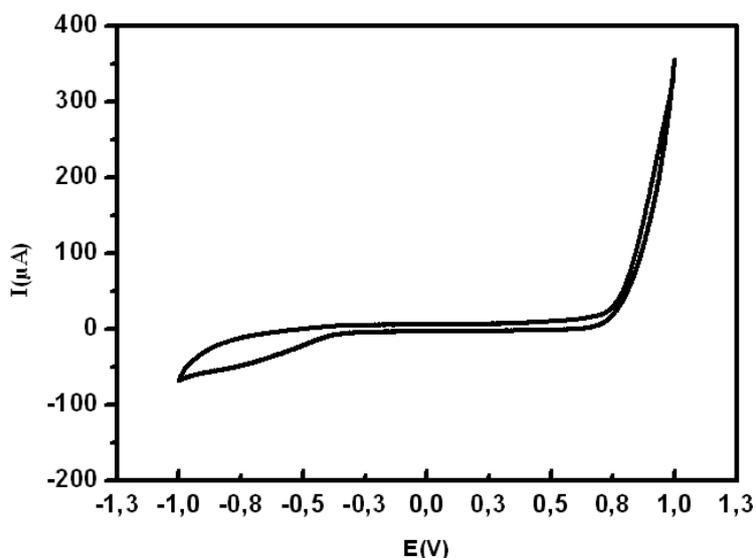


Figure 6: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPG dans une solution NaOH (0.1 M), $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, sous atmosphère d'azote.

III.1. L'effet de pourcentage du catalyseur PSL-Ni(II) dans la pâte sur le courant des pics des couples RedOx

La quantité de PSL-Ni(II) dans la pâte de graphite a une influence significative sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée. Ceci est montré de façon plus claire dans la figure 7 ci-dessous, qui représente l'effet de pourcentage de l'agent modificateur PSL-Ni(II). Cette figure montre bien que le courant de pic d'oxydation (I_{pa}) du couple Ni(II)/Ni(III) augmente graduellement en fonction de la masse de l'agent modificateur jusqu'à la valeur de 30% qui fournit un courant de pic I_{pa} correspondant à un maximum. Ce dernier diminue ensuite avec l'accroissement de l'agent modificateur. Ceci est expliqué par le fait que l'accroissement de I_{pa} est dû à l'augmentation de concentration du PSL-Ni(II) dans la pâte de graphite. Son décroissement se produit en raison d'une diminution de la quantité du graphite dans la pâte de graphite et par conséquent, la conductivité de l'électrode devient réduite en particulier vis-à-vis des sites se trouvant dans le cœur de l'électrode.

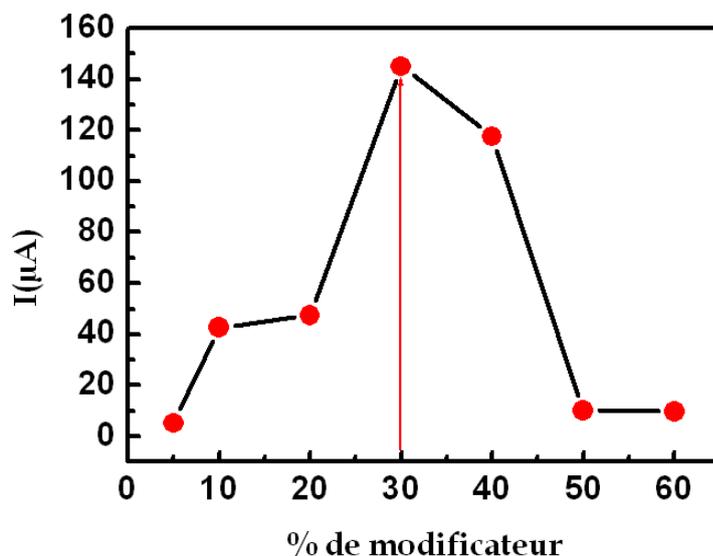


Figure 7 : Effet de pourcentage de PSLNi(II) sur le courant de couple RedOx

III.2. Calcul de la surface réelle de l'EPGPLNi(II)

On admettant que la meilleure composition de la pâte est de 30% modifiant et 70 % pâte de graphite, cette formulation est utilisée dans le reste du travail comme composition optimale du matériau d'électrode. En raison de la nature composite du matériau d'électrode prescrite précédemment il est nécessaire de calculer ça surface réel (la surface active), pour le faire on a enregistré des voltamogrammes du couple redox Fe (III)/Fe(II) a différentes concentration de l'hexacyanoferrates de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) allant de 1 jusqu'à 6 mM en milieu 0.1 M KCl a une vitesse de balayage de $0.1 V s^{-1}$ (figure 8 (A)) .

La réponse obtenue montre une augmentation graduelle du courant de pic du system redox en fonction de l'augmentation de la concentration de $K_3Fe(CN)_6$. Le tracé du courant de pic I_{pa} en fonction de la concentration de l'hexacyanoferrate de potassium donne une droite linéaire comme le montre dans la figure 8 (B) ci-dessous

D'apprêt la loi de Randle-Sevcik le courant de pic I_{pa} est écrite selon l'équation (1)

$$I_{pa} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C \quad (\text{eq.1}).$$

Avec ;

A : la surface réel de l'electrode en cm^2

D : le coefficient de diffusion de l'hexacyanoferrate à 25 C° ($D=7.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$),

v: la vitesse de balayage (en V s^{-1}).

C : la concentration de l'hexacyanoferrate de potassium (en mol cm^{-3}).

Les résultats de calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : *Calcul de la surface réelle de l'EPGPSLNi(II).*

Surface réelle (cm^2)	Surface géométrique (cm^2)	Facteur de rugosité
0.037	0.0177	2.1

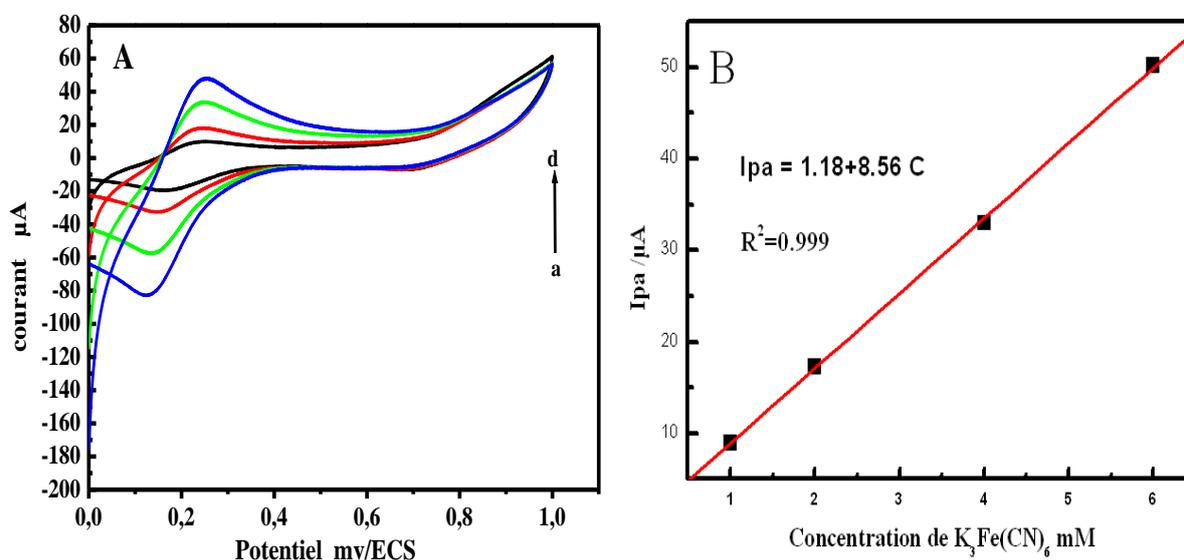


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPGPSL-Ni(II) dans une solution, KCl (0.1 M), $v=100 \text{ mVs}^{-1}$, (A) en présence $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ de 1 à 6 mM en milieu 0.1 M KCl a une vitesse de balayage de 0.1 V s^{-1} . (B) tracé de I_{pa} en fonction de la concentration de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$.

III.3. L'études de comportement électrochimique de PSLH₂ et PSL-Ni(II)

Le comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) a été examiné et comparé avec celle de l'EPGPSLH₂ (figure 9). Les voltammogrammes de l'EPGPSLH₂ (Fig. 9, courbe a), et de l'EPGPSL-Ni(II) (Fig. 9, courbe b), enregistrés dans une solution de NaOH 0.1 M avec une vitesse de balayage 15 mVs^{-1} dans le domaine de potentiel

allant de +100 à +700 mV, montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique. Ceci a été observé pour l'électrode à pâte de graphite préparée à partir du polystyrène fonctionnalisé non complexée par le Nickel (**EPGPSLH₂**). Cependant, l'électrode à pâte de graphite préparée par le polystyrène fonctionnalisé et coordonné par le métal Ni (**EPGPSL-Ni(II)**), nous a permis d'observer une réponse du couple rédox Ni(II)/(III) présentant les caractéristiques suivantes: $I_{pa}=+135\mu\text{A}$ et $I_{pc}=-46\mu\text{A}$ avec un grand $\Delta E_p=117\text{ mV}$. On observe aussi une augmentation brusque de courant anodique vers les potentiels allant de 550 mV/ECS qui correspond à notre connaissance l'oxydation électrocatalytique de l'eau du milieu réactionnel et le dégagement de l'oxygène sur notre électrode **EPGPSLNi(II)**.

Ces résultats indiquent que les pics anodiques et cathodiques observées sont attribuables au couple rédox Ni(II)/Ni(III) et ceci est alors en parfait accord avec la littérature^{[21] [22] [23]}. Les réactions électrochimiques sont données ci-après :

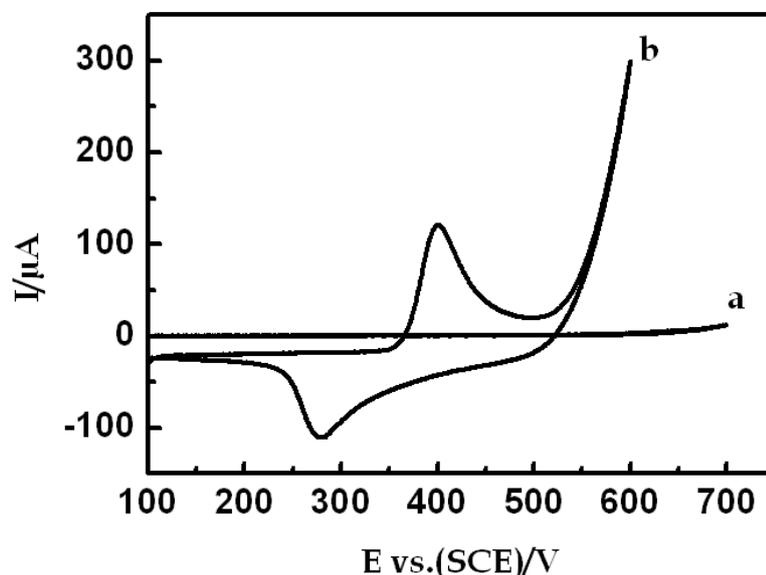


Figure 9: Voltammogrammes cycliques de (a) **EPGPSLH₂**, (b) **EPGPSL-Ni(II)** dans 0.1 M NaOH à $v=15\text{ mVs}^{-1}$.

[21] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh ; *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2402-2407.

[22] L. Zheng, et J.F. Song; *Analytical Biochemistry* 391 (2009) 56-63.

[23] Sh. J. Liu; *Elec. Acta*; 49 (2004) 3235-3241.

L'influence de vitesse de balayage v dans l'intervalle de 5 à 300 mVs^{-1} sur le comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) a été également étudiée. Dans ce cas, on observe que la valeur de I_{pa} est en augmentation graduelle avec l'élévation de la vitesse de balayage comme est montré sur la figure 10 suivante :

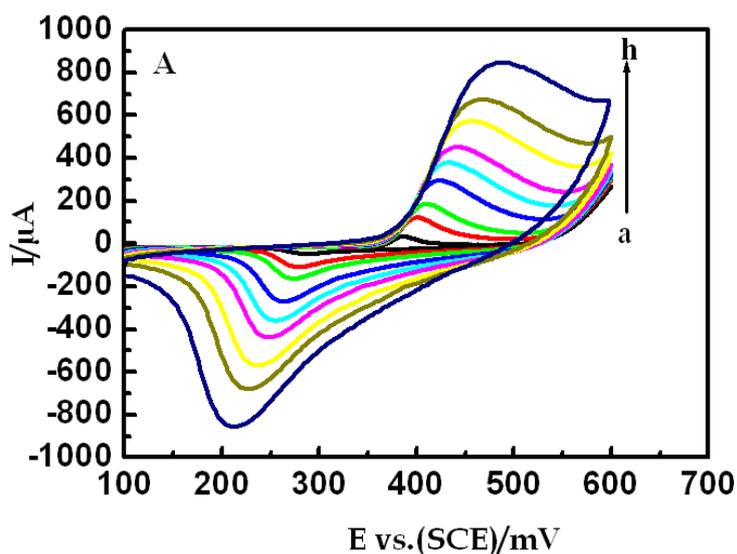


Figure 10: Voltammogrammes cycliques de l'EPGPSL-Ni(II) dans 0.1 M NaOH, (a)5 mVs^{-1} , (b)15 mVs^{-1} , (c)25 mVs^{-1} , (d)50 mVs^{-1} , (e)75 mVs^{-1} , (f)150 mVs^{-1} , (g)200 mVs^{-1} , (h)300 mVs^{-1} ;

La cinétique du comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) a été étudiée aussi. Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de ces voltammogrammes sont regroupées dans le tableau 1 suivant:

Tableau 1: Caractéristiques électrochimiques de l'EPGPSL-Ni(II) à différentes vitesses de balayage.

V (mVs^{-1})	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$E_{1/2}$	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}
5	385	286	99	335,5	52	17	3,05
15	401	283	117	338,5	135	46	2,93
25	410	273	137	341,5	198	70	2,82
50	424	263	161	343,5	303	123	2,46
75	433	255	178	344	387	150	2,58
100	442	250	192	346	455	180	2,52
150	455	273	218	346	570	230	2,47
200	465	230	235	347,5	659	273	2,41
300	485	215	270	350	790	248	3,21

On remarque d'après ce tableau que les valeurs des ΔE_p sont loin de 60 mV et que les rapports I_{pa}/I_{pc} sont également supérieurs à l'unité. Ces résultats nous permettent de considérer que le système rédox Ni(II)/Ni(III) correspond à un système lent.

Le courant de pic anodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine (fig. 11 A), ce qui prouve que le processus est gouverné par un régime diffusionnel, qui a reflété la diffusion des ions OH⁻ à la surface de l'électrode^[22].

Les potentiels des pics anodiques E_{pa} étaient proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage v ainsi qu'ils déplacent vers des valeurs de potentiels plus anodiques (Fig. 11 B). D'après la littérature^[24] ^[25]; ceci peut être dû à la résistance de diffusion des OH⁻ ce qui indique que le système est lent et que le processus est limité par la cinétique de transfert de charge.

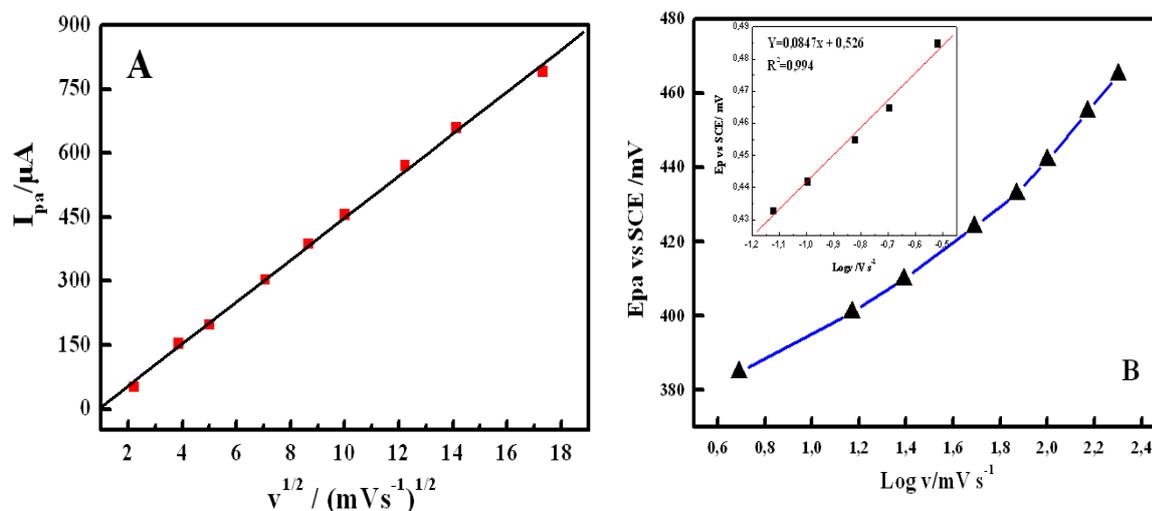


Figure 11 : L'étude cinétique du comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II)

(A) Evolution des courants anodiques I_{pa} en fonction de la racine carré de la vitesses de balayage, (B) Evolution des potentiels anodiques E_{pa} en fonction du $\log v$.

[22] L. Zheng, et J.F. Song; Analytical Biochemistry 391 (2009) 56–63.

[24] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; Sens.and Actu. B 130 (2008) 730–738.

[25] E. Laviron ; J. Electroanal. Chem.101 (1) (1979) 19–28.

Le coefficient de transfert α a été déterminé par le tracé de la courbe E_{pa} en fonction de $\text{Log } v$ pour les haute valeurs de vitesse de balayage la dépendance devient linéaire (Fig. 11 (B)) comme l'indique de l'équation 3 suivante :

$$E_p = 0.526 + 0.0847 \text{ Log } v \quad (\text{éq.3})$$

La pente de cette droite est 0.0847 V/décade, se basé sur la théorie de Laviron et a une vitesse de balayage supérieur a 75 mV/s, la pente peut être égale a $\frac{2.303RT}{2 nF(1-\alpha)}$ avec

R : la constante des gaz parfait,

T: la température ambient 298K,

F : le nombre de faraday 96500C/mole,

n : le nombre d'électron échangé égale a 1, donc α après calcule égale a 0.651.

La constante de transfert K_s peut être calculée par l'équation 4

$$K_s = \frac{nF\alpha v}{RT} \quad (\text{éq.4})$$

Avec v la vitesse de balayage correspondante au $\Delta E_{pa} = 200 \text{ mV}/n$ (avec n égale a 1).

La vitesse v correspondante est 0.1 V s^{-1} et K_s égale à $2,51 \text{ s}^{-1}$.

L'intégration de la charge de la vague anodique a une faible vitesse de balayage 10 mVs^{-1} donne une quantité de charge de 19.2 mC cm^{-2} correspond a une charge superficielle de site actif $\Gamma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ cette valeur en fait ne présente que la moyenne due a l'hétérogénéité du matériau composite constituant l'électrode.

Les résultats de calcule des paramètres cinétique de la réaction du couple redox suivant le tracé de la courbe E_{pa} en fonction de $\text{Log } v$ pour les haute valeurs de vitesse de balayage sont regroupés dans le tableau suivant ;

Tableau 2 : Les résultats de calcule des paramètres cinétique de la réaction du couple redox.

α	Γ (mol cm^{-2})	Q (mC cm^{-2})	K_s (s^{-1})
0.651	$2 \cdot 10^{-7}$	19.2	2,51

III.4.L'influence de la concentration de NaOH sur la réponse du couple redox

La figure 12 ci-dessous Présente le comportement électrochimique du couple redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ du complexe en fonction de la concentration du NaOH, on constate une augmentation graduelle du courant de pic anodique et cathodique lorsque on augmente la concentration du NaOH et un déplacement de potentiel du pic anodique et cathodique vers les valeurs plus négatives. Il est a noté que la vitesse de décharge de l'oxygène et significativement influencé par l'augmentation de l'alcalinité du milieu.

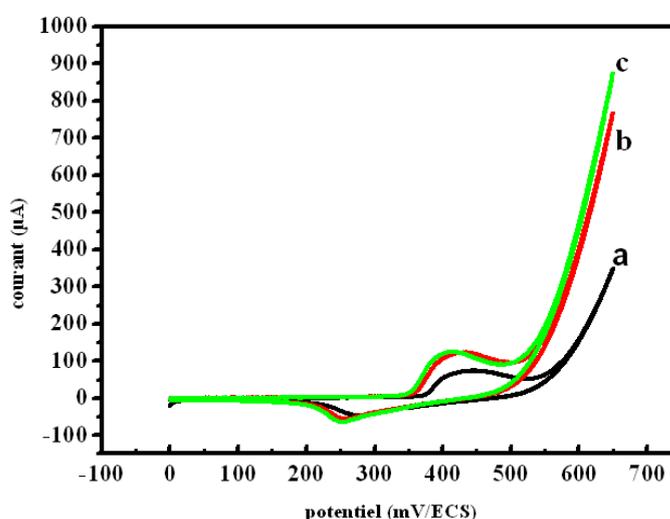


Figure 12 : *l'effet de concentration de NaOH sur le couple RedOx (a)0.1M (b) 0.2M(c) 0.4M.*

IV.L'oxydation de l'eau sur l'EPG_{PSL}-Ni(II)

La figure 13 ci-dessous montre le comportement électrochimique de l'EPG_{PSL}-Ni(II) (Fig. 13, courbe a), et de l'EPG (Fig. 13, courbe b), enregistrés dans une solution de NaOH 0.1 M avec une vitesse de balayage 15 mVs^{-1} dans le domaine de potentiel allant de +341 à +1141 mV/ENH. Cette figure montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique dans le cas de l'EPG non modifiée par le catalyseur PSLNi(II) avec l'augmentation brusque du courant anodique vers 1000 mV/ENH, cette

augmentation est exprimée l'oxydation de l'eau à ces potentiels et le dégagement de l'oxygène selon l'équation



Cependant, l'électrode à pâte de graphite préparée avec le polystyrène fonctionnalisé et coordonné par le métal Ni (**EPGPSL-Ni(II)**), nous a permis d'observer une réponse du couple redox Ni(II)/(III) présentant les caractéristiques suivantes: $I_{pa}=+135\mu\text{A}$ et $I_{pc}= -46\mu\text{A}$ avec un grand $\Delta E_p= 117\text{ mV}$, avec l'augmentation remarquable du pic anodique vers des potentiels plus proches (770 mV/ENH) qui présente l'oxydation de l'eau et le dégagement de l'oxygène, ce qui prouve que notre agent modificateur **PSLNi(II)** catalyse la réaction de l'oxydation de l'eau sur des potentiels beaucoup moins faible que sur l'électrode à pâte de carbone non modifiée (L'EPG) se qui fait une surtension de l'ordre de 300 mV. Ces résultats est semblable à des résultats de la littérature^[26].

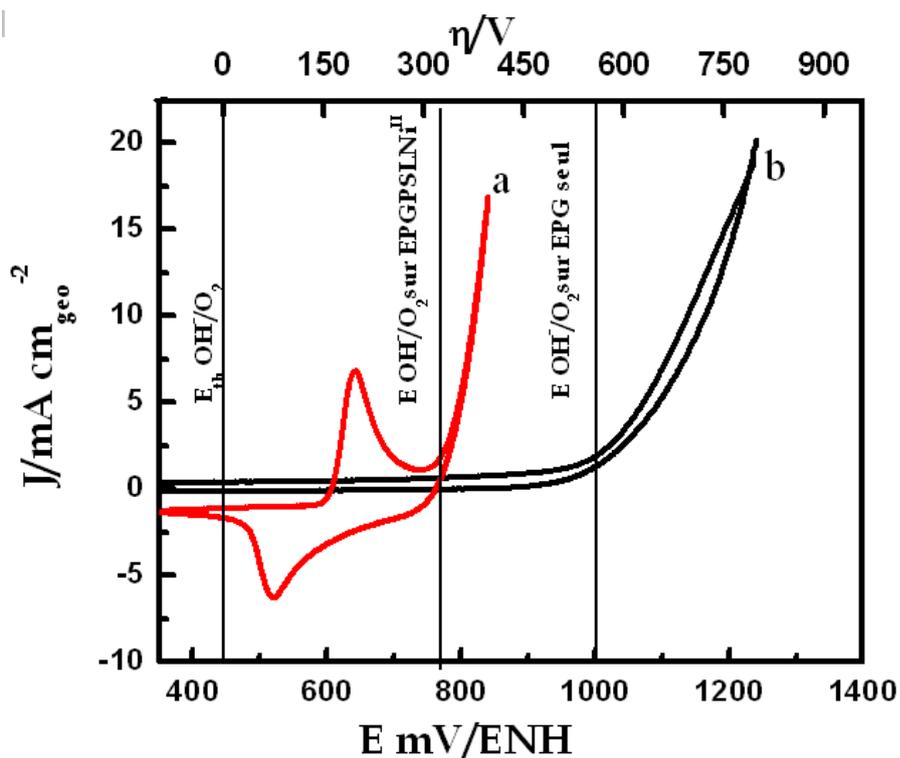


Figure 13: Voltammogrammes cycliques de (a) EPGPSL-Ni(II), (b) EPG dans 0.1 M NaOH à $v=15\text{ mVs}^{-1}$.

[26] M. Gao, W. Sheng, Zh. Zhuang, Q. Fang, Sh. Gu, J. Jiang, and Y. Yan; J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 7077-7084.

IV.1.L'influence de la concentration de NaOH sur l'oxydation de l'eau

La figure 14 ci-dessous présente les courbes ampérométriques enregistrés sur une électrode en pâte de carbone modifié (EPGPSL-Ni (II)) à différente concentration de NaOH. On remarque que le courant catalytique augmente au fur et à mesure que l'alcalinité du milieu augmente, ce qui explique l'influence de la concentration des OH⁻ sur la vitesse de la réaction catalysée par les ions Ni(II) de notre catalyseur.

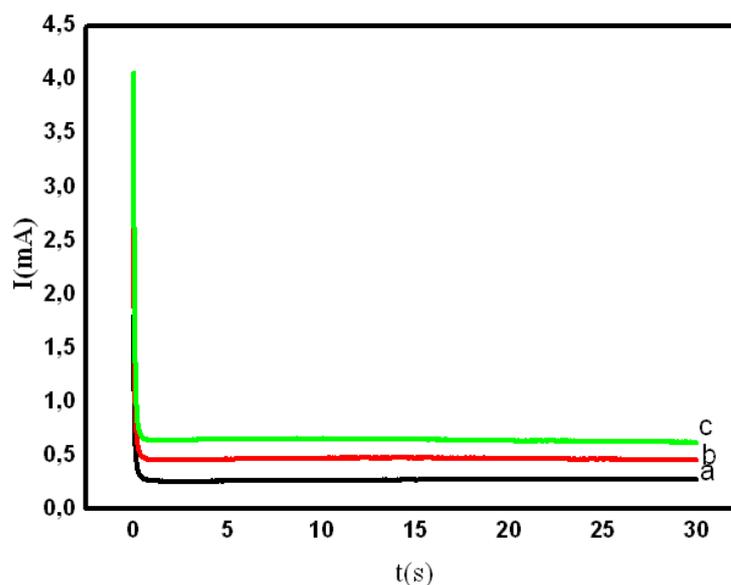


Figure 14 : Tracé des courbes chronoampérométriques de l'oxydation de l'eau, à différente concentration de NaOH : (a) 0,2M, (b) 0,3M, (c) 0,4M.

V.L'oxydation électrocatalytique de méthanol et ces homologues (éthanol et isopropanol) sur l'EPGPSL-Ni(II)

Le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol sont des alcools aliphatiques de chaîne courte qui peuvent s'oxyder sur des électrodes modifiées ou non contenant des ions de nickel dans un milieu alcalin. Ce milieu stabilise le Ni^{III} qui amorce la réaction d'oxydation des alcools.

Dans ce contexte, notre objectif est de réaliser l'oxydation électrochimique des alcools cités plus-haut sur des électrodes en pâte de graphite modifiée en utilisant le polystyrène fonctionnalisé par le complexes base de Schiff pentadentate du nickel (EPGPSL-Ni(II)) dans un milieu alcalin 0,1 M NaOH. On peut résumer le chemin

réactionnel de l'oxydation des alcools sur l'EPG $\text{PSLNi}^{(II)}$ selon le cycle catalytique dans la figure 15 suivante :

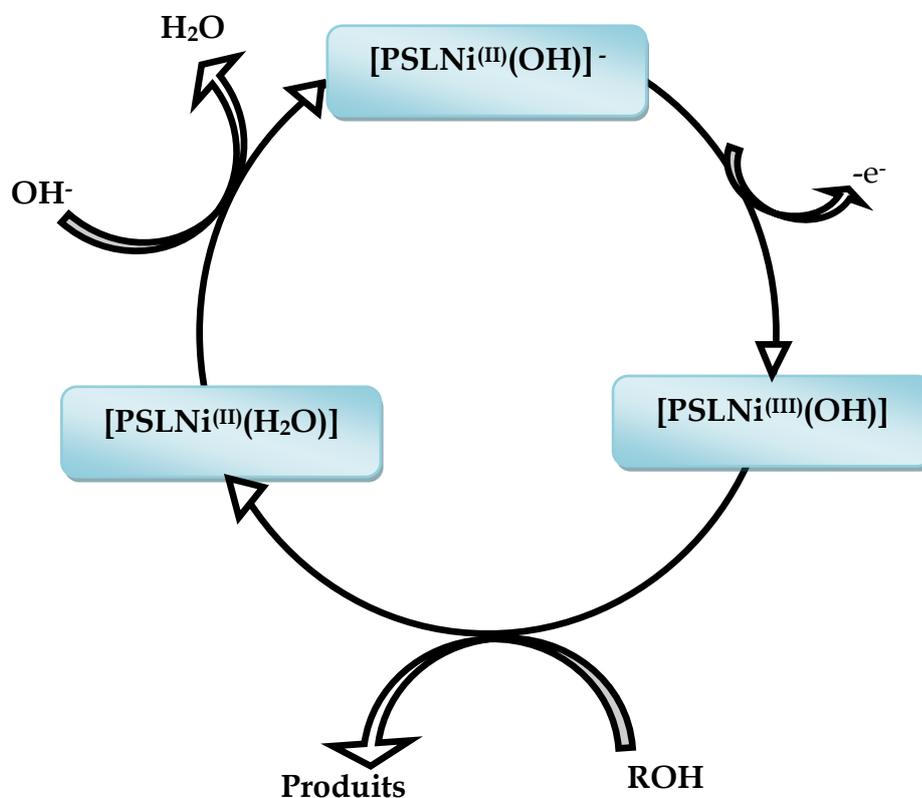


Figure 15 : Cycle catalytique de $\text{PSLNi}^{(III)}$

L'oxydation de méthanol en milieu basique se fait selon l'équation suivante



Cette réaction présente la minéralisation total du méthanol en milieu alcalin, avec un échange de six électrons, cet échange se fait en réalité en plusieurs étapes chacune consomme deux électrons comme le montre dans la figure 16 suivante :

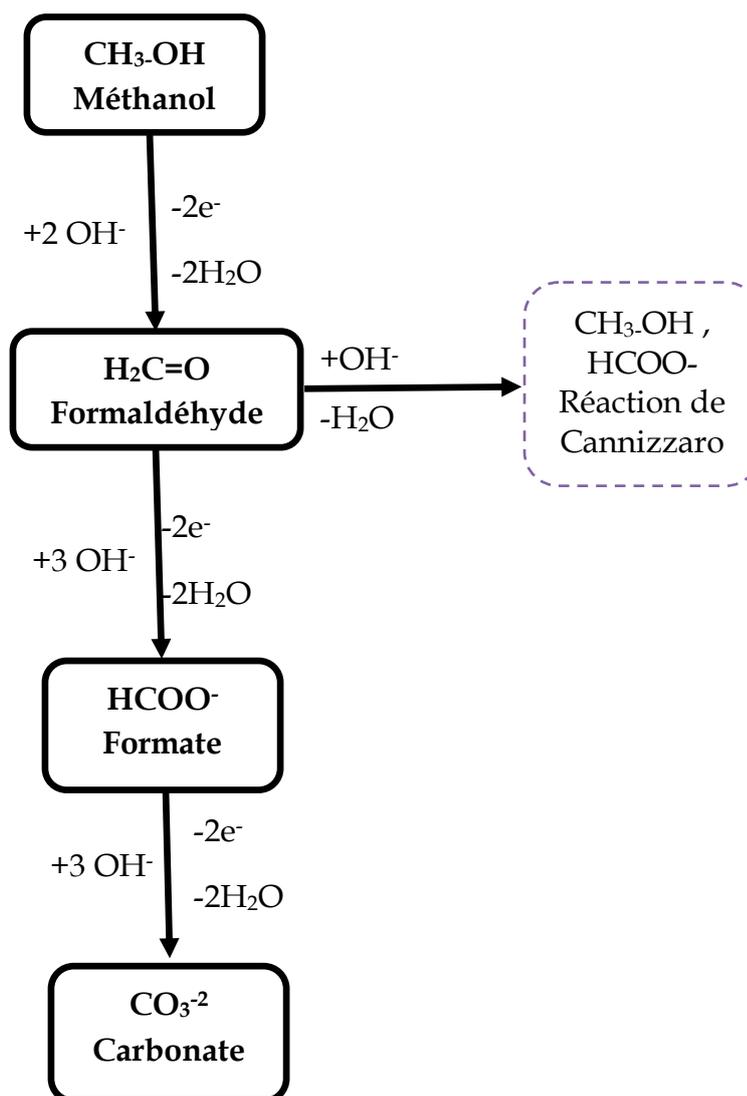


Figure 16: *Chemin réactionnel de l'oxydation du méthanol.*

La minéralisation des homologues de méthanol (l'éthanol et l'isopropanol) en milieu alcalin se fait aussi selon les équations



Dans notre cas la réaction de l'oxydation des homologues de méthanol selon les conditions opératoires de notre travail en milieu alcalin se limite à la formation de l'acétate, avec un échange de 4 électrons pour l'éthanol et à la formation de l'acétone

avec un échange de 2 électrons dans la cas de l'isopropanol comme le montre dans la figure 17 suivante :

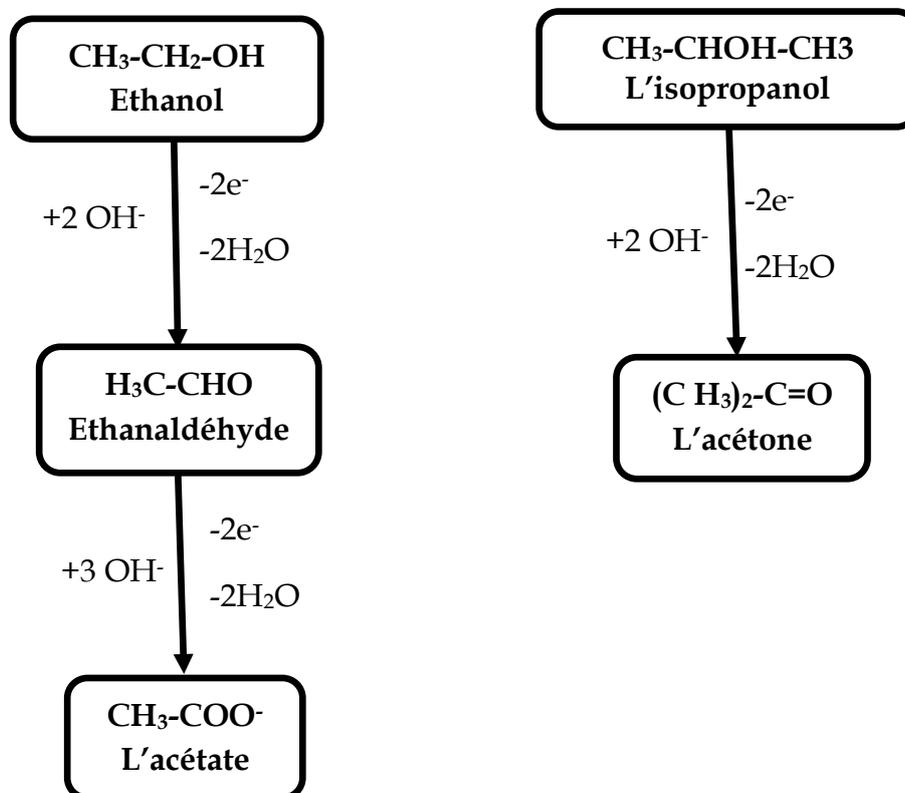


Figure 17: Chemins réactionnel de l'oxydation de l'éthanol et l'isopropanol.

V.1. l'étude de l'électrocatalyse par voltamétrie cyclique

Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation du méthanol et ces homologues (l'éthanol et l'isopropanol) sur l'électrode modifiée (EPGPSLH₂), l'électrode préparée avec le polystyrène fonctionnalisé non complexée par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de NaOH 0.1 M en premier lieu. Les résultats spécifiques obtenus pour un balayage de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS sont représentés dans la figure 18 suivante :

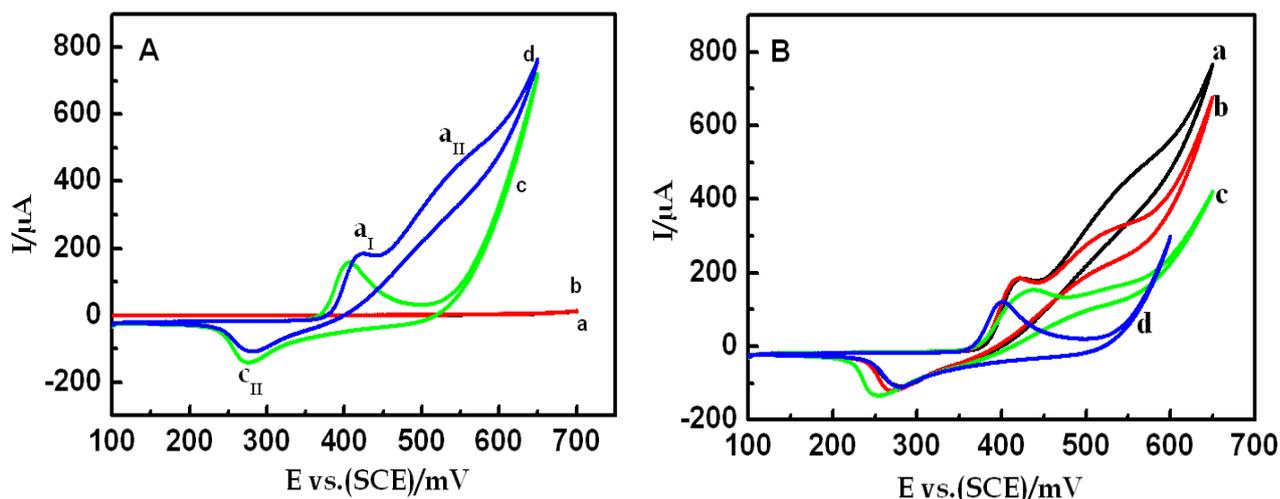


Figure 18: (A) Réponse électrochimique de l'EPGPSLH₂ dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M méthanol, (b) 0.15 M méthanol et l'EPGPSL-Ni(II) pour (c) 0.0 M méthanol, (d) 0.15 M méthanol, (B) Reponse électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) pour (a) Methanol, (b) Ethanol, (c) Isopropanol et (d) 0 M sans alcool.

La réponse électrochimique de l'EPGPSLH₂ en l'absence du méthanol est représentée dans la Fig. 18 A (courbe a). L'addition de 0.15 M de méthanol dans la solution alcaline n'a donné aucun effet sur la réponse électrochimique de l'EPGPSLH₂ Fig. 18 A (courbe b), tandis que la réponse électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) dans la solution alcaline de 0.1 M NaOH (Fig. 18 A Courbe c), montre un pic anodique à +401 mV/ECS et un pic cathodique à +283 mV/ECS formant un couple rédox Ni(II)/Ni(III).

La courbe «d» de cette figure représente la réponse électrochimique de notre électrode modifiée en présence de 0.15 M du méthanol en opérant à une vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} . Celle-ci indique un pic anodique (I_{paI}), un autre pic intense est observé à des potentiels plus anodiques. La première vague d'oxydation (I_{paI}) est attribuée au system Ni^{III}/Ni^{II} en présence de méthanol, on constate un déplacement léger vers les potentiels anodiques due à l'adsorption du méthanol sur la surface de l'électrode. Une deuxième vague d'oxydation (I_{paII}) vers des potentiels plus loin est attribuée à l'oxydation électrocatalytique de méthanol par les sites catalytiques présentant sur la surface de l'électrode. Le résultat obtenu est en parfait accord avec la littérature^[22].

[22] R. Ojani, J.B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

De la même manière nous avons effectués l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol et l'isopropanol sur l'**EPGPSL-Ni(II)** dans une solution de NaOH 0.1 M à une vitesse de balayage 15 mVs^{-1} pour un balayage de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS.

La figure 18 B ci-dessous montre l'effet électrocatalytique de l'électrode modifiée avec le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel (**EPGPSL-Ni(II)**) sur l'oxydation des alcools (fig. 18 B courbe a), l'éthanol (fig. 18 B courbe b), et l'isopropanol (fig. 18 B courbe c). De cette figure on constate que l'oxydation de l'éthanol et l'isopropanol est se fait de la même manière que dans le cas de méthanol.

De façon similaire à l'oxydation du méthanol, on remarque aussi que le processus d'oxydation de l'éthanol et l'isopropanol se produit dans deux régions de potentiels. La première correspond à la production des espèces Ni(III) qui est pratiquement reproductible avec tous les alcools examinés (voir la figure 18 B) exhibant un courant de pic (I_{paI}) et qui sont responsables de la réaction d'oxydation des molécules de l'alcool. Ceci est en accord avec un mécanisme EC selon la littérature^[22]. Quant à la seconde région de potentiels, la réaction d'oxydation des alcools est associée à l'apparition d'une vague d'oxydation intense montrant un courant de pic (I_{paII}) correspond à l'oxydation électrocatalytique des alcools.

Noton que l'isopropanol est un alcool aliphatique secondaire dont l'oxydation est plus difficile que celle du méthanol et de l'éthanol, on remarque donc lorsque la longueur de la chaîne aliphatique augmente le courant de pic d'oxydation catalytique diminue (voir le tableau 3 suivant).

Ce résultat indique que l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) dans l'électrode est indépendante de l'alcool se trouvant dans la solution alcaline. En outre, le courant catalytique diminue quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente.

[22] R. Ojani, J.B. Raouf, S. R. H. Zavvaramahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

Tableau 4 : Valeurs numériques des courants et des potentiels catalytiques.

Alcools	méthanol	éthanol	isopropanol
$E_{Ni(II/III)}$ (mV/ECS)	+423	+423	+422
E_{cata} (mV/ECS)	+542	+522	+520
I_{cata} (μA)	+452	+336.5	+174

Il est à noter que dans ce milieu alcalin et en utilisant l'EPGPSLNi^{II} comme électrode de travail en présence ou en absence de MeOH ou ces analogues, l'évolution de la réaction générant le dégagement d'oxygène (l'oxydation de l'eau) a toujours lieu au voisinage de 600 mV/ECS.

V.1.1. L'effet de concentration du méthanol et ces homologues sur le courant de pic d'oxydation

La figure 19, donnée ci-dessous, montre les différents voltamogrammes cycliques enregistrés sur notre électrode modifiée EPGPSL-Ni(II) dans un milieu alcalin (0.1M) à une vitesse de balayage de 15 mVs⁻¹, en variant la concentration des alcools (le méthanol, l'éthanol et de l'isopropanol).

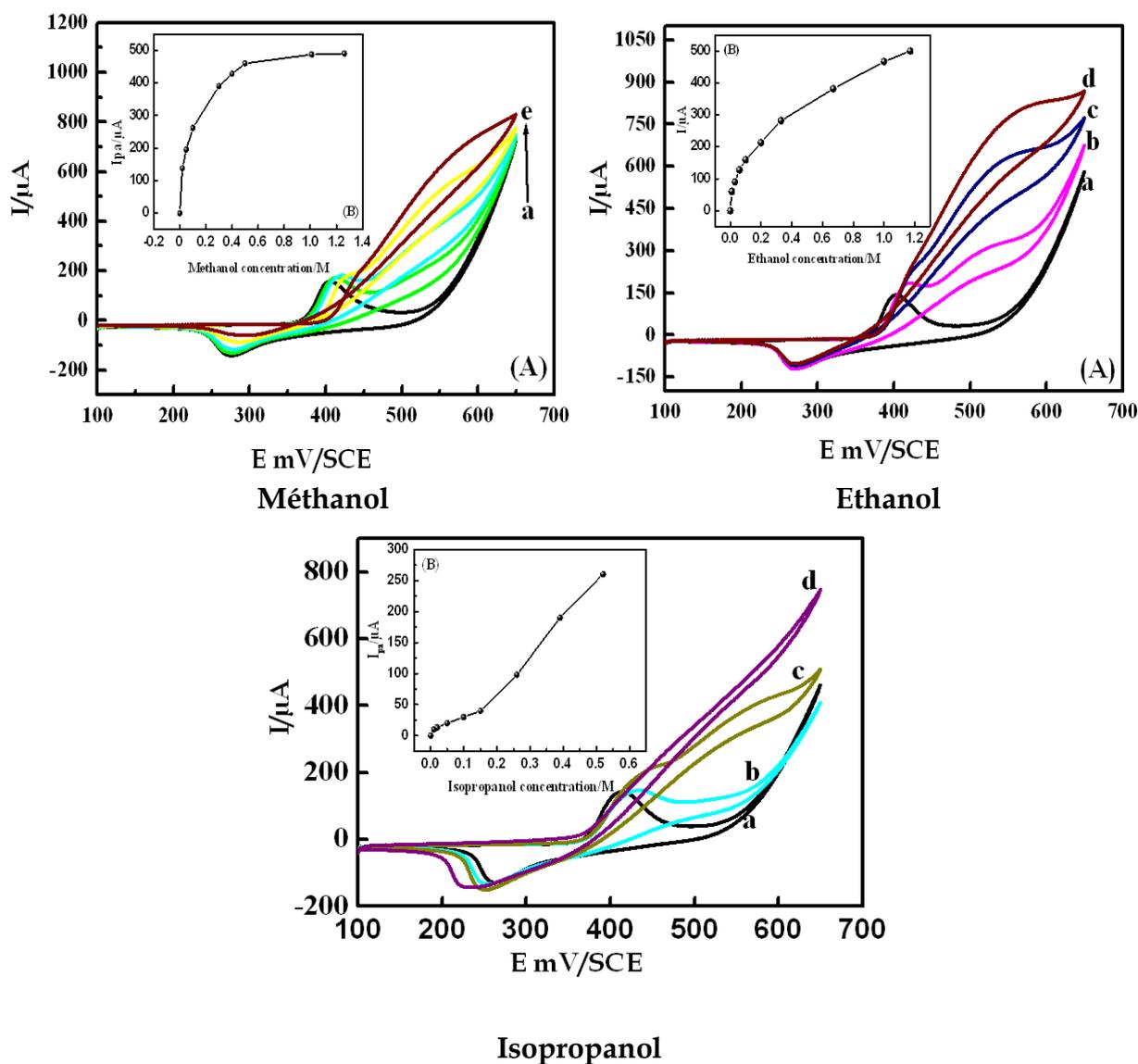


Figure 19:(A) Voltammogrammes cycliques sur EPGPSL-Ni(II) pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol à vitesse de balayage 15 mVs^{-1} avec différentes concentration ;

1. Pour le méthanol: (a) 0, (b) 0.02, (c) 0.1, (d) 0.3, (e) 1.26 M respectivement,
2. Pour l'éthanol 0,(b) 0.1, (c) 0.6, (d)1.17M respectivement,;
3. Pour l'isopropanol: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.4, (d) 0.65 M respectivement,

(B) Courant électrocatalytique (i_{pa}) en fonction de la concentration du méthanol; ($i_{pa} = i_{pat} + i_{pall}$).

Sur cette figure, on observe qu'à faibles concentrations de l'alcool, on a l'apparition de deux vagues de potentiel (E_{paI} et E_{paII}). On augmentant la concentration de l'alcool on observe un déplacement de potentiel du premier pic (I_{paI}) de plus en plus vers les valeurs anodique jusqu'à la disparitions total ainsi une augmentation linéaire de l'intensité du courant catalytiques.

Dans les valeurs de concentrations élevées de l'alcool l'augmentation du courant catalytique devient plus faible et le courant catalytique atteint sa valeur maximale au voisinage de 0.9 M pour le méthanol, 1.17M pour l'éthanol et 0.65 M pour l'isopropanol en revanche on observe une diminution de l'intensité du courant de pic cathodique du couple redox jusqu'à sa disparition. Ceci peut être justifié par le fait que à des concentrations faible en alcool il y a suffisamment de site catalytiques vacantes se qui est refléter par l'apparitions de deux vagues d'oxydation. Lorsque on augmente la concentration de l'alcool le nombre de molécules de l'alcool diffusées en surface augment suffisamment pour atteindre un point de saturation, c'est à dire que toutes les sites catalytique vont être occupé par les molécules d'alcool adsorbées, se qui limite le courant catalytique à sa valeur maximale.

Il est a noter que a des concentration faible en alcool la vitesse de la réaction de réduction chimique des espèces Ni^{III} formée dans le balayage aller et dans le premier stade de balayage retour par les adsorbat n'est pas suffisamment rapide pour réduire toutes les espèces Ni^{III} en espèces Ni^{II} se qui justifie l'apparitions de pic cathodique du system Ni^{III}/Ni^{II} mais une fois la concentration du méthanol attient une valeur suffisamment importante on a une réduction chimique presque total des ions Ni^{III} se qui reflet la diminution des courant des pics cathodiques jusqu'a sa disparition totale.

Dans ce cas, nous observons qu'au fur et à mesure que la concentration en alcool augmente, les courants de pics I_{paI} et I_{paII} augmentent linéairement avec la concentration du l'acool. Ce processus est gouverné par un régime diffusionnel (voir les fig.19 B), et par conséquent, la réaction d'oxydation semble présenter une étape limitante par le nombre de sites catalytiques $Ni(III)$ de l'électrode modifiée. De ce fait on peut dire que la concentration en alcool excède de cette limite et le processus

d'oxydation peut être limité par le processus catalytique d'origine et son taux dépend de la réaction entre l'alcool et l'espèce de Ni(III), présentant dans la surface de l'électrode^[22].

V.1.2. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique

Pour raison de comprendre le mécanisme et le régime qui gouverne les différentes réactions sur l'électrode nous avons enregistré les voltamogrammes cycliques sur l'EPGPSL-Ni(II) en présence de méthanol 0.15 M ou ces homologues à différentes vitesses de balayage (figure 20 suivante) :

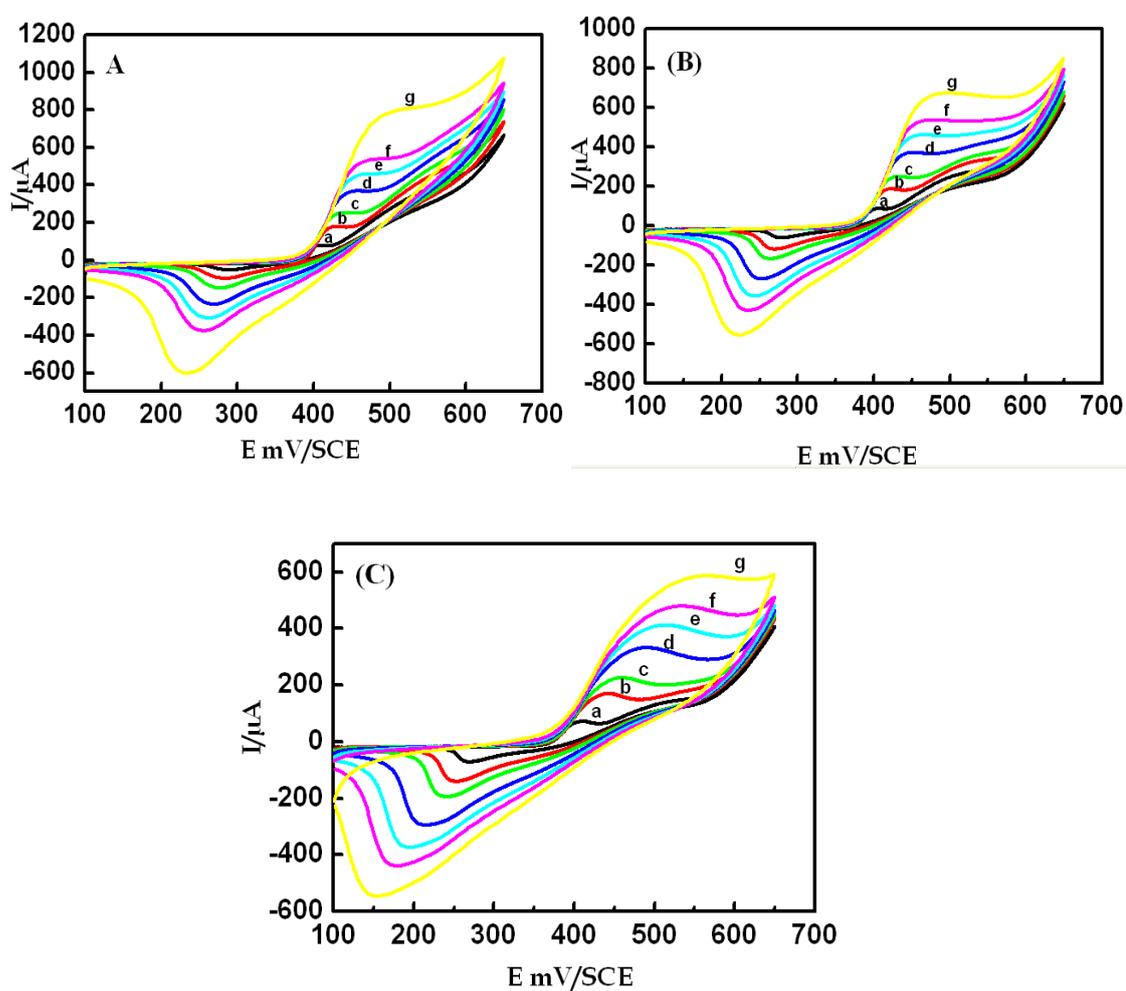


Figure 20: Voltamogrammes cycliques de l' EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.15 M alcool, (A)méthanol, (B) éthanol, (C) isopropanol, dans 0.1M NaOH à v : (a) 5, (b) 15, (c) 25, (d) 50, (e) 75, (f) 100, (g) 200 mVs^{-1} respectivement.

[22] R. Ojani, J.B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

De cette figure, on observe qu'avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel d'oxydation de Ni(II) en Ni(III) et le potentiel d'oxydation catalytique du méthanol ou ces homologues se déplace vers des valeurs de potentiels plus anodiques. Ceci peut être expliqué qu'il y a une limitation cinétique dans la réaction chimique entre les sites catalytiques à la surface de l'EPGPSL-Ni(II) et les molécules de méthanol ou de ces homologues et ce lorsque les vitesses de balayage deviennent élevées. Ceci indique aussi que l'oxydation hétérogène d'alcools sur l'EPGPSL-Ni(II) n'est pas une réaction rapide. En outre, on remarque que le courant anodique du couple rédox Ni(II)/Ni(III) augmente avec l'élévation des vitesses de balayage, tandis qu'une diminution d'intensités de courants catalytiques (I_{paII}) indiquant l'oxydation des alcools (on a presque une disparition de pic d'oxydation). En effet, à des vitesses de balayage élevées, le processus d'oxydation des molécules du méthanol ou de ces homologues n'a pas suffisamment de temps pour se produire et par conséquent cette réaction devient très limitée. Aussi, il est à noter en conséquence que le transfert électronique entre les molécules du substrat et les sites catalytiques devient relativement difficile.

V.1.3. L'effet de la concentration de NaOH sur l'oxydation du méthanol et ces homologues

La figure 21 montre l'influence de la concentration de NaOH sur le courant catalytique de l'oxydation de méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol. On peut dire que l'augmentation de la concentration du NaOH a un effet bénéfique sur l'oxydation de ces derniers. Lorsque on augmente la concentration de NaOH il y aura une augmentation du courant catalytique, ce phénomène est justifié par le fait que l'oxydation du méthanol et ces homologues en milieu alcalin nécessite la consommation des OH^- et l'adsorption concurrente des OH^- vis-à-vis aux produits d'oxydation aide la libération et la régénération des sites catalytiques.

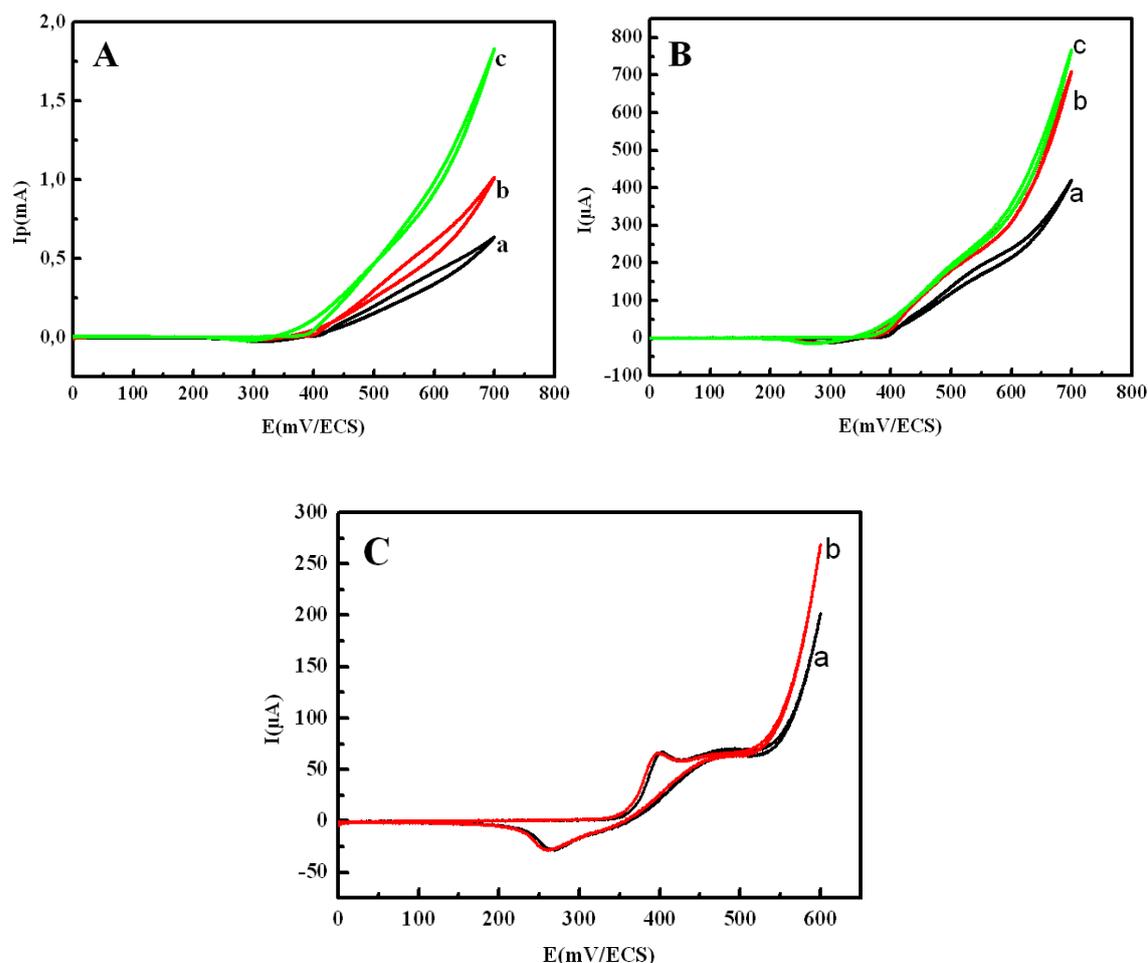


Figure 21 : l'effet de concentration de NaOH sur le courant catalytique de l'oxydation du (A) méthanol, (B) éthanol, (C) isopropanol. Pour les concentrations (a)0.1M (b) 0.2M (c) 0.4M.

V.2.L'étude de l'électrolyse des alcools par chronoampérométrie

V.2.1.L'étude chronoampérométrique à différente concentration des alcools

Les résultats de la chronoampérométrie obtenues en absence et en présence du substrat étudié (le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol) on utilisant l'électrode modifiée EPGPSLNi^{II} sont illustrés dans la figure 22. Cette technique est employée pour l'évaluation de la vitesse de la réaction chimique entre les sites catalytiques du complexe et de l'alcool étudié. Selon la méthode de Galus il est possible de déterminer la constante de la vitesse de a réaction chimique par l'équation suivante :

$$\frac{IC}{I} = \gamma^{1/2} \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \sqrt{\gamma} + \frac{\exp^{-\gamma}}{\sqrt{\gamma}} \right]$$

(eq.8)

$$\frac{IC}{I} = \gamma^{1/2} \pi^{1/2} \quad (\text{eq. 9})$$

Lorsque γ supérieur au égale a 2 dans l'équation (8), il faut la simplifie en équation (9) avec $\gamma = (K_h C t)$ avec ;

K_h : Constante de vitesse de la réaction chimique.

C : Concentration du substrat.

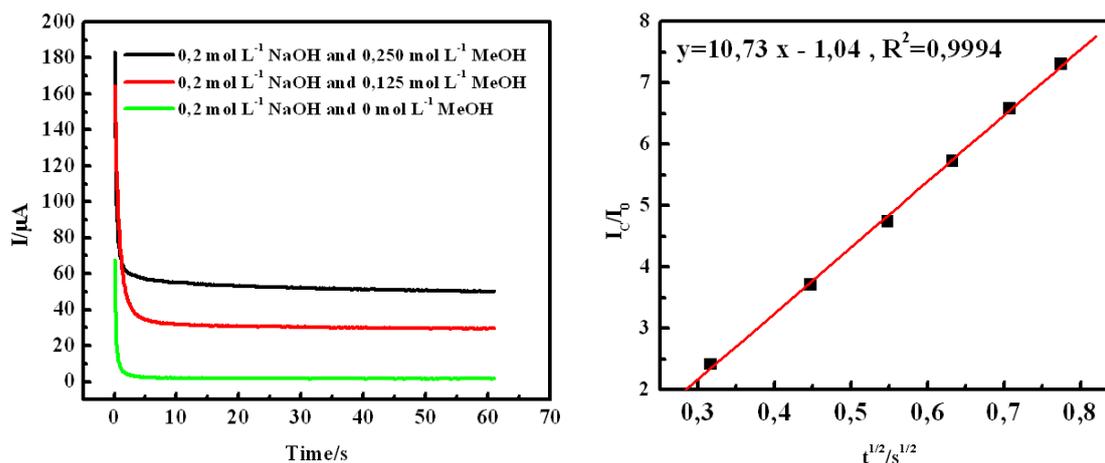
t : Temps en second.

Le tracé de I_c/I_0 en fonction de $t^{1/2}$ présente une droite linéaire de pente égale a $(K_h C \pi)^{1/2}$ pour une concentration donnée du substrat on peut déduire la constante K_h .

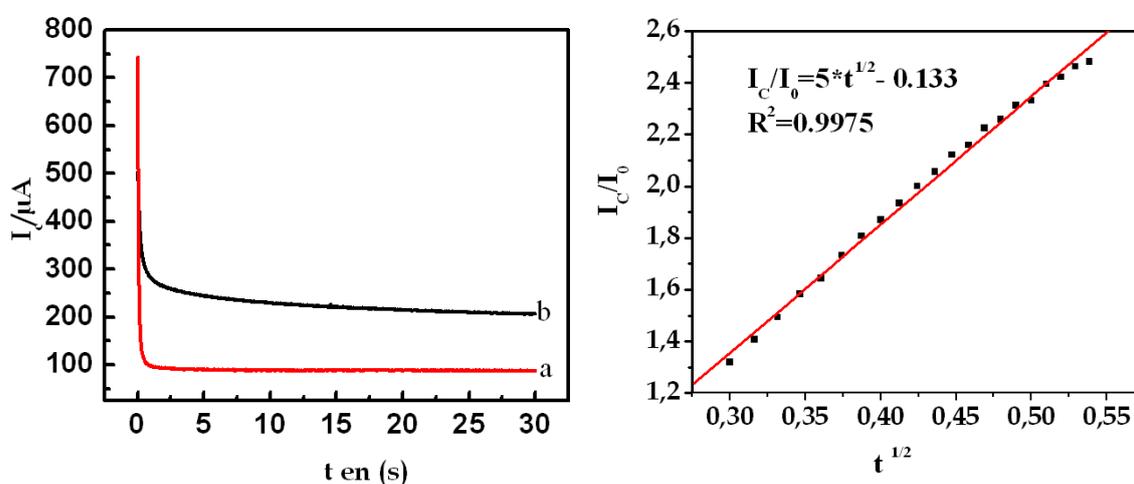
Les résultats de calcule sont illustrés dans le tableau 5 suivant :

Tableau 5 : Valeurs numériques des constantes de vitesse de la réaction chimique.

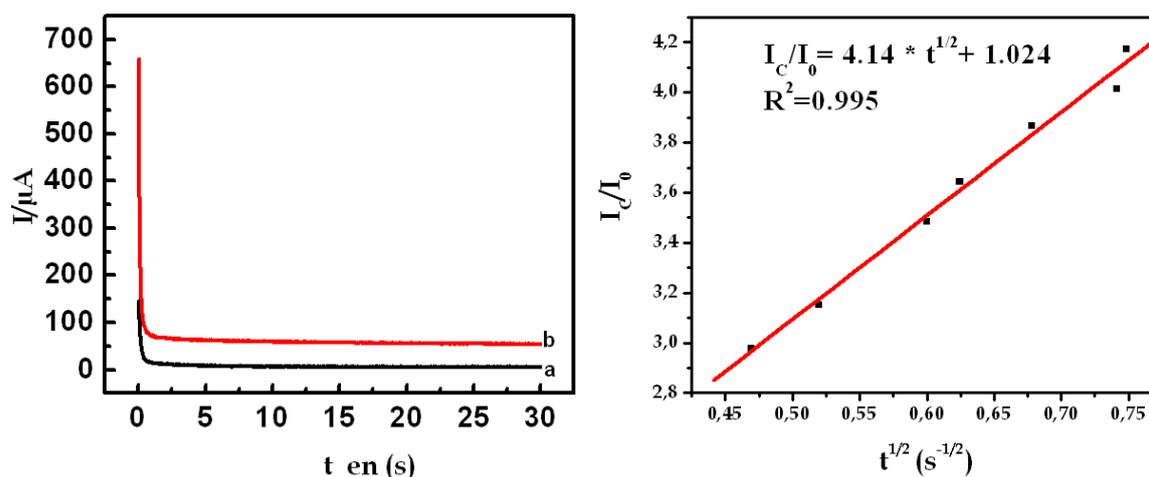
Alcools	méthanol	éthanol	isopropanol
$K_h \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$	293	15.92	10.91



Méthanol



Ethanol



Isopropanol

Figure 22 : (A) Tracé des courbes chronoampérométriques en absence (a) et en présence de l'alcool (b), (B) Tracé de la courbes I_c/I_0 en fonction de $t^{1/2}$ à 520 mV/ECS.

V.3. Conclusion

En conclusion, on note que la comparaison de ces deux processus d'oxydation électrocatalytiques, se produisant sur les alcools méthanol, éthanol, et l'isopropanol permet de remarquer que ;

- le processus de transformation de Ni(II)/Ni(III) est beaucoup plus rapide que celui de l'oxydation du méthanol ou de ces homologues.
- Le processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion en particulier à faible concentration en alcool tandis qu'il est plutôt régi par une réaction catalytique se produisant entre l'alcool et les sites Ni(III) à des concentrations plus élevée.
- Les espèces Ni(III) formées à la surface de l'électrode **EPGPSL-Ni(II)** pendant l'oxydation dans un milieu alcalin se sont révélées comme un catalyseur efficace pour la transformation du méthanol en dioxyde de carbone, l'éthanol en acide acétique et l'isopropanol en acétone.
- En ce qui concerne le cas de l'isopropanol; le processus d'oxydation conduit à la formation de l'acétone de façon préférentielle mais, les étapes d'oxydation ultérieures semblent être compliquées puisqu'elles impliquent des réactions d'oxydation destructrices des molécules d'acétone en acide acétique, aldéhyde formique puis enfin acide formique et dioxyde de carbone.
- Les espèces Ni(II) sont systématiquement régénérées dans le cas de l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque (CH_3COOH) alors que l'oxydation du méthanol s'oxyde en HCOOH qui se réarrange en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ à cause de son instabilité dans ce milieu. A cet effet, il est à noter que le dioxyde de carbone (CO_2) est considéré comme poison à ces catalyseurs et par conséquent les sites catalytiques ne sont pas régénérés faisant en sorte que l'intensité des pics de réduction des espèces Ni(III) en Ni(II) diminue par l'ajout du méthanol.
- par chronoampérométrie on a confirmé que la vitesse de la réaction chimique de méthanol est la plus élevée que celle du l'éthanol et l'isopraopropanol.

VI.L'oxydation électrocatalytique du formaldéhyde sur l' EPGPSLNi^{II}

Pour une meilleure compréhension de la cinétique de l'oxydation du méthanol, et comme le formaldéhyde présente la première étape intermédiaire dans l'oxydation du méthanol, une oxydation du formaldéhyde a été effectuée sur notre électrode modifiée (EPGPSLNi^{II}) dans une solution aqueuse de NaOH 1M. Les voltammogrammes enregistrés sur l'EPGPSLNi^{II} obtenus pour un balayage de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS sont représentés dans la figure 23 suivante :

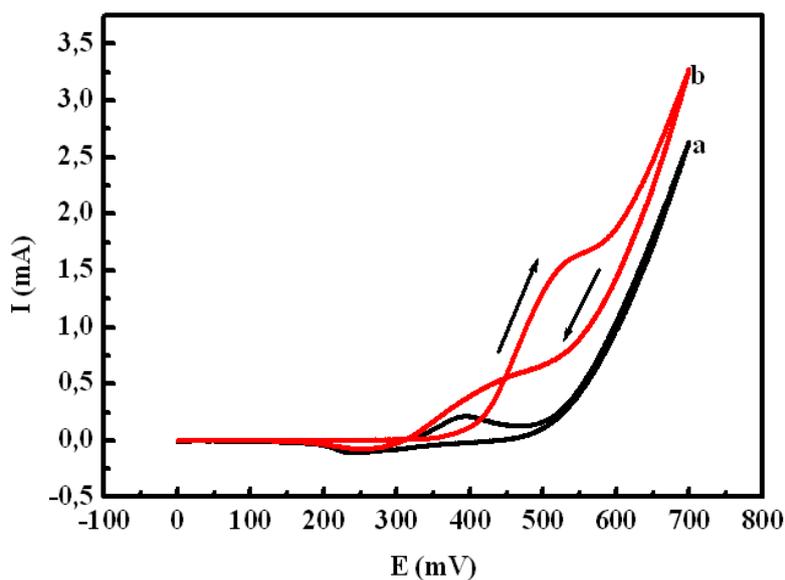


Figure 23 : Voltammogrammes cycliques sur EPGPSL-Ni(II) pour l'oxydation électrocatalytique du formaldéhyde dans 1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M formaldéhyde, (b) 0.2 M formaldéhyde.

La réponse électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) dans la solution alcaline de 1 M NaOH (Fig. 23 Courbe a), montre un pic anodique à +401 mV/ECS et un pic cathodique à +250 mV/ECS formant un couple rédox Ni(II)/Ni(III). L'évolution de la réaction générant le dégagement d'oxygène est observée au voisinage de +700 mV/ECS.

La courbe «b» de cette figure présente la réponse électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.2 M du formaldéhyde on opérant à une vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} , de cette courbe on observe seulement une seule vague d'oxydation E_{pa} à un

potentiel de 520 mV/ECS correspond à $I_{pa} = 1.68$ mA avec une augmentation brusque vers les potentiels les plus anodiques qui est attribuée à l'oxydation de l'eau. Un phénomène de croisement est observé vers le potentiel de 450 mV/ECS dans le pic retour et une vague de réduction à $E_{pc} = 250$ mV/ECS a été observé aussi.

Il est à noter que le changement de l'allure lors de l'enregistrement du voltammogramme sur l'**EPGPSL-Ni(II)** en présence du formaldéhyde (fig. 23 courbe b) on comparant à celle enregistrée en absence du formaldéhyde (fig.23 courbe a), il est clair que l'augmentation du courant à $E = 520$ mV/ECS cela est attribué à l'oxydation électro-catalytique du formaldéhyde sur la surface de l'électrode. Ce résultat est en accord avec la littérature^{[27][28]}. Contrairement à l'oxydation du méthanol qui a été étudié précédemment, l'adsorption du formaldéhyde est beaucoup plus facile que dans le cas de méthanol ce qui peut être expliqué par l'apparition d'une seule vague d'oxydation vers le potentiel $E = 520$ mV/ECS. On peut dire que la vitesse de la réaction chimique dans ce cas l'est plus élevée, ce qui permet la formation des espèces Ni (III) au premier stade du balayage retour et d'oxyder d'avantage les molécules de formaldéhyde adsorbé à la surface de l'électrode.

[27] R. Ojani, S. Safshekan, et J.-B. Raoof; Chin. J. of Cata. 35 (2014) 1565-1570.

[28] Y. Yu, W. Su, M. Yuan, Y. Fu, J. Hu; J. of Power Sources 286 (2015) 130e135.

VI.1.L'effet de concentration du formaldéhyde

A la vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} , la figure 24 donnée ci-dessous, montre les différentes courbes de voltammétrie cycliques, enregistrées sur notre électrode modifiée EPGPSL-Ni(II), en variant la concentration du formaldéhyde de 0.2 à 0.9 M.

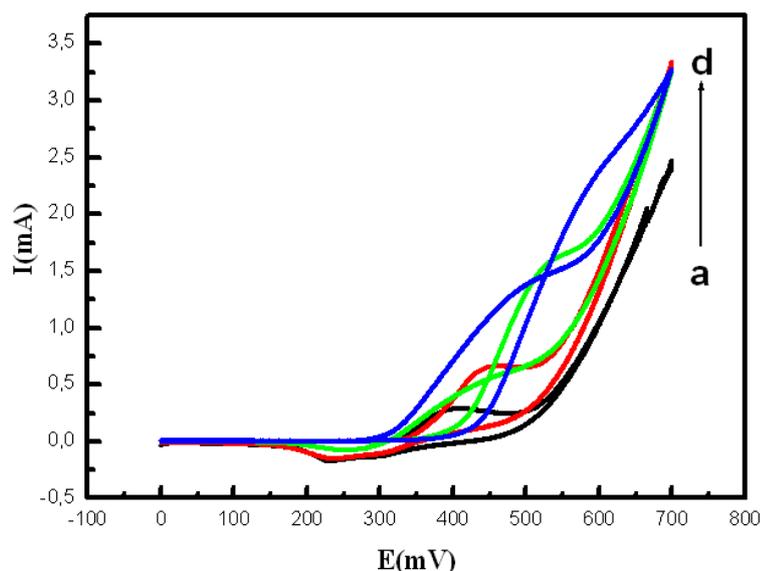


Figure 24: Voltammogrammes cycliques sur EPGPSL-Ni(II) pour l'oxydation électrocatalytique de formaldéhyde à vitesse de balayage 15 mVs^{-1} avec différentes concentrations de formaldéhyde: (a) 0, (b) 0.4, (c) 0.6 (d) 0.9 respectivement.

Sur cette figure, on observe que l'augmentation de la concentration du formaldéhyde est accompagnée par une augmentation importante du courant de pic catalytique avec un déplacement progressif des potentiels E_{pa} vers les valeurs plus anodiques, on observe aussi que les pics retour E_{pc} à tendance de se diminué jusqu'à sa disparitions total. Le point de croisement entre les courbes de balayage aller et retour se déplace selon les deux axes (potentiels et courant) vers les valeurs les plus élevée, en revanche on remarque une diminution dans les courants de dégagement de l'oxygène par l'augmentation de la concentration du formaldéhyde jusqu'au point de sa disparitions. Cela nous à permis de dire que l'augmentation de la concentration de formaldéhyde implique une augmentation de sa vitesse de diffusion vers la surface de

l'électrode l'EPGPSL-Ni(II), suivi par une forte adsorption (sur les sites catalytique) se qui résulte l'occupation des sites catalytiques jusqu'au point de saturation.

La régénération des cites catalytique qui est bien évolué par l'augmentation du courant des pics catalytique lorsque la vitesse de la réaction chimique entre le formaldéhyde et les espèces Ni(III) et élevée, ainsi la diminution de la vitesse d'oxydation de l'eau est due a l'adsorption concurrente entre les molécules de formaldéhyde vis-à-vis les OH⁻ sur la même surface ce qui implique la diminution de la concentration des OH⁻ en surface qui résulte la diminution du taux d'oxydation de l'eau.

À des concentrations élevées on à la l'augmentation du courants de pics catalytique avec un teneur très faible, cela implique que la concentration en formaldéhyde excède de cette limite, le processus d'oxydation est peut être limité dans ce cas par le processus catalytique d'origine et dépend de la réaction entre le formaldéhyde et l'espèce de Ni(III), présentant dans le polymère.

VI.2. L'étude par chronoampérométrie :

La **figure 25** (A) présente les courbes de chronoampérométrie enregistrés sur l'EPGPSL-Ni(II) en milieu alcalin 1M NaOH a un potentiel de 520 mV/ECS, en absence de formaldéhyde (courbe a) et en présence de formaldéhyde (courbe b et c). De cette figure, Le courant maintient une tendance relativement stable après 30 s. Ce résultat suggère que l'électrode l'EPGPSL-Ni(II) a une bonne stabilité pendant le court Temps de l'oxydation de formaldéhyde.

Le tracé de I_c/I_0 en fonction de $t^{1/2}$ (fig. 25 B) nous a permet d'évaluer la vitesse de la réaction chimique entre le complexe et le substrat à étudier. Selon la méthode de Galus décrite précédemment il est possible de déterminer la constate de la vitesse de la réaction chimique par le tracé de I_c/I_0 en fonction de $t^{1/2}$ et la détermination de la pente qui est égale à la $(K_h C \pi)^{1/2}$

Avec

I_c le courant chronoampérométrique à la concentration de 10 mM de formaldéhyde dans un milieu alcalin de 1 M NaOH.

I_0 : Le courant chronoampérométrique en absence de formaldéhyde.

K_h : La constante de vitesse de la réaction chimique.

C : La concentration de formaldéhyde.

Après calcul et dans ces conditions, la constantes de vitesse de la réaction chimique est égale $47.40 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. En comparant ce résultat par celle de l'oxydation du méthanol ($K_h = 293 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), on constate que la vitesse de la réaction chimique du méthanol est supérieure à celle du formaldéhyde.

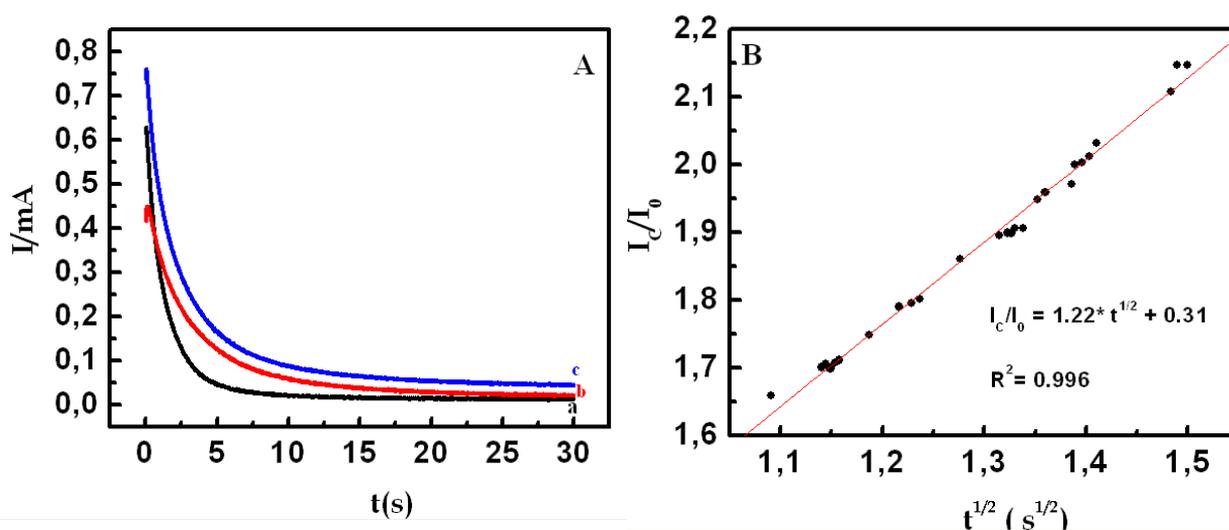


Figure 25 : (A) Courbe chronoamperométrique à différentes concentrations du formaldéhyde (a) 0 M, (b) 1 mM, (c) 10 mM. (B) Le tracé de I_c/I_0 .

VII. Stabilité de l'électrode EPGPSLNi(II)

L'électrode décrite précédemment présente une très bonne stabilité du fait qu'elle replit pratiquement la totalité du signale originale après 3 ans de stockage a l'environnement du laboratoire, ainsi que l'oxydation du méthanol pendant 900 s sous un potentiel de 600 mV est présente un courant pratiquement stable; Voir la figure 26 suivante:

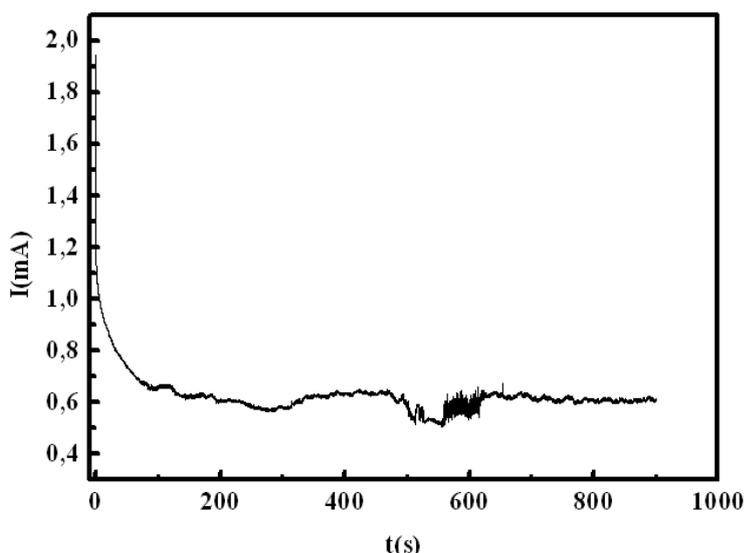


Figure 26 : Stabilité de l' EPGPSLNi^{II} dans une concentration de 1 M de méthanol.

VIII. L'étude électrochimique de l'électrode modifiée en pâte de nanoparticule de carbone EPCPSLNi^{II}

VIII.1. préparation de l'électrode modifiée en pâte de nanoparticule de carbone EPCPSLNi^{II}

De la même manière nous avons effectué une étude sur des électrodes à pâte de nanoparticule de carbone non modifiées (EPC) et modifiées par notre catalyseurs (EPCPSLH₂, EPCPSL-Ni(II)) pour voir les propriétés et l'efficacité de ces électrodes vis-à-vis à l'oxydation du méthanol. Ces électrodes sont élaborées en utilisant la nanoparticule de carbone suivant la méthode qui sera décrite ultérieurement dans la partie expérimentale.

Nous avons étudiés le comportement électrochimique de ces électrodes par voltammétrie cyclique dans un milieu alcalin de 0.1 M.

VII.2. Etude de comportement électrochimique de l'EPCPSLNi(II)

Le comportement électrochimique de l'EPCPSL-Ni(II) a été fait dans une solution de NaOH 0.1 M avec une vitesse de balayage 15 mVs^{-1} dans le domaine de potentiel allant de +100 à +700 mV. L'électrode à pâte de nanoparticule de carbone préparée par le polystyrène fonctionnalisé et coordonné par le métal Ni (EPGPSL-Ni(II)), nous a permis d'observer une réponse du couple rédox Ni(II)/(III) présentant les caractéristiques suivantes: $I_{pa} = 0.68 \mu\text{A}$ et $I_{pc} = -0.42 \mu\text{A}$ avec un grand $\Delta E_p = 135 \text{ mV}$.

Ces résultats indiquent que les pics anodiques et cathodiques observées sont attribuables au couple rédox Ni(II)/Ni(III).

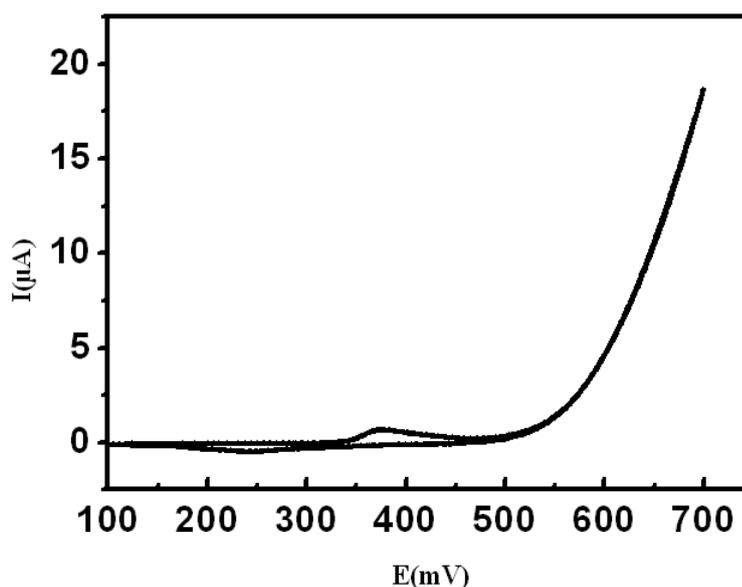


Figure 27: Voltammogrammes cycliques de l'EPCPSL-Ni(II) dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$.

VII.3. l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur l'EPCPSL-Ni(II)

Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation du méthanol sur l'électrode modifiée (EPCPSLNi^{II}), l'électrode préparée avec le polystyrène fonctionnalisé par le complexe par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de NaOH 0.1 M. Les

résultats spécifiques obtenus pour un balayage de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS sont représentés dans la figure 28 suivante :

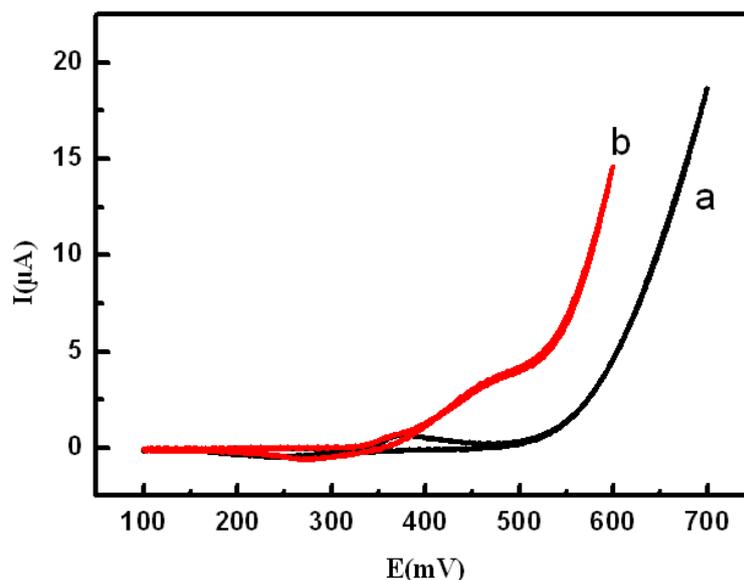


Figure 28: Réponse électrochimique de l'EPCPSL-Ni(II) dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M méthanol, (b) 0.1 M méthanol.

La réponse électrochimique de l'EPCPSL-Ni(II) dans la solution alcaline de 0.1 M NaOH (Fig. 28), montre un pic anodique à +378 mV/ECS et un pic cathodique à +243 mV/ECS formant un couple rédox Ni(II)/Ni(III). Un deuxième palier a été observé à des potentiels plus loin vers 498 mV/ECS avec un courant de pic catalytique $I_{\text{pcata}} = 3.64 \mu\text{A}$ correspond à l'oxydation électrocatalytique du méthanol. L'évolution de la réaction générant le dégagement d'oxygène est observée au voisinage de +700 mV/ECS. On comparant ces résultats avec celle enregistrés sur l'EPGPSL-Ni(II), on remarque la même allure mais les courants de couple redox et les courants catalytiques sont très faibles.

VII.4.Conclusion

L'électrode à pâte de nanoparticule de carbone modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel (EPCPSL-Ni(II)), montre une activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation de méthanol.

D'après une estimation des courants catalytiques de méthanol sur les deux électrodes **EPGPSL-Ni(II)** et **EPCPSL-Ni(II)**, (voir le tableau 6 ci-dessous) on peut dire que la forme de carbone et la composition de la pâte de carbone jouent un rôle très important dans le processus électrochimique et sur le signal des espèces présentant dans l'électrode.

Tableau 6 : Comparaison entre les résultats des courants et des potentiels catalytiques de l'**EPGPSL-Ni(II)** et l'**EPCPSL-Ni(II)**.

	l'EPGPSL-Ni(II)	l'EPCPSL-Ni(II).
E_{pa} (Ni ^{II} /Ni ^{III}), en V/ECS	423	378
I_{pa} (Ni ^{II} /Ni ^{III}) en μA	46	0.68
ΔE_p	99	135
E_{pcata} en V/ECS	542	498
I_{pcata} en μA	452	3.64

Les résultats de l'**EPCPSL-Ni(II)** montrent les mêmes allures que celle enregistrés sur l'**EPGPSL-Ni(II)** mais avec des courants très faibles de couple redox et les courants catalytiques. Donc il faut chercher d'autres conditions opératoires pour la réalisation de ces électrodes.

Références bibliographiques de chapitre 3

- [1] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, et A. Dijkstra; *Catal. Today*, 57 (2000) 157.
- [2] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters; *J. Adv. Synth. Catal.*, 345 (2003) 517.
- [3] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, et I. V. Kozhenikov; *J. Chem. Commun.*, (2003) 1414.
- [4] P.V. Samant, J.B. Femandes; *J. Power Sources*, 79(1) (1999) 114–118.
- [5] A. N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M. Ghannadi Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi; *J. Power Sources*, 144 (1) (2005) 21–27.
- [6] M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, F. Gobal; *J. Appl. Electrochem.*, 36 (8) (2006) 913–918.
- [7] M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed; *J. Electrochim. Acta*, 48 (23) (2003) 3423–3429.
- [8] A. Ciszewski, G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.* 413 (1–2) (1996) 137–142.
- [9] A. Ciszewski; *Electroanalysis*, 7 (12) (1995) 1132–1135.
- [10] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton; *J. Mater. Chem.*, 7 (6) (1997) 923–928
- [11] G. Roslonek, J. Taraszewska; *J. Electroanal. Chem.*, 325 (1–2) (1992) 285–300.
- [12] E. Steckhan, *Topics in Current Chemistry*, Edit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg V 142(1987)102-103.
- [13] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; *Sens. and Actu. B* 130 (2008) 730–738.
- [14] Sh. J. Liu; *Elec. Acta*, 49 (2004) 3235–3241.
- [15] E. K. Van den Beuken, et B. L. Feringa; *Tetrahedron*, 54(1998) 12985.
- [16] A.M. El-Menshawy, I.M. Kenawy, et A. A. El-Asmy; *J. Hazardous Materials*, 173 (2010) 523–527.
- [17] Y. Changa, Y. Lv, F. Lu, et F. Zha, Z. Lei ; *J. Molec. Catal.*, 320 (2010) 56–61.
- [18] K.C. Gupta, A.K. Sutar, et C. Lin ; *J. Coord. Chem.*, 253 (2009) 1926–1946.
- [19] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. M. poor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medicinal Chem.*, 17(2009) 3394–3398.
- [20] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molec. Catal.*, 263 (2007) 175–185.

- [21] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh ; *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2402–2407.
- [22] L. Zheng, et J.F. Song; *Analytical Biochemistry* 391 (2009) 56–63.
- [23] Sh. J. Liu; *Elec. Acta*; 49 (2004) 3235–3241.
- [22] L. Zheng, et J.F. Song; *Analytical Biochemistry* 391 (2009) 56–63.
- [24] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; *Sens.and Actu. B* 130 (2008) 730–738.
- [25] E. Laviron ; *J. Electroanal. Chem.*101 (1) (1979) 19–28.
- [26] M. Gao, W. Sheng, Zh. Zhuang, Q. Fang, Sh. Gu, J. Jiang, and Y. Yan; *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 7077–7084.
- [27] R. Ojani , S. Safshekan, et J.-B. Raoof ; *Chin. J. of Cata.* 35 (2014) 1565–1570.
- [28] Y. Yu, W. Su, M. Yuan, Y. Fu, J. Hu ; *J. of Power Sources* 286 (2015) 130e135.

Partie expérimentale

Chapitre 4 : partie expérimentale

I. Appareillages, solvants et réactifs

I.1. Electrochimie

•Solvants, électrolytes et produits

Nous avons utilisés comme solvants dans toutes les études électrochimiques l'eau distillée par un appareil GFL, HCl (produit fluka), le KCl et le NaOH comme électrolyte support (produits Fluka). Graphite et Nujol pour la préparation des électrodes à pâte de graphite.

Le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol, et le formaldéhyde sont des produits Sigma Aldrich pour l'électrocatalyse.

•Appareillage

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat 301/10 de type PGZ 301- Voltalab 10 (Radiométer)- associé par un micro-ordinateur. Une interface électrochimique type IMT 301 doté d'un logiciel Voltmaster 4.

Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltamétrie cyclique, et pour les électrocatalyses. Les études sont réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes de 10 ml.

- L'électrode de référence (ER) est une électrode de calomel saturé en KCl ; (Hg/HgCl₂).
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine.
- Les électrodes de travail utilisées pour tracer les courbes de voltamétrie cyclique sont des électrodes modifiées à pâte de graphite de surface apparente $3.14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, élaborés suivant la méthode décrite dans le paragraphe ci-dessous. Toutes ces électrodes sont polies avec une feuille blanche lisse.

Les électrodes modifiées sont préparés en mélangeant la pâte précédemment préparé avec des portions 70% pâte de graphite, 30% polystyrène fonctionnalisé par le ligand ou par le complexe du nickel), le choix de ce rapport est fait après une étude.

I.2. Spectroscopie

• Absorption IR:

Les spectres IR ont été tracés sur un spectromètre IR Shimadzu, FTIR - 84005. Les spectres sont enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 1 % en masse dans une pastille de KCl pour les polymères et dans le CCl₄ pour le ligand.

• UV-visible:

Le spectre d'absorption UV-Vis a été réalisé sur un spectromètre UV300 UV-Vis. de type UNICAM.

II. Elaboration et Caractérisation des électrodes à pâte de graphite

II. 1. Préparation des électrodes modifiées à pâte de graphite

La procédure générale de préparation de notre électrodes est semblable a des travaux de recherche [1] [2] [3], les électrodes à pâte de graphite non modifiées sont préparées en mélangeant dans un mortier la poudre de graphite pure avec une quantité d'huile minérale (Nujol) (70%.30%) respectivement. Ces produits sont mélangés à main pendant un temps jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.

La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, qui est dans notre cas des seringues de polyéthylène de 3 ml, découpés dans le bout par une lame avec une profondeur de 2.5 mm et 1.5 mm de diamètre. Une surface lisse est obtenue en appliquant une pression par une broche de même diamètre de l'électrode comme le montre dans la figure 3. Le contact électrique est fait en fixant un fil de cuivre sur le piston de seringue, en forçant en bas et de l'extrémité de la pâte.

[1] M.A. Kamyabi, F.Aghajanloo ;J.Electroanalytical Chemistry 614 (2008) 157-165

[2] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; Talanta 77 (2009) 1426-1431.

[3] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib; Sensors and Actuators B 109 (2005) 278-284.

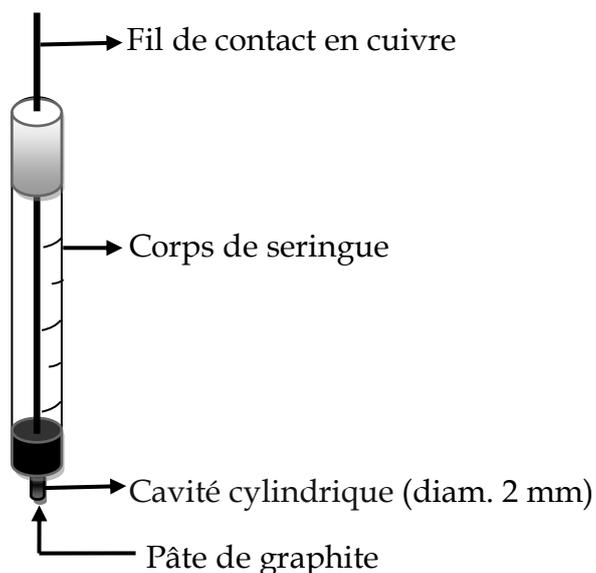


Figure 3: L'électrode à pâte de graphite.

II.2. caractérisation des électrodes à pâte de carbone

Les électrodes en pâte de carbone sont caractérisés par voie électrochimique par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie ainsi que par spectroscopie MEB et EDX.

III. Synthèses et caractérisations de ligand L et de polystyrène fonctionnalisé par le complexe (PSLH₂, PSL-Ni(II))

• Produits et solvant de synthèse

Nous avons utilisés comme solvants pour la synthèse, le DMF, le dioxane, l'éthanol absolu et le dichlorométhane, qui sont des produits Fluka. Comme produit nous avons utilisés le N,N'bis(3-aminopropyl)amine, et l'aldéhyde salicylique qui sont des produit Aldrich. Tous ces solvants et produits utilisés sans purification. Le chlorométhyle polystyrène (Merrifield Polymer) réticulé avec 5.5% DVB; de porosité 16-50 mesh, 5.5 mmole Cl/g c'est une résine produit Fluka (Buchs, Switzerland). Le sel métallique utilisé est : l'acétate de nickel tétrahydraté est un produit Fluka aussi.

III.1. Synthèses et caractérisations de ligand LH₂

La synthèse de ce ligand est adaptée d'un protocole de la littérature [4] [5]. On dissout 0.104 mole (15 ml) de N,N'bis (3-aminopropyl) amine dans 50 ml d'éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 250 ml. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 25.35g (0.208 mole) d'aldéhyde salicylique dissout dans 100 ml de l'éthanol absolu. Avec une pipette pasteur on l'ajoute goutte à goutte de la diamine. Dès que le contact des deux composés est réalisé, on observe une coloration jaune. Ensuite, le montage est porté au reflux pendant 3 heures à 50 C°. Après on élimine l'éthanol par évaporation sous pression réduite. Ainsi le ligand résultant est obtenu sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune. Le rendement de la réaction a été estimé à 90.76%.

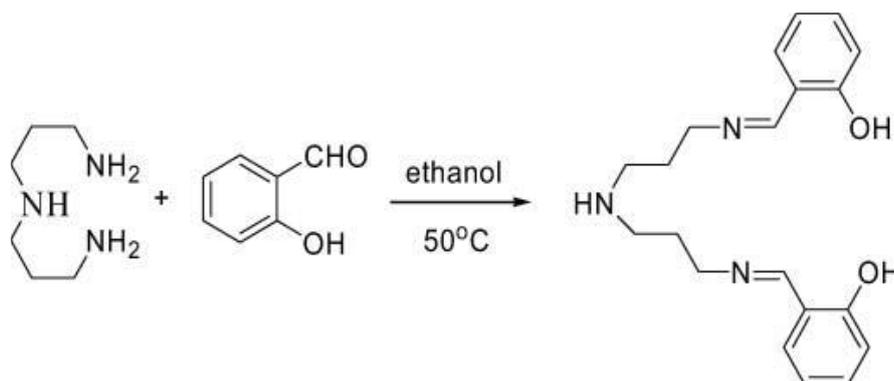


Schéma 1: Préparation du ligand base de Schiff H₂L.

III.1.a. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand H₂L a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange dichlorométhane/méthanol avec un rapport de 9/1 (V/V), une tache jaune concentrée relative au ligand H₂L est observée avec un facteur de rétention de 0,6.

[4] N.Charef, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J.Macro.Scie., et Pure and App. Chem.* 47 (2010) 177-184.

[5] W.M.Coleman, R.K Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; *Inorg. Chem.* 20 (1981)1253-1258.

III.1. b. La spectroscopie infrarouge

Le spectre du ligand LH_2 , expose les principales bandes caractéristiques de vibration représentées au niveau du Tableau 1.

Tableau 1: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le ligand LH_2 .

Fonction	Bande d'absorption ν (cm^{-1})	Intensité
NH, OH	3300, 3500	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	faible
CH aliphatique	2920	Moyenne
C=N	1640	Forte
C=C	1500	Moyenne
C-N	1280	Moyenne
C-O	1150	Moyenne

III.1.c. La spectrophotométrie UV-Vis.

Les valeurs sont résumées dans le tableau 2

Tableau 2: Valeurs numériques de λ_{max} , Absorbance (A), et ϵ_{max} pour le ligand LH_2 .

	λ_{max}	Absorbance (A)	ϵ_{max} ($mole^{-1} L cm^{-1}$)
Ligand L	316	1.070	10700

III.2. Synthèses et caractérisations du polystyrène fonctionnalisé par le ligand ($PSLH_2$), et de polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel ($PSL-Ni(II)$)

III.2.1. PS H_2 L

Ce polymère est obtenu en suivant le même protocole de la littérature^{[4][6]}, qui a impliqué de laisser le chlorométhyle polystyrène commercialisé (4g) à gonfler dans le dioxane (60 ml). La base de Schiff (LH_2) est alors ajoutée en excès trois fois molaires de la capacité du chlore. Le mélange réactionnel est chauffé sous agitation dans un bain

[4] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J.Macro.Scie., et Pure and App. Chem.* 47 (2010) 177-184.

[6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 175-185.

d'huile à 90 C° pendant 48 h. Après le refroidissement à la température ambiante, le polymère de couleur jaune est filtré et lavé avec de l'eau distillée, puis lavé par extraction de Soxhlet avec le dioxane pendant 24 h, et ensuite séché dans l'étuve.

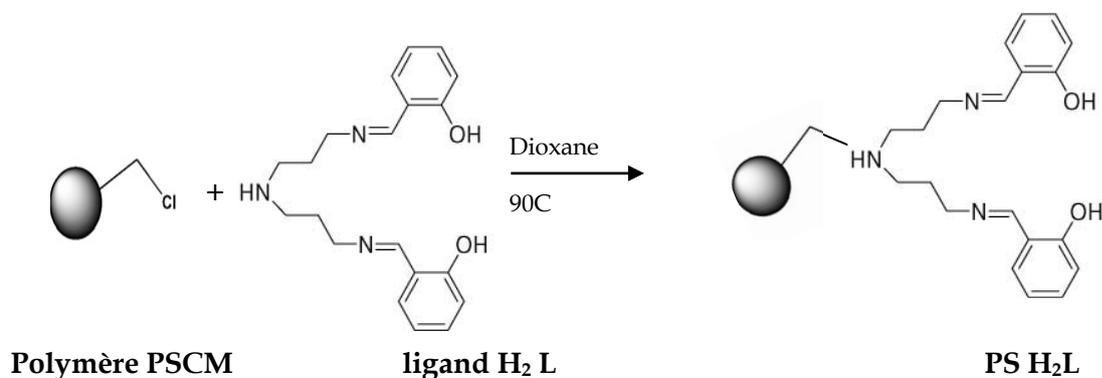


Schéma 2: Préparation de polystyrène fonctionnalisé par la base de Schiff H₂L.

III.2.1. a. La spectroscopie infrarouge

Le spectre du polymère PS H₂L, donne les principales bandes caractéristiques de vibrations représentées au niveau du Tableau 3.

Tableau 3: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour la résine PS H₂L.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2920	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible

III.2.2. PSL-Ni(II)

La méthode de complexation du nickel dans le polystyrène fonctionnalisé par le ligand **PSLH₂** est similaire que dans les protocoles de la littérature [6] [7] [8]. Dans un ballon de 100 ml on met 0.445 g de polymère **PSLH₂** (1 mmol) et laissé gonfler dans 15 ml de DMF pendant 24 h avec 0.168 g de KOH (3mmoles) qui est dissout dans une très petite quantité d'eau distillée. Ensuite, on ajoute 0.74 g d'acétate de nickel tétrahydraté (3 mmole) dissous dans 15 ml de DMF. Le mélange réactionnel est soumis sous agitation magnétique à 50° dans un bain d'huile pendant 24 h. Après le refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante, on filtre le polymère de couleur vert et le lave avec le DMF chaud suivi par l'éthanol chaud et ensuite séché dans l'étuve.

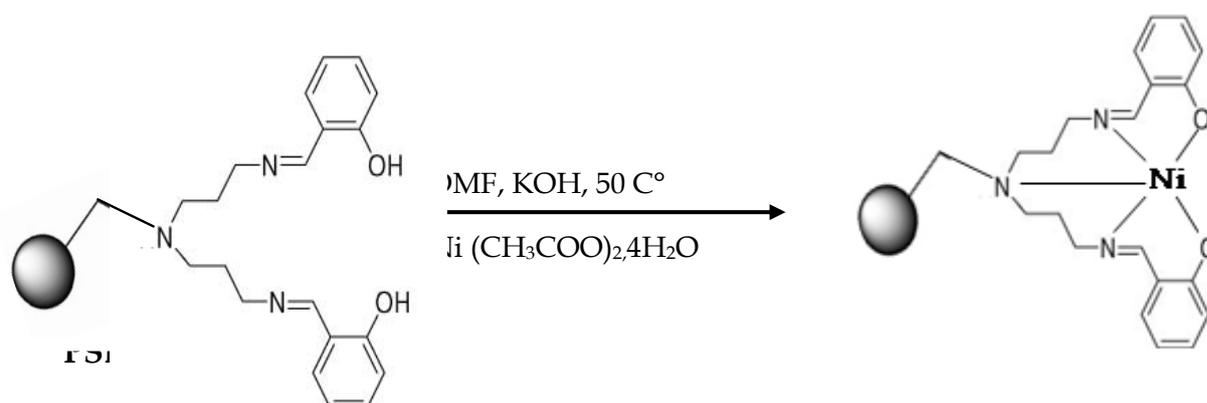


Schéma 3: Préparation de PSL-Ni(II).

III.2.2. a. La spectroscopie infrarouge

Le spectre de la résine **PSL-Ni(II)**, donne les principales bandes caractéristiques de vibrations regroupées dans le Tableau 4.

[6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; J. Molecular Catalysis A: Chemical 263 (2007) 175–185.

[7] D.Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; J.Chem.Sci.117(2005) 247-253.

[8] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; Coor. Chem. Rev.253 (2009) 1926–1946.

Tableau 4: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour la résine PSL-Ni(II).

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2920	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible
M-O	650	Faible
M-N	600	Faible

Références bibliographiques

- [1] M.A. Kamyabi, F.Aghajanloo; J. Electroanalytical Chemistry 614 (2008) 157-165.
- [2] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; Talanta 77 (2009) 1426-1431.
- [3] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib; Sen.and Actu. B 109 (2005) 278-284.
- [4] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J. Macro. Scie., et Pure and App. Chem. 47 (2010)177-184.
- [5] W.M.Coleman, R.K Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; Inorg. Chem 20(1981) 1253-1258.
- [6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; J. Molecular Catalysis A: Chemical 263 (2007) 175-185.
- [7] D. Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; J. Chem.Sci.117 (2005) 247-253.
- [8] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; Coord. Chem. Rev.253 (2009) 1926-1946.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La nouvelle électrode modifiées en pâte de carbone préparée à base de polystyrène fonctionnalisée par le complexe base de schiff de Nickel **EPGPSLNi^{II}** présente une bonne activité electrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol et homologue comme l'éthanol, et l'isopropanol. Ainsi que vis-à-vis à l'oxydation du formaldéhyde. Cette électrodes est facile à fabriquer, présente une excellente stabilité, et une bonne reproductibilité après 3 ans de stockage.

Le processus de transformation de Ni(II)/Ni(III) est beaucoup plus rapide que celui de l'oxydation du méthanol ou de ces homologues, ainsi du formaldéhyde.

En ce qui concerne le mécanisme d'oxydation electrocatalytique impliqué dans cette réaction. Ce dernier est contrôlé par diffusion en question et ce essentiellement pour les faibles concentrations d'alcool ou de formaldéhyde. Quant aux fortes concentrations, le processus réactionnel est plutôt régi par une réaction catalytique se produisant entre l'alcool et les sites Ni(III). En outre, la nature et le type d'alcool jouent un rôle très important dans le processus electrocatalytique aussi, notant que le courant catalytique est diminue quand la longueur de la chaine aliphatique augmente.

Les espèces Ni(III) formées à la surface de l'électrode **EPGPSL-Ni(II)** pendant l'oxydation dans un milieu alcalin se sont révélées comme un catalyseur efficace pour la transformation du méthanol en dioxyde de carbone, l'éthanol en acide acétique et l'isopropanol en acétone.

La réaction de l'oxydation de l'eau est en concurrence avec l'oxydation electrocatalytique du méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, et le formaldéhyde.

L'étude mémé par chronoampérométrie confirme que la vitesse de la réaction chimique de méthanol est la plus élevée et que l'étape de l'oxydation du formaldéhyde n'est pas l'étape limitante ainsi que l'oxydation du méthanol conduit a sa minéralisation totale.

L'électrode à pâte de nanoparticule de carbone modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel, montre une activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation de méthanol avec des courants beaucoup plus faibles par rapport au courants de l'électrode à pâte de graphite ce qui montre que la forme de carbone et la composition de la pâte jouent un rôle très important dans le processus électrochimique et sur le signal des espèces présentant dans l'électrode.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager ce qui suit :

- Elargir ce travail aux autres métaux de transition comme le manganèse, le cuivre, le vanadium, etc.....
- Tenter de mettre au point d'autres formulations pour la fabrication de ce type d'électrodes modifiées.
- Réaliser les études électrochimiques sur ces nouveaux matériaux d'électrode.
- Mise en œuvre des tests catalytiques et électrocatalytiques à l'échelle analytique.
- Réalisation d'électrosynthèse de composés par électrolyse à l'échelle préparative.

Résumé : des nouveaux matériaux d'électrodes en pâte de carbone ont été préparés à base de polystyrène fonctionnalisé par un complexe base de Schiff de nickels (**EPGPSL-Ni(II)**) en mélangeant la poudre de carbone et le catalyseur (**PSL-Ni(II)**) avec des portions 70%, 30% en poids respectivement. Ces électrodes sont caractérisées par des méthodes spectroscopiques (MEB et EDX) et des méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique et ampérométrie). Ces électrodes présentent des réponses voltammétriques typiques des couples rédox **Ni(II)/Ni(III)**. De plus, ces électrodes montrent une activité électrocatalytique intense et stable lors de l'oxydation du méthanol et homologue (l'éthanol et l'isopropanol) ainsi le formaldéhyde. Le courant catalytique est proportionnel à la concentration des alcools et du formaldéhyde.

Mots clés: Electrodes à pâte de graphite; polystyrène fonctionnalisé-complexes base de Schiff; électrocatalyse; oxydation des alcools, oxydation de formaldéhyde.

Abstract: A new modified carbon paste electrodes, (**CPEPSL-Ni (II)**), has been fabricated by mixing carbon paste with the catalyst (**PSL-Ni(II)**, in the ratio of 70, 30% (w/w) respectively. This electrodes were characterized by spectroscopic methods (SEM, EDX), and electrochemical methods (cyclic voltammetry and chronoamperometry) in alkaline medium, They present a typical voltammetric responses characterizing the redox couples of **Ni (II)/Ni(III)**. In addition, these electrodes exhibit an excellent electro-catalytic activity towards water oxidation, methanol, its homolog's (ethanol and isopropanol) and formaldehyde oxidation. The electrocatalytic currents obtained are proportional to the concentration of alcohols. In all cases, the catalytic currents present linear dependences with the concentration of alcohols in alkaline solution and of formaldehyde.

Keywords: Carbon paste electrodes; Polystyrène-supported Schiff base complexes; électrocatalyse; alcohol oxydation. Formadehyde oxydation.

ملخص: الكترودات جديدة حضرت بمعجون الكربون والمحفز (**PSL-Ni(II)**) بالنسب 70% و 30% على التوالي. درست هذه الالكترودات **EPGPSL-Ni(II)** كهروكيميائيا بالفولتامترية الحلقية والكرونو امبيرومترية مترية في المحاليل القاعدية و كذلك بالتحليل الطيفي **MEB** و **EDX**. و أظهرت عن طريق الفولتمترية الحلقية ثنائيات الأكسدة و الإرجاع لكل من النيكل **Ni(II)/Ni(III)**. هذه الالكترودات أظهرت كذلك فعالية تحفيزية قوية تجاه تفاعل أكسدة الميثانول وأمثاله (الإيثانول و الايزوبروبانول) و كذلك الفورمالديهد. حيث أن التيار المحفز تناسب طرديا مع تركيز الميثانول. هذه الإلكترودات أثبتت أيضا الفعالية التحفيزية تجاه كحولات خطية أخرى ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثانول و الإيزوبروبانول, وفي كل الحالات التيار التحفيزي يتناسب طرديا مع تركيز الكحول و ديهلامرولا في المحلول القاعدي.

كلمات مفتاحية: الكترودات معجون الكربون, بولستيران متشعب بمعقدات قواعد **Schiff**, تحفيز كهروكيميائي, أكسدة الكحولات. أكسدة الفورمالدهيد.