

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



Université de Jijel.

Faculté des Sciences et de la Technologie.

Département de Génie des Procédés.



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Etude de l'efficacité d'un électrocatalyseur pour l'électro-oxydation du glycérol

Encadré par :

- *Dr Amina Abbaci*

Préparé par:

- *Guessoum Dounia*
- *Krara Rima*

Devant le jury composé de:

- *Président: Dr.BENSABRA Hakim*
- *Examineur: Dr.DERNANE Chalabia*

Année universitaire 2020/2021

Remerciement

Nous remercions d'abord le Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis d'effectuer ce mémoire, de nous avoir achevé ce travail, aidé dans tous nos actes.

*Un merci bien particulier adressé également à notre encadreur **Dr Abbaci Amina**, nous tenons à exprimer notre gratitude et notre remerciement pour ses remarques, et l'intérêt qu'elle porte à nous, elle nous a guidé dans notre travail, nous a aidé à trouver des solutions pour avancer et nous s fait preuve d'une grande compréhension et patience avec nous.*

*Nous remercions **Dr. BENSABRA Hakim**, d'avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire et ainsi que le membre de jury **Dr. DernaneChalabia** d'avoir accepté d'être l'examineur de notre travail.*

*Nous exprimons nos remerciements à la directrice du laboratoire d'étude sur les Interactions Matériaux-Environnement **Pr. Bouremmad Farida**.*

*Nos remerciements vont également à tout les membres de l'équipe de laboratoire de la faculté science at technologie par leur aide et soutien particulièrement monsieur **Boubalout Riyad** le chef des laboratoires de la pédagogie « «Génie des Procédés' ».*

Enfin nous voulons exprimer notre reconnaissance envers nos proches, nos amis qui nous ont apporté leur support moral et intellectuel tout le long de notre travail.

Merci...

Dédicace

*Grâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la volonté,
la force pour réaliser ce mémoire, que nul ne peut se faire sans
son désir.*

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,

Mon agréable père et ma tendre et géniale mère,

Et j'espère qu'ils seront toujours fiers de moi,

«Que dieu vous garde, Je vous aime de tout mon cœur»,

A mes cher frères Zidane et Halim ,

Et mes sœurs Teldja ,Ilham,Nadia ,Souha et Fadila ,

Je leur souhaite tout le bonheur du monde,

A toute personne de ma grande famille,

A tous mes amis.

*" Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs
rêves" Eleanor Rosevelt.*

DOUNIA

Dédicace

*Grâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la
volonté, la force pour réaliser ce mémoire, que nul ne peut
se faire sans son désir.*

*A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,
Mon agréable et géniale père que Dieu ait pitié de toi et ma
tendre mère, Et j'espère qu'elle sera toujours fiers de moi,*

«Que dieu vous garde, Je vous aime de tout mon cœur»,

*A mes cher frères **Fares** , **Merwan** et **Soufyane** au grand
cœur,*

Je leur souhaite tout le bonheur du monde,

A toute personne de ma grande famille,

A tous mes amis.

*" Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs
rêves" Eleanor Roosevelt.*

RIMA



Table des Matières

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

Chapitre I

Etude Bibliographique

I .1.Piles à Combustible.....	3
I .1.1. Principes de fonctionnement de PAC.....	4
I.1.2.Les composants de la pile à combustible.....	5
I.1. 3.Les différents types de pile à combustible.....	7
I.1.3.1.Les piles à combustible à basse température.....	8
I.1.3.2.Les piles à combustible à haute température.....	13
I.2. Piles à combustible à alcool direct (DAFC)	16
I.3. Electrocatalyseurs de la réaction d'oxydation des alcools.....	17
I.3.1. Electrocatalyseurs à base de platine.....	17
I.4. Mécanismes des réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sur platine.....	18
I.5. L'oxydation du glycérol	20
I.5.1. L'oxydation du glycérol sur platine	21
I.6. Les électrodes modifiées.....	22
I.6. 1. Définition.....	22
I.6. 2 .Application des électrodes modifiées	22
I.7.Les avantages et inconvénients des piles à combustible.....	23
I.7.1.Les avantages.....	23
I.7.2.Les inconvénients.....	24
I.8.Applications des piles à combustible.....	24
I.8.1 .Les applications portables.....	25
I.8.2.Les applications stationnaires.....	26
I.8.3.Les applications de transport.....	26

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

II.1. Techniques électrochimiques	28
II.1.1. La voltammétrie	28
II.1.1.1.La voltampérométrie cyclique	28
II.1. 2 .La chronoampérométrie	32
II.2. Techniques non électrochimiques	33
II. 2.1.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
II.2.2.Diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.3. Partie expérimentale	36
II.3.1 .Réactifs et produits chimiques utilisés	36
II.3.1.1.Le glycérol.....	36
II.3.1.2.Le kaolin	38
II.3.1.3.Le graphite	41
II.3.2.Matériels utilisés	42
II.3.2.1.Montage et appareillage électrochimique	42
II.3.2.2. Cellule électrochimique	44
II.3.2.3. Les électrodes.....	45
II.3.2.4.Electrolyte support	45
II.3.3.Préparation des électrodes de travail.....	46
II.3.3.1.Préparation du kaolin	46
II.3.4.Procédé d'électro oxydation	52
II.3.4.1.Etude du comportement voltammétrique des électrode modifiées Cu-K - CPE,Ni-K-CPE Cu-K-CPE2 et Ni-K-CPE2 vis à vis du glycérol.....	52
II.3.4.2.Etude de l'Influence de la vitesse de balayage.....	53
II.3.4.3. Etude de l'influence de la concentration.....	53
II.3.4.4. La répétabilité.....	53

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation du Kaolin par diffraction des Rayon X.....	54
III.2. Caractérisation du Kaolin par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS (MEB-EDS)	55
III.3. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin dopée au Cu^{2+} en présence et en absence du Glycérol.....	57
III.4. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin dopée au Ni^{2+} présence et en absence du Glycérol.....	59
III.5. Etude comparative de la réponse voltammétrique de l'électrode CuK-CPE2 et NiK-CPE2 vis à vis de l'oxydation du Glycérol.....	60
III.6. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin non dopé K-CPE.....	63
III.7. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone non modifiée CPE.....	64
III.8. Effet de la vitesse de balayage sur le courant d'oxydation du Glycérol.....	65
III.9. Effet de la concentration du Glycérol sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée NiK-CPE2.....	67
III.10. Répétabilité de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée KNi-CPE2 vis-à-vis de l'oxydation du Glycérol.....	69
Conclusion.....	71
Conclusion général	72



Liste des Abréviations

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PAC	Pile à combustible
AFC	Piles alcalines ou <i>Alkaline Fuel Cell</i>
PEMFC	Piles à membrane échangeuse de protons
DMFC	Piles à combustible à méthanol direct ou <i>Direct Méthanol Fuel Cell</i>
PAFC	Piles à acide phosphorique ou <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
SOFC	Piles à oxyde solide ou <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
MCFC	Piles à carbonates fondus ou <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
CH₃OH	Méthanol
CO₂	Dioxyde de carbone
MW	Méga watt
KOH	L'hydroxyde de potassium
CO	Monoxyde de carbone
LiAl	Oxyde d'aluminium et de lithium
DAFC	Piles à combustible à alcool direct ou <i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>
KW	Kilo watt
Zr₂	Zircon
Y³⁺	Ytterbium
DAFC	Piles à combustible à alcool direct ou <i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>
CH₃CH₂OH	Ethanol
ΔH⁰	Variation de l'enthalpie standard de la réaction
ΔG⁰	Variation de l'énergie libre standard de la réaction
E_{fem}	Force électromotrice de la pile
η_i	Rendement réversible de la pile
Kj/mol	Kilo joule par mol
V	Volt
Pt	Platine
AAL	Acétaldéhyde ou CHO – CH ₃
AA	Acide acétique ou COOH – CH ₃
PPy	Polypyrrol.
POMA	Polyorthométhoxyaniline
Ni²⁺	Nickel
Cu²⁺	Cuivre
Fe	Fer
Sic	Silicate de sodium
VC	Voltampérométrie cyclique
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction aux rayons X
NaOH	Hydroxyde de Sodium
CuCl₂	Chlorure de cuivre (II)
NiCl₂	Chlorure de nickel (II)
C₃H₈O₃(EG)	Glycérol
(C₂H₆OSi) n	Huile de silicone
Pa	Pascal
° C	Degré Celsius
K_{ow}	Le coefficient de partage
Al	Aluminium
Si	Silicate

Mg	Magnésium
CuK-CPE	Electrode modifiée par le kaolin dopée échangée par : Cu^{2+}
NiK-CPE	Electrode modifiée par le kaolin dopée échangée par : Ni^{2+}
CPE	Electrode à pâte de carbone
ER	Electrode de référence
EA	Electrode auxiliaire
ET	Electrode de travail
ECS	Electrode au calomel saturé en chlorure de potassium
Na-K	Electrode modifiée par le kaolin non dopée
S	Surface (cm^2)
i	Densité de courant
I/A	Courant (mA/cm^2)



Liste des figures

Liste des figures

I.1	Schéma d'une pile à combustible à l'hydrogène.	4
I.2	Principe de fonctionnement.	5
I.3	Différents constituants d'une cellule.	6
I.4	Structure et exemples de stack.	6
I.5	Schéma de fonctionnement d'une PEMFC(a) et Pile CEA de 80 kWeGenepac composée de deux modules de 40 kWe(b).	9
I.6	Schéma de fonctionnement d'une DMFC(a) et Pile à combustible de la NASA, au méthanol(b).	10
I.7	Schéma de fonctionnement d'une PAFC .	11
I.8	Schéma de fonctionnement d'une pile AFC(a) Module de PAC du «SpaceShuttle » de la NASA(b).	13
I.9	Schéma de fonctionnement d'une MCFC(a) et Pile MTU à l'OPAC de la Porte Briançon (Paris) (b)	14
I.10	Schéma de fonctionnement d'une SOFC(a)et Module plan testé par le Centre de Jülich (b).	15
I.11	Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct.	17
I.12	Mécanismes réactionnels détaillés de l'oxydation électro catalytique du méthanol.	19
I.13	Mécanisme proposé pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces avec remplissage de couleur ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique).	20
I.14	Les schémas réactionnels de l'électrooxydation du glycérol.	21
I.15	Micro-générateurs et portables-PAC méthanol direct (portable).	25

II.1	Principe de la voltammétrie cyclique : a) Balayage linéaire du potentiel. b) voltammogramme correspondant.	29
II.2	a) Présentation des différentes phases intervenant au cours d'une réaction redox par voltammétrie cyclique. b) illustration des différents types de systèmes redox et des potentiels qui interviennent en voltammétrie cyclique.	30
II.3	Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f .	31
II.4	Allure général d'une courbe courant – temps.	33
II.5	Microscope électronique à balayage (MEB).	34
II.6	Appareil de la diffraction de rayons X (DRX).	35
II.7	Structure du glycérol.	37
II.8	Structure de la kaolinite.	39
II.9	Variétés de kaolin.	40
II.10	Structure de graphite.	42
II.11	Le potentiostat PGZ 301.	43
II.12	Le schéma du montage expérimental (votalab, cellule, ordinateur).	43
II.13	Montage électrochimique globale.	44
II.14	Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.	44
II.15	Les étapes de la préparation du Kaolin échangé par Cu^{2+} .	47
II.16	Les étapes de la préparation du Kaolin échangé par Ni^{2+} .	48

II.17	Les étapes de la préparation du Kaolin (Prétraité par NaOH) échangé par Cu^{2+} .	51
II.18	Les étapes de la préparation du Kaolin (prétraité par NaOH) échangé par Ni^{2+} .	51
III.1	Diffractogramme des rayons X du Kaolin utilisé.	54
III.2	(a) images MEB du Kaolin. (b) Spectre EDS du Kaolin.	55
III.3	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CuK-CPE dans 0.2 M NaOH, en présence et en absence du Glycérol : [Glycérol]=0.5 M.	58
III.4	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode NiK-CPE dans 0.2 M NaOH en présence et en absence du Glycérol : [Glycérol]= 0.5 M.	59
III.5	Voltammogrammes obtenus sur les électrodes CuK-CPE2 et NiK-CPE2 dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]=.0.5 M.	60
III.6	Mécanisme simplifié de l'oxydation du glycérol sur les catalyseurs à base de Ni en milieu alcalin.	62
III.7	Voltammogramme obtenu sur l'électrode K-CPE dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]=. 0.5 M.	63
III.8	Voltammogramme obtenu sur l'électrode CPE dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]=.0.5 M.	64
III.9	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode NiK-CPE à différentes vitesses de balayage en présence du Glycérol. [Glycérol]=0.5 M.	65
III.10	Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode NiK-CPE2 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	66
III.11	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode NiK-CPE2 à différentes concentrations du Glycérol.	67
III.12	Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode NiKCPE2 en fonction de la concentration du Glycérol.	68

III.13	Voltammogrammes obtenus suite à cinq mesures de l'électro oxydation de 0.12 M du Glycérol sur l'électrode NiK-CPE2.	69
III.14	Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode NiK-CPE2 pour les cinq mesures.	70
III.15	Chronoampérogrammes enregistrés sur l'électrode Ni-KCE2 au potentiel $E=700$ mV dans une solution 0.2 M NaOH pour trois concentrations en Glycérol.	71



Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I.1	Les différents types de piles à combustible.	8
I.2	Données thermodynamiques associées à certaines réactions (conditions standard)	16
II.1	Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.	36
II.2	Propriétés physico-chimiques du glycérol	37
II.3	Les propriétés physiques du kaolin	39
III .1	Les proportions massiques et atomiques des différents éléments constituant le Kaolin	57



Introduction générale

Introduction

Au cours des dernières décennies, les experts dans le domaine de l'énergie estiment que la consommation mondiale en énergie ne cesse de s'accroître et qu'elle pourrait fortement augmenter dans les prochaines décennies. Cette forte consommation d'énergie proviendrait essentiellement de l'accroissement de la population mondiale et de l'industrialisation des pays en voie de développement. Ce besoin effréné en énergie impliquerait forcément un appauvrissement massif des ressources fossiles [1], en revanche ces ressources sont épuisables et ne se renouvellent pas à l'échelle de la vie humaine. De plus, leur exploitation génère dans la plupart des cas du dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Une alternative se trouve dans la filière nucléaire, mais les ressources naturelles fissibles, notamment l'uranium, sont également limitées et la haute technicité des installations ne permet pas une exploitation sans risque de cette source d'énergie partout dans le monde[2].

En raison de ces inconvénients, il convient de développer des systèmes de production et/ou de stockage d'énergie reposant sur des sources d'énergie renouvelables et répondre à des critères de faisabilité et de rendement, mais également de respect de l'environnement[1].

La technologie pile à combustible (PAC) est le candidat idéal pour remplacer ces différents types de sources d'énergie. La pile à combustible est un générateur électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène ou un hydrocarbure) en électricité et en chaleur. Cette technologie est porteuse d'un potentiel considérable, car elle permet une production locale d'électricité avec un rendement élevé et elle présente un faible impact sur l'environnement. En effet, quand l'hydrogène est utilisé comme combustible, le seul rejet est de l'eau. Cependant, l'obtention d'hydrogène nécessite l'utilisation de procédés polluants (reformage) et son entreposage est difficile il convient d'inclure la chaîne de production de l'hydrogène pour avoir un bilan énergétique et environnemental complet[3].

Les piles à combustible à alcool direct (DAFC selon l'acronyme anglais) qui utilisent des alcools plutôt que du H₂ pourraient permettre de surmonter les problèmes liés au H₂, puisque le stockage de ces combustibles est plus simple que celui de l'hydrogène dû à leur nature liquide et au fait que les infrastructures, déjà présentes, nécessiteraient peu de

transformations. Les alcools offrent des propriétés qui les placent de manière compétitive face à l'hydrogène [4].

Dans les piles à combustibles, l'oxydation de tout combustible nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour atteindre des densités requise pour des PAC commercialement viables, il est connu par ailleurs, que le platine constitue un des seuls catalyseurs réellement actifs pour les oxydations électrochimiques des alcools. De plus, ce métal est stable électrochimiquement dans un large domaine de conditions de fonctionnement. L'utilisation du platine déposé sur un support poreux, conducteur inactif électrochimiquement, permet de concevoir des électrodes de grande surface tout en abaissant la quantité de métal utilisée et donc le prix de revient du catalyseur.

Cependant, les principales limitations du platine résident dans son empoisonnement par des intermédiaires réactionnels ajouté à son coût relativement élevé par rapport aux autres matériaux. Par conséquent, différentes études actuelles s'intéressent à la recherche de nouveaux électro-catalyseurs moins cher, efficace et moins sensible à l'empoisonnement [4].

Dans ce contexte et dans le cadre de ce projet de fin d'étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité d'une électrode modifiée par le kaolin dopée par le cuivre et le nickel pour l'électro-oxydation du glycérol.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les piles à combustible, principalement, leur principe de fonctionnement, les différents types des piles à combustibles, leur application ainsi que leurs avantages et inconvénients. Les électrodes modifiées et les divers électro catalyseurs développés pour l'électro oxydation des alcools sont également abordés dans ce chapitre.
- Le second chapitre expose les techniques et les différentes méthodes expérimentales suivies pour la réalisation de ce travail.
- Le troisième chapitre présente les résultats et leurs discussions.
- Enfin, nous terminons par une conclusion générale et les perspectives.



Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

Dans ce chapitre introductif sur les piles à combustible, nous commençons tout d'abord par une présentation des différents types des piles à combustibles et leur principe de fonctionnement, ensuite, nous exposons les piles à combustibles à alcools direct qui constituent une technologie intéressante à l'heure actuelle. Les électrodes modifiées avec ses domaines d'application sont également présentées. Nous terminons enfin par les avantages et les inconvénients des piles à combustibles ainsi que leur applications.

I.1. Pile à combustible

Les piles à combustible sont des dispositifs qui convertissent en énergie électrique l'énergie chimique d'un combustible et d'un comburant. Un schéma de la structure d'une pile à combustible conventionnelle se trouve à **la figure I.1**. Le comburant, alimenté à la cathode, est en général l'oxygène de l'air. Le combustible, quant à lui, est alimenté à l'anode pour y être oxydé et ainsi libérer les électrons nécessaires à la production d'électricité. Sur la figure I.1, le combustible est l'hydrogène. Tant que la pile est alimentée par le combustible et le comburant, il y a génération continue de courant. Puisque ce sont des gaz ou des liquides qui entrent de chaque côté de la pile, les deux électrodes doivent être poreuses pour les laisser diffuser vers l'électrolyte (gas-diffusion backing). Ensuite, l'électrolyte est un polymère (polymerelectrolyte membrane) qui laisse voyager les ions H^+ générés par la réaction d'oxydation du combustible et consommés à la cathode pour réduire l'oxygène. Finalement, le circuit électrique est fermé en connectant les collecteurs de courant à un appareil électrique [5].

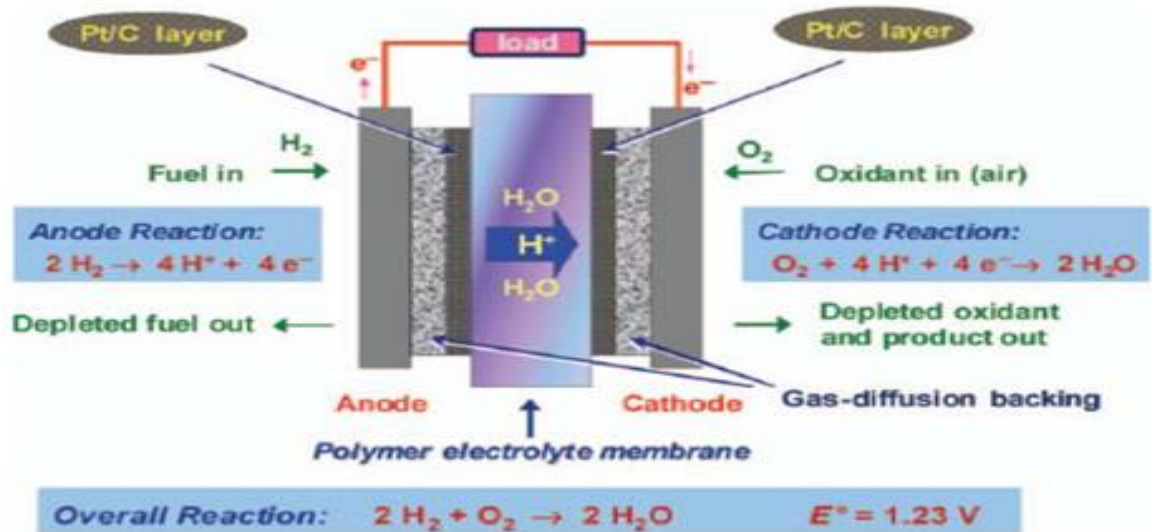


Figure I.1: Schéma d'une pile à combustible à l'hydrogène [5]

Les deux électrodes de la pile sont le siège des réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. Cependant, ces réactions d'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène sont des réactions dont la cinétique est lente, la seconde étant la plus lente des deux. Un catalyseur doit donc absolument être utilisé pour que ces réactions se produisent efficacement. Les catalyseurs développés à ce jour sont généralement à base de platine. Ils sont ajoutés aux électrodes sous la forme de fines particules dispersées sur du substrat de carbone pour maximiser la surface de contact avec les liquides et les gaz. Sur **la Figure I.1**, cette couche de substrat de carbone imprégnée de catalyseur est identifiée par Pt/C layer pour les deux électrodes [5].

I.1.1 .Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En effet, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale:



Dans les piles dites « acide », l'hydrogène est oxydé à l'anode, c.-à-d. décomposé en protons et électrons. Les protons traversent ensuite l'électrolyte et se retrouvent à la cathode. Le déséquilibre en électrons crée un pôle positif et un pôle négatif entre lesquels circulent les

électrons produisant ainsi de l'électricité. Simultanément à la cathode, les protons réagissent avec les électrons et l'oxygène et donnent de l'eau, seul sous-produit de cette réaction chimique[6].

Oxydation (anode):



Reduction (cathode):

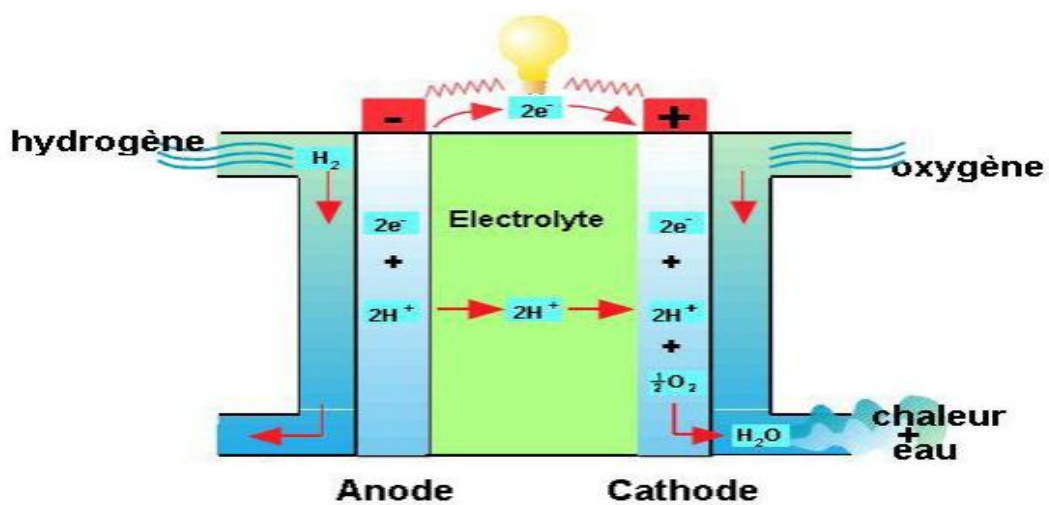


Figure I.2 :Principe de fonctionnement[6].

I.1.2.Les composants de la pile à combustible

Les différents éléments, constituant le cœur de la pile à combustible, varient en fonction de la technologie et il est nécessaire de se familiariser avec le vocabulaire associé aux PAC. Pour cela, nous avons choisi de présenter la pile à membrane polymère (PEMFC) qui est actuellement l'une des PAC les plus commercialisées[7].

I.1.2.1.Cellule unitaire

Chaque cellule d'une pile est constituée de plusieurs composants :

- La membrane qui permet le transport de protons et sépare le carburant de l'oxydant ;

- Deux électrodes : une anode oxydante (émettrice d'électrons) et une cathode (collectrice d'électrons) ;
- Deux couches de diffusion qui approvisionnent en gaz réactifs les électrodes ;
- Deux plaques bipolaires qui alimentent en gaz et évacuent l'eau produite ;
- Les joints d'étanchéité qui empêchent le carburant de l'anode et l'oxydant de la cathode de se mélanger mais également de fuir vers l'extérieur de la pile. Ils sont présentés dans le Figure I.3.

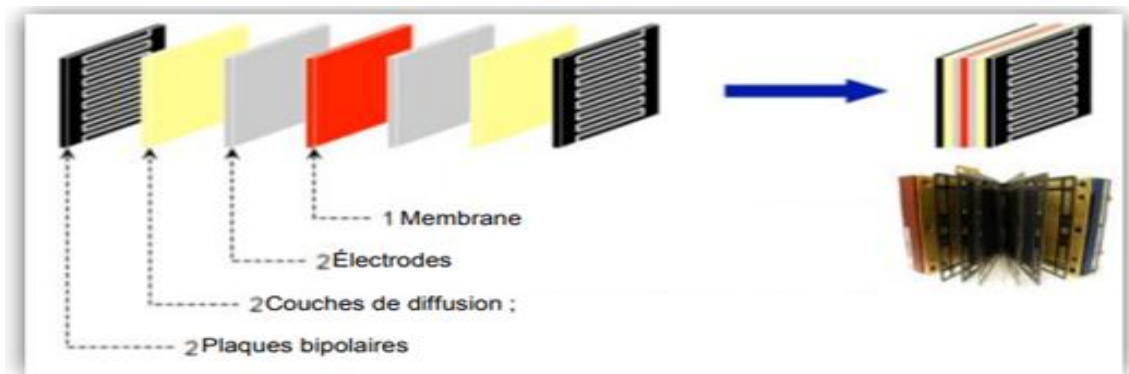


Figure I.3 :différents constituants d'une cellule[7].

Stack (aussi appelé module en français) Une cellule unitaire fournit une tension limitée. Pour obtenir une puissance suffisante, il est indispensable d'associer plusieurs cellules unitaires en série pour créer un assemblage appelé stack. En général, toutes les cellules sont empilées et connectées électriquement en série et fluidiquement en parall[7].



Figure I.4 :Structure et exemples de stack[7].

I.1.3. Les différents types de pile à combustible

Il existe 6 types de piles à combustible qui se différencient entre elles par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte donnant son nom à la pile.

➤ **Les piles à basse température fonctionnent entre 20 °C-250 °C:**

- la pile à combustible alcaline ou alkaline fuel cell (AFC)
- la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (polymère électrolyte membrane fuel cell : PMEFC)
- la pile à combustible à méthanol direct (direct méthanol fuel cell : DMFC)
- la pile à combustible à acide phosphorique (phosphoric acid fuel cell : PAFC)

➤ **Les piles à haute température fonctionnent entre 600 °C-1000 °C :**

- la pile à combustible à oxyde solide (solid oxide fuel cell : SOFC)
- la pile à combustible à carbonates fondus (molten carbonate fuel cell : MCFC)[8].

✚ Dans le tableau I.1, sont présentées les principales caractéristiques de ces différentes familles de piles ainsi que leurs domaines d'application[9].

Tableau I.1 : Les différents types de piles à combustible [9].

Type des piles	Basse température				Haute température	
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Potasse (KOH) Liquide	Membrane En polymère Solide	Membrane En polymère solide	Acide phosphorique liquide	Sel de Carbonate (Li ₂ CO ₃ et KCO ₃) fondu dans une matrice liquide LiAlO ₂	Céramique solide ZrO ₂ et Y ₂ O ₂
Ions des Electrolytes	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Température de fonctionnement	50°-200°C	30°-100°C	20°-90°C	190°-220°C	600°-660°C	600°-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Oxydant	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Rendement Electrique	20-50%	50-60%	20-30%	55%	60-65%	55-60%
Domaine d'application	Portable, Spatial	Automobile, Portable, Cogénération	Portable	Cogénération	Cogénération Production Centralisée d'énergie	Cogénération Production Centralisée d'énergie
Gamme de Puissance	1W à 10MW	1W à 10MW	1W à plusieurs KW	200KW à 10 MW	500KW à à 10 MW	1KW à à 100 MW
Principaux Constructeurs	Ballard Nuevera Axane* Helion*	Siemens Hitachi Sanyo	Siemens Ifc(onsi) Fuji Ifc	Siemens Fuji Zevco Ifc	Siemens Westinghouse Sulzer	IFC Hitachi Fuji

I.1.3.1. Les piles à combustible à basse température

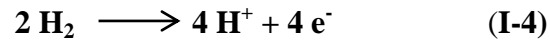
On distingue quatre types qui sont : PEMFC, DMFC, PAFC et AFC

A. La pile à combustible à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)

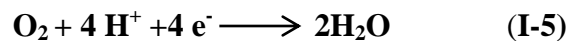
Ce type de pile a été mis au point pour les missions spatiales Gemini de la NASA dans les années 1960, mais fut ensuite vite remplacé par des AFCs, faute de rendement suffisant. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 1980, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes de type Nafion (fabriquées par la société Dupont de Nemours), permettant d'envisager le recours à la technologie des piles à combustible pour la généralisation des applications. La PEMFC fonctionne à une température d'environ 80°C, de

façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Les réactions suivantes se produisent:

A l'anode, on a :



Et à la cathode, on a :



L'électrolyte est une membrane polymérique mince qui permet le passage des protons (H^+). Un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur s'il n'est pas éliminé pendant le procédé de purification, d'où une diminution de l'efficacité de la pile à combustible. De nombreux centres de recherche sont à la recherche de catalyseurs plus robustes et moins chers, et d'électrolytes polymériques échangeurs d'ions plus efficaces et également moins coûteux. Les plaques bipolaires peuvent être faites à partir de feuilles de graphite, de composites de métaux à base de carbone [6].

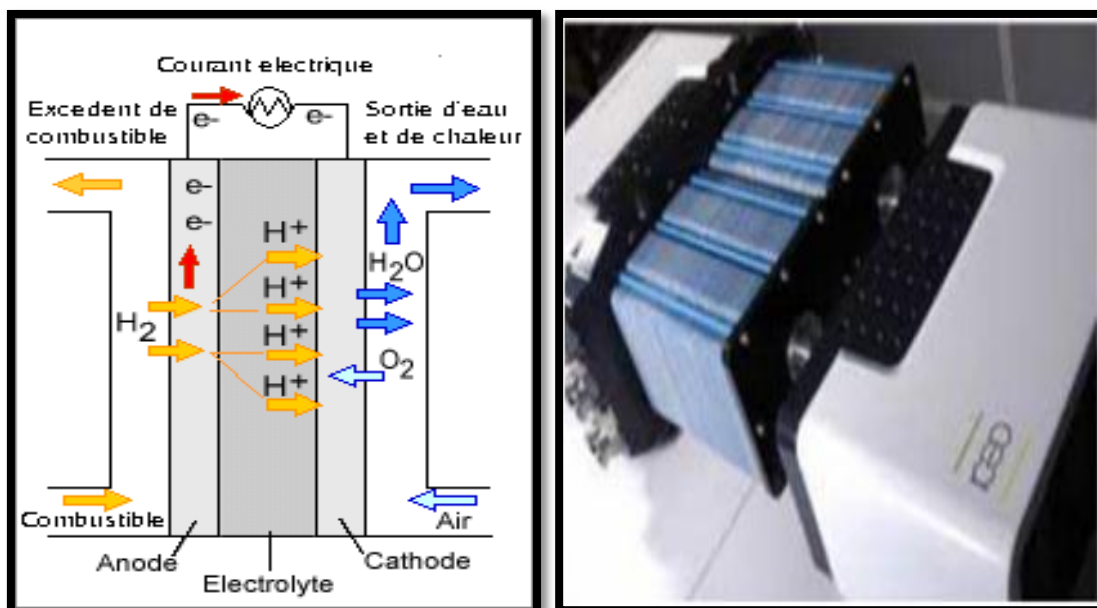
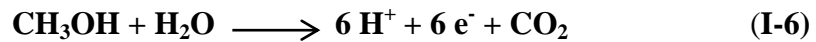


Figure I.5 : Schéma de fonctionnement d'une PEMFC(a) et Pile CEA de 80 kWe Genepac composée de deux modules de 40 kWe(b)[7].

B. La pile à combustible à méthanol direct (DMFC)

La DMFC est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant, le méthanol est alors directement en contact avec l'anode, à laquelle les réactions suivantes se produisent à des températures de fonctionnement ne dépassant jamais 80°C :

A l'anode:



Et à la cathode on a :



Dans une DMFC, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules de méthanol. Tout comme le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions, cependant ces membranes ne sont pas avantageuses pour bloquer le passage du méthanol. Le mouvement des protons dans la membrane est associé à la teneur en eau de la membrane. Le méthanol et l'eau ayant des propriétés comparables. A la cathode, le méthanol cause un mélange de potentiels du à l'interférence entre les réactions d'oxydation du méthanol et de réduction de l'oxygène. Cela à pour effet une baisse des performances de la pile [6].

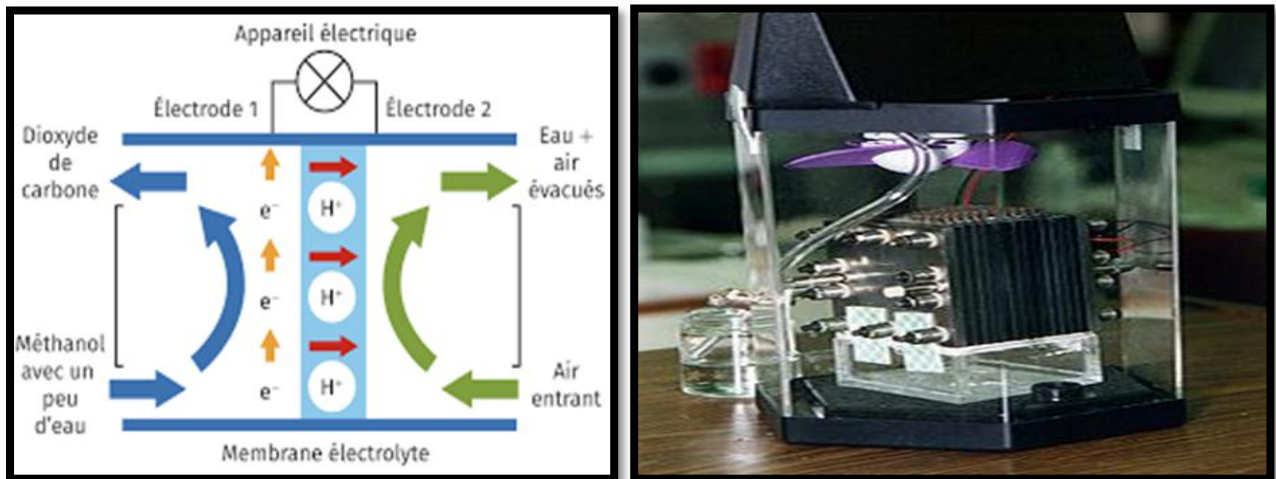
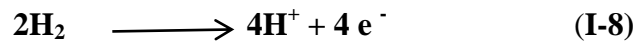


Figure I.6 : Schéma de fonctionnement d'une DMFC(a)et Pile à combustible de la NASA, au méthanol(b)[7].

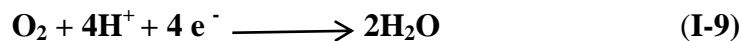
C. La pile à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux. Les avantages des PAFCs sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220°C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système. Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans des températures variant de 150 à 220°C.

A l'anode:



Et à la cathode :



Comme dans le cas des PEMFCs, cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké[6].

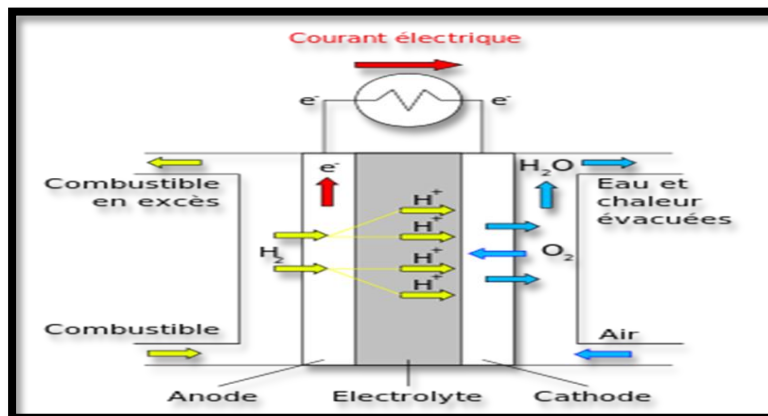


Figure I.7:Schéma de fonctionnement d'une PAFC [7].

D. La pile Alcaline AFC

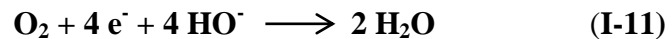
Les piles AFC ont l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible, mais elles travaillent correctement seulement en utilisant des gaz très purs ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications.

Utilisée depuis le début des années 1940, cette pile se trouve également à bord des vaisseaux spatiaux habités de la NASA depuis les trente dernières années. Fonctionnant à des températures variant de 60° à 90°C, les réactions mises en jeu sont les suivantes :

A l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium, on a la réaction :



Et à la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a la réaction :

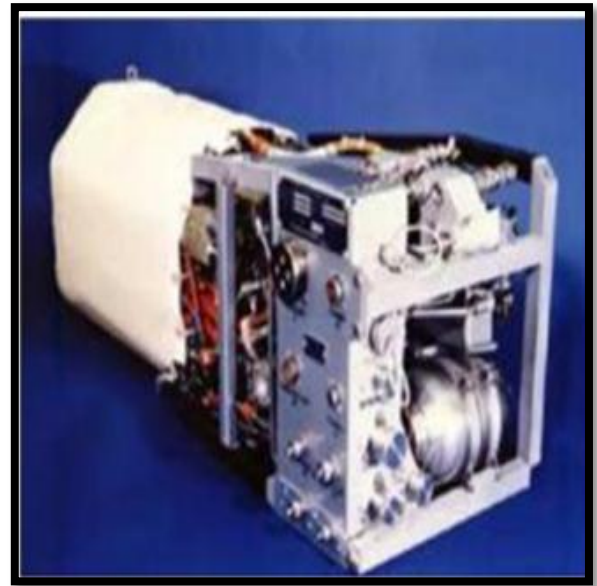
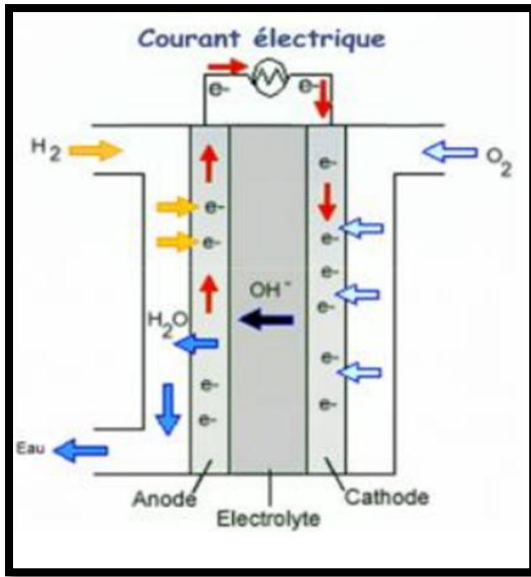


Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution de KOH, qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH⁻). Comparé aux piles à électrolyte acide, cet électrolyte a l'avantage, d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour certaines applications spécifiques

L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former un composé de carbonate, ce qui réduit énormément le rendement de la pile à combustible. En effet, le CO₂ contenu dans l'air réagit avec l'électrolyte dans la réaction suivante :



Les catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le cout global du système. Le magnésium métallique ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire un assemblage en reliant plusieurs piles en série[6].



(a)

(b)

Figure I.8:Schéma de fonctionnement d'une pile AFC(a) Module de PAC du «SpaceShuttle » de la NASA(b) [7].

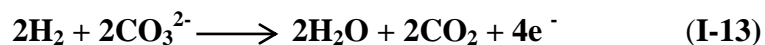
I.1.3.2.Les piles à combustible à haute température

On distingue deux types qui sont : MCFC, SOFC

A .La pile à carbonate fondu (MCFC)

Le développement des piles à combustible à carbonate fondu à débuter dans le milieu du vingtième siècle. Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements supérieurs à 50%, voire supérieurs à 70% lorsqu'ils sont combinés à d'autres générateurs. De plus les MCFC peuvent utiliser une large gamme de carburant, et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas des piles à basses températures.

A l'anode, on a la réaction suivante :



Au niveau de la cathode :



L'électrolyte est fait d'un mélange de carbonates de métaux alcalins retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO_2). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel de la côte de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée [6].

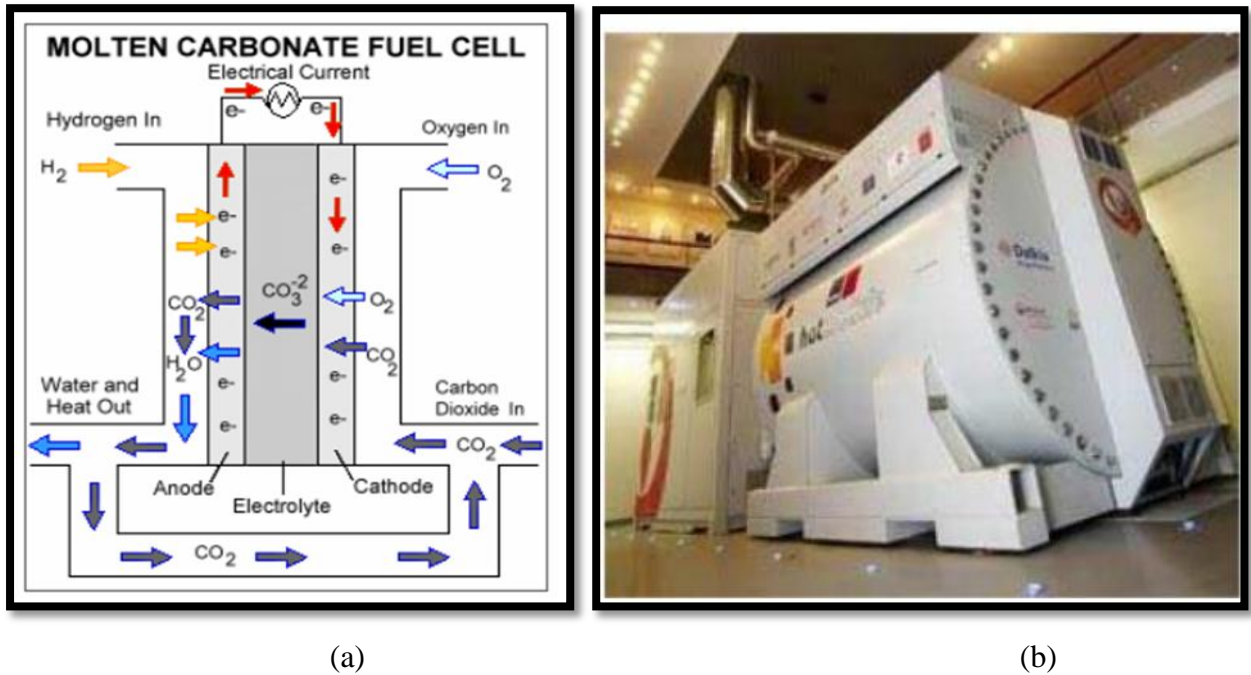
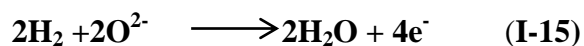


Figure I.9: Schéma de fonctionnement d'une MCFC (a) et Pile MTU à l'OPAC de la Porte Briançon (Paris) (b) [7].

B .La pile à oxyde solide(SOFC)

Le principe de fonctionnement des SOFCS est basé sur le mécanisme suivant : l'oxygène est dissocié à la cathode en O^{2-} , puis l'anion migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

A l'anode:



A la cathode:



La caractéristique principale des SOFCS réside donc dans leur température de fonctionnement (600 à 1 000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température présente un double avantage. Elle permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures, qui pourront être facilement reformés se passant de catalyseur à base de métaux nobles. Elle produit d'autre part une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération, le rendement pouvant atteindre ainsi 80%. Mais elle présente également un inconvénient, la mise en température est longue et complique tout utilisation à cycles courts et répétitifs (comme dans le cas de transport). Pour ces raisons, la technologie se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération (domaines couvrant des puissances allant de 1Kw à quelques dizaines de Mw). Grâce à son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides, elle trouvera également un débouché dans la propulsion navale. La mise au point de ce type de pile, de par sa haute température de fonctionnement et la résolution des problèmes thermomécaniques de tenue de matériaux est assez complexe. Une des particularités de la SOFC et son électrolyte solide, habituellement du zirconium (Zr_2) dopé d'une mole de 8 à 10% d'ytterbium (Y^{3+}), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O^{2-}). Les SOFCS peuvent être de conceptions planes, monolithique et tubulaires, et utiliser de l'acier inoxydable, de l'acier austénitique, des matériaux céramiques selon les températures de fonctionnement et l'électrolyte désiré [6].

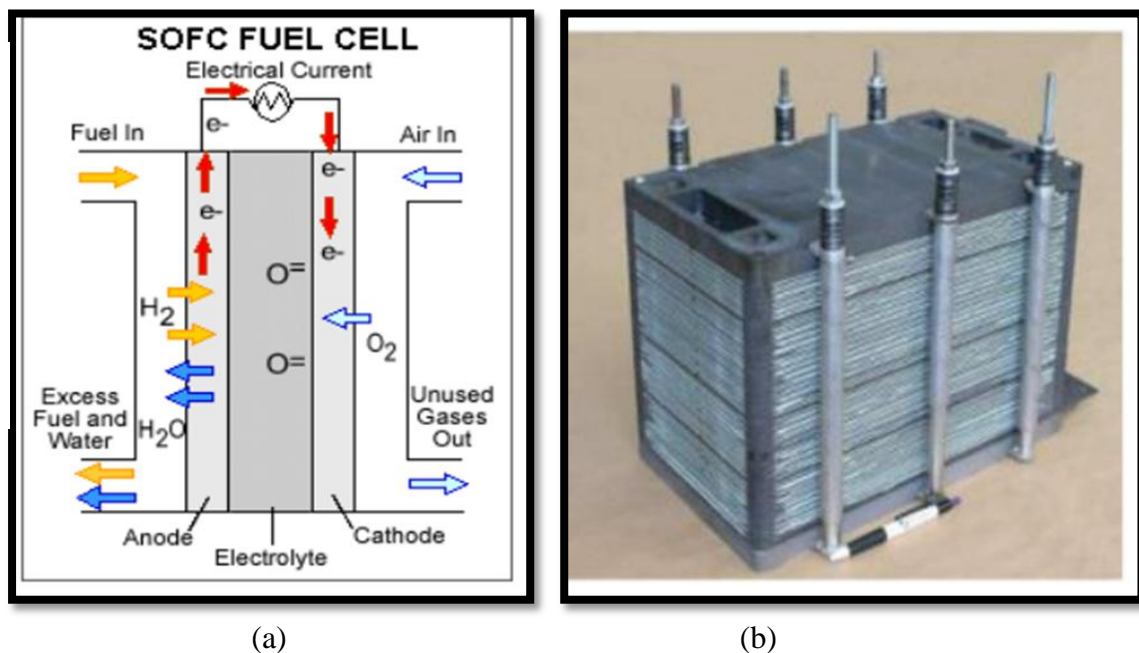


Figure I.10 : Schéma de fonctionnement d'une SOFC(a) et Module plan testé par le Centre de Jülich(b) [7].

I.2.Piles à combustible à alcool direct (DAFC)

Comme leur nom l’indique, ces piles utilisent des alcools comme combustible, et non le dihydrogène. Les piles à alcools ont soulevé beaucoup d’intérêt puisque l’entreposage de ces combustibles est plus simple que celui de l’hydrogène dû à leur nature liquide et au fait, que les infrastructures déjà présentes nécessiteraient peu de transformations. Les alcools offrent des propriétés thermodynamiques les plaçant de manière compétitive face à l’hydrogène[10].

Tableau I-2 : Données thermodynamiques associées à certaines réactions (conditions standards) [10].

Combustible	$\Delta G_{\text{formation}}$ KJ/mol	E Vvs SHE	E_{emf} V	$\Delta G_{\text{réaction}}$ KJ/mol	ΔH KJ /mol	η_i %
H ₂	0	0	1,23	-237,129	-285,83	83
CH ₃ OH	-9,3	0,016	1,213	-702,7	-726,7	96,7
C ₂ H ₅ OH	-97,3	0,084	1,145	-1326,7	- 1367,9	97

La transformation d'un alcool en dioxyde de carbone nécessite l'apport d'un atome supplémentaire d'oxygène, qui est apporté par l'eau. Les réactions observées à l'anode et à la cathode sont donc :

✓ A l'anode :



✓ A la cathode :



Le schéma général de fonctionnement d'une pile à combustible à alcool direct représenté par la figure ci-dessous montre le cas où la pile est alimentée en éthanol [4].

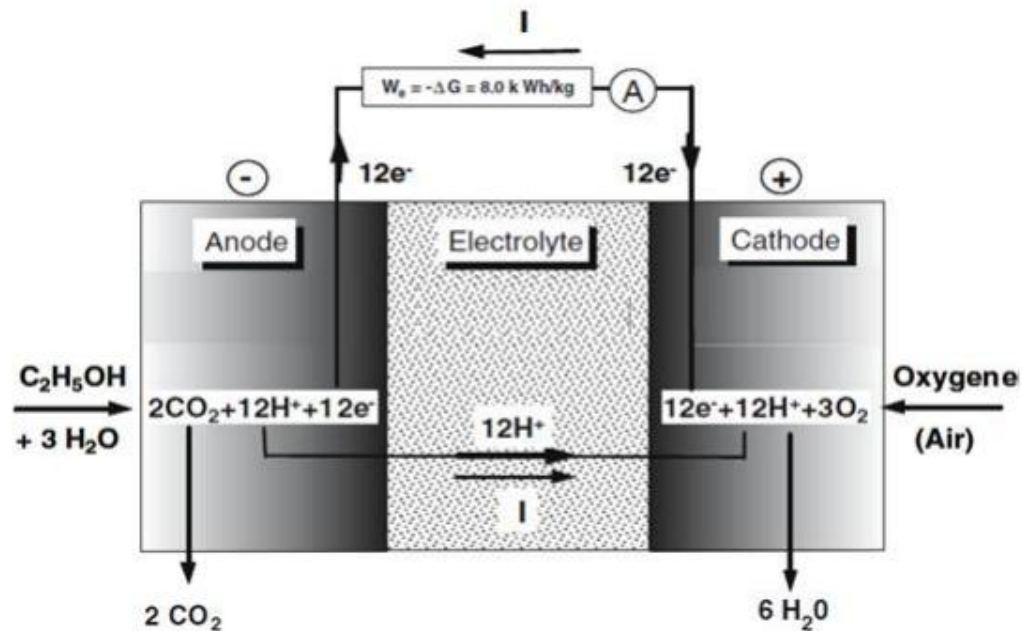


Figure I.11 : Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct [4].

I.3. Electro catalyseurs de la réaction d'oxydation des alcools

I.3.1 .Electrocatalyseurs à base de platine

L'activité catalytique du platine diminue à cause de son empoisonnement principalement par le monoxyde de carbone et de sa faible activité pour rompre la liaison C-C dans l'éthanol, qui doit être brisée pour obtenir une oxydation complète. La tendance actuelle est de préparer des électrocatalyseurs bi, tri-métalliques à base de particules nanométriques sur un support carboné afin d'augmenter considérablement l'aire spécifique donc les performances de la couche active par rapport à une surface de platine massif, de réduire au maximum l'effet de l'empoisonnement et de minimiser le cout des catalyseurs. A l'heure actuelle les électrocatalyseurs à base de platine sont les matériaux les plus utilisés dans l'anode des piles à combustible à alcools direct, étant donné que le platine possède la meilleure activité catalytique pour la réaction d'oxydation du méthanol et de l'éthanol par rapport à tous les autres électrocatalyseurs sans platine [4].

I.4 .Mécanismes des réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sur platine

Les réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sont les réactions électrocatalytiques les plus importantes pour les piles à combustible à alcool direct (DAFC), qui sont visiblement, de nos jours, le meilleur choix parmi les différents types de piles à combustible à basse température[11].

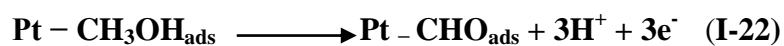
✚ Le méthanol est l'une des molécules les plus étudiées en électrochimie si l'on s'en réfère aux revues récentes disponibles sur le sujet d'une part pour son intérêt dans le développement des piles à combustible, d'autre part, à cause de sa structure simple, c'est une molécule souvent choisie comme molécule modèle pour comprendre le mécanisme de réaction[12].

Peu de matériaux sont capables de permettre l'adsorption du méthanol. En milieu acide, seuls les catalyseurs à base de platine, dans l'état actuel des connaissances, se sont montrés stables et actifs. Depuis quelques années, des progrès significatifs ont donc été réalisés dans la compréhension de la réaction d'électrooxydation du méthanol[12]. Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation du méthanol sur platine en milieu acide ou alcalin a été détaillé par les auteurs des références [13] et [14], il peut être résumé comme suit :

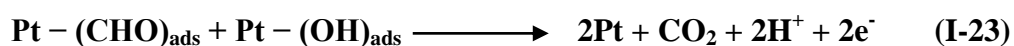
La première étape consiste en l'adsorption du méthanol en solution à la surface du platine.



Ensuite plusieurs étapes de déshydrogénation ont lieu, c'est-à-dire les étapes par lesquelles les atomes d'hydrogène quittent le méthanol adsorbé $\text{Pt} - \text{CH}_3\text{OH}_{\text{ads}}$ conduisant à la formation de formate adsorbé.



Ensuite ce dernier est oxydé en CO_2 par l'intermédiaire des ions OH^- provenant de l'oxydation de l'eau :



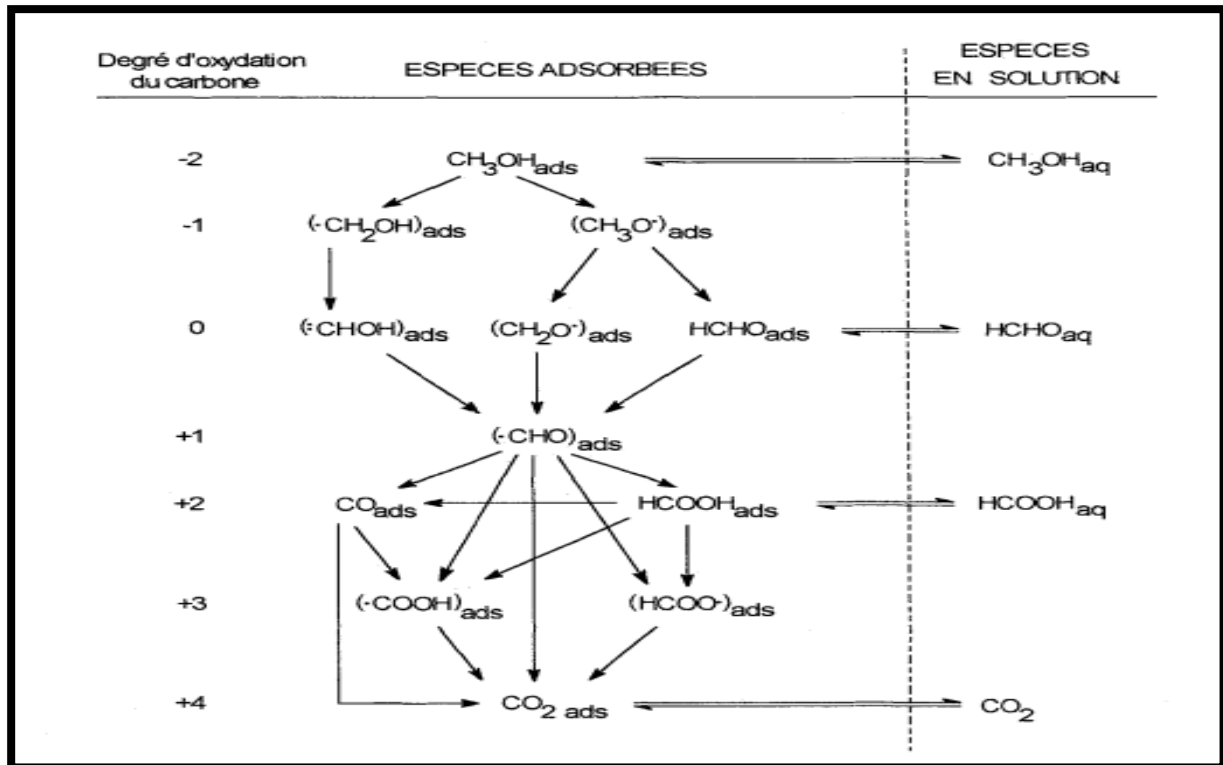


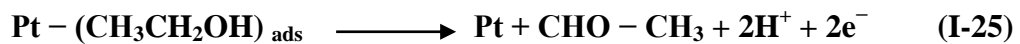
Figure I.12: Mécanismes réactionnels détaillés de l'oxydation électro catalytique du Méthanol[15].

Dans le cas de la réaction d'électro-oxydation du méthanol, nous savons aujourd'hui que la rugosité de l'électrode à base de platine permet de diminuer l'empoisonnement dû à CO_{ads} sur de larges terrasses de platine peuvent en effet se former des îlots de CO_{ads} qui conduisent à un blocage partiel de l'électrode. La diminution de ces terrasses, induite par une forte rugosité du polymère et une diminution de la taille des particules, doit donc limiter la formation des îlots de CO_{ads} . C'est donc logiquement qu'une diminution de l'empoisonnement par CO_{ads} a été observée sur des électrodes de type polymère/platine par rapport à des électrodes massives de platine [12].

Comme dans le cas du méthanol le mécanisme réactionnel de l'électrooxydation de l'éthanol sur platine est complexe. Cependant, des progrès substantiels ont été réalisés ces dernières années. Les mécanismes réactionnels et les intermédiaires adsorbés réactifs et poisons ont pu être identifiés grâce à l'utilisation conjointe de méthodes spectroscopiques "in situ" (en particulier la spectroscopie de réflectance IR), et de techniques analytiques "en ligne" (chromatographies liquide et gazeuse).

Ces études ont révélé que les produits de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol que se soit en milieu acide ou basique, produisaient le dioxyde de carbone, l'acide acétique ainsi

que l'acétaldéhyde. La réaction complète d'électrooxydation de l'éthanol passe par des étapes de déshydrogénation successives de la molécule, suivies/ou simultanément avec, la rupture de la liaison C-C. Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol a été rapporté par les auteurs des références [14] et [16], il peut être résumé comme suit : D'abord une étape d'adsorption dissociative de l'éthanol qui conduit à la formation de l'acétaldéhyde CHO – CH₃ (AAL) selon les réactions suivantes :



Ensuite, l'acétaldéhyde est oxydé soit en acide acétique (AA), soit en méthane, soit en CO. Le mécanisme détaillé est présenté sur la figure I.13 [11].

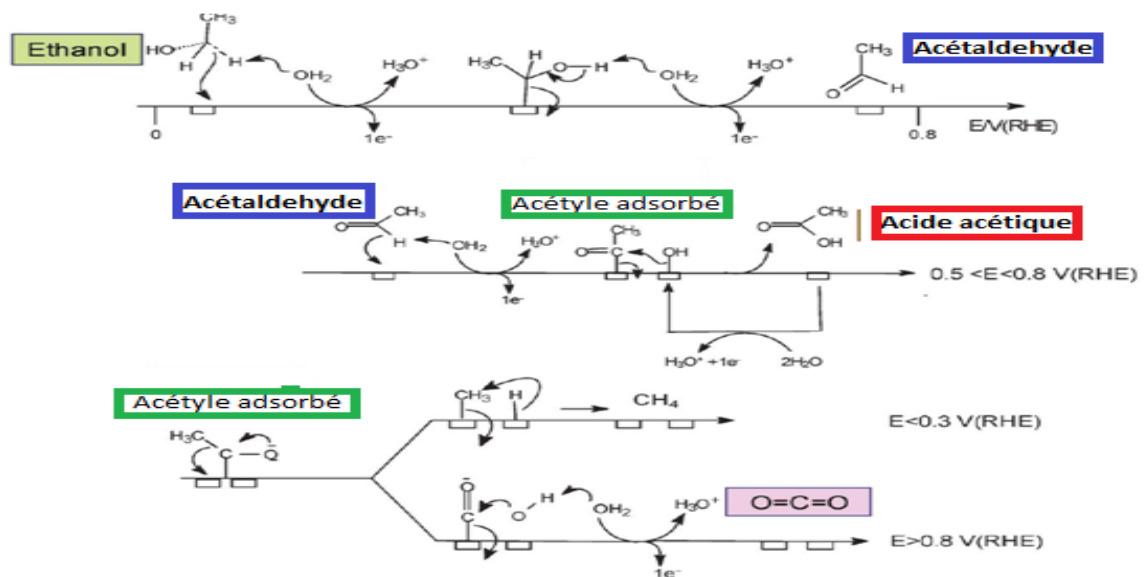


Figure I.13 : Mécanisme proposé pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces avec remplissage de couleur ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique)[4].

I.5. L'oxydation du glycérol :

Le chemin réactionnel de l'électrooxydation des alcools est influencé par la nature, la structure et la composition des catalyseurs mono-et multi-métalliques. En particulier, l'électrooxydation du glycérol peut suivre deux chemins réactionnels différents selon que les fonctions « alcool » primaires ou la fonction « alcool » secondaire soient

préférentiellement attaquées lors de la première étape du processus. Cela peut conduire à différents types de produits selon les schémas réactionnels suivants:

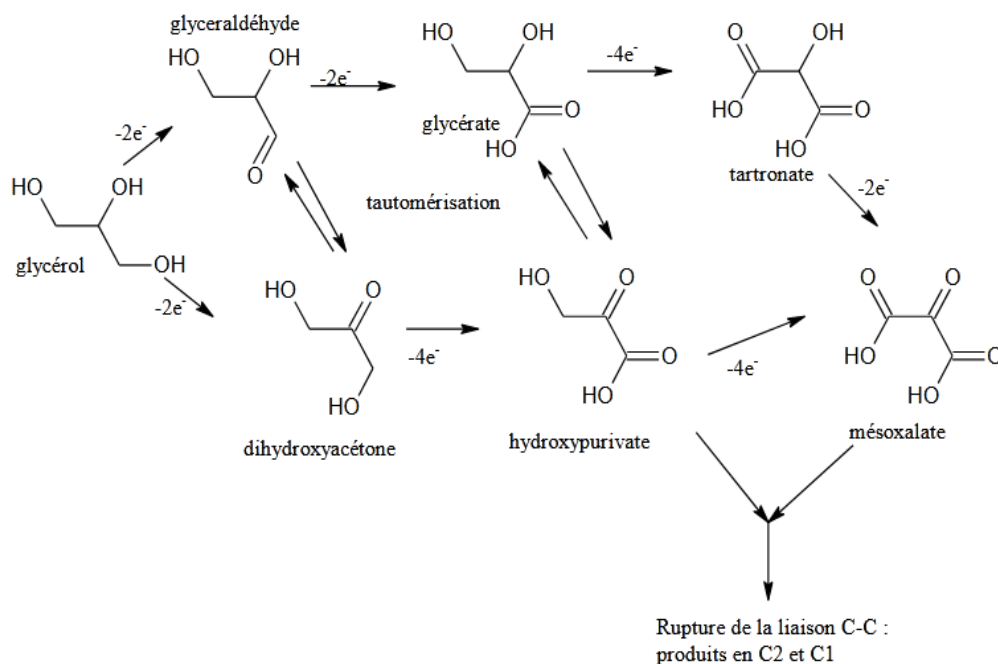


Figure I.14 : Les schémas réactionnels de l'électrooxydation du glycérol [17].

Le platine est considéré comme le meilleur matériau catalytique pour l'oxydation des alcools en milieu acide en raison de sa capacité à réaliser la rupture des liaisons C-H et à adsorber les alcools à bas potentiels. C'est un matériau de référence pour l'électrooxydation du glycérol[17].

I.5.1. L'oxydation du glycérol sur platine

Ces dernières années, plusieurs études ont été menées sur des électrodes à base de platine pour l'oxydation du glycérol. Fernandez et al. ont analysé les produits de réaction de l'oxydation du glycérol sur des catalyseurs à base de nanoparticules de platine supportées sur nanotubes de carbone obtenus par réduction par l'éthylène glycol. Les nanoparticules de Pt présentent des tailles de l'ordre de 2,8 nm. L'étude de l'activité par voltammétrie a mis en évidence l'existence de plusieurs pics d'oxydation du glycérol. En outre, le pH du milieu a un effet notable sur l'électro-oxxydation du glycérol. En milieu acide, l'oxydation du glycérol conduit aux acides glycolique, oxalique et formique lorsque le potentiel est fixé à une valeur située dans la zone de formation des oxydes de surface. Cependant, lorsque le potentiel d'électrode est fixé à une valeur située avant le début de la formation des oxydes de surface du platine, la sélectivité vers la formation de glycéraldéhyde devient très élevée. En

milieu alcalin, bien que la vitesse de conversion soit sensiblement plus élevée qu'en milieu acide, très peu de produits provenant de la rupture de la liaison C-C sont obtenus, indépendamment du potentiel appliqué à l'électrode. Sur la base de mesures HPLC et de nano balance électrochimique à cristal de quartz, Kwon et al. ont trouvé une dépendance du mécanisme avec le pH: la formation de glycérate à partir de glycéraldéhyde adsorbé se produit principalement en milieu alcalin. Lorsque le pH diminue, le glycéraldéhyde devient le principal produit de réaction [17].

I.6. Les électrodes modifiées

I.6.1. Définition

Les électrodes modifiées (EMS) sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance ou une modification à sa surface. Cette substance confère à cette électrode toutes ses nouvelles propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimique...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance à un nouveau concept de l'électrode modifiée. Les modifications de surface ont généralement pour objet d'accroître la spécificité et la cinétique de la réaction électrochimique par l'intermédiaire de 'catalyseurs' immobilisés sur l'électrode sous forme d'un film (médiateur redox), soit par formation de groupements fonctionnels à la surface même du substrat conducteur. Différentes techniques d'immobilisation de substances à la surface des électrodes ont été réalisées : soit en utilisant des moyens chimiques, soit par adsorption, soit par recouvrement mécanique. Dans ce contexte, les électrodes modifiées sont une voie prometteuse pour la conception de système électro catalytique pour l'électroxydation des substances organiques comme par exemple les alcools et minérales comme les sulfites, et l'électro réduction des nitrates, nitrites[18].

I.6.2. Application des électrodes modifiées

Les domaines d'application des électrodes modifiées sont larges et nombreux, on cite par exemple l'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse.

Au niveau du laboratoire d'électrochimie-corrosion, de nombreuses électrodes modifiées ont été préparées depuis 1996. On cite comme exemples :

➤ La modification de PPy/fer, par des particules de cuivre et de nickel qui a été testée vis-à-vis de la réduction des protons.

- Electrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe(CN)₆³⁻ pour la détection de l'acide ascorbique et l'acide urique
- La modification de PPy/fer par électrodéposition de cuivre et application à la réduction du proton
- Electrode de film de POMA synthétiser par voie chimique sur le plexiglas et modifié par des particules d'or pour l'oxydation de l'hydrazine
- Electrode de PPy/fer modifié par des nanoparticules d'or et leur utilisation comme capteur pour la détection de l'hydrazine
- Electrode de film polypyrrole synthétisé sur un substrat cellulosique, modifié par des particules d'oxyde de cuivre et application à l'électroréduction des nitrates[18].

I.7. Avantages et inconvénients des piles à combustibles

I.7.1. Les avantages

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

- Hauts rendements énergétiques : Actuellement, le rendement de conversion en énergie électrique varie selon le type de pile et est généralement supérieur à 50 %. L'énergie non convertie en énergie électrique émise peut être valorisée.
- Faibles émissions sonores : Le cœur d'une pile n'émet pas de bruit, son fonctionnement est silencieux contrairement aux moteurs ou aux turbines à gaz. Seuls la ventilation, le convertisseur et la circulation des fluides sont audibles (compresseurs, pompes, ventilateurs) : un atout pour réduire la pollution sonore des villes.
- Peu d'émissions polluantes : L'émission dégagée par un véhicule équipé d'une pile à combustible est quasiment nulle. En effet, le système en lui-même n'émet pas de CO₂ mais c'est dans la fabrication de l'hydrogène que l'on dégage des éléments polluants.
- Diverses températures de fonctionnement : Pour les applications mobiles, la température à l'intérieur du moteur n'atteint que 80 °C au maximum, alors que la température du cœur d'un moteur diesel est de plus de 1000 °C. La température d'échappement des gaz de la pile est de 110 °C contre 800 °C pour un moteur traditionnel. Ces avantages des PAC augmentent d'autant plus le nombre et la diversité d'applications des piles à combustible.

➤ Pas ou peu d'entretien : La pile à combustible ne provoque aucun mouvement: Il n'y a donc pas d'usure et elle ne nécessite aucun entretien. Ces données restent cependant théoriques compte tenu de la courte existence des piles à combustible. C'est pour cela que de nombreuses expériences sont en cours.

I.7.2.Les inconvénients

➤ La sécurité : Il y a peu d'éléments qui peuvent être considérés comme dangereux dans les constituants d'une PAC. Seul l'hydrogène est une matière première explosive.

➤ Le stockage (les fuites) : Les fuites de l'hydrogène sont un problème inquiétant lors de sa production. Ces fuites sont inévitables, et on imagine facilement leur importance dans le cas d'une production à grande échelle.

➤ Le stockage (l'inflammabilité) : L'hydrogène est un gaz classé « extrêmement inflammable ». Il peut exploser à partir d'un apport d'énergie d'inflammation très faible. En effet, une étincelle suffit si elle apporte une énergie de 0,02 milli-joule (Mj).

➤ Le prix de l'hydrogène : Le prix reste élevé en comparaison avec les autres hydrocarbures mais il pourrait réduire considérablement en fonction de ces différents facteurs (quantité, source hydrocarbure, transport).

➤ Prix très élevé : À cause des matériaux qui la compose ; Exemple : Catalyseur composé en platine un métal noble, rare et très cher[19].

I.8 Applications des piles à combustible

La PAC peut être utilisée dans quasiment toutes les applications où de l'énergie électrique est demandée. Nous distinguons principalement trois familles d'applications :

➤ Les applications de transport dans les quelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embaqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine).

➤ Les applications stationnaires où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées.

➤ Les applications portables qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.) [19].

I.8.1. Les applications portables

Pour les applications portables, les PAC sont en concurrence avec les batteries. Le but est de gagner en temps d'autonomie et pouvoir recharger plus vite des réserves d'énergie épuisées. Les piles utilisées dans ce domaine doivent être extrêmement robustes et peu sensibles aux conditions extérieures. De plus, elles doivent satisfaire de fortes contraintes d'encombrement et de poids.

Un grand nombre de prototypes a été réalisé par différentes sociétés travaillant sur ces types de piles. Le méthanol est le combustible préféré pour les petites applications car, il est liquide et peut être facilement transporté. Cette famille d'applications inclut l'ensemble des appareils électroniques portables (ordinateurs, téléphones, assistant de poche, etc.). Ces appareils souffrent actuellement de leur faible autonomie même avec la plus performante batterie ion-lithium. L'avantage principal de la PAC dans de telles applications est que l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant qui peut être rechargé instantanément. Parmi les différents types de piles, deux seulement sont susceptibles d'avoir des applications portables : il s'agit des PEMFC et des DMFC. Ces deux piles sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement (entre 60 °C et 80 °C), ce qui diminue les problèmes de gestion thermique. Cependant, leur miniaturisation reste un grand défi du point de vue architecture [20].



Figure. I.15 : Micro-générateurs et portables-PAC méthanol direct (portable)[19].

I.8.2. Les applications stationnaires

Les applications stationnaires sont les plus diversifiées parmi les applications des piles, cela est dû aux facteurs suivants :

- Elles regroupent un large spectre de puissance du kW à plusieurs MW.
- Elles couvrent des applications allant de l’approvisionnement d’électricité à la cogénération en passant par la génération de vapeur ou de froid.
- Leur aptitude à utiliser divers ou même tous les types de piles possibles.
- Elles ont plus de possibilités au niveau des carburants consommés.

Elles répondent aux besoins de plusieurs types de clients possibles (particuliers, entreprises, services publics, militaires) avec des objectifs, des spécifications et des budgets différents.

Dans les applications stationnaires, la PAC délivre de l’énergie électrique à des endroits où un réseau n’est pas disponible ou quand la production simultanée de chaleur et d’électricité (cogénération) permet un rendement élevé. Dans ces applications, un apport de combustible est moins cher que l’établissement d’une alimentation continue par câble. L’hydrogène peut être produit sur place par des éoliennes ou par des panneaux photovoltaïques. Un autre avantage des PAC dans ces applications se manifeste par la diminution du bruit et de la maintenance comparativement au générateur diesel utilisé habituellement. En outre, la cogénération permet une production d’énergie avec un rendement très élevé, car les pertes sont valorisées sous forme de chaleur. Parmi un grand nombre d’installations réalisées, nous citons la pile PAFC raccordée au réseau EDF et implantée par l’entreprise UTC Fuel Cell dans l’agglomération de Chelles en Seine-et-Marne. Elle fournit une puissance électrique de 200 kW et une puissance thermique de 200 Kw [20].

I.8.3. Les applications transports

Le domaine de transport est à l’origine du développement de la PAC pour résoudre les problèmes de l’augmentation du prix du pétrole et de la dégradation climatique. Utilisée dans des véhicules routiers, les PAC présentent des alternatives au niveau des combustibles consommés et contribuent à une grande baisse de pollution. Comparativement à la technologie traditionnelle (moteur thermique), les PAC offrent un comportement plus agréable lors de la conduite et fournissent un rendement plus élevé. De plus, elles sont peu polluantes ou même non polluantes en fonction du combustible utilisé. Compte tenu de la contrainte du coût qui est

particulièrement forte dans le secteur de transport et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous familles différentes :

- La propulsion du véhicule qui demande une puissance allant de 20 à 50 Kw.
- L'APU (Unité de Puissance Auxiliaire) pour l'alimentation en électricité des appareils de bord comme la climatisation, le chauffage ainsi que l'alimentation des appareils électroniques. La puissance délivrée par l'APU peut aller jusqu'à 5 Kw [20].



Chapitre II

*Techniques Et Conditions
Expérimentale*

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différentes techniques électrochimiques et non électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail, ensuite nous décrirons les réactifs, le matériel et les différents protocoles opératoires suivis pour la préparation, la modification et la caractérisation des électrodes utilisées dans le cadre de cette étude.

II.1. Techniques électrochimiques

II.1.1. La voltammétrie

La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés test présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés[21].

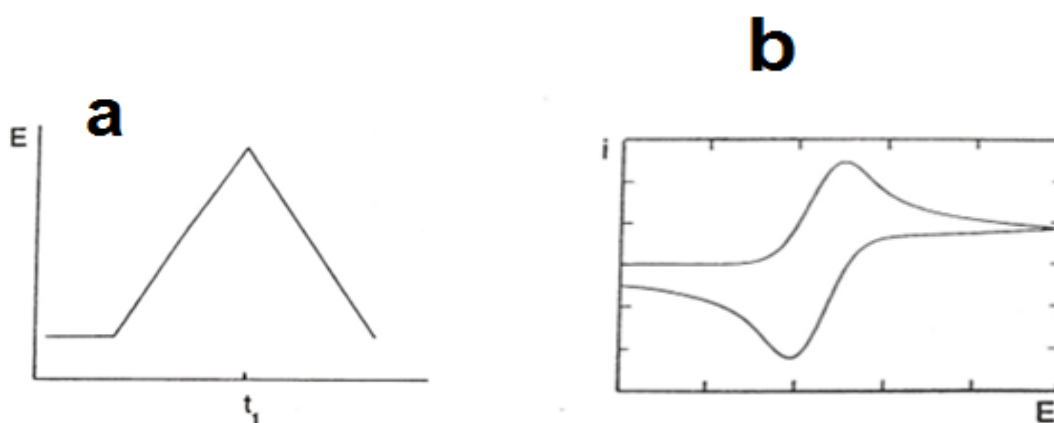
Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse du système étudié à la sollicitation responsable de la production de réactions électrochimiques en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel). Pour une même réaction, la forme de la réponse voltamétrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées[22].

II.1.1.1. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (voltammétrie cyclique) est une méthode de caractérisation électrochimique basée sur la variation contrôlée du potentiel électrique appliqué sur un échantillon. Elle permet l'étude des propriétés redox d'éléments chimiques à l'interface entre l'électrode et l'espèce en solution). La voltammétrie cyclique peut aussi être utilisée pour la mesure de paramètres cinétiques: soit électrochimiques ou chimiques[23].

Elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour)[24].

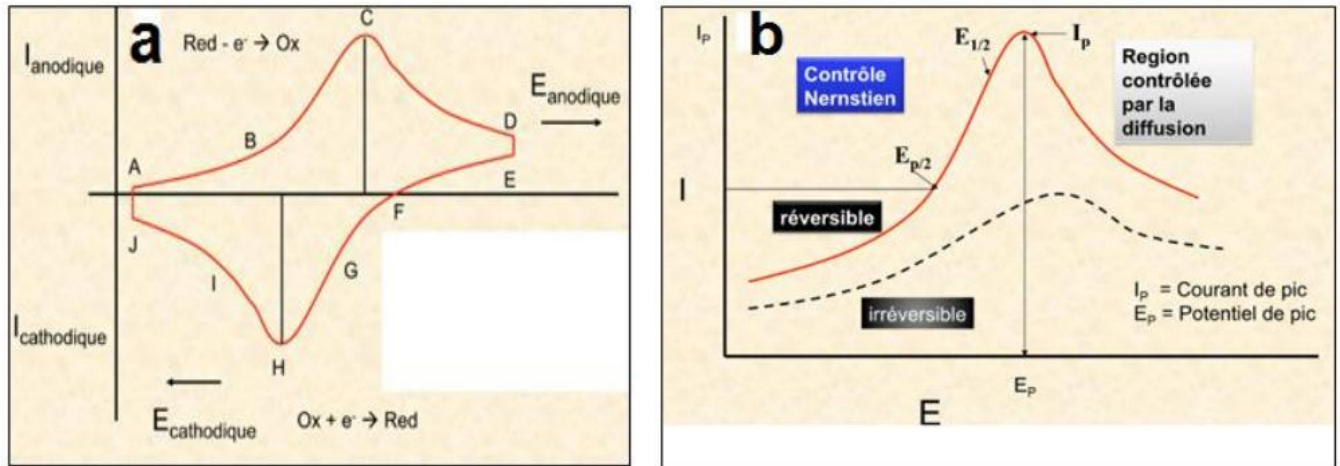
Au cours d'un balayage de voltammétrie cyclique, le courant de la cellule électrochimique est mesuré en fonction du potentiel appliqué. Le potentiel d'une électrode en solution est linéairement cyclé à partir d'un potentiel de départ jusqu'à un potentiel final, puis s'en suit un retour au potentiel initial (**FigureII.1a**). On peut obtenir une série multiple de cycles à une vitesse de balayage définie. Ainsi, un tracé du potentiel en fonction du courant est donc produit (**FigureII.1b**)[23].



FigureII.1: Principe de la voltammétrie cyclique :

a) Balayage linéaire du potentiel. b) voltammogramme correspondant[23].

Pour détailler le principe de voltammétrie cyclique, l'étude des différentes étapes qui se déroulent au cours de la réaction redox est nécessaire. **FigureII.2a**. illustre clairement cela. En effet, dans une solution non-agitée, lorsqu'on effectue un balayage allant de A à C, l'électrode est l'anode et le courant augmente jusqu'à atteindre son maximum. On assiste à un contrôle de type nernstien (le potentiel d'équilibre dépend de la température ambiante). Ensuite de C à D, le courant diminue, la réaction est contrôlée par la diffusion (acheminement des espèces à la surface de l'électrode). Par ailleurs, de D à F, on a une décroissance due à l'inversion du courant capacitif. Lorsqu'on se déplace de F à H, on assiste à nouveau à une augmentation du courant cathodique ou de réduction, le système est à nouveau régi par la loi de Nernst. Enfin, partant de H à A, on assiste à une diminution du courant cathodique, qui est une fois de plus fonction de la diffusion [23].



FigureII.2: a) Présentation des différentes phases intervenant au cours d'une réaction redox par voltammétrie cyclique. b) illustration des différents types de systèmes redox et des potentiels qui interviennent en voltammétrie cyclique [23].

Il existe 2 principaux types de systèmes redox : le système réversible (pic anodique représenté par la courbe rouge en traits pleins (**FigureII.2b**) et le système irréversible (pic anodique représenté par courbe en pointillés noirs(**FigureII.2b**). Le système réversible ou rapide est un processus dans lequel la réaction qui lieu sur l'électrode est régie par la diffusion.

De surcroit, le courant de pic dépend de la vitesse de balayage. C'est le cas du système décrit sur (**FigureII.2.a**). En ce qui concerne le système irréversible ou lent, le transfert de charge assure le déroulement de la réaction. Il existe également un autre type de système qui est gouverné à la fois par la diffusion et la cinétique de transfert de charge: il s'agit du système quasi- réversible [23].

En voltammétrie, l'évolution de la tension a pour expression

$$E_{(t)} = E_i \pm v_b t \quad (II.1)$$

Avec:

E_(t): Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt) ;**E_i**: Potentiel initial appliqué à l'électrode ; **v_b** : Vitesse de balayage, $v_b = dE/dt$ (V/s) ; et **t**: Temps (s)[22].

On peut, en particulier, envisager d'effectuer un balayage retour immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel en inversant le sens de l'évolution de E (en conservant la même vitesse de balayage qui devient $-v_b$) [18].

Le signe (+) dans l'équation (II-1) correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur $E(t)$ porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage (figure II.3). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme ont présentées sur la **figure II -3** [22].

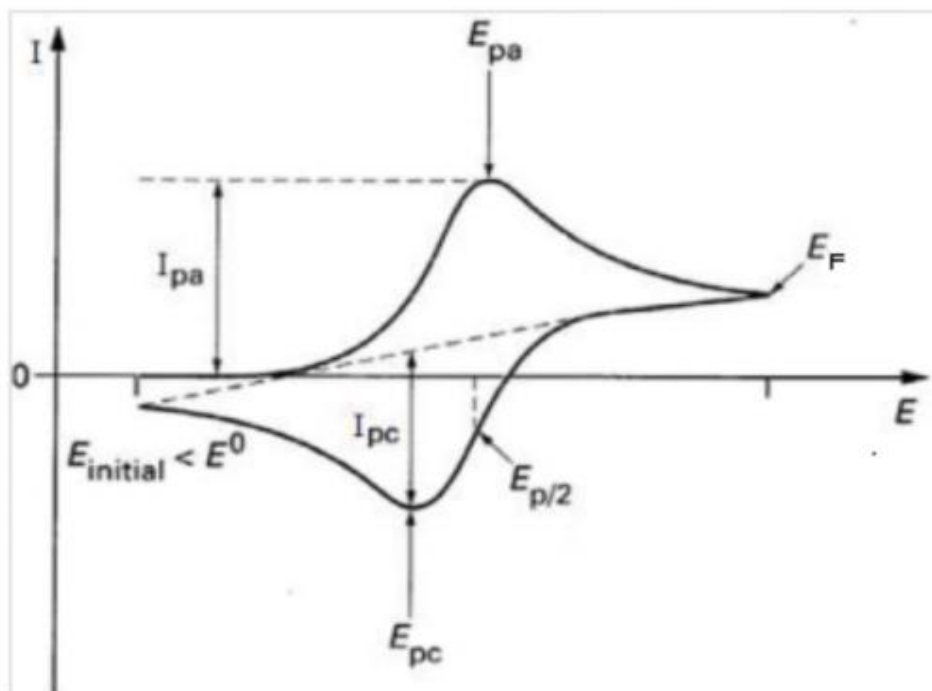


Figure II.3: Aspect général d'un Voltampérogramme cyclique entre E et E [22].

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

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

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

ΔE : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [22].

II.1.1.3. Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [21].

II.1.2 .La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électro actives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell

$$i = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

Où:

i: la densité de courant (A.cm^{-2}) ; **n**: le nombre d'électrons échangés ; **[F]**: la constante de Faraday 96500 C.mol^{-1} ; **D**: coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) ; **[C]**: la concentration (mole.cm^{-3}) ; et **t**: temps (s) .

Le courant est fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. La forme d'une courbe courant-temps est présentée sur la figure II.4 [25].

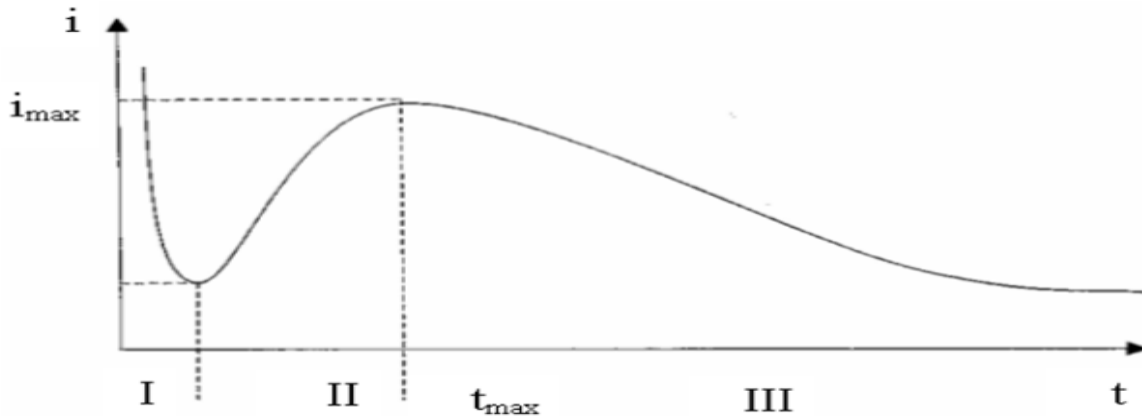


Figure II.4 : Allure générale d'une courbe courant –temps[25].

II.2. Techniques non électrochimiques

II. 2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.5). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc [26].

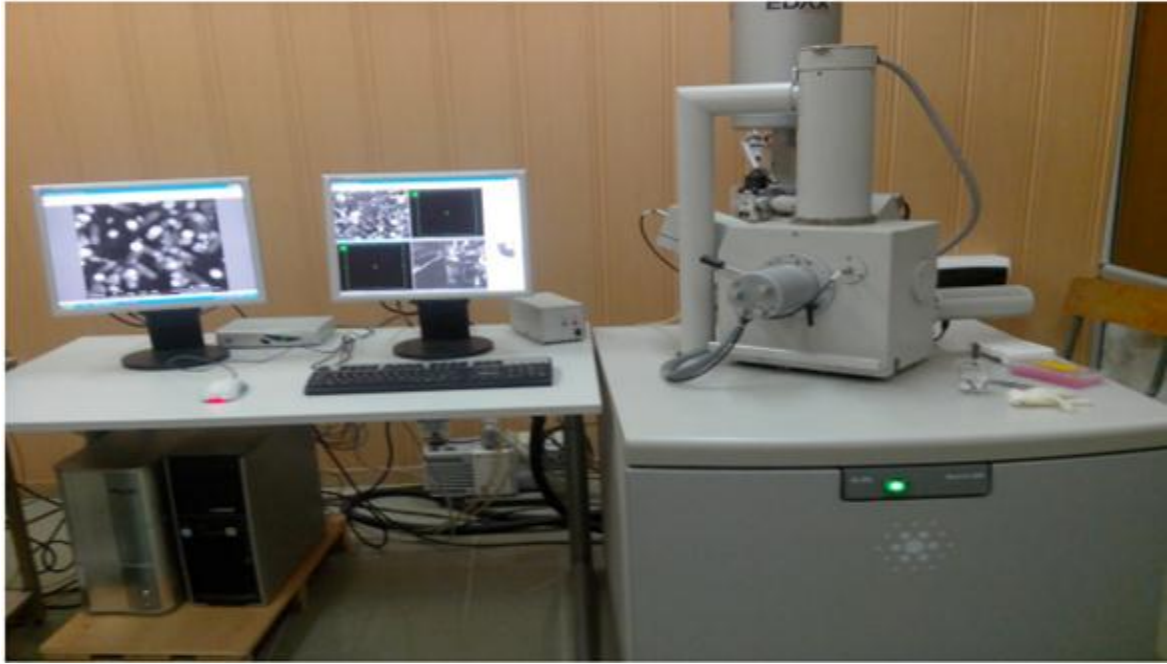


Figure II.5. Microscope électronique à balayage(MEB)[27].

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayon X (RDX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés[28], La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les constituants présents dans l'échantillon par comparaison aux cartes internationales de diffraction JCPDS, de déterminer les paramètres de maille d'un réseau cristallin et des positions atomiques (méthode de Rietveld), ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites « dDRX » en appliquant la méthode de Scherrer [29].

Le principe de cette méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayon X monochromatique, qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Wulff-Bragg.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \text{ (II.3)}$$

Où

n est l'ordre de réflexion; λ longueur d'onde ; θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

Plusieurs méthodes sont exploitées pour déterminer la taille des cristallites. Parmi ces méthodes, nous citons la plus répandue, celle de Scherrer (II.4) permettant le calcul de la taille à partir de la largeur à mi-hauteur.

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \text{ (II.4)}$$

Où :

D : taille moyenne des cristallites ;**k**: facteur de forme (≈ 0.9 lorsque la largeur est prise à la mi-hauteur) ; **λ** : longueur d'onde du rayonnement ; **β** : largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareil ; **θ** : angle de Bragg [22].



Figure II.6 : Appareil de la diffraction de rayon X (RDX)[22].

II.3. Partie expérimentale

II.3.1. Réactifs et produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans le cadre de ce travail sont listés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1.Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produits	Formule brute	Provenance
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochemchempharma
Chlorure de cuivre	CuCl ₂ .2H ₂ O	Ridel-de haen
Chlorure de nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	BolabGmbh ,bonn
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	Ridel-de haen
Huile de silicone	(C ₂ H ₆ OSi) _n	VwrBrolabo

II.3.1.1. Le glycérol

Le glycérol (1,2,3-propanetriol) (**Figure II.7**) ou glycérine est un composé organique naturel de formule brute C₃H₈O₃. C'est un composé chimique liquide incolore, inodore, non toxique visqueux et hygroscopique. Le nom « glycérol » dérive du mot Grec « γλυκυσ » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl W. Scheele. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le glycérol brut (glycérine) est pur à 70-80 % et avant commercialisation, il est purifié à 95,5-99%. Il est totalement soluble dans l'eau et les alcools, il est légèrement soluble dans de nombreux solvants courants tels que l'éther et le dioxane mais est insoluble dans les hydrocarbures [30]. Le tableau II. 2. regroupe les principales propriétés physicochimiques du glycérol.

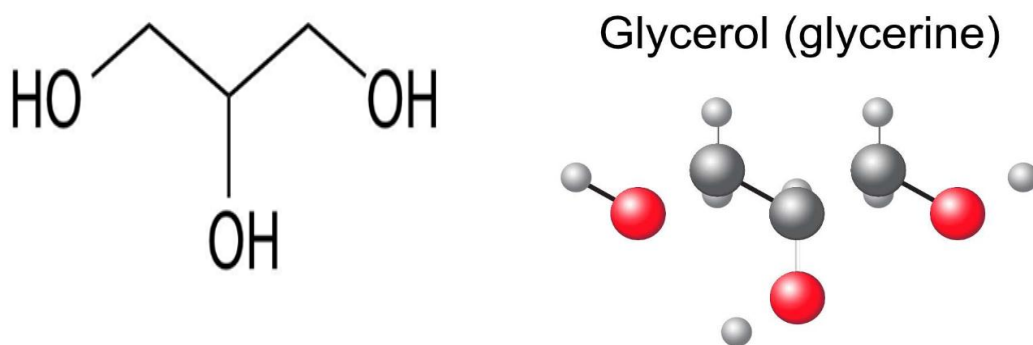


Figure II.7: Structure du glycérol[30].

Tableau II. 2. Propriétés physico-chimiques du glycérol[30]

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_3H_8O_3$
Masse molaire	$92,0938 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Composition molaire	C 39,13 %, H 8,76 %, O 52,12 %
pKa	$14,32\pm 0,1$, $13,68\pm 0,2$
Propriétés physiques	
T° fusion	$18,2 \text{ }^\circ\text{C}$
T° ébullition	$290 \text{ }^\circ\text{C}$
Densité	1,262
Viscosité à $20 \text{ }^\circ\text{C}$	1,49 (mPa.s)

Le glycérol contient trois groupes hydroxyles hydrophiles qui sont responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique. C'est une molécule hautement flexible formant à la fois des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Il existe 126 conformères possible du glycérol. Toutes ces conformations ont été étudiées par Callam et à l'aide des méthodes ab initio et DFT (Density Functional Theory). Les résultats obtenus à partir de la méthode DFT montre qu'en phase aqueuse le glycérol est stabilisé par une combinaison de liaisons hydrogène intramoléculaires et de solvation intermoléculaire des groupes hydroxyle. En phase condensée, le glycérol est caractérisé

par de fortes liaisons hydrogène. Aussi, un réseau de molécules hautement ramifiées reliées par des liaisons hydrogène existe dans toutes les phases et à toutes les températures. Le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule varie d'environ 2,1 dans l'état vitreux à 1,2 dans l'état liquide à haute température, avec une énergie d'activation moyenne de 6,3 kJ.mol⁻¹ nécessaire pour rompre la liaison hydrogène[30].

Applications

Le glycérol est employé dans de nombreux domaines, dont notamment :

➤ l'industrie de la cosmétique comme solvant, agent hydratant et lubrifiant. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol pour des dentifrices ou des bains de bouche. Il entre également dans la composition de crèmes hydratantes ou de produits capillaires. C'est un des composants des savons à la glycérine, notamment les savons de Marseille ;

➤ l'industrie alimentaire en raison de son goût sucré, pour retenir l'humidité et également comme solvant (E422). Il entre dans la composition de certains gâteaux ;

➤ l'industrie pharmaceutique pour améliorer l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. Il est, par exemple, utilisé dans les suppositoires, les sirops contre la toux ou des formulations pour administration par voie parentérale;

➤ l'industrie de la peinture comme agent assouplissant ou retardateur de séchage, et également dans la composition d'encre réinscriptibles ;

Le glycérol est utile dans d'autres nombreux domaines. Il a un rôle plastifiant pour la fabrication de cellophane ou du papier. Il lubrifie et assouplit les fils et tissus. Il est utilisé dans les fluides antigels, ainsi que pour des effets spéciaux tels que la simulation de transpiration ou pour faire des fumigènes. Aussi, il peut être utilisé comme agent de saveur dans les cigarettes, etc ..[30].

II.3.1.2.Le kaolin

On appelle souvent kaolin le matériau naturel minéral formé essentiellement la kaolinite. L'origine du mot kaolin et Kao Ling, nom provient d'une province chinoise. La kaolinite (argile) se présente comme une matière blanche, onctueuse au toucher, absorbant l'eau mise à son contact avec laquelle elle peut former une pâte plastique. La kaolinite est une espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ du groupe des silicates sous-groupe des phyllosilicates [31].

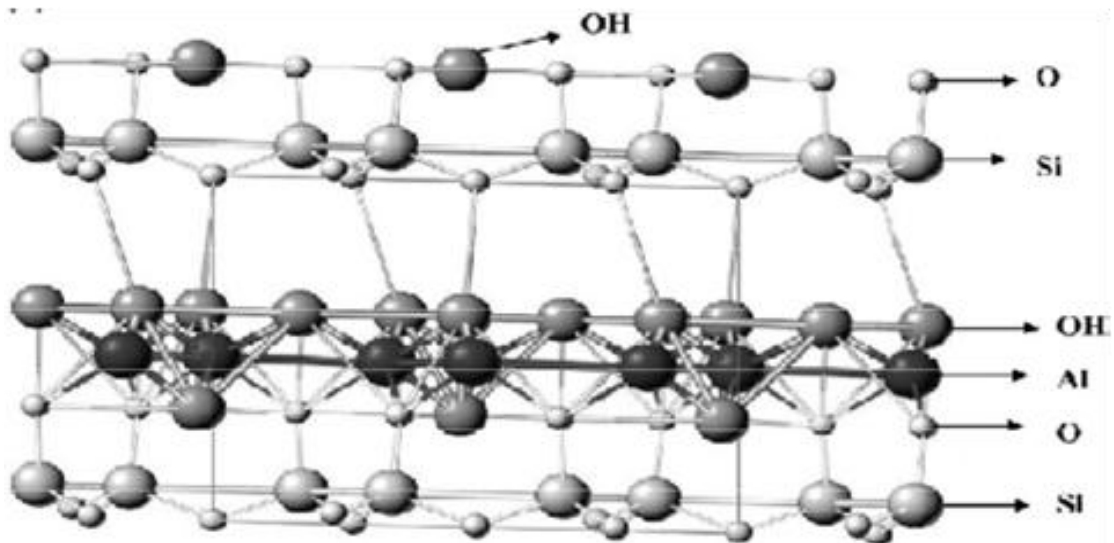


Figure II.8. Structure de la kaolinite [31].

Les propriétés du kaolin sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.3. Les propriétés physiques de la kaolinite

Formule chimique	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Masse formulaire	258,1604 ± 0,0036 μma H 1,56 %, Al 20,9 %, O 55,78 %, Si 21,76 %
Couleur	Blanc
Système cristallin	Triclinique
Surface BET	13,69 (m^2/g)

II.3.1.2.1 Formation du kaolin

Les kaolins ont été formés par la décomposition et la transformation très lente sous l'action des éléments climatiques de feldspaths ou de roches contenant des feldspaths telles par exemple de granite (roches composites formées d'un mélange de quartz de micas et feldspath) .On les trouve sur lieux même de leur formation mélangées à des débris des roches qui leur ont donné naissance [31].



Figure. II .9: Variétés de kaolin [31].

II.3.1.2.2. Structure cristalline

Le kaolin est essentiel des argiles , la charge électrostatique associée au feuillet de silice $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ est neutralisée par un feuillet adjacent $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$.La liaison entre ces deux feuillets est donc forte intensité : par contre , la couche ainsi formée se lie aux couches voisines grâce des liaisons de faible intensité de type Vander Waals assurées par les atomes d'hydrogène , ce qui conduit à la formation d'un solide dont les couches constitutives peuvent aisément glisser les unes sur les autres , en particulier si des molécules d'eau sont adsorbées entre ces couches .Cette caractéristique du kaolin explique la malléabilité des argiles et le fait qu'elle aient été la première matière utilisée par l'homme pour façonner des poteries .

Le centre des tétraèdres est occupé par un atome de silicium, celui des octaèdres sont occupés par les atomes d'oxygène alors que les petites sphères sont les atomes d'hydrogène [31].

II.3.1.2.3.Applications

➤ Le kaolin qui est en quelque sorte l'argile par excellence et la pure de toutes : on sait que cette terre employée pour la fabrication de la porcelaine.

➤ Le kaolin utilisé dans l'industrie du papier à la fois comme charge dans la masse du papier et comme revêtement de surface. Sa blancheur augmente l'éclat et l'opacité à la surface du papier, tandis que la taille et la forme des particules individuelles de kaolin lui procurent le brillant et la qualité d'impression requis pour certains types de papier. Citons comme exemples les papiers pour magazines et brochures, le papier couché, certains emballages ou boîtes, etc.

➤ Le kaolin se transforme en mullite et en verre lorsqu'il est cuit à des températures dépassant 1000°C. Il est utilisé dans les faïences: la vaisselle, les appareils sanitaires, et les carrelages. Il procure la résistance et la plasticité nécessaires pour la mise en forme de ces produits et réduit le degré de déformation pyroplastique lors de la cuisson.

➤ Le kaolin peut améliorer les propriétés optiques, mécaniques et rhéologiques d'une peinture. Les kaolins calcinés sont largement utilisés dans les peintures satinées et mates dont ils augmentent l'opacité.

➤ Le kaolin augmente la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion et la rigidité du caoutchouc.

➤ Le kaolin est utilisé dans les plastiques pour leur apporter finesse d'aspect, stabilité dimensionnelle et résistance aux attaques chimiques, pour dissimuler les structures de renforcement par fibres et pour réduire le retrait et la fissuration pendant la polymérisation et la mise en forme.

➤ Le kaolin entre dans la fabrication des fibres de verre utilisées comme armature de renforcement dans de nombreuses applications: des produits pour voitures et pour bateaux, du matériel sportif et des produits de loisirs, des produits pour l'aérospatial...etc.

➤ Le kaolin est utilisé pour les produits cosmétiques et produits pharmaceutiques [31].

II.3.1.3.Le graphite

La forme la plus stable de carbone pur à pression atmosphérique et à température ambiante est le graphite, bien qu'elle soit en générale trouvée sous une forme moins pure le charbon. Le graphite possède une structure lamellaire dont chacun des plans espace de 0.334 nm est constituée d'un réseau hexagonale (en nid d'abeille) d'atome de carbone.

Les liaisons au sein des plans sont covalentes, tandis que les liaisons inter planaires sont de type de Van Der Waals, donc faibles. C'est pourquoi le graphite est facile à feuilletter, chaque atome est lié à trois voisins les orbitales moléculaires de ses liaisons sont de type SP^2 c'est-à-dire que chaque électron lié se trouve dans un état combiné d'une orbitale atomique S et deux orbitales P^2 , le quatrième électron de valence, initialement dans l'orbitale atomique Pz^2 qui est orthogonal aux plans graphitiques forme alors des liaisons faiblement localisées avec ses voisins du même plan, ce dernier électron peut participer à la conduction électrique de graphite [32].

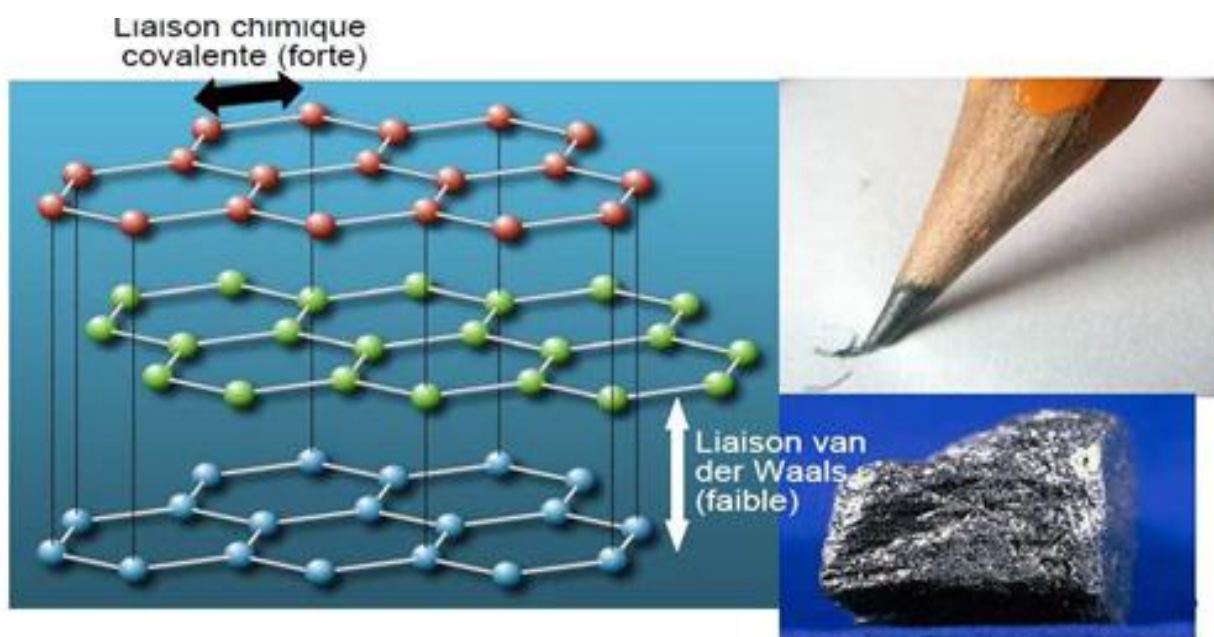


Figure. II .10. Structure de graphite[32].

II.3.2. Matériels utilisés

II.3.2.1. Montage et appareillage électrochimique

Le comportement électrochimique des électrodes modifiées (Cuk-CPE et Nik-CPE, Cuk-CPE 2 et Nik-CPE 2) a été étudié sur un potentiostat de marque VoltaLab PGZ-301 piloté par le logiciel Volta Master 4. Un potentiostat est un dispositif électronique de mesure nécessaire pour piloter une cellule à trois électrodes et exécuter la plupart des expériences électroanalytiques. Il se compose d'un circuit électrique qui est généralement décrit en termes simples par des amplificateurs opérationnels, mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail (E_T) et de référence ($E_{Réf}$) d'une cellule à trois électrodes, fait passer un courant I_c dans la cellule par l'intermédiaire de la contre électrode (C_E) et mesure le courant à l'aide de la chute ohmique aux bornes de la résistance [33].



Figure II.11. Le potentiostat PGZ 301.

Le potentiostat (Figure II.11) est relié à un ordinateur et une cellule électrochimique dans laquelle trois électrodes sont immergés suivant le montage indiqué ci-après (Figure II.12)

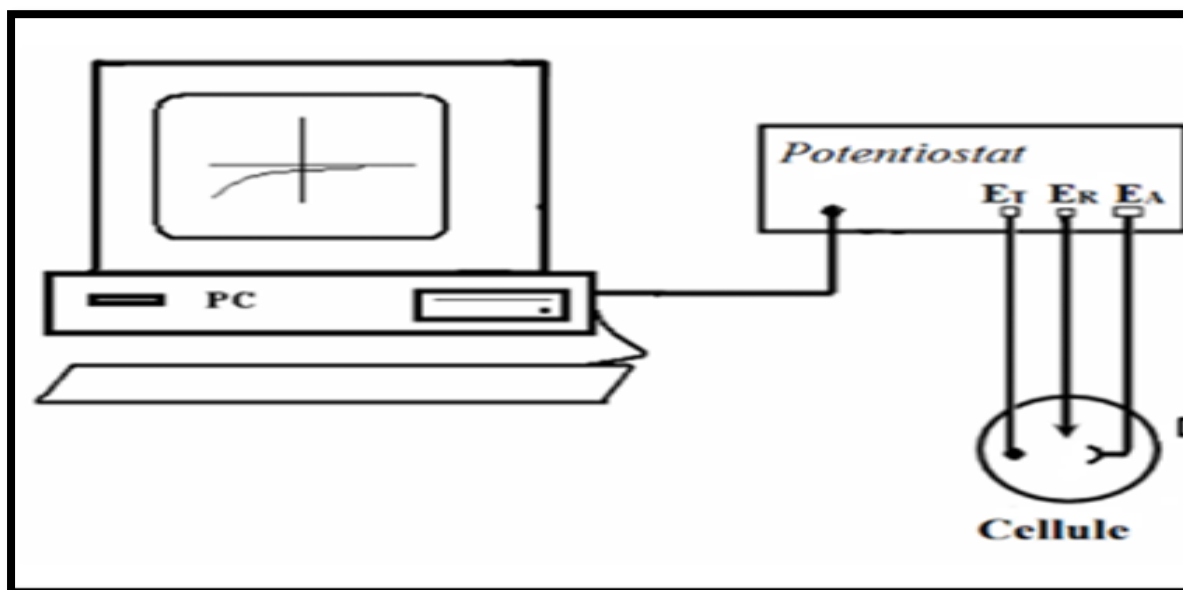


Figure II.12 : Schéma du montage électrochimique (votalab, cellule, ordinateur)[34].

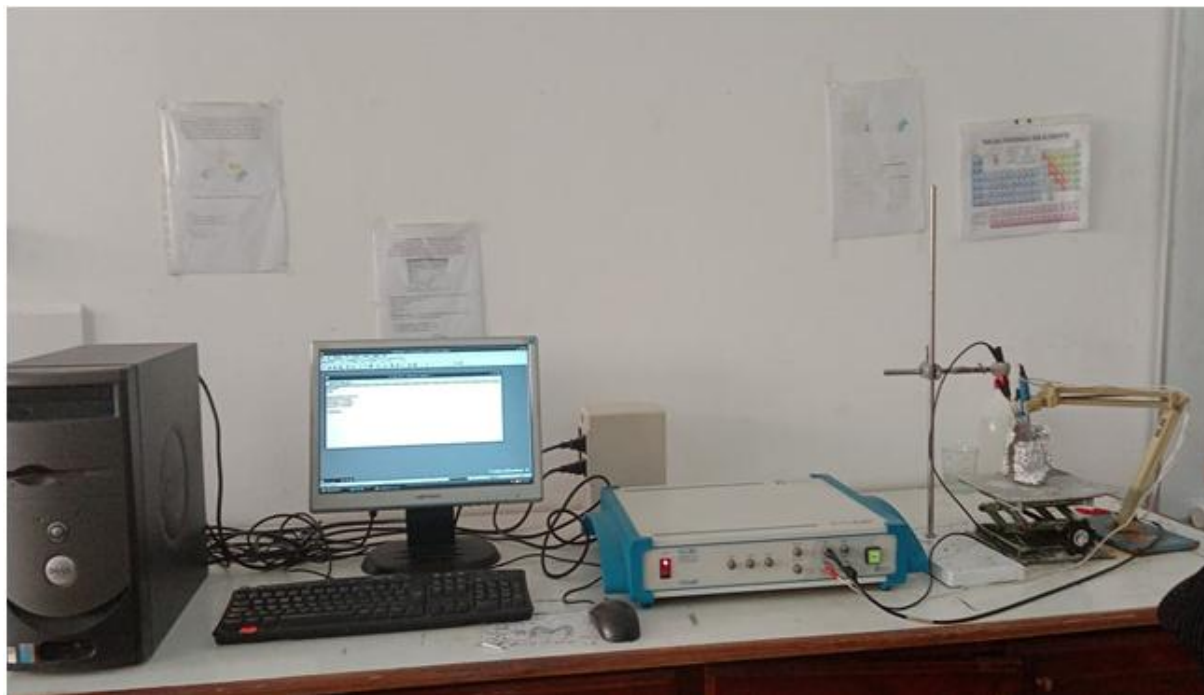


Figure II.13 : Montage électrochimique globale.

II.3.2.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions chimiques. Dans le cadre de ce travail, la cellule utilisée comporte trois électrodes en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et d'un circuit externe. La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre. Dans la cellule, trois électrodes sont introduites, à savoir, l'électrode de travail (le substrat), l'électrode de référence et la contre électrode. Les électrodes sont introduites et maintenues à température ambiante [35].

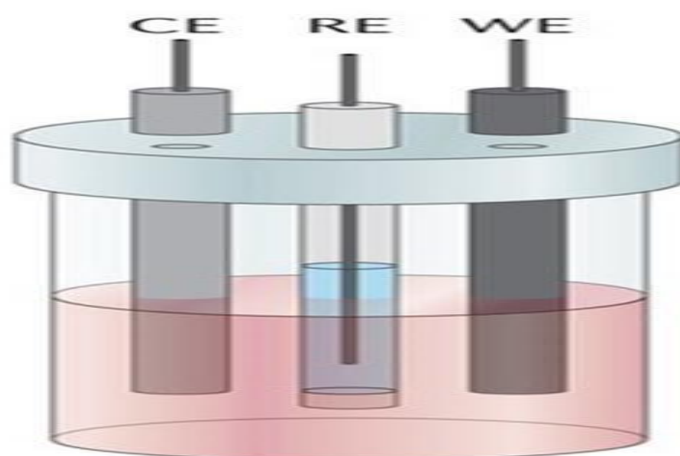


Figure II.14 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

II.3.2.3. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

➤ **Electrode de référence (ER)**

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiel afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Parmi les électrodes de références les plus utilisées : l'électrode au calomel saturé et l'électrode d'argent. Les valeurs de potentiel de référence (E_{ref}) par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont égales à 0,244V pour l'électrode au calomel ($KCl_{sat.}$) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl) à 25 °C. Dans le cadre de ce travail, toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS) [24].

➤ **Electrode auxiliaire (EA)**

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite [36]. L'électrode auxiliaire utilisée dans ce travail est une électrode en platine de marque Radiometer Analytical.

➤ **Electrode de travail (ET)**

L'électrode de travail est aussi nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel [24].

Les électrodes utilisées dans ce travail sont principalement : une électrode à pâte de carbone modifiée par le kaolin dopée au Cu^{2+} et une électrode à pâte de carbone modifiée par le kaolin dopée au Ni^{2+} . L'électrode de travail (surface de 0.1256cm²) est renouvelée en cas de nécessité .

II.3.2.4. Electrolyte support

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions se produisant à la surface de l'électrode. Les ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas dans les conditions

expérimentales, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent. En présence d'un électrolyte support, on considère que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution s'effectue à l'interface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé le NaOH 0.2 M comme électrolyte support [37].

Rôles des électrolytes

- Assurer une bonne conductivité de la solution,
- Rend négligeable le courant de migration des espèces électroactives,
- Forme un environnement ionique constant avec la solution à étudier [38].

II.3.3. Préparation des électrodes de travail

Dans l'objectif de développer des nouvelles électrodes modifiées à faible coût avec des bonnes performances électro-catalytiques vis-à-vis de l'électro- oxydation de Glycérol, nous avons développé des électrodes à pâte de carbone modifiées par le kaolin dopée avec Cu^{2+} et Ni^{2+} .

II.3.3.1. Préparation du kaolin modifié:

Le kaolin de Tamazert (KT) utilisé dans ce travail, a été gracieusement offert par la société nationale de la céramique d'El-Milia, située à 55 Km de la ville de Jijel.

Le Kaolin modifiée est préparé suivant les différents protocoles décrit dans les schémas suivants :

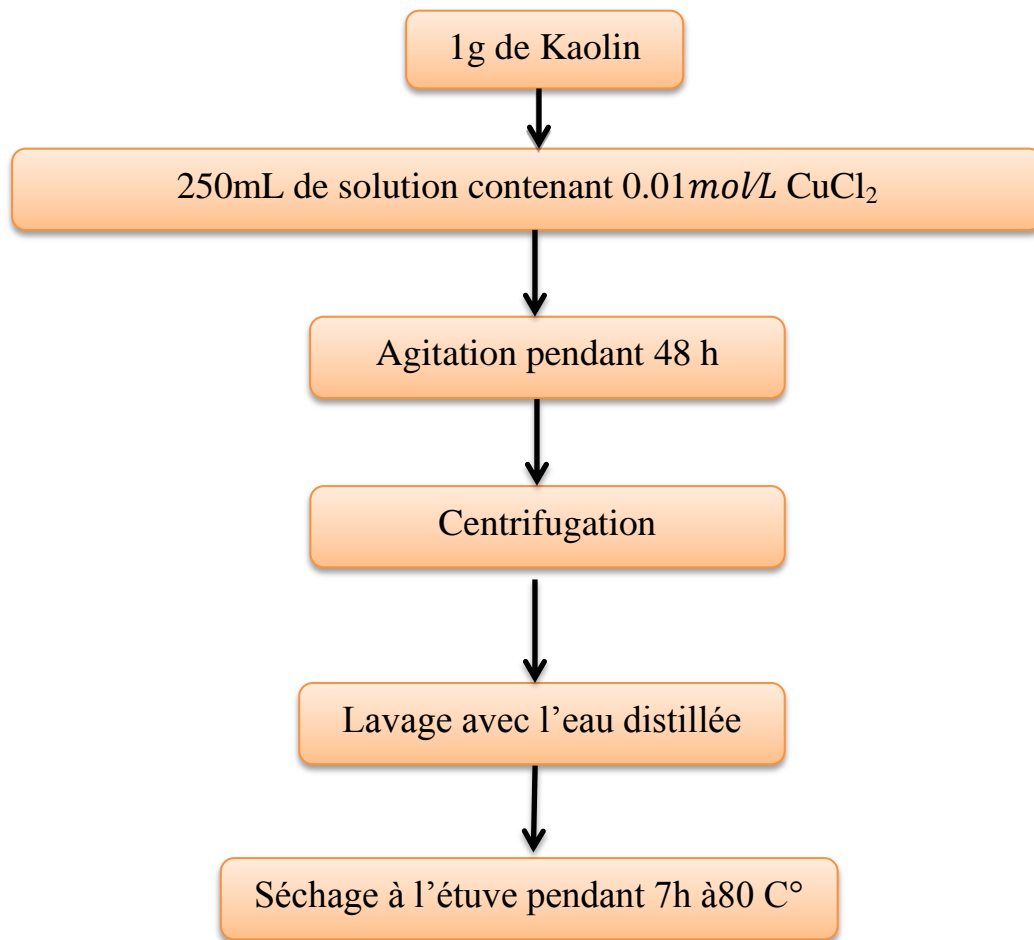
II.3.3.1.1. Préparation du kaolin échangé par : Cu^{2+} 

Figure II.15 : Les étapes de la préparation du Kaolin échangé par Cu .

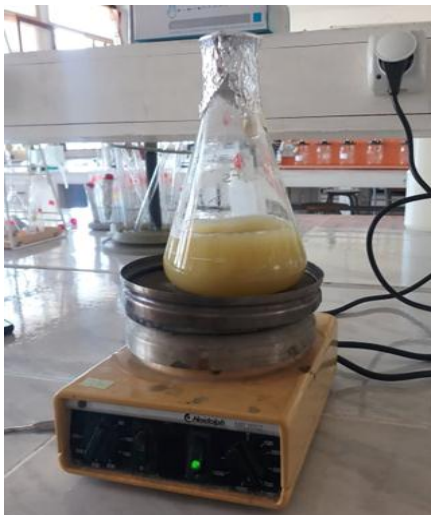
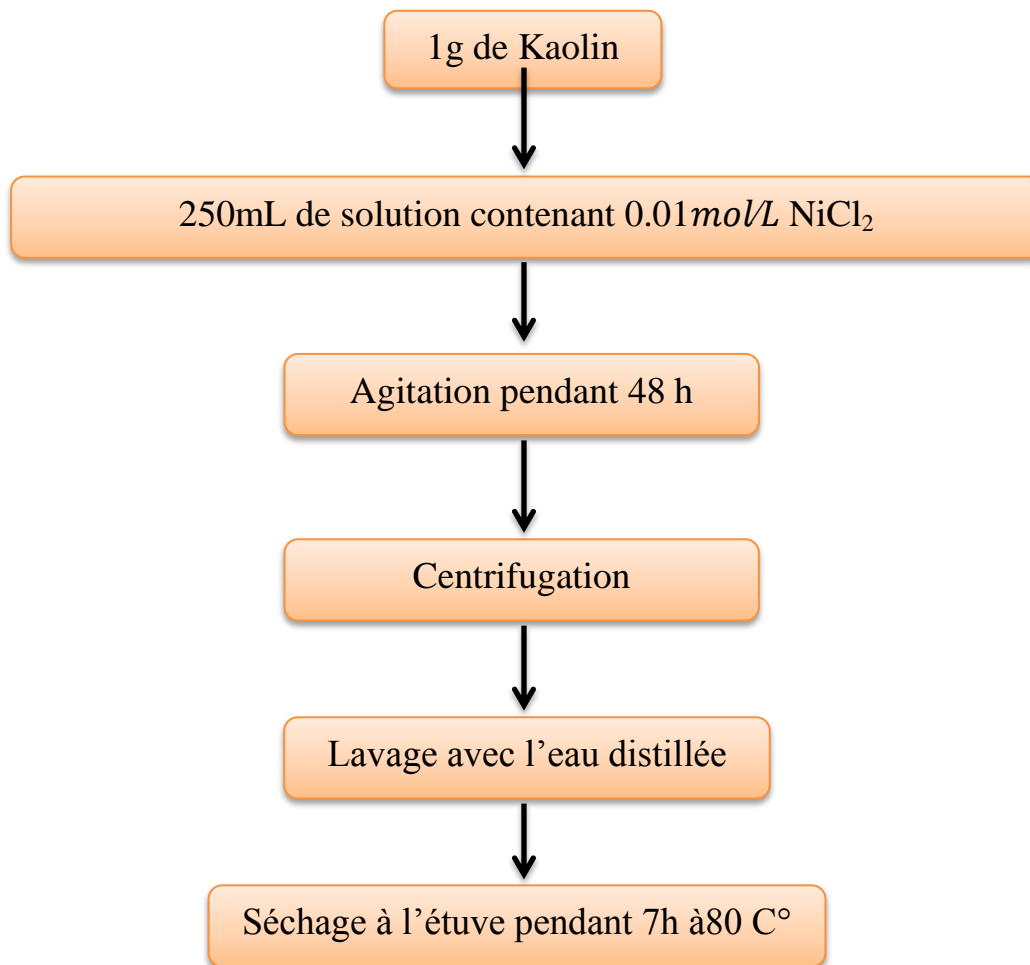
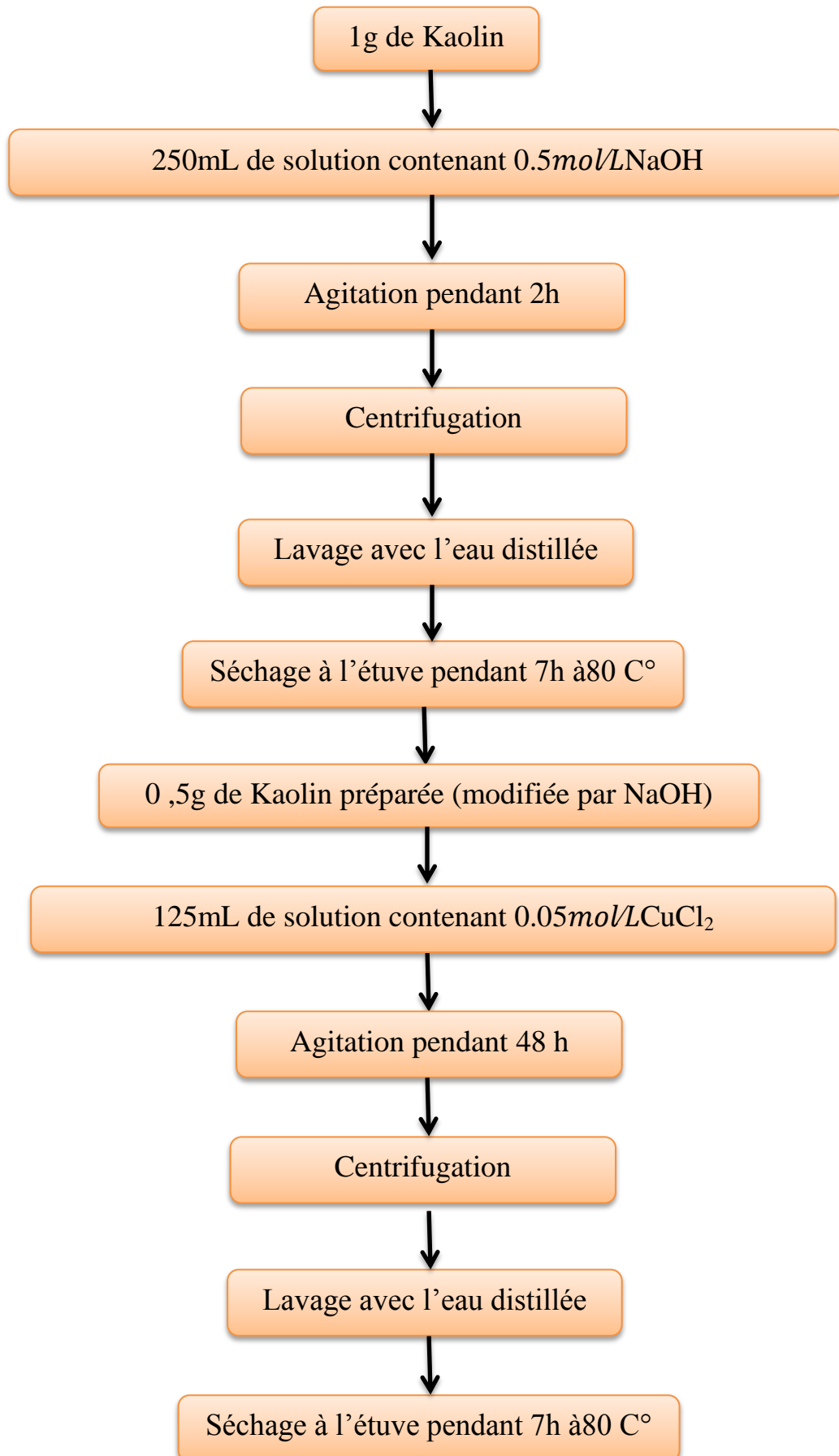
II.3.3.1.2. Préparation du kaolin échangé par : Ni²⁺

Figure II.16 : Les étapes de la préparation du Kaolin échangé par Ni .

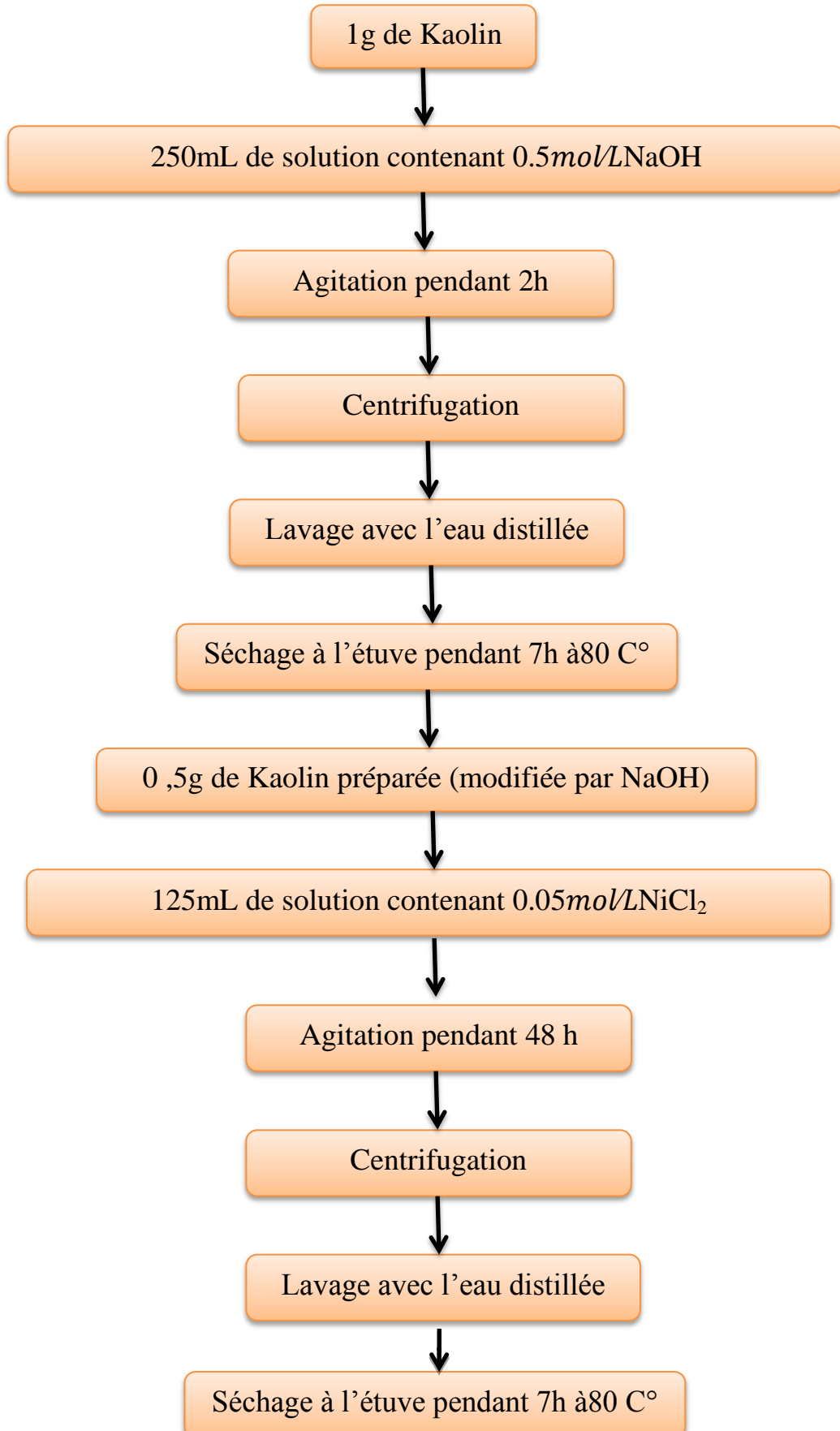
II.3.3.1.3. Préparation du kaolin (Prétraité par NaOH) échangé par : Cu^{2+}

Le kaolin (Prétraité par NaOH) échangé par Cu^{2+} est préparé en suivant le protocole suivant :



II.3.3.1. 4.Préparation du kaolin (prétraité par NaOH) échangé par : Ni²⁺

Le kaolin (Prétraité par NaOH) échangé par Ni²⁺ est préparé en suivant le protocole suivant :



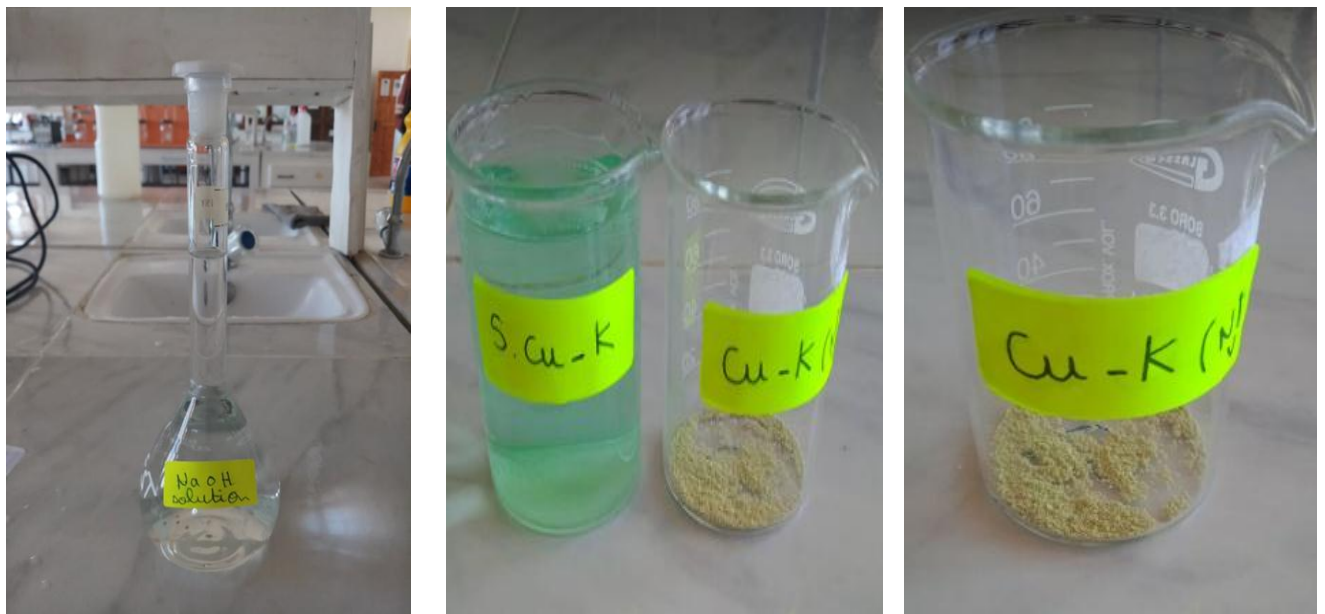


Figure II.17: Les étapes de la préparation du Kaolin (Prétraité par NaOH) échangé par Cu .



Figure II.18: Les étapes de la préparation du Kaolin (prétraité par NaOH) échangé par Ni .

✚ Dans une deuxième étape nous fabriquons les électrodes à pâte de carbone modifiées par le Kaolin échangé préparé suivant les protocoles ci-dessous. Les électrodes obtenues sont notées respectivement : CuK-CPE, NiK-CPE, CuK-CPE2 et NiK-CPE2

CuK-CPE est préparée en mélangeant dans un mortier en agate une certaine quantité du graphite, de Cu-K et de l'huile de silicone utilisée comme liant jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte ainsi obtenue est insérée dans un tube en plastique de ($S=0.1256 \text{ cm}^2$). Le contact électrique est assuré par l'insertion d'un fil de cuivre dans la pâte.

De la même manière les électrodes NiK-CPE, CuK-CPE2 et NiK-CPE2 sont préparées.

A titre de comparaison une électrode à pâte de carbone non modifiée (CPE) et une électrode à pâte de carbone modifiée par le Kaolin non dopée (K-CPE) ont également été fabriquées. L'électrode à pâte de carbone non modifiée (CPE) a été préparée de la même façon que l'électrode modifiée sans ajout du modifiant. Dans le cas du K-CPE, le modifiant est le Kaolin non dopée.

II.3.4. Procédé d'électro oxydation

II.3.4.1. Etude du comportement voltammétrique des électrodes modifiées Cu-K-CPE, Ni-K-CPE, Cu-K-CPE2 et Ni-K-CPE2 vis-à-vis du Glycérol

Le comportement électrochimique des électrodes modifiées Ni-K-CPE et CuK-CPE a été caractérisé dans 250 ml de solution NaOH 0.2M en présence et en absence du glycérol.

Par ailleurs, le comportement électrochimique des électrodes modifiées CuK-CPE2 et NiK-CPE2 ainsi que celui de l'électrode non modifiée (CPE) et l'électrode modifiée par le Kaolin non dopée (KCPE) a également été comparé vis-à-vis de l'électro-oxydation du glycérol.

Après avoir étudié l'efficacité électrocatalytique des électrodes développées pour l'électro-oxydation de glycérol, l'influence de la vitesse de balayage et de la concentration de glycérol sur le processus de l'électro-oxydation a été étudié pour l'électrode modifiée ayant présenté la meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électro oxydation du Glycérol. La répétabilité des résultats a également été étudiée pour cette électrode.

II.3.4.2 Etude de l'Influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement voltammétrique de l'électrode ayant présenté la meilleure activité électro catalytique vis-à-vis de l'électro oxydation du Glycérol a été étudiée dans l'intervalle entre 10 et 100 mV/s dans une solution de NaOH de 0.2M.

II.3.4.3 Etude de l'influence de la concentration

L'effet de la concentration du glycérol a été examiné dans la gamme 0.12 M et 1M.

II.3.4.4 La répétabilité

L'étude de la répétabilité pour l'électrode ayant présenté la meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électro oxydation du Glycérol a été effectuée pour 5 mesures dans les mêmes conditions. Le travail est clôturé par les caractérisations chrono ampérométriques réalisées pour trois concentrations.



Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter et de discuter les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude de l'électro-oxydation du glycérol sur l'électrode modifiée par le kaolin dopée avec Ni^{2+} et Cu^{2+} .

III.1. Caractérisation du Kaolin par diffraction des Rayon X

Le diffractogramme des rayons X du Kaolin utilisé est présenté dans la **figure III.1**.

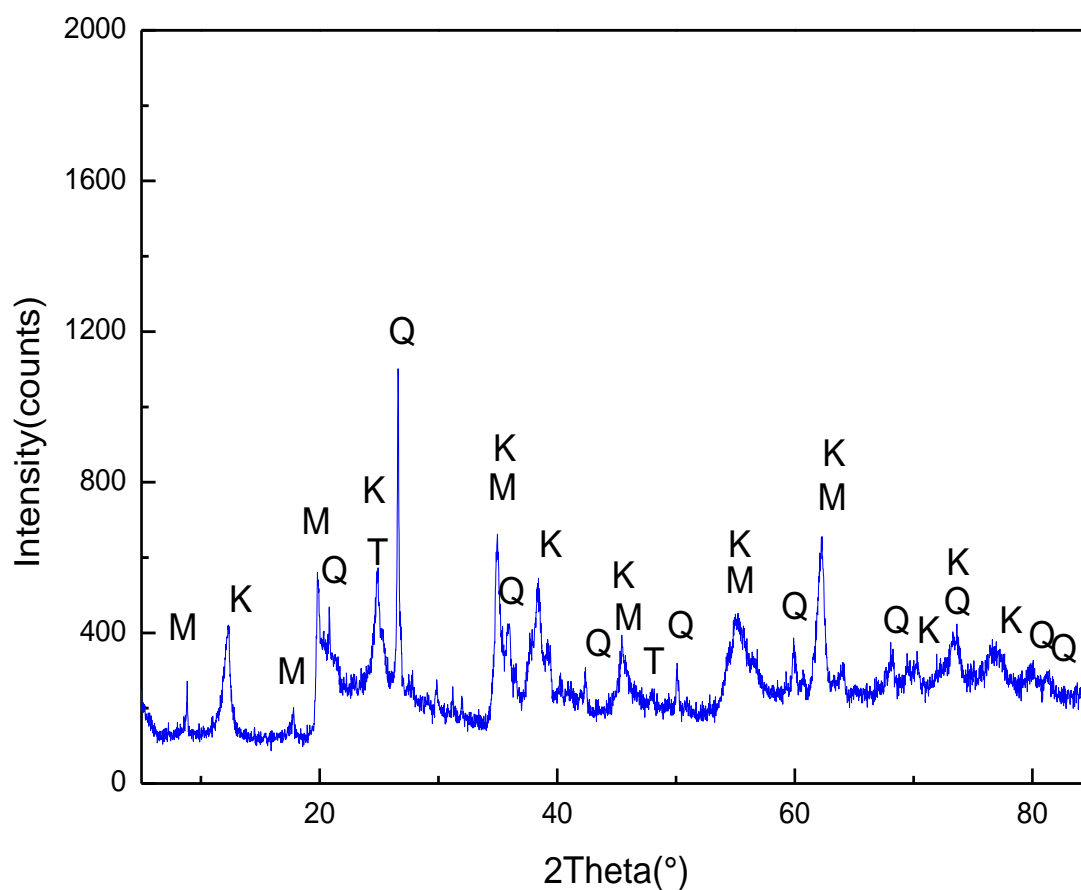


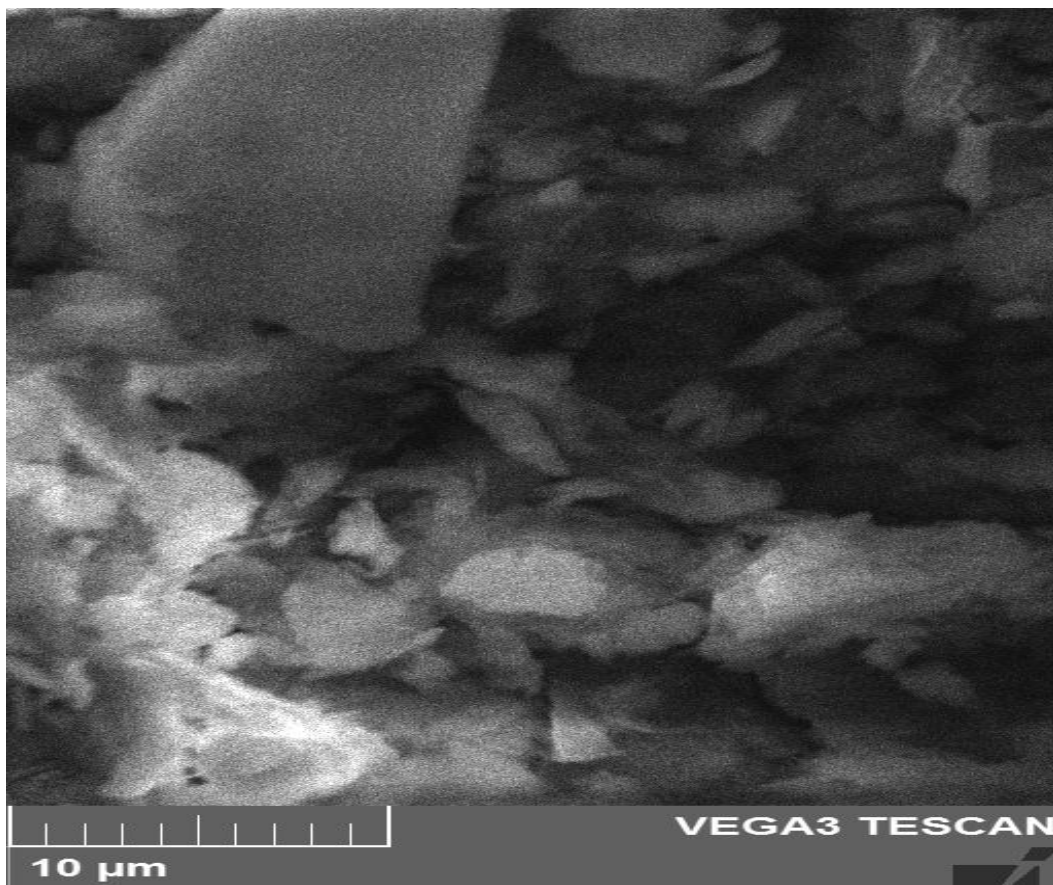
Figure III.1 :Diffractogramme des rayons X du Kaolin utilisé.

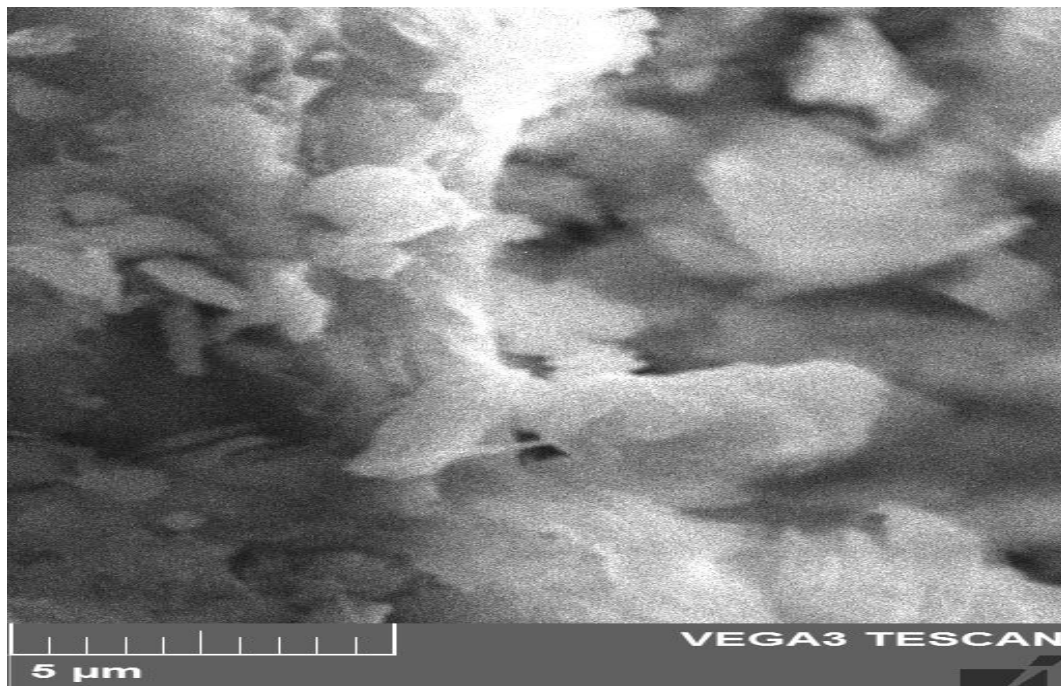
M : muscovite, K : kaolinite, Q : quartz, T : Anatase.

Le diffractogramme obtenu montre les phases minérales cristallisées présentes dans le Kaolin qui sont : la kaolinite par son pic caractéristique qui se situe à $2\theta = 12.37^\circ$, la muscovite avec son pic caractéristique à $2\theta = 8.69^\circ$, le quartz à $2\theta = 20.94^\circ$ et enfin l'anatase à $2\theta = 24.81^\circ$. On constate également, la présence de superpositions de certains pics représentant les différentes phases ; cas de la muscovite et la kaolinite à $2\theta = 34.81^\circ$, 45.41° , 55.41° et à 62.15° , celui de la kaolinite et l'anatase à $2\theta = 25^\circ$ et enfin la kaolinite et le quartz à 73.57° . Ce résultat est en bon accord avec les travaux précédents [39].

III.2. Caractérisation du Kaolin par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS (MEB-EDS)

L'échantillon du Kaolin a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie EDS (EDS : Energy Dispersive Spectrometer). Les images MEB obtenues avec deux agrandissements différents sont illustrées sur la **Figure III.2(a)**.

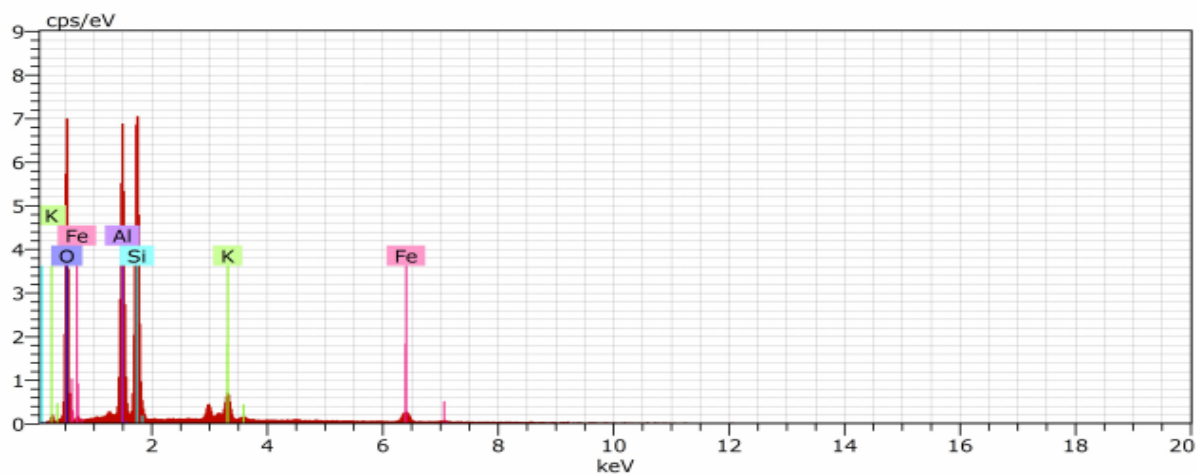




FigureIII.2:(a)Images MEB du Kaolin.

Nous constatons des formes irrégulières dues à la formation d'agrégats de particules primaires orientées dans toutes les directions [39].

La figure III-2 : (b) présente le spectre EDS correspondant au Kaolin.



FigureIII.2:(b)Spectre EDS du Kaolin.

La microanalyse EDS du Kaolin présente deux pics intenses relatives aux éléments silicium(Si) et Aluminium (Al), ce qui indique que le Kaolin étudié appartient à la famille des aluminosilicates. Les proportions massiques et atomiques des différents éléments constituant le Kaolin en question sont présentées dans le tableau suivant :

TableauIII-1 les proportions massiques et atomiques des différents éléments constituant le Kaolin

Elément	Wt(%)	At(%)
O	52.91	67.12
Si	21.56	15.58
Al	19.38	14.58
K	3.12	1.62
Fe	3.04	1.10

Nous constatons la présence des oxydes de Fer comme impureté avec une faible proportion.

III.3. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin dopée au Cu^{2+} en présence et en absence du Glycérol

La **figure III.3** montre le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le Kaolin dopée au Cu^{2+} (CuK-CPE), qui a été étudié en présence et en absence du Glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} est entre -1.5 et 1.5 V.

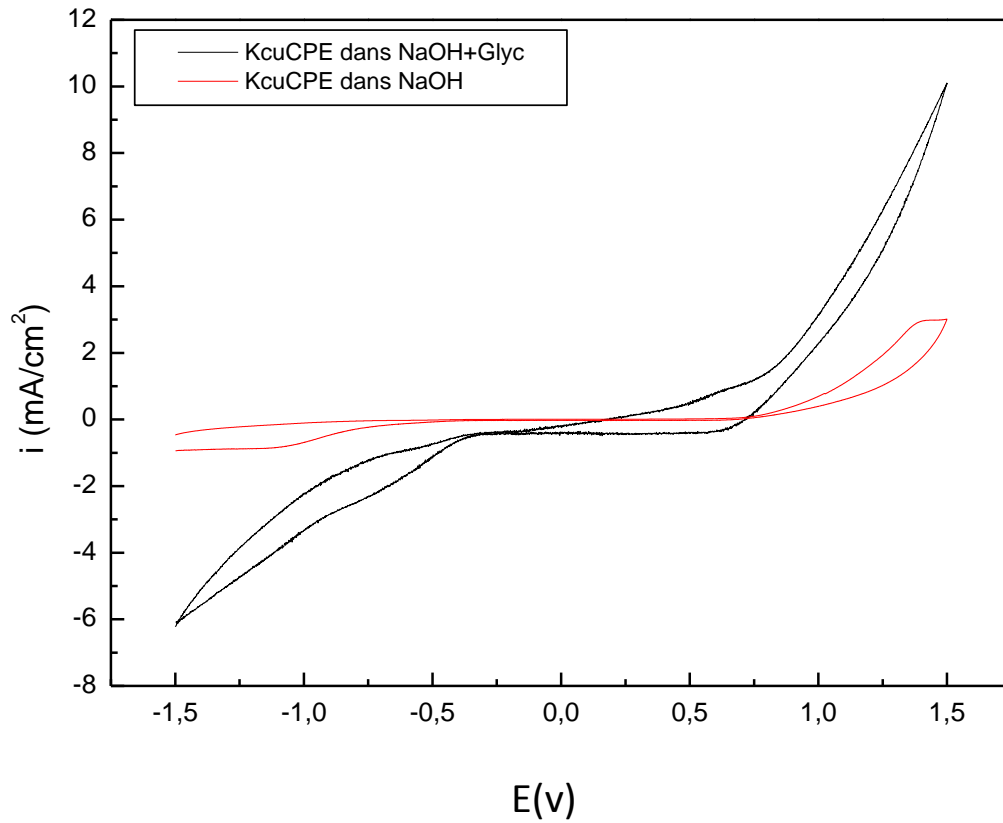


Figure III.3 : Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CuK-CPE dans 0.2 M NaOH, en présence et en absence du Glycérol : [Glycérol]=0.5 M.

Les voltammogrammes illustrés dans la **figure III.3** montrent :

- en absence du Glycérol, un pic d'oxydation a été obtenu sur l'électrode CuK-CPE au potentiel $E=1.4$ V qui est dû à la réaction redox développée par le Cu incorporé dans le Kaolin.
- En présence du Glycérol, un courant de densité plus élevée a été enregistré et un large pic apparaît au potentiel $E= 571$ mV, ce qui indique une oxydation électro catalytique du Glycérol sur l'électrode modifiée étudié.

III.4. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin dopée au Ni^{2+} présence et en absence du Glycérol

Le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le Kaolin dopée au Ni^{2+} (NiK-CPE) a également été étudié en présence et en absence du Glycérol, dans une solution de NaOH 0.2M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} est entre -1.5 et 1.5 V. Les résultats sont illustrés dans la **figure III.4**.

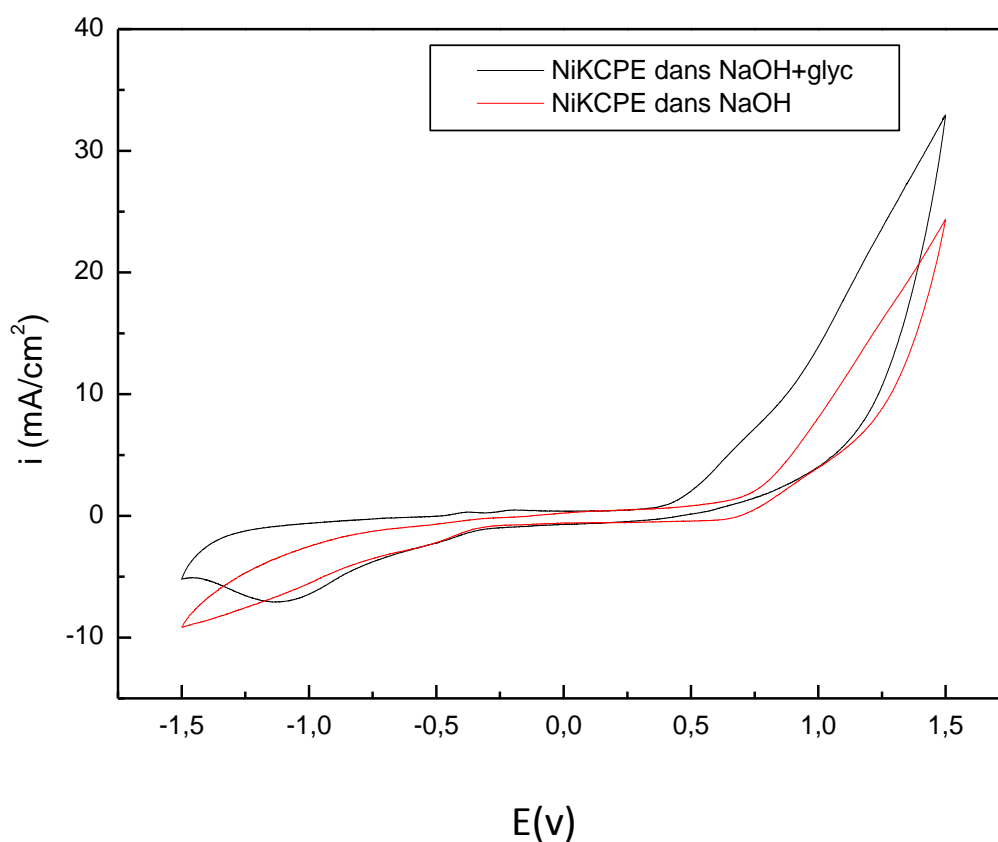


Figure III.4 : Voltammogrammes obtenus sur l'électrode NiK-CPE dans 0.2 M NaOH en présence et en absence du Glycérol : [Glycérol]= 0.5 M.

Les voltammogrammes obtenus montrent que le Kaolin dopée avec Ni^{2+} exerce un effet électro catalytique vis à vis de l'électro oxydation du Glycérol car:

- en absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'est observé sur l'électrode modifiée par le Kaolin dopée au Ni^{2+} .

- En présence du Glycérol, nous constatons un courant de densité plus élevée qui a été enregistré et un large pic qui apparaît au potentiel environ 714 mV, ce qui montre une oxydation électro catalytique du Glycérol sur l'électrode modifiée NiK-CPE.

III.5. Etude comparative de la réponse voltammétrique de l'électrode CuK-CPE2 et NiK-CPE2 vis à vis de l'oxydation du Glycérol.

Les réponses voltammétriques des électrodes modifiées développées CuK-CPE2 et NiK-CPE2 ont été comparées vis-à-vis de l'oxydation électro catalytique du Glycérol. Les résultats sont illustrés dans la **figure III.5**.

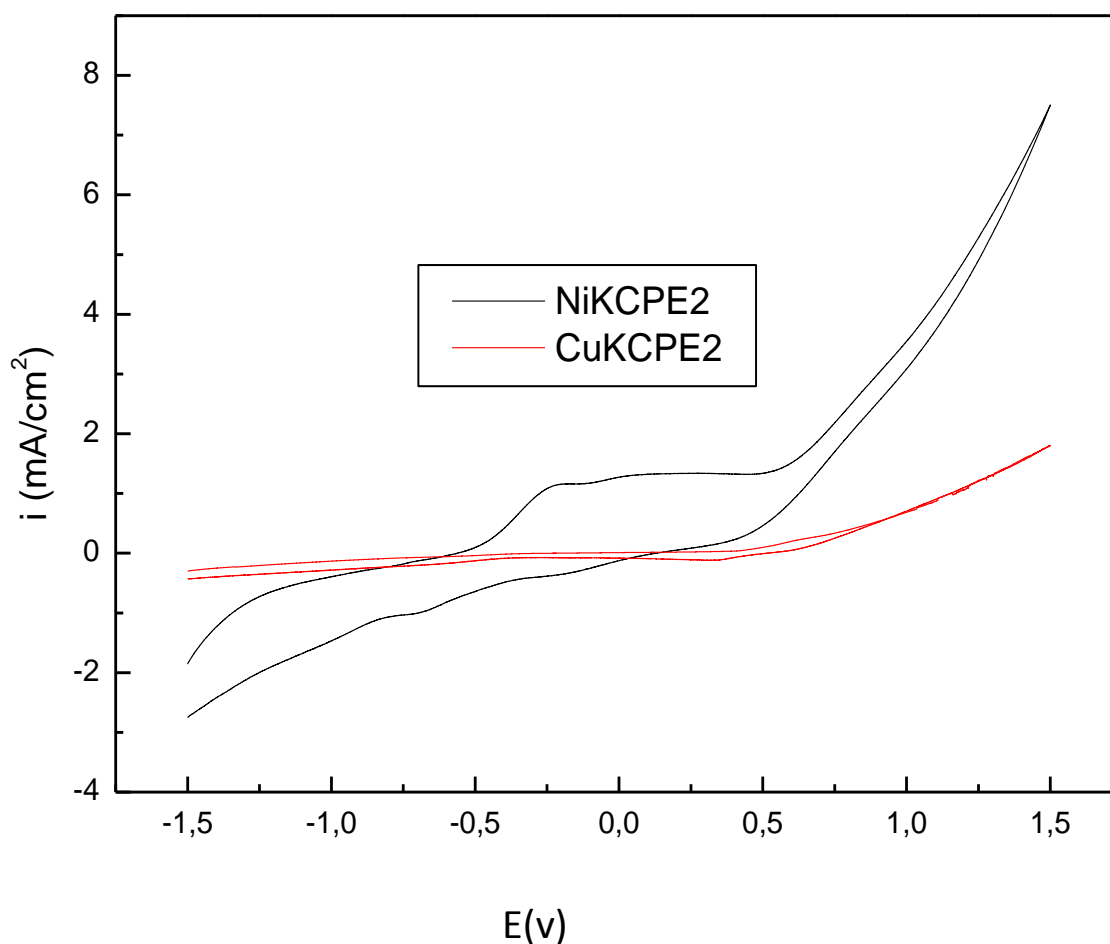


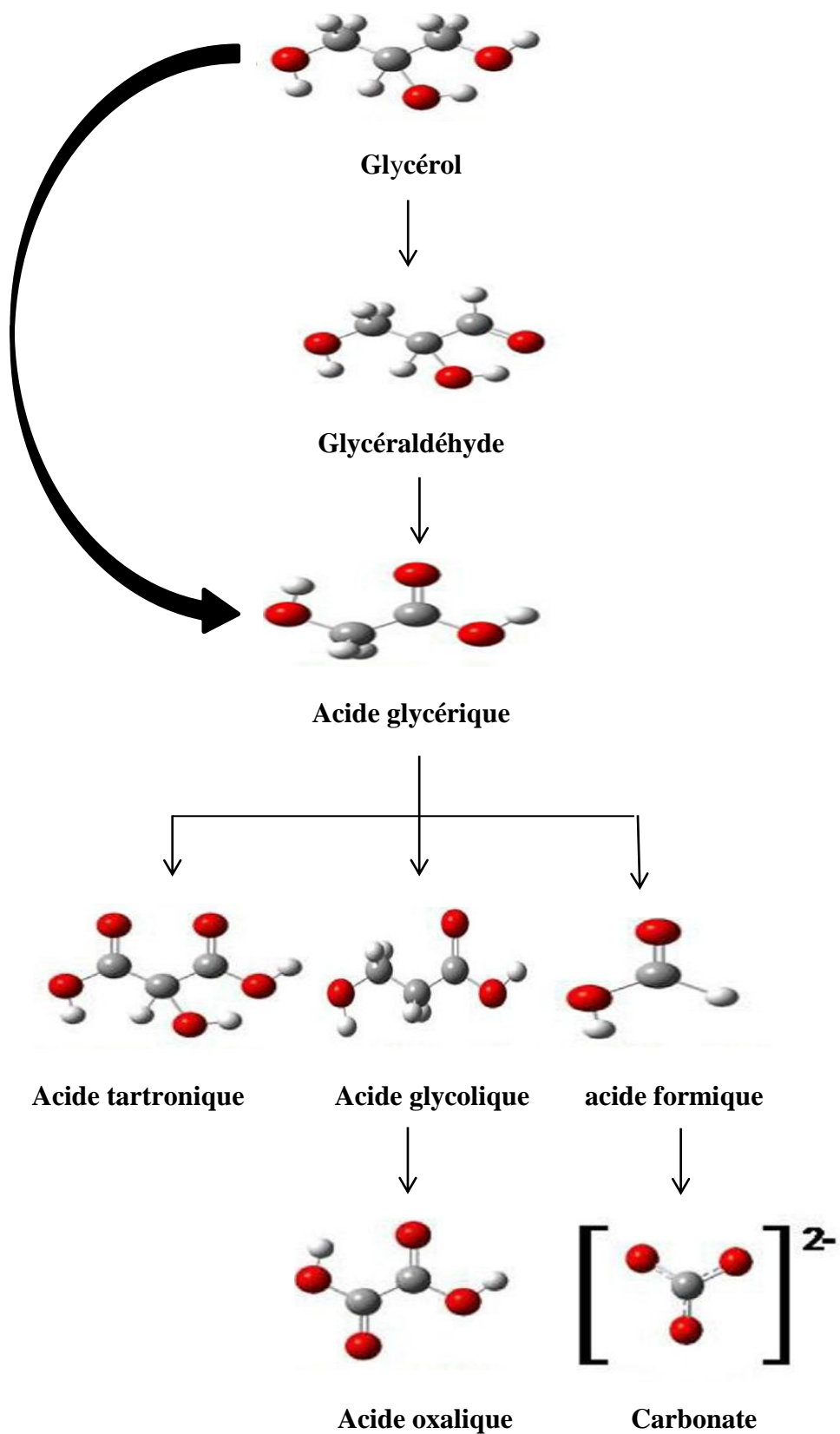
Figure III.5 : Voltammogrammes obtenus sur les électrodes CuK-CPE2 et NiK-CPE2 dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]=0.5 M.

Les voltammogrammes obtenus montrent :

- Un pic d'oxydation observé sur l'électrode CuK-CPE2 au potentiel $E = 625$ mV attribué à l'électro oxydation électro catalytique du Glycérol par le Cu incorporé dans le Kaolin.
- Un pic d'oxydation plus pointu de densité plus élevée est obtenu sur l'électrode modifiée NiK-CPE2 au potentiel $E = 213$ mV. Ce pic est affecté à l'électro oxydation électro catalytique du Glycérol par le Ni supporté sur le Kaolin.

De ce fait l'électrode modifiée NiK-CPE2 exerce le meilleur effet électro catalytique vis à vis de l'électro oxydation du Glycérol. Le domaine de potentiel entre -1.5 V et 0.7 V est utilisé pour la suite de ce travail.

Le mécanisme réactionnel est comme suivant [40]:



FigureIII.6 : Mécanisme simplifié de l'oxydation du glycérol sur les catalyseurs à base de Ni en milieu alcalin [40].

III.6 Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin non dopé K-CPE

A titre de comparaison, la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par le Kaolin non dopé est enregistrée dans une solution 0.2 M NaOH en présence du Glycérol (**Figure III.7**).

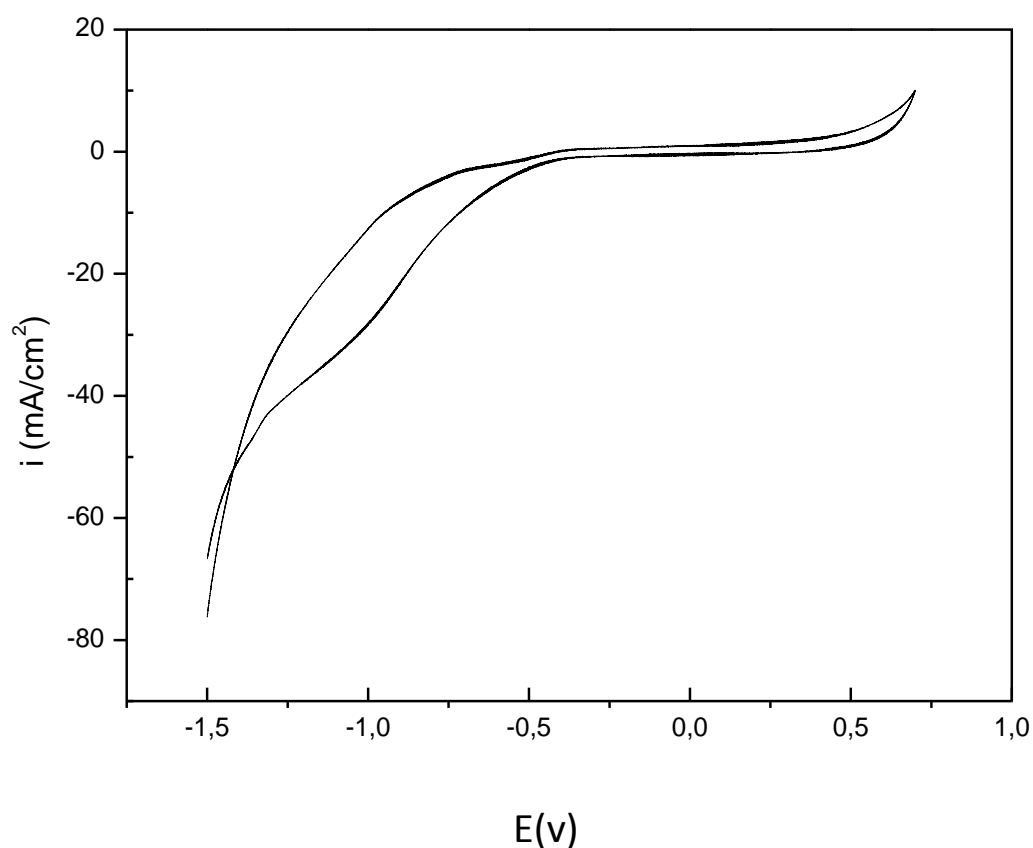


Figure III.7 : Voltammogramme obtenu sur l'électrode K-CPE dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol] = 0.5 M.

Le voltammogramme obtenu sur l'électrode K-CPE ne montre aucun pic d'oxydation relatif au Glycérol.

III.7 Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone non modifiée CPE

La réponse voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone non modifiée CPE a également été étudiée dans une solution 0.2 M NaOH en présence du Glycérol (**Figure III.8**).

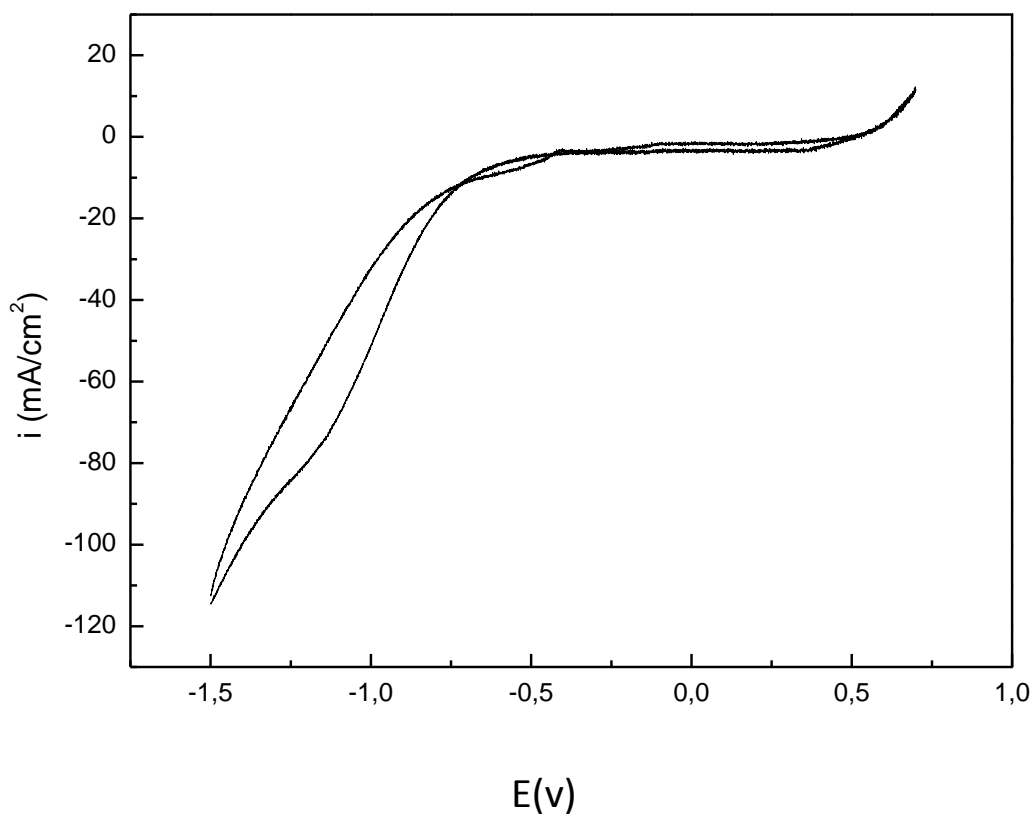


Figure III.8 : Voltammogramme obtenu sur l'électrode CPE dans 0.2 M NaOH en présence du Glycérol : [Glycérol]=.0.5 M.

Le voltammogramme obtenu sur l'électrode CPE ne montre aucun pic d'oxydation relatif au Glycérol.

De ce qui précède l'électrode NiKCPE2 qui a présenté le meilleur effet électro catalytique vis-à-vis de l'électro oxydation du glycérol est utilisé pour la suite d ce travail.

III.8. Effet de la vitesse de balayage sur le courant d'oxydation du Glycérol

Pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par le Kaolin dopée ayant montrée la meilleure activité électro catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation du Glycérol NiK-CPE2, nous avons étudié, l'influence de la vitesse de balayage sur sa réponse voltammétrique dans une solution 0.2 M NaOH.

La **figure III.9** illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des vitesses entre 10 mV/s et 100 mV/s.

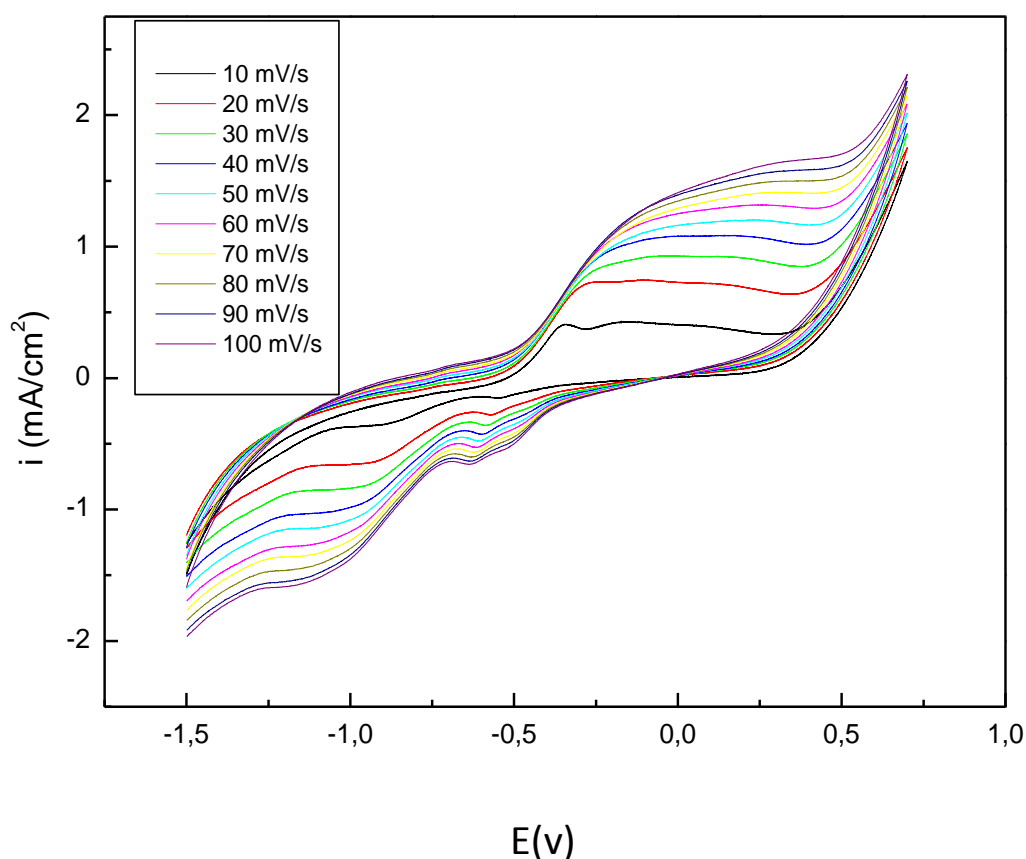


Figure III. 9 : Voltammogrammes obtenus sur l'électrode NiK-CPE à différentes vitesses de balayage en présence du Glycérol. [Glycérol]=0.5 M.

Nous observons que la densité de courant du pic augmente avec la vitesse de balayage entre 10 et 100 mV/s. Nous remarquons aussi un léger déplacement des potentiels des pics anodiques vers les valeurs positives et les potentiels des pics cathodiques vers les potentiels négatifs.

La **figure III.10** présente le tracé de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

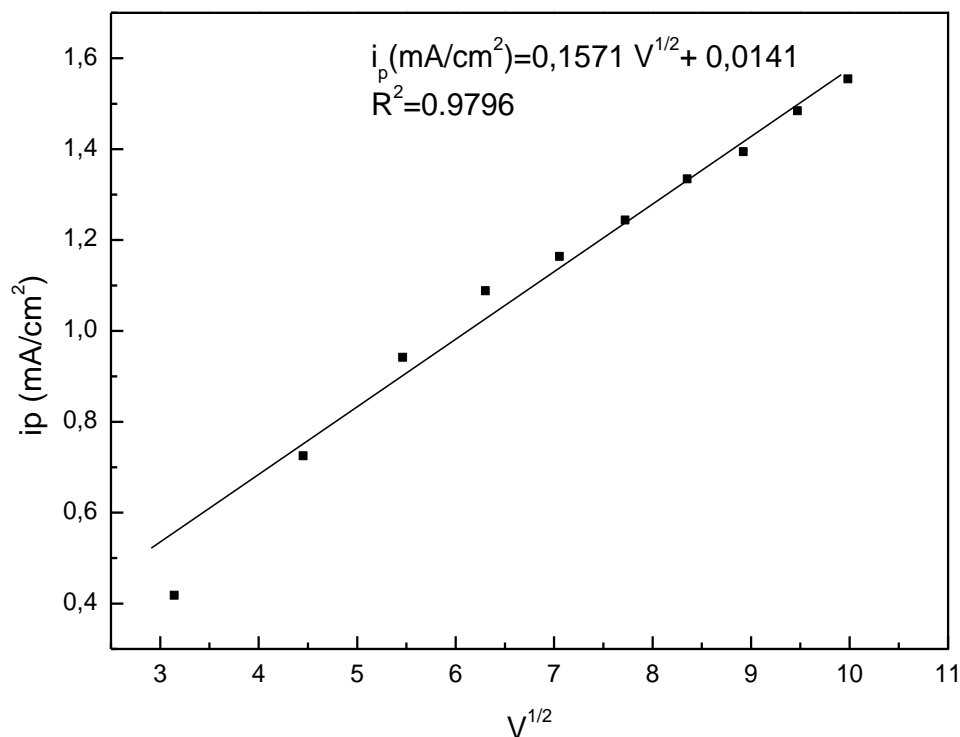


Figure III.10 : Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode NiK-CPE2 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Nous constatons que la densité de courant anodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage :

$$i_p \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 0.1571 V^{1/2} + 0.0141 \quad R^2 = 0.9796$$

Ce qui indique que la réaction de l'oxydation du Glycérol est contrôlée par la diffusion.

III.9. Effet de la concentration du Glycérol sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée NiK-CPE2

Pour l'électrode à pâte de carbone modifiée qui a montré la meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation du Glycérol, l'influence de la concentration sur sa réponse voltammétrique a également été étudiée dans une solution 0.2 M NaOH.

La **figure III.11** illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des concentrations entre 0.12 M et 1 M.

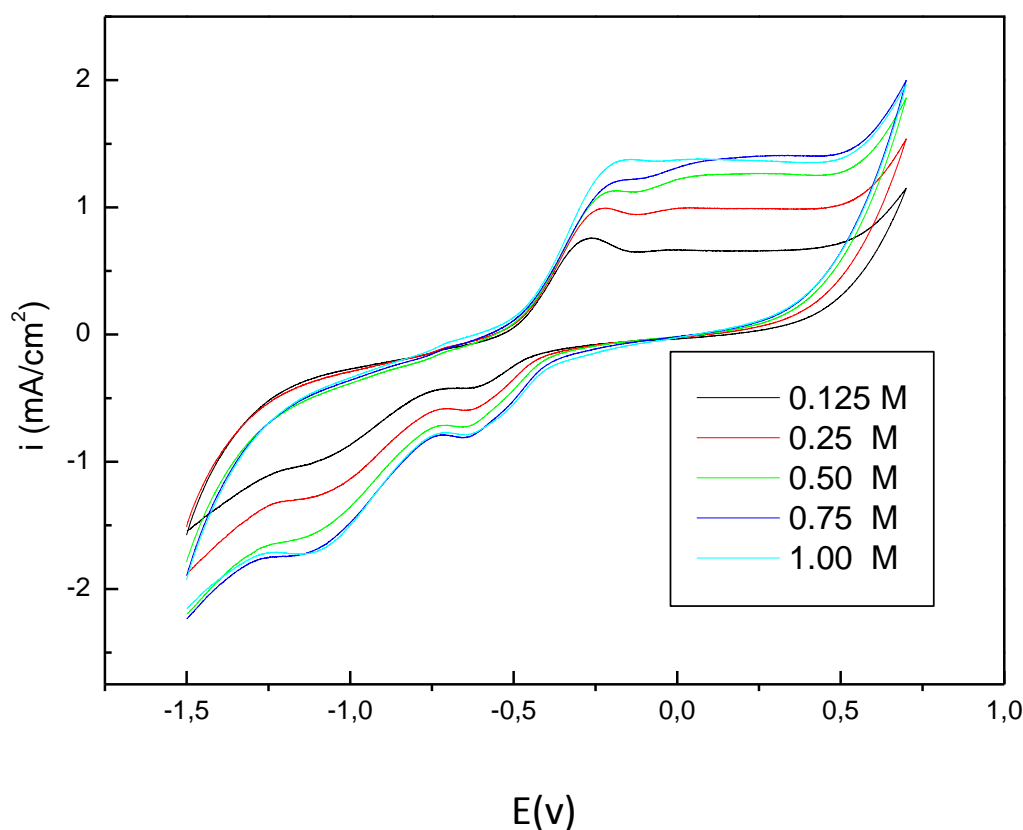


Figure III.11 : Voltammogrammes obtenus sur l'électrode NiK-CPE2 à différentes concentrations du Glycérol.

Les voltammogrammes obtenus indiquent une augmentation de la densité de courant du pic d'oxydation avec la concentration du Glycérol dans la gamme étudiée. Cette augmentation est obtenue après renouvellement et traitement de la surface de l'électrode afin de réduire l'effet des intermédiaires réactionnels.

La **figure III.12** illustre la variation de la densité de courant du pic en fonction de la concentration du Glycérol.

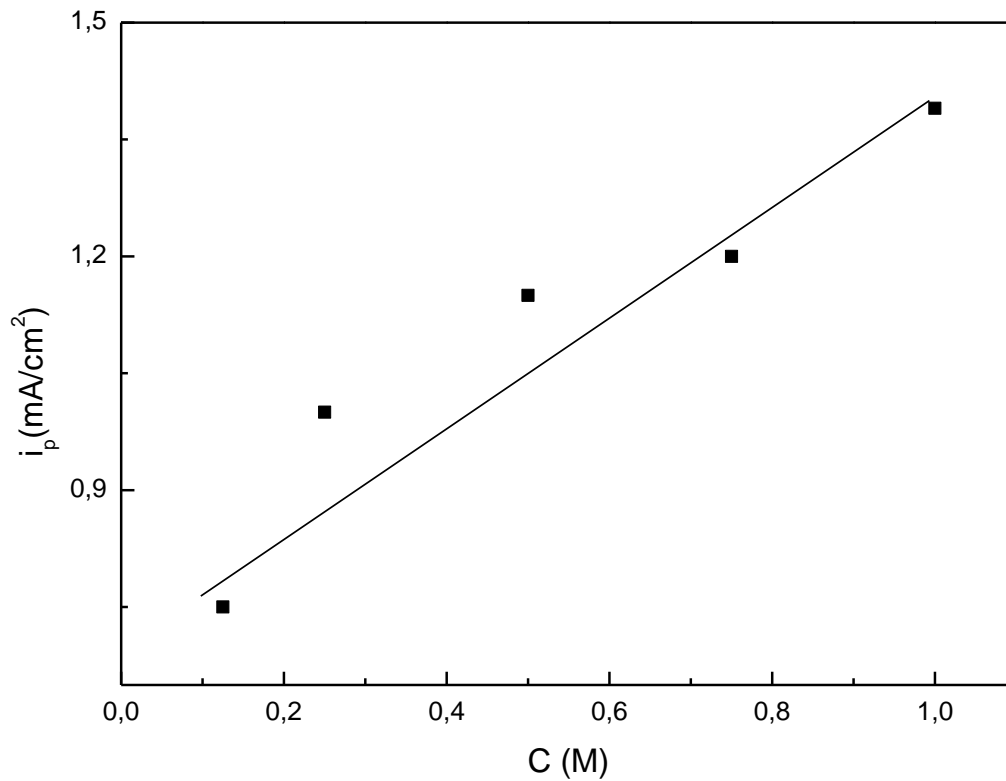


Figure III.12 :Variation de la densité de courant du pic obtenu sur l'électrode NiKCPE2 en fonction de la concentration du Glycérol.

La droite de régression linéaire correspond à l'équation suivante :

$$i_p \text{ (mA /cm}^2\text{)} = 1.384C_{\text{Glyc}} + 1.105 \quad R^2=0.9058$$

Nous constatons que la densité de courant du pic augmente linéairement avec la concentration dans le domaine entre 0.12 et 1 M.

Pour des concentrations supérieures à 1 M, la densité de courant du pic devient constante ensuite diminue du fait de l'effet inhibiteur exercé par les intermédiaires de la réaction.

III.10. Répétabilité de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée KNi-CPE2 vis-à-vis de l'oxydation du Glycérol

Dans l'objectif d'étudier la répétabilité des réponses voltammétriques enregistrés sur l'électrode modifiée KNi-CPE2 vis-à-vis de l'oxydation du Glycérol, cinq mesures voltammétriques sur l'électrode modifiée ont été réalisées dans une solution 0.2 M NaOH avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La **figure III.13** illustre les cinq voltammogrammes relatifs à l'électro oxydation de 0.12 M du Glycérol sur l'électrode KNi-CPE2.

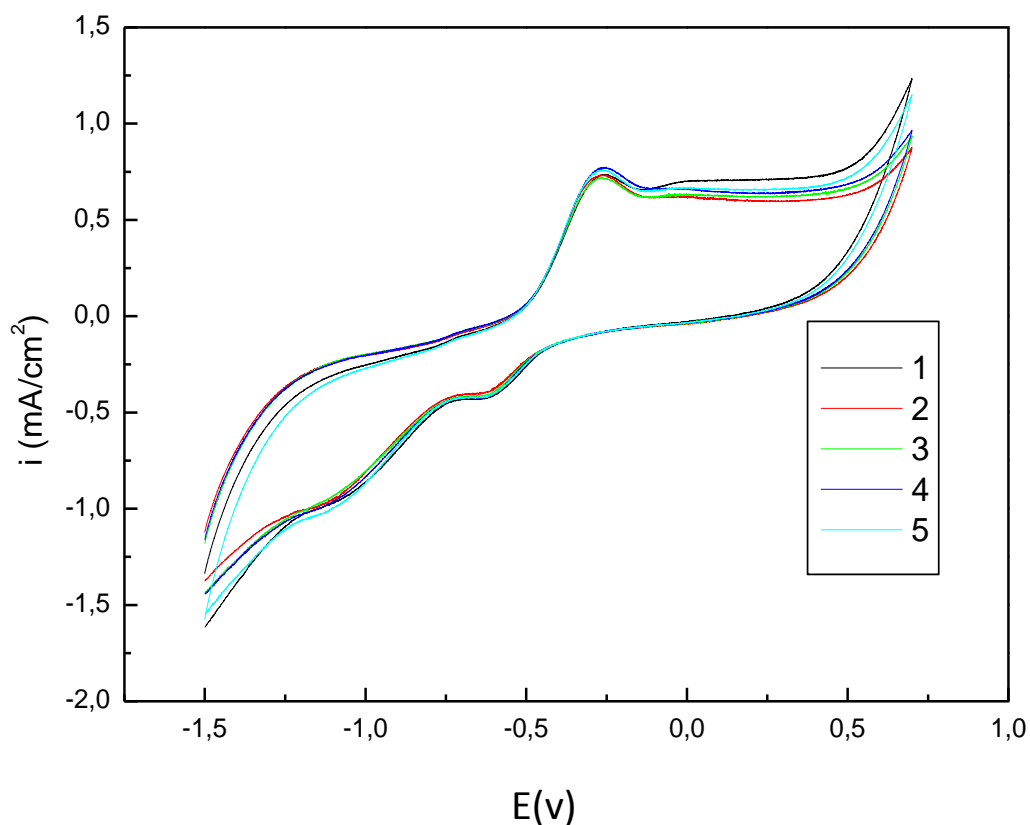


Figure III.13 : Voltammogrammes obtenus suite à cinq mesures de l'électro oxydation de 0.12 M du Glycérol sur l'électrode NiK-CPE2.

Nous enregistrons pratiquement la même réponse voltammétrique pour les cinq mesures réalisées, ce qui indique une bonne répétabilité des résultats.

La **figure III.14** présente la densité du courant de pic d'oxydation pour les cinq mesures effectuées.

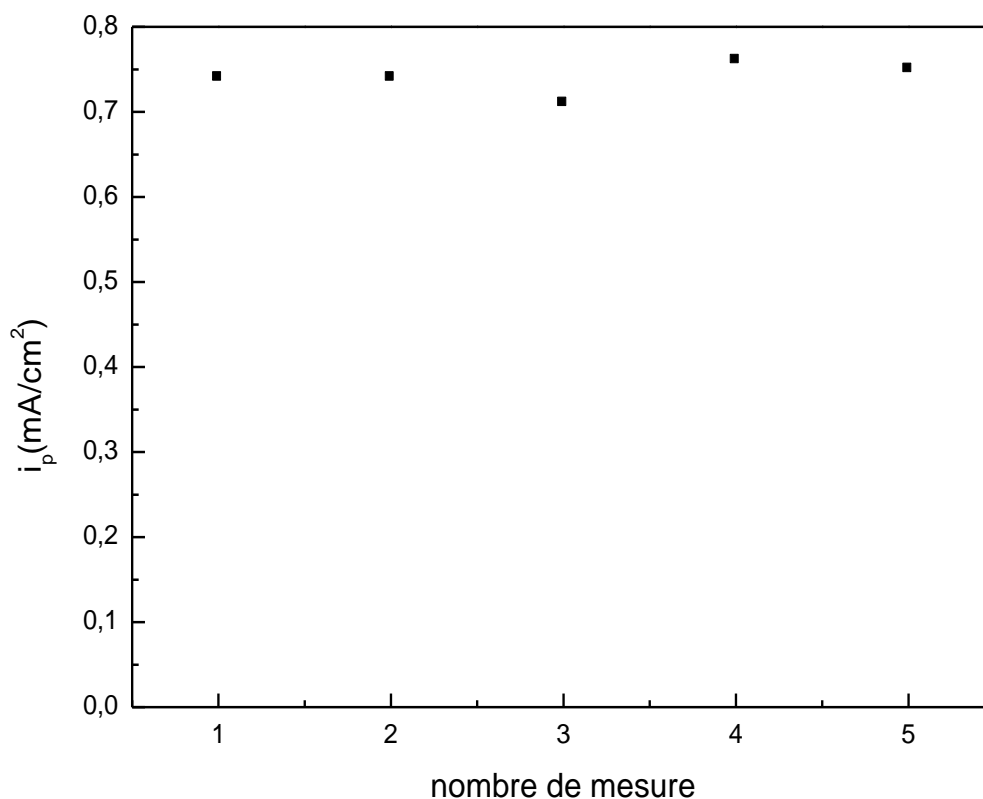


Figure III.14 : Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode NiK-CPE2 pour les cinq mesures.

Nous observons que la densité de courant enregistrée se situe dans la gamme entre 0.74 et 0.76 mA/cm² ce qui indique une bonne répétabilité des résultats.

Réponse par chronoampérométrie de l'électrode modifiée NiKCPE2

La figure III.15 illustre la réponse par chronoampérométrie de l'électrode modifiée NiKCPE2 au potentiel $E=700$ mV pendant une durée de 300 s dans une solution 0.2 M NaOH pour trois concentrations en Glycérol.

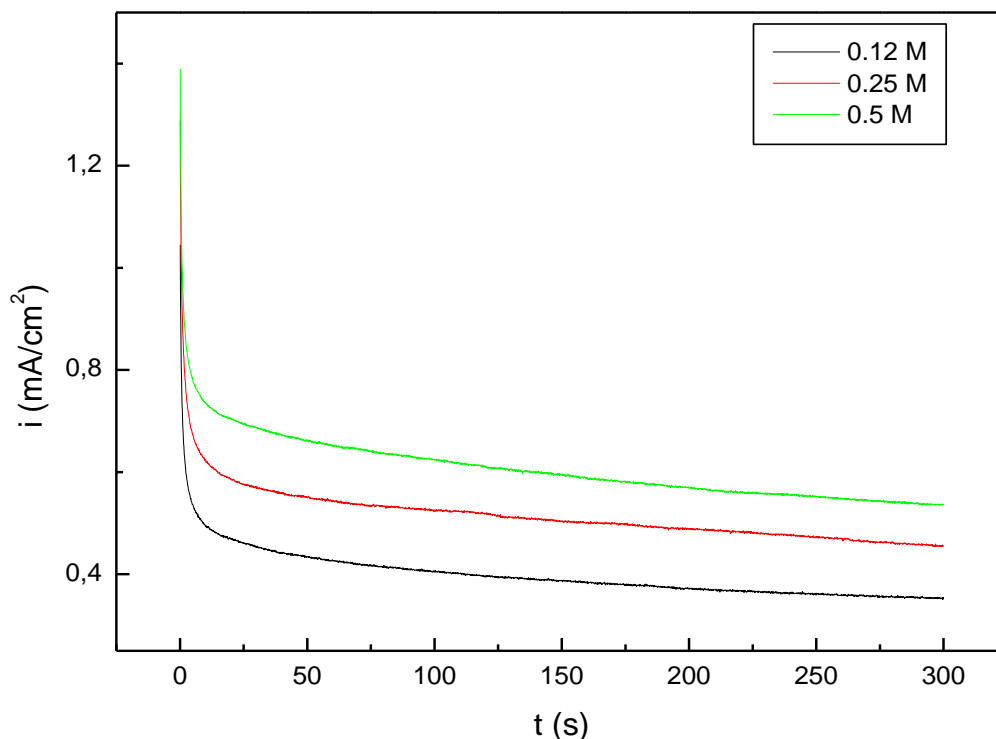


Figure III.15 : Chronoampérogrammes enregistrés sur l'électrode Ni-KCE2 au potentiel $E=700$ mV dans une solution 0.2 M NaOH pour trois concentrations en Glycérol.

Nous constatons la stabilité de la réponse chronoampérométrique après quelques secondes de l'instant initial ainsi que l'augmentation du courant d'oxydation enregistré avec la concentration du Glycérol, cela est en bon accord avec les résultats obtenus par voltammétrie cyclique.

Conclusion

Nous avons pu montrer à travers les résultats exposés dans ce chapitre l'efficacité et le meilleur effet électro catalytique de l'électrode à pâte de carbone modifiée NiK-CPE2 vis à vis de l'électro oxydation du Glycérol. Nous avons également enregistré pratiquement la même réponse voltammétrique pour cinq mesures répétées dans les mêmes conditions, ce qui indique une bonne répétabilité de l'électrode NiK-CPE2. L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'électrode NiK-CPE2 a montré que la réaction du Glycérol sur l'électrode en question est sous contrôle diffusionnel.

A decorative horizontal border with rounded ends, resembling a scroll, containing the text.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de recherche a été principalement axé à l'étude d'une électrode modifiée à faible coût et efficace pour l'oxydation électrocatalytique du glycérol.

Pour cela, deux électrodes modifiées ont été développées : une électrode à pâte de carbone modifiée par le kaolin dopée au Cu^{+2} et une électrode à pâte de carbone modifiée par le kaolin dopée au Ni^{+2} , et les propriétés électro-catalytiques de telles électrodes ont été examinées par la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Le glycérol est choisi du fait qu'il est considéré comme combustible disponible et intéressant dans les piles à combustible à alcools direct.

Les résultats obtenus pour les deux électrodes montrent une réponse différente en présence et en absence du Glycérol, où nous avons constaté l'apparition d'un pic d'oxydation en présence de glycérol ce qui montre une oxydation électro catalytique du Glycérol sur les électrodes étudiées. Par contre en absence du Glycérol, pratiquement aucun pic d'oxydation n'a été enregistré. Concernant, l'électrode à pâte de carbone non modifiée et l'électrode à pâte de carbone modifiée par la kaolin non dopée, ces derniers n'ont présenté aucune activité électrocatalytique significative vis-à-vis du glycérol.

À partir de la comparaison entre les réponses électrochimiques des différentes électrodes modifiées développées dans le cadre de ce travail, nous avons trouvé que l'électrode modifiée NiK-CPE2 exerce le meilleur effet électro catalytique vis-à-vis de l'électro oxydation du Glycérol.

En ce qui concerne l'influence de la concentration sur la réponse voltammétrique du NiK-CPE2 qui a été étudiée dans une solution 0.2 M NaOH, nous avons eu une augmentation de la densité de courant du pic avec la concentration du Glycérol dans le domaine entre 0.12 et 1 M.

Nous avons également enregistré une bonne répétabilité de l'électrode NiK-CPE2 pour cinq mesures réalisées dans les mêmes conditions. L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'électrode NiK-CPE2 a montré que la réaction du Glycérol sur l'électrode en question est sous contrôle diffusionnel.

La réponse par chronoampérométrie de l'électrode modifiée NiK-CPE2 a montré une augmentation du courant d'oxydation enregistré avec la concentration du Glycérol, qui présente un bon accord avec les résultats obtenus par voltammétrie cyclique.

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

- Etudier d'autres nouveaux électro catalyseurs présentant un faible coût et une efficacité électrocatalytique.
- Développer d'autres électrodes modifiées efficaces pour l'électro oxydation du Glycérol.



Bibliographie

Bibliographie

- [1] Aissat Fares, *Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite*, Thèse de doctorat, Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene, 2019.
- [2] Benoit Guenot, *Etude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2017.
- [3] Sorina-Nicoleta Udriou, *Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.
- [4] M. Mohamed Lyamine Chelaghmia, *Elaboration Et Caractérisation d'électrocatalyseurs pour l'oxydation anodique des alcools*, thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2013.
- [5] Marie-Lise Tremblay, *Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électro-oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique*, Thèse de doctorat, Université du Québec, 2011.
- [6] Hammou Malika, Melle Haddadi Thafsouth, *modélisation et simulation d'une pile à combustible (SOFC)*, Mémoire de fin d'études, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011-2012.
- [7] Sylvaine Pique, *Pile à combustible stationnaire : contexte réglementaire et normatif international et national risques potentiels*.
- [8] Zhiming Zhang, *Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible*, Thèse de doctorat, Université d'Evry-val d'Essonne, 2010.
- [9] Abir Boucetta, *Modélisation 2D d'une pile à combustible type PEMFC pour une application embarquée*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.
- [10] Dominique Jean, *Etude du comportement d'une pile à combustible alimentée avec différents alcools*, Mémoire de fin d'études, Université Laval Québec, 2006.

- [11] European Union, *Core-shell catalysts for Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs): Study of the structure and stability under electrochemical conditions by X-ray structural techniques*, 2021.
- [12] Souâd Mokrane, *Mise au point de matériaux à base de polypyrrole (PPy) : Etude de leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique par suite de leur modification avec des nanoparticules de platine*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif, 2008.
- [13] Yu Eh, Scott k, Reeve Rw (2003) *a study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions*. J electroanalchem 547: 17–24.
- [14] Tripkovic AV, Popovic KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovic NM (2002) *Methanol electro oxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions*, ElectrochimActa 47: 3707–3714.
- [15] C. Lamy, J.-M. Leger, *Les piles à combustible: application au véhicule électrique*, Journal de Physique IV Colloque, Université de Poitiers, 1994 .
- [16] Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R (2010) *Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions*. Int J HydrogenEnergy 35: 365–372.
- [17] Bitty Serge Roméo Kouamé, *Étude de la valorisation de molécules bio-sourcées par conversion électrocatalytique* , Thèse de doctorat, Université De Poitiers, 2020 .
- [18] Adjou Zoulikha, Saadi Soraya, *Synthèse et caractérisation des copolymères conducteurs ((PPySDS /PPy) et (PANI/ PPy)) déposés sur un substrat en papier. Application à l'oxydation des sulfites et à la réduction des nitrates*, Mémoire de fin d'études, Université A.Mira-Bejaia, 2016.
- [19] Abderrahim Younes, Belbachir Rabab, *Contribution à l'étude des phénomènes ayant lieu dans le catalyseur d'une pile à combustible de type PEMFC*, Mémoire de fin d'études, Université AbouBekrBelkaid – Tlemcen 2014.
- [20] Ahmad Haddad, *Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique*, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.

- [21] Charef Fahima, *Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse*, Mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas De Setif, 2011.
- [22] Abdoune Sonia, Slimani Nedjima, *Synthèse et caractérisation du Cobalt par l'extrait de la plante romarin et son application comme capteur électrochimique pour la détection des sulfites*, Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira Bejaia, 2018.
- [23] Nzone Fomena Nadège, *Développement D'électrocatalyseurs à Base De Platine Pour La Détection De L'ammoniaque*, Thèse de doctorat, Université du Québec, 2017 .
- [24] Tarik Attar, *Dosage De Quelques Elements Trace (Zn, Cd, Pb, Se, Cu) Dans Le Sang Par Polarographie à Redissolution*, Thèse de doctorat, l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, Algérie, 2019.
- [25] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [26] Bouaoud Moufida, *Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable*, Mémoire de fin d'études, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, 2014.
- [27] Smaoun Lynda, Bellagh Cherifa, *Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel et étude de leur activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du Méthanol et du Propanol*, Mémoire de fin d'études, Université A. MIRA – Béjaïa, 2015-2016.
- [28] Benmebrouk Samia, Mokaddam Rabab, *Electrodéposition et caractérisation oxyde de titane sur verre conducteur*, Mémoire de fin d'études, Université d'EL Oued, 2014.
- [29] Idiri Naima, *Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ dans une matrice de polypyrrole. Application en électrochimie*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi – Ouzou, 2011.
- [30] Ayman Karam, *Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits*, Thèse de doctorat, Université De Poitiers, 29 Avril 2010.

- [31] DjefjelNadjiba, *Etude Cinétique Et thermodynamique De L'adsorption Du Bleu De Methylene Sur Le Kaolin (DDI)*, Mémoire de fin d'études, Université Larbi Ben M'hindi (OumElBouaghi), 2011.
- [32] BaghdadiFarida, *Etude de graphène et de Grfet*, Mémoire de fin d'études, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015/2016.
- [33] BenghernitMohammed, *Mise en œuvre de la chronoampérométrie et de la voltamétrie cyclique pour la conception d'une pile à combustible microbienne*, Mémoire DeMagister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015/ 2016.
- [34] Achouri Linda, *Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide*, Mémoire de Fin d'études, UniversitéBadjiMokhtar- Annaba, 2016/2017.
- [35] HarouneBadiaa, KaimSamra, *Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs*, Mémoire de Fin d'études, Université A. Mira – Bejaia, 2019.
- [36] KerdoudDjahida, *Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couche de TiO2 en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2005 .
- [37] Amina Alouache, *Synthèse, caractérisation et étude électrochimique de nouvelles structures bases de Schiffbidentates et leurs complexes - Identification par rayons-X*, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Setif-1, 2019.
- [38] Nadia Mouats, *Etude Electrochimique DesDerives De L'acide 2-Nitrophenyl SulfonylAcétique*, Mémoire de Fin d'études, Université Du 20 AOÛT 1955 – Skikda, 2010.
- [39] BoukhemkhemAli, *Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de labentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène*, Thèse de Doctorat, UniversitéMohamedSeddikBenyahia Jijel, 2018 .
- [40] V.L. Oliveira, C. Morais, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi-Filho, K.B. Kokoh(2014) *Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium*. Electrochim. Acta 117:255-262.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو البحث عن محفزات كهربائية جديدة لتفاعل الاكسدة الكهربائية للجليسيرول. ولهذا الغرض تم تطوير قطبين من عجينة الكربون المعدلين بواسطة الكاولين المخدر، أحدهما ب Ni^{2+} والآخر ب Cu^{2+} كما تم فحص الخصائص التحفيزية الكهربائية لمثل هذه الأقطاب بواسطة تقنية الفولتميتري والكروانوميترية.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن القطب الكهربائي المعدل NiK-CPE2 يمارس أفضل تأثير تحفيزي كهربائي في الأكسدة الكهربائية للجليسيرول مقارنة ب CuK-CPE2. في مجال الكون المدروس بين (-1,5 - فولت و 0,7 فولت)، نجد أن كثافة التيار للذروة تزداد مع زيادة التركيز حتى قيمة قصوى معينة.

أظهرت دراسة تأثير سرعة المسح على الاستجابة الفولتميتريية للقطب الكهربائي NiK-CPE2 أن تفاعل الجليسيرول على القطب المعني يخضع للتحكم بالانتشار. كما تم تسجيل تكرار جيد للقطب المطور NiK-CPE2.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة الكهربائية، قطب، لفولتميتري، الكروانوميترية.

Résumé

Le but pour suivi dans le cadre de ce travail est la recherche des nouveaux électro-catalyseurs de la réaction d'électro-oxydation du Glycérol. A cet effet, deux électrodes à pâte de carbone modifiées par le kaolin dopée, l'un au Ni^{2+} et l'autre au Cu^{2+} , ont été développées et les propriétés électro catalytiques de telles électrodes ont été examinées par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie.

Les résultats obtenus montrent clairement que l'électrode modifiée NiK-CPE2 exerce le meilleur effet électro catalytique vis-à-vis de l'électro oxydation du Glycérol par rapport à CuK-CPE2. Dans le domaine de potentiel utilisé entre (-1.5V et 0.7 V), nous constatons que la densité de courant du pic augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une certaine valeur maximal.

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'électrode NiK-CPE2 a montré que la réaction du Glycérol sur l'électrode en question est sous contrôle diffusionnel. Une bonne répétabilité de l'électrode développée NiK-CPE2 a également été enregistrée.

Mot clés : Electro-oxydation, Electrode, voltammétrie cyclique, chronoampérométrie

Abstract

The aim of this work is to research new electro-catalysts for the electro-oxidation reaction of glycerol. For this purpose, two carbon paste electrodes modified by doped kaolin, one with Ni^{2+} and the other with Cu^{2+} have been developed and the electro-catalytic properties of such electrodes have been examined by cyclic voltammetry and chronoamperometry.

The obtained results show clearly that the modified electrode NiK-CPE2 compared to CuK-CPE2 exercises the best electro-catalytic effect toward Glycerol electro-oxidation. In the used potential range between (-1.5V and 0.7 V), we find that the peak current density increases with increasing concentration up to a certain maximum value.

The study of the scan rate influence on the voltammetric response of the electrode NiK-CPE2 has shown that the reaction of Glycerol on the concerned electrode is under diffusion control. Good repeatability of the developed electrode NiK-CPE2 was also recorded.

Keys words: Electro-oxidation, Electrode, cyclic voltammetry, chronoamperometry.