

وزارة العليم العالی و البعث العلی

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA JILEL



جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -



Faculté : Sciences et Technologie

Département : Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de : MASTER

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Sciences et Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Etude comparative de l'électro oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur une électrode modifiée.

Encadré par :

* Dr.ABBACI Amina

Réalisé par :

*BOUSSANDEL Sara

Jury de soutenance :

Président Dr.BENSABRA Hakim

Examineur Dr.KRIKA Fouad

Date de soutenance : 27 octobre 2020

Promotion 2019/2020

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 mon adorable cher frère **Tarek** au grand cœur,
Et mes deux belles sœurs **Rania** et **Salsabil**,
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.*

REMERCIEMENT

*Je tiens tout d'abord à remercier « **ALLAH** » le tout puissant Clément et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire des Interactions Matériaux Environnement(LIME), c'est pourquoi je tiens à remercier sa directrice **Pr. Bouremmad Farida**, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.*

*Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à la directrice de ce mémoire, **Dr.ABBACI Amina**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait le grand honneur d'examiner mon travail. Mes vifs remerciements s'adressent au **Dr. BENSABRA Hakim** pour avoir accepté de présider le jury et **Dr. KRIKA Fouad** d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je désire aussi remercier les enseignants de l'université de **JIJEL**, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite dans mes études universitaires.*

*Je tiens également à remercier le responsable des laboratoires de la pédagogie «Génie des procédés» **M.BOUBALOUT Riyad** ainsi que toutes les ingénieures.*

Une motion particulière est faite à toute la promotion de Master 2 génies d'environnement, collègues et amis. Tous ceux qui, de près ou de Loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail.

MERCI de tout mon cœur !

B*SARA

LISTE DES ABRIVIATIONS

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
LiAlO₂	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
AAAL	Acétaldéhyde ou CHO – CH ₃
AA	Acide acétique ou COOH – CH ₃
Pd	Palladium
Ni	Nickel
Co	Cobalt
Fe	Fer
Si	Silicate de sodium
VC	Voltampérométrie cyclique
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction aux rayons X
NaOH	Hydroxyde de Sodium
CoCl₂	Chlorure de cobalt(II)
MnCl₂	Chlorure de manganèse(II)
C₂ H₆ O₂ (EG)	Ethylène glycol
C_nH_{2n+2}	Huile de paraffine
Pa	Pascal
C°	Degré Celsius
K_{ow}	Le coefficient de partage
Al	Aluminium
Si	Silicate
Mg	Magnésium
CoMn-MMT-CPE	Electrode modifiée par la montmorillonite dopée avec du cobalt et du Manganèse
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-MMT	Electrode modifiée par la montmorillonite non dopée
S	Surface (cm^2)
i	Courant (mA/cm^2)
I/A	Densité de courant

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I.1	Types des piles à combustibles.	6
I.2	Données thermodynamiques associées aux réactions de combustion d'hydrogène, méthanol, éthanol dans les conditions standards.	11
II.1	Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.	22
II.2	Les caractéristiques physicochimiques de l'éthanol.	25

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	Schéma de principe du fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène.	4
I.2	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.	4
I.3	Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct.	10
I.4	Mécanismes proposés pour l'oxydation électro catalytique du méthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique).	12
I.5	Mécanisme proposé pour l'oxydation électro catalytique 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).	13
I.6	Le téléphone mobile et l'ordinateur portable.	17
II.1	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.	19
II.2	Microscope électronique à balayage(MEB).	20
II.3	Diffraction aux rayons X (DRX).	22
II.4	La structure de l'éthanol.	23
II.5	La structure de l'éthylène glycol.	24

Liste des figures

II.6	Représentation schématique de la structure de la montmorillonite.	26
II.7	de graphite.	27
II.8	Le potentiostat PGZ 301.	27
II.9	Montage électrochimique globale.	28
II.10	Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.	28
II.11	Les étapes de préparation de la MMT.	30
II.12	Préparation de l'électrode.	31
III.1	Diffractogramme des rayons X de Na-MMT.	33
III.2	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE dans 0.1 M NaOH en présence et en absence de l'éthanol et de l'éthylène glycol : [Ethanol]=0.8 M, [Éthylène glycol]=0.8 M.	34
III.3	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CPE, Na-MMT-CPE et CoMn-MMT-CPE dans 0.1 M NaOH en présence de l'éthanol : [Ethanol]=0.8 M.	35
III.4	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CPE, Na-MMT-CPE et CoMn-MMT-CPE dans 0.1 M NaOH en présence de l'éthylène glycol : [Éthylène glycol]=0.8 M.	36
III.5	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes vitesses de balayage en présence de l'éthanol. [Ethanol]=1.4 M.	38
III.6	Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la vitesse de balayage.	39
III.7	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes vitesses de balayage en présence de l'éthylène glycol. [Éthylène glycol]=1.4 M.	40
III.8	variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la vitesse de balayage.	41
III.9	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes concentrations de l'éthanol.	42

Liste des figures

III.10	Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la concentration de l'éthanol.	43
III.11	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes concentrations de l'éthylène glycol.	44
III.12	Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la concentration de l'éthylène glycol.	45
III.13	Voltammogrammes obtenus suite à cinq mesures de l'électro oxydation de 0.8 M de l'éthanol sur l'électrode CoMn-MMT-CPE.	46
III.14	Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE pour les cinq mesures enregistrées.	47
III.15	Voltammogrammes obtenus suite à cinq mesures de l'électro	48
III.16	Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE pour les cinq mesures enregistrées.	49

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Avec la pleine expansion de la demande énergétique qui ne cessera de croître dans les prochaines années, un très grand pourcentage de l'énergie requise pour combler ce besoin provient des ressources fossiles (hydrocarbures, charbon...) et fissiles (uranium). L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables, tant au niveau local (émissions polluantes) qu'au niveau global (effet de serre). De ce fait, la recherche de sources alternatives d'énergie renouvelables est donc un secteur en plein essor. Non seulement ces sources doivent être renouvelables, mais il faut aussi que celles-ci soient non dommageables pour l'environnement. [1]

Une nouvelle source possible et renouvelable qui apparaît comme une technologie prometteuse : est la pile à combustible. La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique avec production simultanée d'eau et de chaleur. L'hydrogène étant un combustible très pratique pour les piles à combustibles à basse température, il est considéré comme un vecteur énergétique potentiel en raison de sa cinétique d'oxydation extrêmement rapide, de son pouvoir calorifique élevé mais aussi de ses qualités environnementales. Cependant l'hydrogène n'est pas un combustible primaire, ce qui signifie qu'il doit être produit à partir d'autres sources, comme le reformage du gaz naturel, la gazéification du pétrole ou du charbon et l'électrolyse d'eau. La production propre et efficace de l'hydrogène et les difficultés de stockage et de distribution à grande échelle sont les principaux inconvénients pour une application et une commercialisation des PAC à alimentation directe en hydrogène. [2]

En raison de ces inconvénients, les piles à combustible à alcool directe (*Direct Alcohol Fuel Cells*, DAFCs), alimentées directement par les alcools sont favorisées, du fait de leur faible température de fonctionnement (<100 °C) et leur combustible sous forme liquide ce qui permet de résoudre les problèmes posés par le stockage de l'hydrogène. En effet, leur mode de fonctionnement les rend particulièrement adaptées à une large gamme d'applications (spatial, transports, installations stationnaires, électronique portable, etc.). [3]

Dans les piles à combustibles, l'oxydation de tout combustible nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour atteindre des densités requises pour des PAC commercialement viables. Et les catalyseurs à base de platine sont parmi les plus efficaces pour mener l'oxydation de petites molécules organiques dans les piles à combustible à alcool directe. Cependant, son coût élevé et sa sensibilité à l'empoisonnement notamment par le mono oxyde de carbone limite son utilisation. Par conséquent, différentes études actuelles s'intéressent à la recherche de nouveaux électro catalyseurs moins chers, efficaces et moins sensibles à l'empoisonnement.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet de fin d'étude dans lequel nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité d'une électrode modifiée par la montmorillonite dopée par le Cobalt et le Manganèse pour l'électro-oxydation de l'éthanol et l'éthylène glycol.

Pour cela nous avons structuré ce mémoire de la manière suivante :

- Le premier chapitre expose une synthèse bibliographique sur les différentes piles à combustible, leur principe de fonctionnement, 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 présentés.
- Le second chapitre comporte les techniques et les différentes méthodes expérimentales suivies pour la réalisation de ce travail.
- Les résultats et leurs discussions sont présentés dans le troisième chapitre.
- Enfin, nous terminons par une conclusion générale et les perspectives.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Etude bibliographique

Le but de ce chapitre est de présenter les différents types des piles à combustibles. Ensuite, et après avoir exposé les piles à combustibles à alcools direct qui constituent une technologie intéressante à l'heure actuelle, nous présentons les électrodes modifiées ainsi que les différents électro-catalyseurs développés récemment par les chercheurs pour l'électro oxydation des alcools. Ce chapitre est terminé par avantages et inconvénients majeurs des piles à combustibles ainsi que leur les applications.

I.1. Piles à combustible

Une pile est définie comme un système qui permet de convertir l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique. Le terme « pile à combustible » précise que la réaction s'effectue de manière continue tant que le combustible, pouvant être de nature variée, est fourni. La réaction la plus fréquemment utilisée est celle entre l'hydrogène et l'oxygène, écologiquement intéressante puisqu'elle ne produit que de l'eau.



Cette réaction est exactement l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau où l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène et qui fut réalisée pour la première fois au début du XIXème siècle. [4]

La **figure I.1.A** est une représentation de la pile à combustible à hydrogène. Chaque compartiment de la pile est constitué d'un électrolyte conducteur ionique et de deux électrodes qui sont respectivement le siège des deux demi-réactions électrochimiques, la réduction du dioxygène (réaction cathodique) et l'oxydation du dihydrogène (réaction anodique).

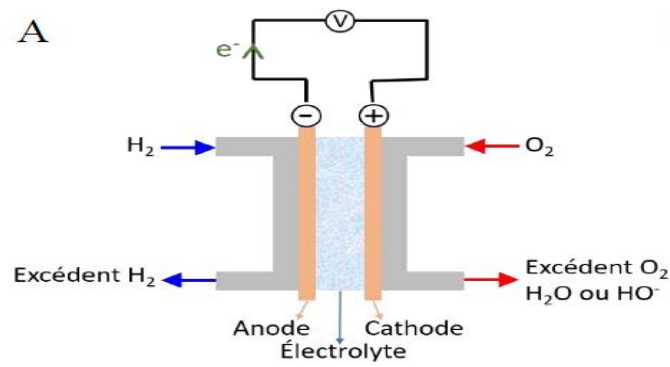


Figure. I.1. A) Schéma de principe du fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène.

I.1.1.Principe de fonctionnement

Les PAC ont un principe de base similaire à celui de toutes les autres piles: l'oxydoréduction. La principale différence d'un point de vue conceptuel avec les piles classiques concerne la gestion et l'état des espèces chimiques qui réagissent. Dans le cas d'une pile classique, ce sont des phases aqueuses ou solides qui sont contenues dans la pile et sont consommées jusqu'à épuisement, ce qui constitue la fin de vie de la pile. Dans le cas d'une PAC, les espèces chimiques sont des gaz extérieurs à la pile qui sont gérés comme des carburants et comburants classiques (comme l'essence et l'air pour une voiture).

À l'anode, se produit une réaction d'oxydation du combustible où des électrons sont libérés et circulent dans le circuit électrique. Du côté cathodique, l'oxydant est réduit et cette réaction consomme des électrons. Ces réactions produisent et/ou consomment aussi des ions qui sont transportés au travers de l'électrolyte. Enfin, les produits sont évacués par les mêmes canaux qui transportaient les gaz réactants. Ce dispositif constitue une cellule de pile à combustible. Une pile est alors l'assemblage en série de plusieurs cellules, [5] le principe de fonctionnement est présenté dans la **figure I.2**.

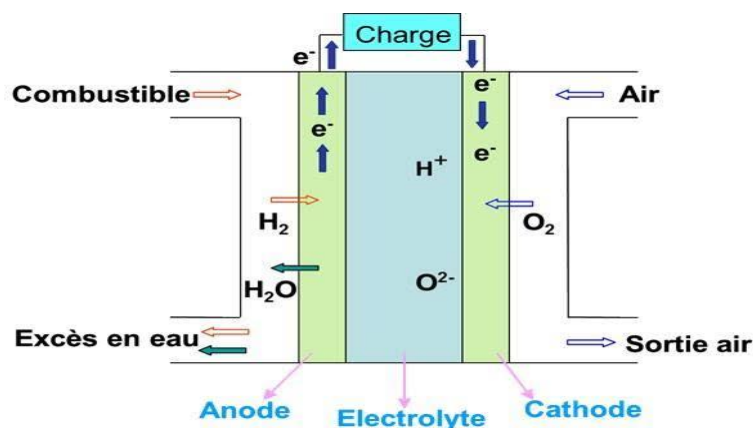


Figure. I.2 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

1.1.2. Eléments constituant une pile à combustible

Nous avons vu précédemment que la pile à combustible est constituée de 3 éléments principaux : une anode, un électrolyte et une cathode. Cette représentation est très schématique, chaque pile étant constituée en réalité de plusieurs couches assemblées. Il faut en effet ajouter aux éléments déjà cités le catalyseur pour chaque réaction aux électrodes (une couche de catalyseur de chaque cote de l'électrolyte) souvent indissociable de l'électrode, des plaques servant à l'interconnexion entre cellules élémentaires de pile (composée des 2 électrodes et de l'électrolyte) et à la bonne diffusion des gaz jusqu'aux électrodes. Ces assemblages varient en fonction des différentes technologies de pile à combustible. [6]

1.1.3. Différents types de piles à combustible

La classification des piles à combustible se fait généralement selon la nature de l'électrolyte car celui-ci détermine d'une part, la température à laquelle la pile fonctionne et d'autre part, le type d'ion assurant la conduction ionique. La classification repose essentiellement sur :

- ✚ La nature de la membrane : liquide ou solide
- ✚ La température de fonctionnement de la pile : basse (60 -250 C) ou haute (600 -1000 C).

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 60 -250 C :**

- ✚ la pile à combustible alcaline ou alcaline 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 600-1000 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)

Dans le **tableau I.1**, sont présentées les principales caractéristiques de ces différentes familles de piles à combustible. [7]

TAB. 1.1: Types des piles à combustibles.

	AFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOFC	PAFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice $LiAlO_2$	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3	Acide Phosphorique
Type de charge transférer	OH	H^+	H^+	H^+	CO_3^{-2}	O^{-2}
Température de fonctionnement (en C°)	<100	50-120	50-120	600-1000	600-800	160-220
Combustible	H_2 Pur	H_2 Pur	Alcool	H_2	H_2	H_2 et CO
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	
Catalyseur				Nickel	Nickel	
puissance	1w-10kw	1w-300kw	mW à 100kw	10kw-100kw	1kw-500kw	1w-300kw
Rendement	55-60 %	32-40 %	20-30 %	50-60 %	50-65 %	36-45%

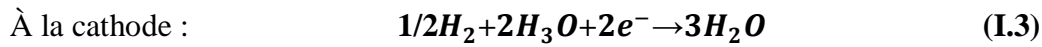
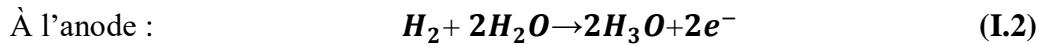
I.1.3.1. Les piles à combustible à Basse Température

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

A. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)

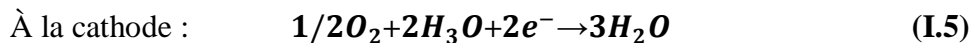
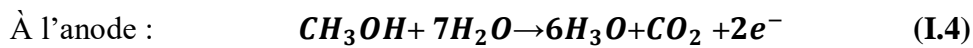
C'est la technologie la plus prisée surtout après l'avènement des membranes Nafion au début des années 80. Elle fonctionne à des températures basses (80°C) de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Cette dernière permet le passage des protons H^+ , un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes, cependant, le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur. Quant aux plaques bipolaires, elles peuvent être conçues de trois manières différentes à savoir en composite, en métal ou en graphite. La PEMFC présente une densité de puissance élevée, un poids léger et un volume faible.

Pour fonctionner, cette technologie nécessite seulement de l'hydrogène et de l'oxygène provenant de l'air [8]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :



B. Pile à méthanol direct (DMFC)

Une pile qui utilise du méthanol et l'eau comme combustible directement sur l'anode. Elle utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions qui se présente sous forme de membrane. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les plaques bipolaires sont, quant à elles, faites de graphite, de métal ou de composite [8]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :



C. Pile à acide phosphorique (PAFC)

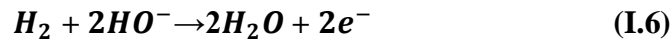
C'est une pile généralement réservée aux applications stationnaires, d'où un développement et une commercialisation plus importants comparés aux autres technologies de piles. Il existe déjà des centrales électriques installées dans le monde et qui fournissent des puissances entre 5 et 20 MW [8]. L'électrolyte est de l'acide phosphorique sous forme liquide. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone. Le catalyseur est à base de platine. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat dans lequel l'électrolyte est stocké.

D. Pile alcaline (AFC)

Les piles alcalines sont les piles à combustible développées au début des années 60 pour alimenter la navette spatiale Apollo. Elle utilise un électrolyte liquide, en général de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui a l'avantage d'accélérer la réduction de l'oxygène. Cependant, elle ne travaille correctement que lorsqu'elle utilise de l'hydrogène et de l'oxygène purs. En effet, lors de l'utilisation d'air ou d'hydrogène réformé, le dioxyde de carbone contenu dans ces derniers réagit avec l'électrolyte KOH et forme du carbonate de potassium, ce qui réduit la mobilité des ions. Cette pile a l'avantage d'utiliser une grande variété de catalyseurs et présente le meilleur rendement de toutes les piles à combustible.

Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

- ✓ À l'anode, avec un catalyseur au nickel, ou au platine-palladium, on a :



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



I.1.3.2. Piles à combustible à haute température

On distingue deux types qui sont : MCFC et SOFC

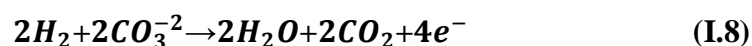
a. Pile à carbonate fondu (MCFC)

Elles sont des piles de seconde génération, car sont apparues bien après les piles fonctionnant à basses températures. Ces piles fonctionnent à des températures élevées (600°C à 700°C) ce qui améliore la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements électriques supérieurs à 50%. De plus, elles peuvent utiliser une large gamme de carburant, grâce au reformage interne et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

L'électrolyte est constitué d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenu par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO₂). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel. Le choix des matériaux est important, en raison de la température de fonctionnement élevée et de la nature hautement corrosive de l'électrolyte. [8]

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium, on a la réaction:



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:



b. Pile à oxyde solide (SOFC)

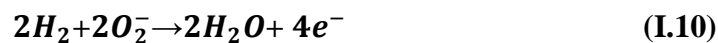
La caractéristique principale de cette pile est qu'elle fonctionne à haute température qui est de l'ordre de 650°C à 1000°C.

Pour cela, c'est une pile généralement exploitée en cogénération et destinée à la production d'électricité décentralisée pour des gammes de puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW. L'utilisation directe d'hydrocarbures facilement reformés, en se passant de catalyseur à base de métaux nobles, est la conséquence du fonctionnement à hautes températures.

L'électrolyte est solide, habituellement du Zirconium (Zr_2) dopé avec de l'yttrium (Y_3^+), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O_2^-). Contrairement aux autres technologies, la pile à oxyde solide peut être de forme tubulaires ou planaires [8].

Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction:



Ou :

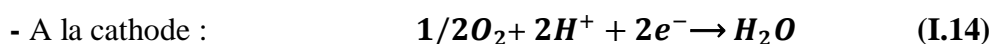
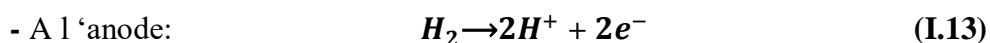


Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction:



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

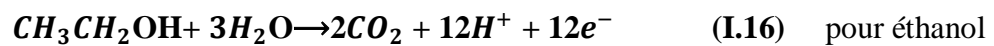
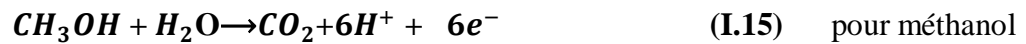
Dans les piles à combustible à alcool DIRECT, les alcools entrent en contact avec l'anode et y sont oxydés. Alors que dans les piles à alcool INDIRECT, les alcools sont transformés en hydrogène par un procédé de reformage externe. L'hydrogène formé est oxydé à l'anode comme dans le cas de la pile à hydrogène PEMFC :



Les piles à alcools direct ont soulevé beaucoup d'intérêt 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. [3]

Les réactions anodiques et cathodiques des DAFCs utilisant les deux premiers alcools sont les suivantes :

-A l'anode:



- A la cathode :



Le schéma général de fonctionnement d'une pile à combustible à alcool direct représenté par la **figure I.3** ci-dessous montre le cas où la pile est alimentée en éthanol.

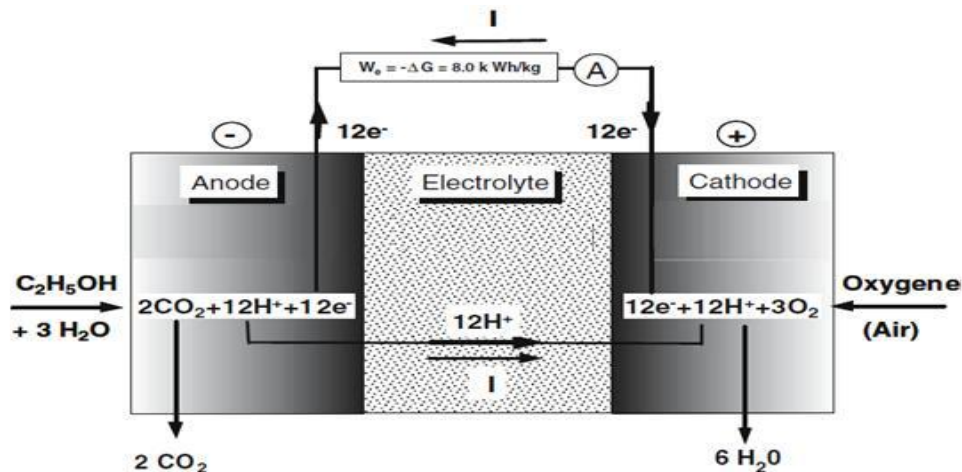


Figure. I.3. Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct. [3]

Il est important de noter que dans une DAFC, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules d'alcool. Tout comme c'est le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions.

On remarque aussi à partir du **tableau I.2**, que le rendement réversible théorique des piles à alcool est meilleur par rapport à celui de la pile à hydrogène, dans les conditions standards.

Tableau I.2. Données thermodynamiques associées aux réactions de combustion d'hydrogène, méthanol, éthanol dans les conditions standards. [3]

$\Delta H_0, \Delta G_0, E_{fem}, \eta_i$: Représentent la variation de l'enthalpie standard de la réaction, la variation de l'énergie libre standard de la réaction, la force électromotrice de la pile et le rendement réversible de la pile, respectivement.

Combustible	$\Delta H_0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$E_{fem} \text{ V}$	η_i
H_2	-285,83	-237,129	1,23	83
CH_3OH	-726,7	-702,7	1,213	96,7
C_2H_5OH	-1367,9	-1,326,7	1,145	97

I.3. 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 électro-catalytiques 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. Les mécanismes de ces deux réactions ont été largement étudiés sur le platine. [3]

Le méthanol est le plus petit alcool et celui dont le mécanisme d'oxydation est le moins complexe, malgré le fait qu'il soit très complexe. Le mécanisme de la réaction d'électro oxydation du méthanol sur platine en milieu acide ou alcalin a été détaillé par les auteurs des références [9] et [10], 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 les quelles les atomes d'hydrogène quittent le méthanol adsorbé $Pt - CH_3OH_{ads}$ 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 :



Ce schéma réactionnel est général. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature [3] détaillant les différentes étapes d'électro-oxydation du méthanol sont élucidés sur la **figure I.4**.

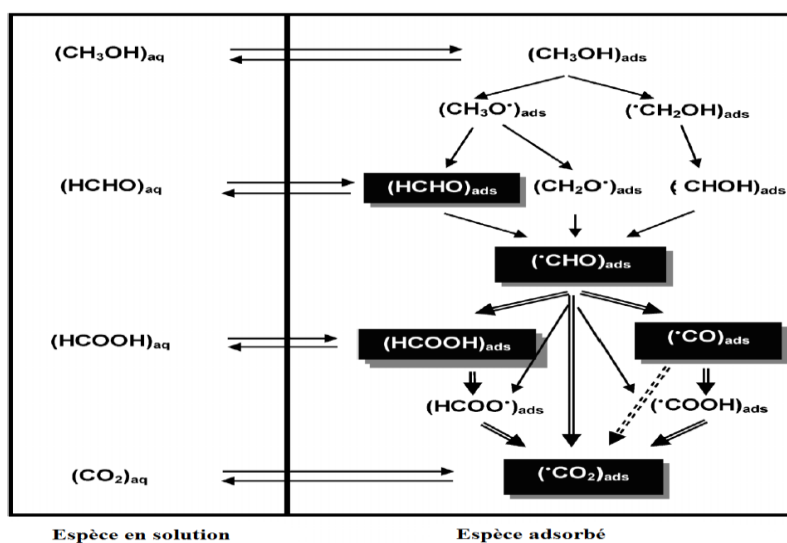
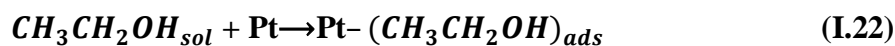


Figure. I.4. Mécanismes proposés pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique). [3]

Comme dans le cas du méthanol le mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation de l'éthanol sur platine est complexe. Cependant, des progrès substantiels ont été réalisés ces dernières années.

La réaction complète d'électro-oxydation 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'électro-oxydation de l'éthanol a été rapporté par les auteurs des références [10] et [11], il peut être résumé comme suit :

D'abord une étape d'adsorption dissociative de l'éthanol qui conduit à la formation de l'acétaldéhyde $\text{CHO} - \text{CH}_3$ (AAL) selon les réactions suivantes :



Ensuite, l'acétaldéhyde est oxydé soit en acide acétique (AA), soit en méthane, soit en CO_2 . Le mécanisme détaillé est présenté sur la **figure I.5**.

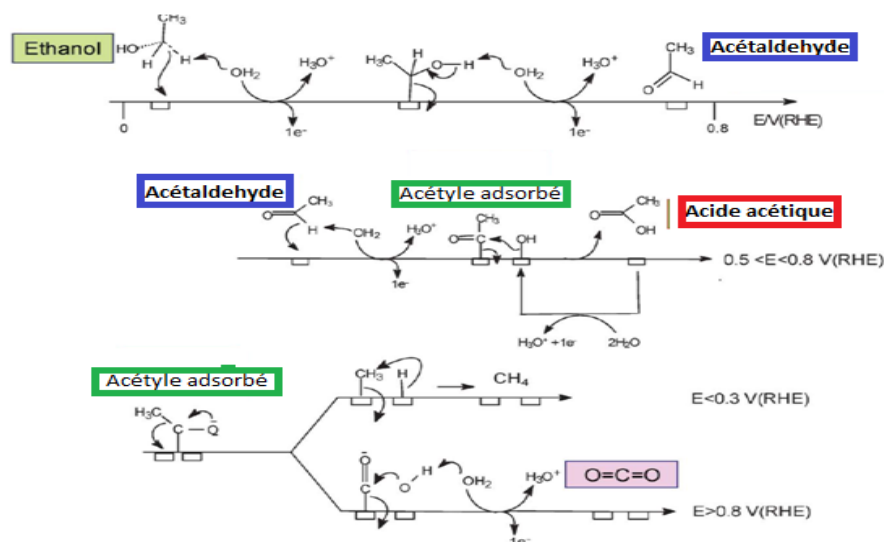


Figure. I.5. Mécanisme proposé pour l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces avec remplissage de couleur ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique). [3]

I.4. Electro-catalyseurs de la réaction d'oxydation des alcools

I.4.1. Electro-catalyseurs à base de platine

Les électro-catalyseurs 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 des alcools par rapport à tous les autres électro-catalyseurs sans platine, [3]. Cependant, en raison de l'effet d'empoisonnement et du coût élevée de ce métal, de nombreuses études se sont portées, ces dernières années, sur le développement de catalyseurs à base de métaux nobles ou non nobles mais sans platine comme Pd, Ni, Co and Fe [12], [13] qui ont montré un effet promoteur vis-à-vis de l'électro-oxydation des alcools.

Dans ce cadre, et dans le but d'augmenter l'efficacité électro-catalytique des métaux, les électrodes modifiées, que nous allons les présentés dans le point suivant, ont montré un effet électro-catalytique intéressant vis-à-vis de l'oxydation des alcools.

I.4.2. Les électrodes modifiées

I.4.2.1. Définition

Les électrodes modifiées sont tout matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc....) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée, dont le but de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte. La structure de l'interface électrolyte/électrode où s'effectue la réaction électrochimique à une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à l'électrode. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface permet d'améliorer la réactivité électrochimique. Ceci est rendu possible grâce à la modification de la surface d'une électrode dont laquelle est fixée une espèce chimique. [14]

I.4.2.2. Les électrodes modifiées appliqués à l'électro-oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol

Différents électrodes modifiées ont été développés récemment pour l'électro-oxydation catalytique de l'éthanol et de l'éthylène glycol :

- **Les électrodes modifiées appliquées à l'électro-oxydation de l'éthanol**

2011 : F. Miao et al ont étudié une électrode modifiée par le nickel et le palladium pour l'électro oxydation de l'éthanol et le méthanol. [15]

2013 : M. Abrishamkar et al ont synthétisé et appliqué une zéolite de type ZSM-5 pour l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol. [16]

2017 : L.A. Fard et al ont développé une électrode modifiée par l'ensemble de palladium et cobalt pour l'électro-oxydation électro-catalytique de l'éthanol. [13]

- **Les électrodes modifiées appliquées à l'électro-oxydation de l'éthylène glycol**

2011 : Reza Ojani et al ont étudié une électrode modifié par poly (4-aminoacetanilide)/nickel pour l'oxydation de l'éthylène glycol. [17]

2016 : Elizabeth G. Mahoney et al ont étudié l'oxydation électro-catalytique de l'éthylène glycol et du glucose sur un électro-catalyseur à base de platine et de l'or. [18]

2017 : Jing Hu et al ont développé un électro catalyseur à base de palladium pour l'électro oxydation de l'éthylène glycol et du glycérol. [19]

2018: H. Xu et al ont montré l'efficacité électro catalytique d'un électro-catalyseur à base de PdCu pour l'oxydation de l'éthylène glycol. [20]

2019 : Shujuan Zhang et al ont développé un électro-catalyseur à base de Pd-Ru-Bi pour l'électro oxydation électro-catalytique de l'éthylène glycol. [21]

2020 : Yujie Duan et al ont développé un électro-catalyseur à base de l'ensemble AuPd pour l'électro-oxydation de l'éthylène glycol et du glycérol. [22]

I.5. Les Avantages et Les Inconvénients Des Piles à Combustible

Les piles à combustible sont la solution du futur pour la production d'énergie électrique a cause de leurs nombreux avantages :

1. De hauts rendements énergétiques qui dépendent essentiellement du type de pile, il varie entre 40 % et 70 %.

Une spécificité des piles est que le rendement électrique ne diminue pas dans le cas de petites installations, à la différence des installations conventionnelles où les petites unités de quelques kW ont de faibles rendements qui chute à très faible charge en raison de la consommation des accessoires.

2. Limitation des émissions : On évoque les piles à combustible comme atout dans la lutte contre la pollution et notamment la limitation des gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système dépendent étroitement du carburant utilisé et de son origine.

Les émissions à considérer sont les gaz à effet de serre (CO_2 et CH_4), le CO, les NOx (les oxydes d'azote), les particules carbonées et les poussières.

3. Nature de la construction qui est modulaire Pour obtenir la puissance demandée les piles sont constituées de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série. Donc on peut obtenir toutes les puissances possibles entre 1 kW et plusieurs MW, en adaptant le nombre de cellules ainsi que la surface de chacune.

4. Diverses températures de fonctionnement : Pour les piles à basse températures de fonctionnement, c'est un avantage sur deux points : un meilleur rendement électrique qui est plus adaptable aux applications mobiles ou portables. Et pour les piles à hautes températures de fonctionnement, on peut utiliser la chaleur pour des applications domestiques ou industrielles.

Cependant il y a aussi des inconvénients :

1. Le coût qui est actuellement le plus gros problème à titre exemple dans les applications automobiles, le prix des piles est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité. Cela est dû à plusieurs choses, notamment à l'utilisation des matériaux rares et relativement chers comme le platine et aussi à l'utilisation de membranes aux prix coûteux.

2. La durée de vie estimée pour les PAFC est de 40000 heures, pour les MCFC est de 20000 heures et pour les AFC d'environ 8000 heures. Mais pour les PEM et les SOFC, elles sont encore au stade de prototypes.

Les contraintes diffèrent selon l'application (pour les applications automobiles quelques milliers d'heures et pour les applications stationnaire au moins 40000 heures).

Dans cette vision, il faut prendre en compte les frais de maintenance et la possibilité de changer une ou plusieurs pièces dans le système.

3. Gestion thermique du module : Le module pile à combustible doit encore être intégré au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile. Donc cela impose de la coupler à un système de refroidissement efficace. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur sans pour autant devoir mettre de nombreux échangeurs de chaleur. [1]

4. Le carburant : Le problème qui se pose est de savoir quand et sous quelle forme ; et quel carburant servira d'intermédiaire dans les applications.

Le fait d'utiliser de l'hydrogène suppose que l'on ait réglé le problème du stockage à bord : gazeux sous pression, liquide à des très basses températures, etc. L'autre problème vient des idées préconçues face à l'hydrogène : risque d'explosion, inflammabilité.

En fait, l'hydrogène n'est pas plus dangereux qu'un autre carburant, du moment que les précautions sont prises.

I.6. Applications des piles à combustibles

On distingue habituellement les applications des piles à combustible entre applications portables, stationnaires et embarquées.

I.6.1. Applications portables

Celles-ci incluent le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W. Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission.

L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement. [1]



Figure I.6.Le téléphone mobile et l'ordinateur portable.

I.6.2. Applications stationnaires

Compte tenu des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur intéresse de nombreux industriels. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances sont dans la gamme de 200 kW à quelques MW) et la production domestique (les puissances sont dans la gamme de 2 à 7 kW).

De nombreux projets et démonstrations existent déjà dans le premier domaine. Ils sont généralement basés autour de la technologie PEMFC même si d'autres technologies (MCFC, SOFC) font également l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation.

Dans le deuxième domaine, plusieurs projets sont également en cours de réalisation.

Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle.

Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur (chauffage et eau chaude).

Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible. [1]

I.6.3. Les applications embarquées

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible vers le début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou marchandises) exige une durée de fonctionnement bien plus importante. [1]

CHAPITRE II
TECHNIQUES ET CONDITIONS
EXPERIMENTALES

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 dériverons 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 voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "*Voltamétrie cyclique*", qui est sa appellation standard. La voltamétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que:

$$E = E_i \pm Vt \quad (\text{II.1})$$

Ou V : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs. [23]

Il existe trois grandes familles de voltammétrie. Ce sont :

- La voltammétrie impulsionnelle : Il s'agit de la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV en anglais Differential Pulse voltammetry) ou la voltammétrie à vague carrée (SWV de l'anglais 'Square Wave Voltammetry')
- La voltammétrie hydrodynamique: Elle fait intervenir l'électrode à disque tournante (RDE de l'anglais 'Rotation Disk Electrode').

- La voltammétrie cyclique ou CV (de l'anglais 'Cyclic Voltammogram'). [24]

De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. [25]

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. [26]

L'allure générale des courbes $i = f(E)$ dépend de beaucoup de paramètres tels que : la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces régissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques, et la nature du substrat. [27,28]

La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme, La **Figure II.1** montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de voltammétrie cyclique.

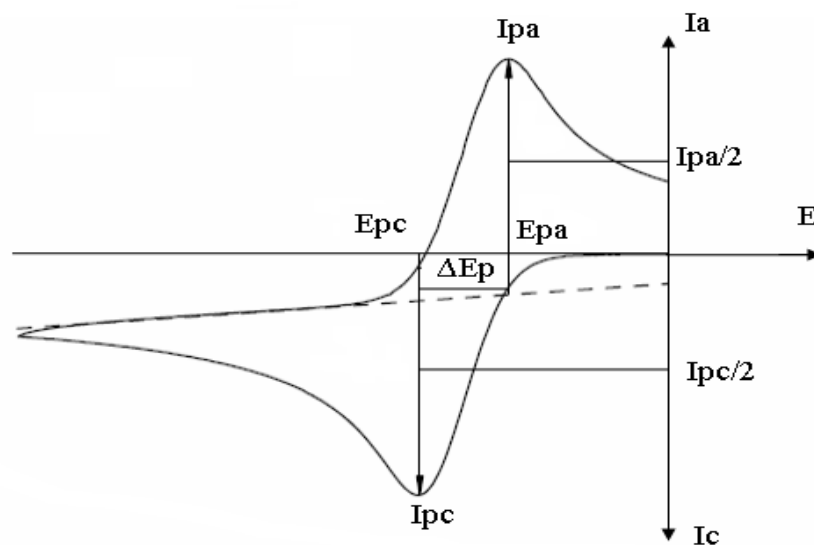


Figure II.1. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique [24].

Ipa, Ipc : Courants de pic anodique et cathodique

Epa, Epc : Potentiels de pic anodique et cathodique

Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔEp : Différence de potentiel entre Epa et Epc

II.2. Techniques non électrochimiques

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [29].

La **figure II.2** montre l'appareil de microscope électronique à balayage(MEB).



Figure II.2. Microscopie électronique à balayage(MEB).

II.2.2. Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X (DRX) permet de déterminer la cristallinité des matériaux. Cette technique permet de déterminer sa structure cristalline et la taille moyenne des domaines de cohérence. C'est une technique d'analyse non destructive qui est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique (rayons X) et les atomes composant la matière analysée. Une source de rayons X irradie l'échantillon avec différents angles d'incidence et des détecteurs analysent le rayonnement X obtenu suite à la diffusion cohérente du rayonnement incident sur les plans cristallographiques. Les angles de réflexion ainsi que l'intensité de raies dépendent du groupe d'espace de la phase cristalline étudiée.

Les diffractogrammes sur poudres ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker / AXS D8 Advance. Le diffractomètre est muni d'une sonde à anode de cobalt (doublet K_{α} du cobalt, $\lambda = 1,788 \text{ \AA}$). L'ensemble des diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel HighScore Plus.

Les phases cristallines présentes peuvent être déterminées par utilisation des bases de données regroupant les fiches éditées par le « Joint Committee of Powder Diffraction Standards » présentes au sein du logiciel HighScore. La taille moyenne des cristallites pour chaque échantillon peut être déterminée à l'aide de l'équation (II.2) formulée par Scherrer:

$$d_v = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cdot \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

Avec d_v : la taille de cristallite ; k : une constante de valeur 0,8 ; $\beta_{\frac{1}{2}}$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ; λ : la longueur d'onde du rayonnement X incident (1,7889 Å) ; θ l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction (angle de Bragg).

D'après la loi de Bragg, il est possible de déterminer le paramètre de maille de phases cristallisant dans le système cubique grâce à la position des pics de diffraction (II.3).

$$a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} * \sqrt{h^2 + K^2} + 1 \quad (\text{II.3})$$

Avec a : le paramètre de maille, λ : la longueur d'onde du rayonnement X incident ; θ : l'angle de Bragg et h, k et l, les indices de Miller du plan considéré [30], le Diffraction aux rayons X (DRX) est présentée dans la **figure II.3**.

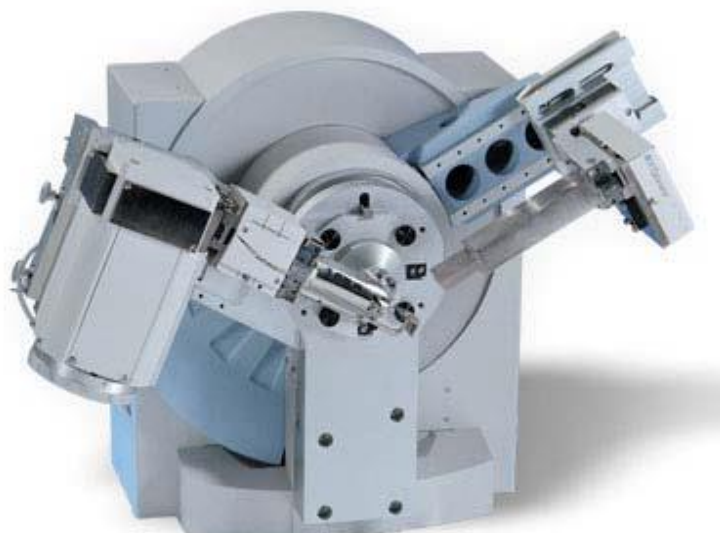


Figure II.3. Diffraction aux rayons X (DRX).

II.3. Partie expérimentale

II.3.1. Réactifs et les 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
hydroxyde de sodium	NaOH
Chlorure de cobalt(II)	CoCl ₂
Chlorure de manganèse(II)	MnCl ₂
Ethanol	C ₂ H ₆ O
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂
Huile de paraffine	C _n H _{2n+2}

II.3.1.1. Ethanol

L'éthanol (alcool éthylique) est un liquide inflammable, insipide, sans couleur et légèrement toxique. L'éthanol est généralement obtenu par une conversion microbiologique des sucres et des amidons fermentescibles. Indépendamment de son utilisation dans les boissons alcoolisées, sous une forme plus pure il est employé couramment comme combustible, dissolvant, désinfectant et matière première dans l'industrie chimique.

L'éthanol est employé comme source d'énergie depuis plus d'un siècle, pour cuire les aliments, comme source d'éclairage ou comme combustible de moteur. L'éthanol dans les concentrations au-dessus de 50% peut être employé comme un combustible pour la cuisson. Il est facile d'emploi et peut être appliqué directement dans les cuisinières. Il brûle sans fumée et ne crée pas de pollution à l'intérieur. Cependant, l'éthanol comme source d'énergie de cuisson s'est limitée principalement pour des applications de loisirs (navigation, camping et cuisine), bien que son introduction comme combustible régulière ménage ait été tentée dans plusieurs pays (par exemple en Inde et au Burkina Faso).

A l'heure actuelle, la principale application à des fins énergétiques de l'éthanol se situe au niveau du carburant pour moteur. L'éthanol peut être employé comme carburant dans des moteurs à combustion interne modifiés et la plupart des constructeurs d'automobiles l'intègre dans le design des nouveaux modèles. L'éthanol « anhydre » de grande pureté (de 99,7% ou plus) peut être mélangé avec l'essence pour donner un combustible « plus vert » avec de meilleures propriétés de combustion. Jusqu'ici, particulièrement le Brésil et les États-Unis mélangent de grandes quantités d'éthanol dans leur essence; l'Europe est en cours d'augmenter sa production pour un mélange de 5,75% à 20% dans les carburants traditionnels.

Afin d'empêcher l'éthanol d'être consommée comme boisson alcoolique et pour éviter les niveaux élevés de taxes (l'alcool est fortement taxé), l'éthanol doit être dénaturé et coloré pour servir à des fins d'énergie. Il est rendu non comestible en ajoutant une substance toxique (par exemple, méthanol) et en lui donnant un goût amer (par exemple en ajoutant le benzoate de benatonium). [31]

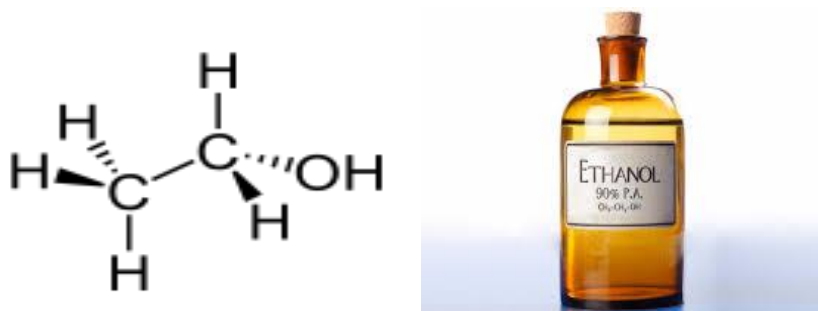


Figure II.4. La structure de l'éthanol.

II.3.1.2. Ethylène glycol

L'EG est un alcool aliphatique caractérisé par deux groupes fonctionnels hydroxyles liés à des sous unités méthyles d'une chaîne aliphatique. Ce produit forme un liquide clair, incolore et inodore avec une masse moléculaire de 62.07 g/mol. C'est un produit qui est relativement non volatil ayant une pression de vapeur de 8 Pa à 20 °C et 12.2 Pa à 25 °C. Le coefficient de partage K_{OW} de l'EG se situe entre -1.36 et -1.93 ce que le rend soluble dans l'eau. En plus de sa solubilité dans l'eau, l'EG est miscible dans l'alcool et l'acétone. En effet, l'EG présente un caractère hygroscopique car il peut absorber une quantité d'eau jusqu'au double de sa masse, ce qu'il le rend très utilisable dans le domaine de séchage (agent de séchage) ainsi que dans le domaine de production des solvants industriels. D'autres propriétés importantes comme son caractère hydrophile et son point d'ébullition élevé rendent cette substance très utilisable dans le domaine industriel ainsi que dans le domaine commercial. [32]



Figure II.5. La structure de l'éthylène glycol.

➤ Principales propriétés physicochimiques de l'éthanol et de l'éthylène glycol

Les principales propriétés physicochimiques de l'éthanol et de l'éthylène glycol sont présentées dans les tableaux suivant :

Tableau II.2. Les caractéristiques physicochimiques de l'éthanol et de l'éthylène glycol.

	Ethanol	Ethylène glycol
Formule brute	C_2H_6O	$C_2H_6O_2$
Masse molaire	46.0684 g/mol	62.0678 g/mol
Masse volumique	0.789g/cm ³	1.1274 g/cm ³ à 0C°
Température de fusion	-114 C°	-12.69 C° Pur
Température d'ébullition	79 C°	197.6C° à 760 mm Hg
Miscibilité	Dans l'eau miscible, et les solvants polaire et apolaire.	Miscible avec l'eau, peu sol dans l'éther et pratiquement insol dans le benzène et les huiles.

II.3.1.3. La montmorillonite

Parmi toutes les phyllo silicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne(France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire: [33]



Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$M_{(x+y)}$: Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$Y/8$: Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$: Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant. Endel et Wilm. Marchal, le feuillet représenté dans la **Figure II.6** est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium.

Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14\AA , épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8\AA pour une montmorillonite séchée à 110°C). [33]

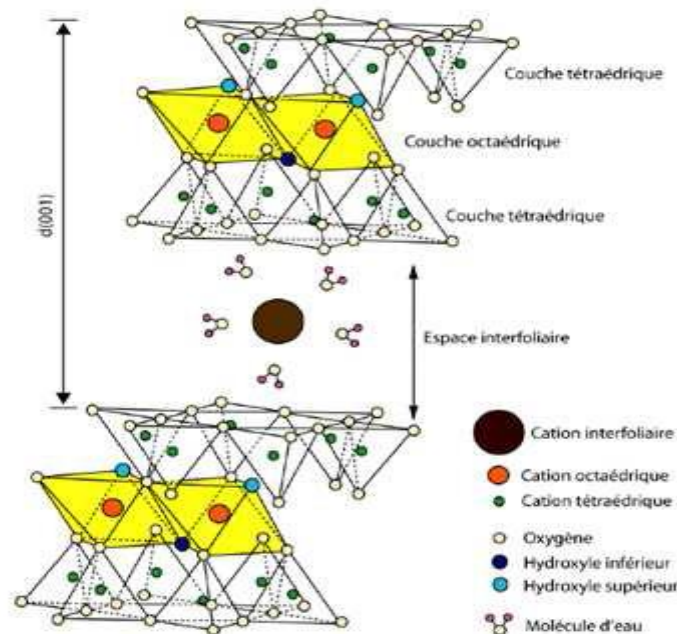


Figure II.6. Représentation schématique de la structure de la montmorillonite. [33]

La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2.04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique relativement importante.

II.3.1.4. Le graphite

Le graphite est une espèce minérale qui est, avec le diamant, la lonsdaleite et la chaoite, l'un des allotropies naturelles du carbone. C'est un élément natif qui se trouve surtout dans les sédiments de métamorphisme régional mais qui, selon les roches, peut se former aussi à partir du charbon organique, du magma ou par réduction des carbonates.

On peut donc en trouver de grandes quantités à faible coût. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes, séparés d'environ $0,336\text{nm}$ [34] le long de la direction de leur normale. Dans chaque feuillet, chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type σ pour ses 3 électrons sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour son autre électron p .

Ces liaisons π ont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons y sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électriques et thermique ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets, les liaisons sont faibles de type Liaison de van der Waals, ce qui explique le clivage et la faible dureté.



Figure II.7. Représentation schématique de graphite.

II.3.2. Matériels utilisés

II.3.2.1. Montage et appareillage électrochimique

Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée CoMn-MMT-CPE a été étudié par la technique de voltammétrie cyclique en utilisant un potentiostat de marque VoltaLab PGZ-301 piloté par le logiciel Volta Master. Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode. [35]

Le potentiostat (**figure II.8**) est connecté à une cellule électrochimique dans laquelle trois électrodes sont immergés suivant le montage indiqué ci-après (**figure II.9**) :



Figure II.8. Le potentiostat PGZ 301.

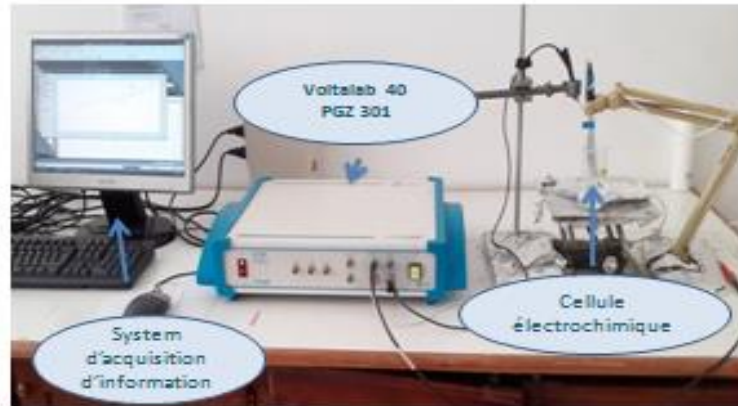


Figure II.9. Montage électrochimique globale.

II.3.2.2. Cellule électrochimique

Afin d'étudier les mécanismes électrochimiques, toutes nos expériences ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes [36], elle est composée de 3 électrodes en contact avec un électrolyte et d'un circuit externe (potentiostat). Le courant circule entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail dont le potentiel est donné par rapport à une électrode de référence. Cette cellule est montrée dans la **figure II.9**.

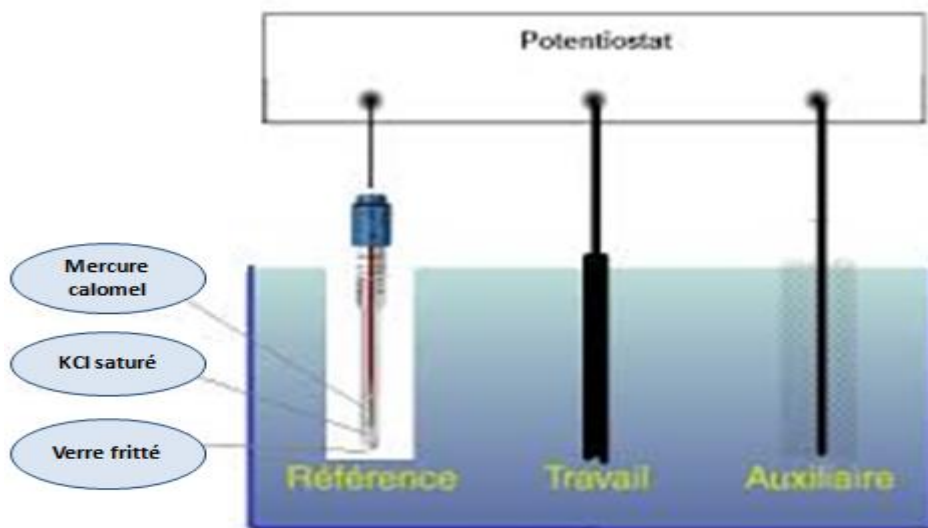


Figure II.10. Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

II.3.2.3. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

Electrode de référence (ER)

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS), Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution dans les conditions normales, son potentiel est égal à 0.241 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0. [4]

Electrode auxiliaire (EA)

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une contre électrode de platine placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant. [4]. L'électrode auxiliaire utilisée dans ce travail est de marque Radiometer Analytical.

Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail qui est une électrode à pâte de carbone modifiée par CoMn-MMT. L'électrode avec une surface de 0.1256 cm² est renouvelée en cas de nécessité et essuyée.

II.3.2.4. Electrolyte support

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électro actives 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 électro actives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé le NaOH 0.1 M comme électrolyte support. [37]

II.3.4. Préparation des électrodes de travail

Dans le but de développer des nouvelles électrodes modifiées à faible coût avec des bonnes performances électro catalytiques vis-à-vis de l'électro oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol, nous avons développé des électrodes à pâte de carbone modifiées par une montmorillonite originaire de Mostaganem dopée avec les cations de cobalt Co(II) et du Manganèse Mn(II) notée CoMn-MMT-CPE.

Dans une première étape nous présentons la méthode de préparation de CoMn-MMT.

II.3.4.1. Préparation de la montmorillonite dopée (MMT)

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Mostaganem. La bentonite naturelle purifiée contient des cations de nature différente ; Afin de la rendre mono ionique, ces cations échangeables sont remplacés par des Na^+ . La montmorillonite obtenue notée Na-MMT sera par la suite modifiée suivant le protocole décrit dans le schéma.

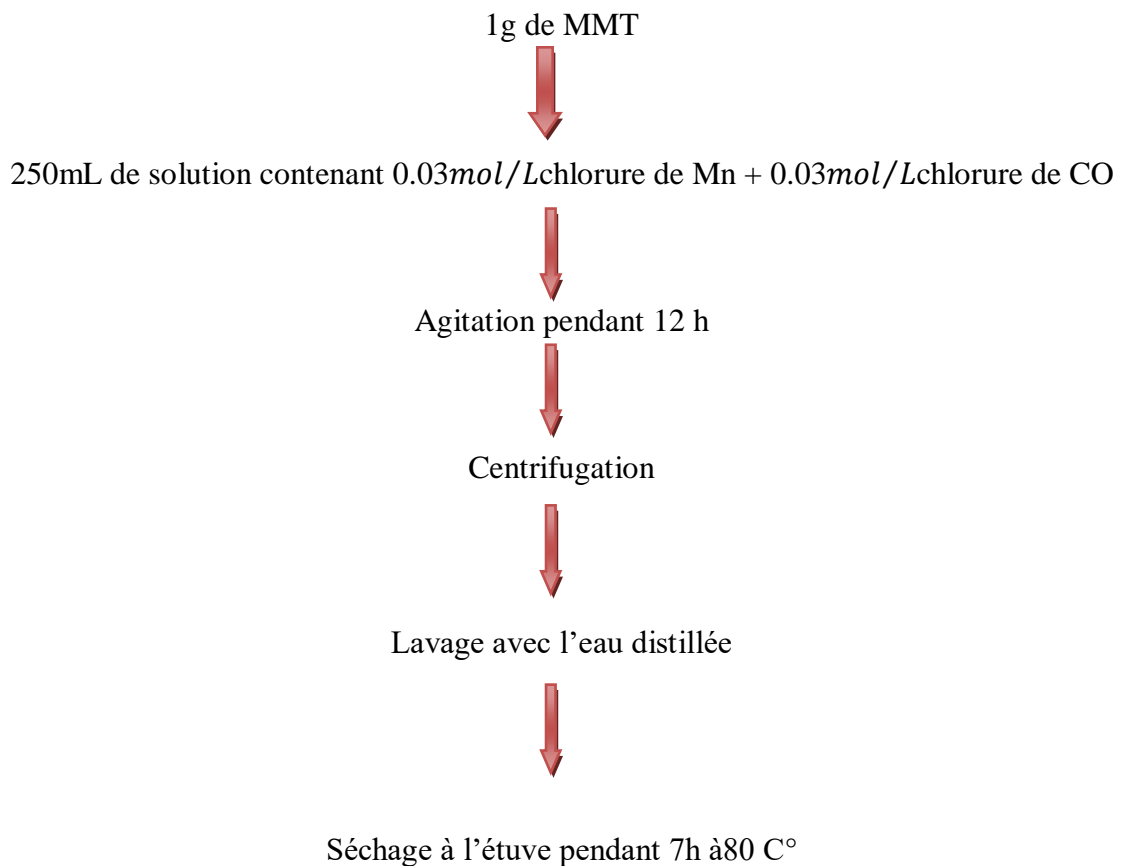


Figure II.11. Les étapes de préparation de la MMT.

Dans une deuxième étape nous préparons l'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée avec Co(II) et Mn(II) notée CoMn-MMT- CPE.

CoMn-MMT-CPE est préparée en mélangeant dans un mortier en agate une certaine quantité du graphite, de CoMn-MMT et de l'huile de paraffine 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.

A titre de comparaison une électrode à pâte de carbone non modifiée et une électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite non dopée ont également été fabriquées.

L'électrode à pâte de carbone non modifiée a été préparée de la même façon que l'électrode modifiée sans ajout du modifiant, c'est-à-dire, en mélangeant dans un mortier en agate une certaine quantité du graphite et de l'huile de paraffine 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.

L'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite non dopée est préparée en mélangeant dans un mortier en agate une certaine quantité du graphite, de Na-MMT et de l'huile de paraffine 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.



Figure II.12.Préparation de l'électrode.

II.3.5.Procédé d'électro oxydation

II.3.5.1.Etude du comportement voltammétrique de l'électrode modifiée CoMn-MMT-CPE en présence et en absence de l'éthanol et de l'éthylène glycol

Le Comportement électrochimique de l'électrode modifiée CoMn-MMT-CPE a été caractérisé dans une solution NaOH 0.1 M. en présence et en absence l'éthanol et de l'éthylène glycol.

Par ailleurs, le comportement électrochimique des électrodes modifiées CoMn-MMT-CPE et MMT-CPE ainsi que celui de l'électrode non modifiée CPE a été comparé en présence de l'éthanol et de l'éthylène glycol.

Après avoir montré l'efficacité électro catalytique de l'électrode développée pour l'électro oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol, nous avons procédé à l'étude l'effet de la vitesse de balayage, l'effet de la concentration de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur le processus de l'électro oxydation. La répétabilité des résultats a également été étudiée.

II.5.2.Etude de l'Influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement voltammétrique de l'électrode CoMn-MMT-CPE a été étudiée dans l'intervalle entre 10 et 80 mV/s dans une solution de NaOH de 0.1M.

II.3.5.3.Etude de l'influence de la concentration

L'effet de la concentration de l'éthanol et de l'éthylène glycol a été examiné dans la gamme entre 0.4 M et 1.6 M

II.3.5.4.La répétabilité

L'étude de la répétabilité des résultats a été faite pour 5 électrodes CoMn-MMT-CPE préparées dans les mêmes conditions.

Le travail est clôturé par une comparaison de l'effet électro catalytique de l'électrode développée vis-à-vis de l'éthanol d'une part et de l'éthylène glycol d'une l'autre part.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude comparatif de l'électro-oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur l'électrode modifiée développée sont présentés et discutés.

III.1. Caractérisation de la montmorillonite par diffraction des Rayon X

La **figure III.1** présente le diffractogramme des rayons X de la montmorillonite sodique purifiée (Na-MMT).

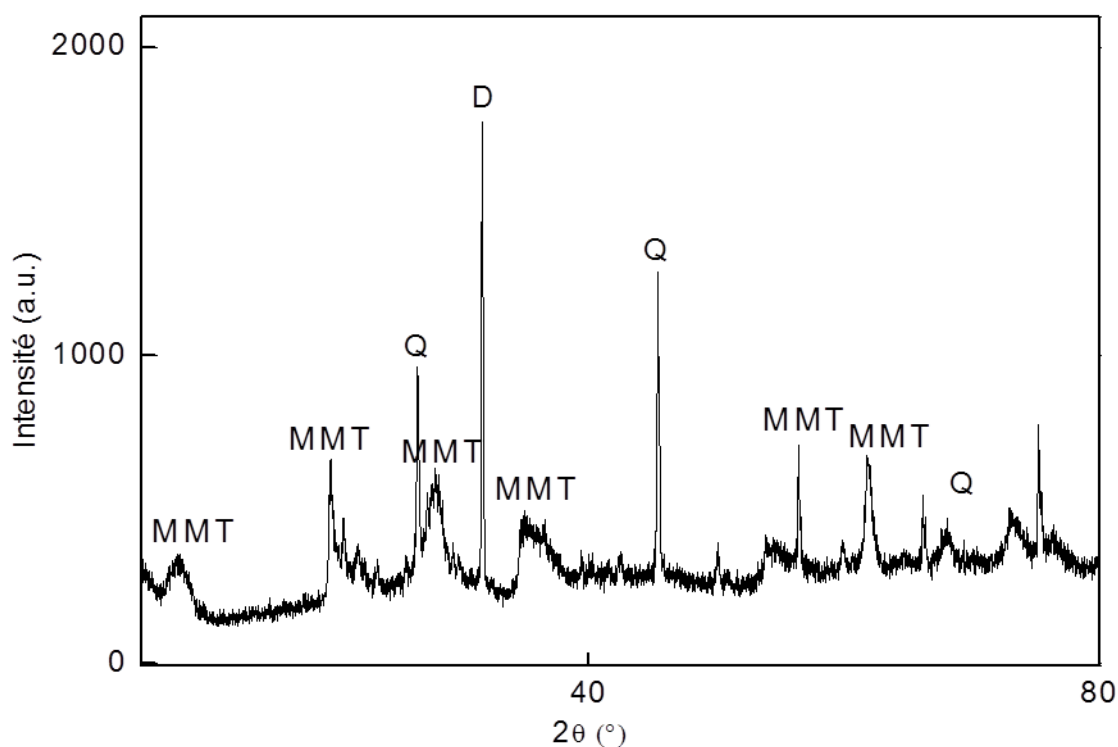


Figure III.1. Diffractogramme des rayons X de Na-MMT.

MMT : montmorillonite, Q : Quartz, D : Dolomite.

L'identification des phases argileuses et les impuretés présentes dans la montmorillonite purifiée indiquent que la montmorillonite est le minéral prépondérant. Nous constatons également la présence de quartz et de la dolomite.

III.2. Etude de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée par la montmorillonite dopée en présence et en absence de l'éthanol et de l'éthylène glycol

La **figure III.2** montre le comportement voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée (CoMn-MMT-CPE), qui a été étudié en présence et en absence de l'éthanol et de l'éthylène glycol, dans une solution de NaOH 0.1M. Le domaine de potentiel balayé avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} est entre -1.5 et 1.5 V.

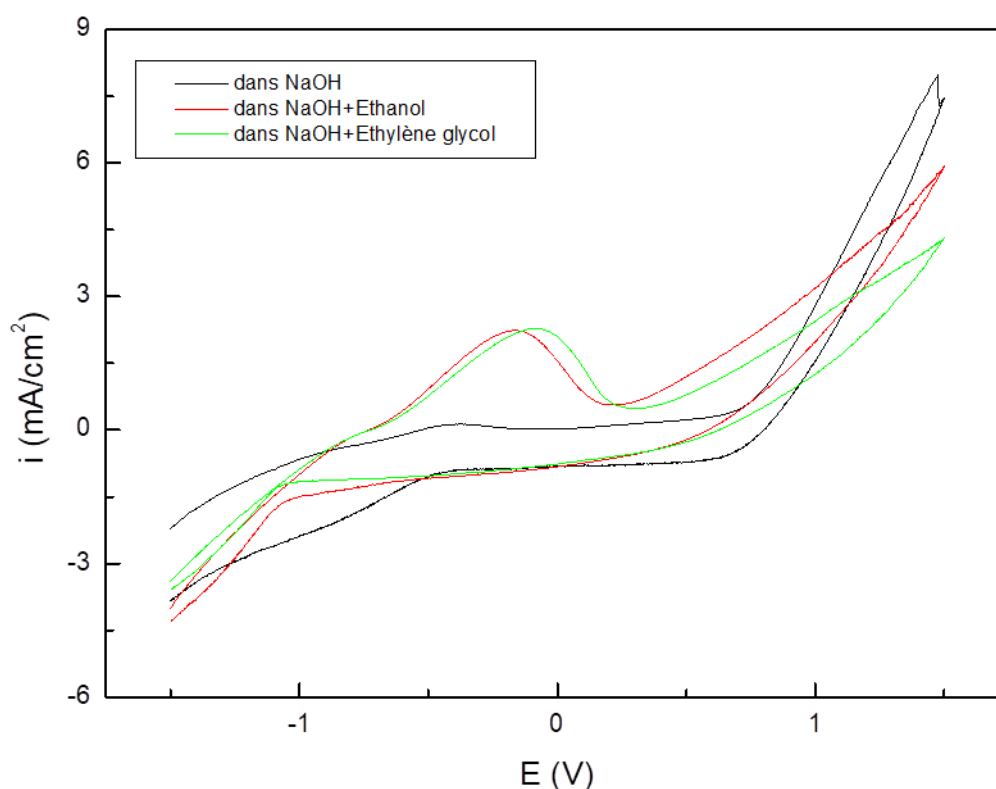


Figure III.2. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE dans 0.1 M NaOH, en présence et en absence de l'éthanol et de l'éthylène glycol : [Ethanol]=0.8 M, [Ethylène glycol]=0.8 M.

Les voltammogrammes illustrés dans la **figure III.2** indiquent l'efficacité de l'électrode modifiée développée vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol :

- en absence de l'éthanol et de l'éthylène glycol, un pic d'oxydation de faible densité a été obtenu à environ -40 mV relatif à la réaction redox des cations Co(II) Mn(II) incorporés dans la montmorillonite.

- En présence de l'éthanol, nous constatons clairement une augmentation de la densité du courant de pic, ce qui indique une oxydation électro-catalytique de l'éthanol sur l'électrode modifiée.
- En présence de l'éthylène glycol, aussi nous enregistrons une augmentation de la densité de courant, ce qui montre l'électro-oxydation électro catalytique de l'éthylène glycol sur l'électrode développée.

II.3. Etude comparative de la réponse voltammétrique de l'électrode CPE, Na- MMT-CPE et CoMn-MMT-CPE vis à vis de l'oxydation de l'éthanol

La réponse voltammétrique de l'électrode modifiée développée vis-à-vis de l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol est également comparée à celle de l'électrode modifiée avec la montmorillonite non dopée et de l'électrode non modifiée. Les résultats sont illustrés dans la **figure III.3**.

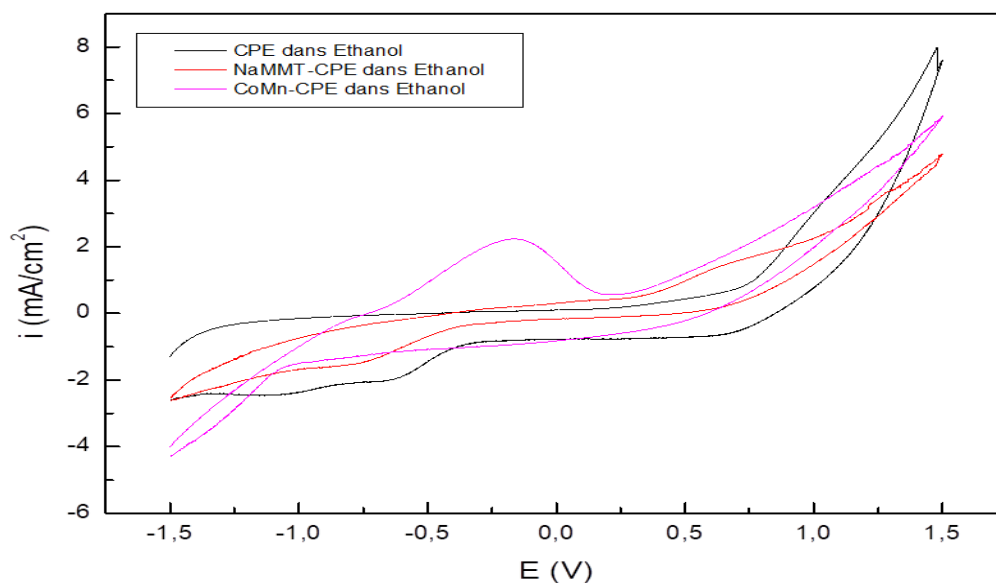


Figure III.3. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CPE, Na-MMT-CPE et CoMn-MMT-CPE dans 0.1 M NaOH en présence de l'éthanol : [Ethanol]=0.8 M.

Les voltammogrammes obtenus montrent que la montmorillonite dopée avec CoMn exerce le meilleur effet électro catalytique pour l'oxydation de l'éthanol :

- Aucun pic d'oxydation n'est observé pour l'électrode non modifiée, ce qui indique que l'éthanol n'est pas oxydé sur cette électrode.
- Aucun pic d'oxydation n'est obtenu sur l'électrode modifiée par la montmorillonite non dopée.
- Pour l'électrode modifiée par la montmorillonite dopée, un pic d'oxydation de densité élevée est enregistré à environ -160 mV, indiquant l'effet électro catalytique intéressant de cette électrode pour l'oxydation de l'éthanol.

III.4. Etude comparative de la réponse voltammétrique de l'électrode CPE, Na-MMT-CPE et CoMn-MMT-CPE vis à vis de l'oxydation de l'éthylène glycol.

La réponse voltammétrique de l'électrode modifiée développée vis-à-vis de l'oxydation électro-catalytique de l'éthylène glycol est également comparée à celle de l'électrode modifiée avec la montmorillonite non dopée et de l'électrode non modifiée. Les résultats sont illustrés dans la **figure III.4**

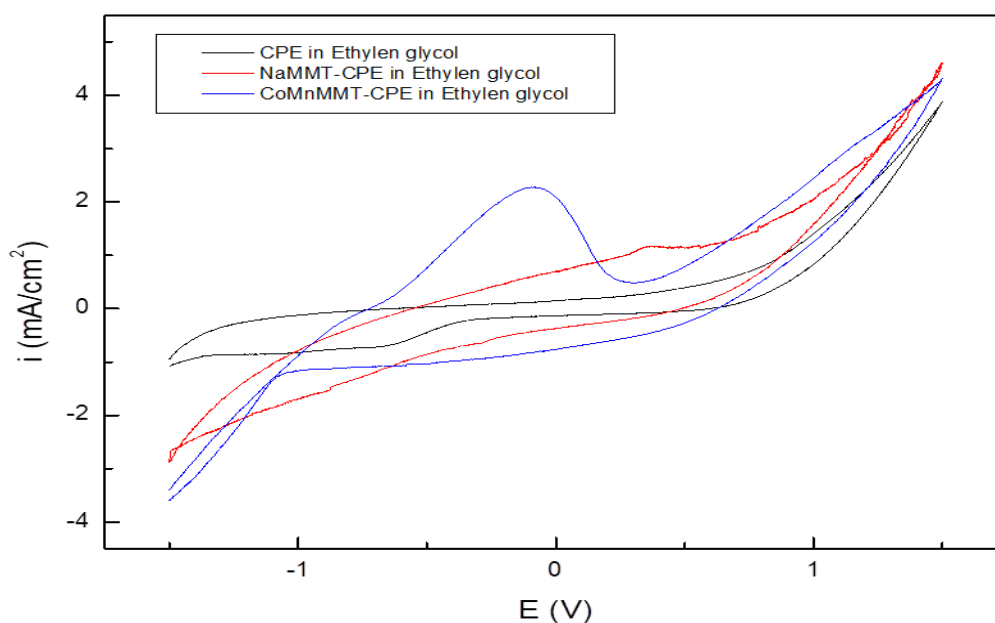


Figure III.4. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CPE, Na-MMT-CPE et CoMn-MMT-CPE dans 0.1 M NaOH en présence de l'éthylène glycol : [Ethylène glycol]=0.8 M.

Les voltammogrammes obtenus montrent que la montmorillonite dopée avec CoMn exerce le meilleur effet électro-catalytique pour l'oxydation de l'éthylène glycol :

- Aucun pic d'oxydation n'est observé pour l'électrode non modifiée, ce qui indique que l'éthylène glycol n'est pas oxydé sur l'électrode non modifiée.
- Aucun pic significatif d'oxydation n'est obtenu sur l'électrode modifiée par la montmorillonite non dopée.
- Pour l'électrode modifiée par la montmorillonite dopée, un pic d'oxydation de densité élevée est enregistré à environ -80 mV, indiquant l'effet électro-catalytique intéressant de cette électrode pour l'oxydation de l'éthylène glycol.

III.5.Effet de la vitesse de balayage sur le courant d'oxydation de l'éthanol

Pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée ayant montrée la meilleure activité électro-catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthanol, nous avons également étudié, l'influence de la vitesse de balayage sur sa réponse voltammétrique dans une solution 0.1 M NaOH.

La **figure III.5** illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des vitesses entre 10 mV/s et 80 mV/s.

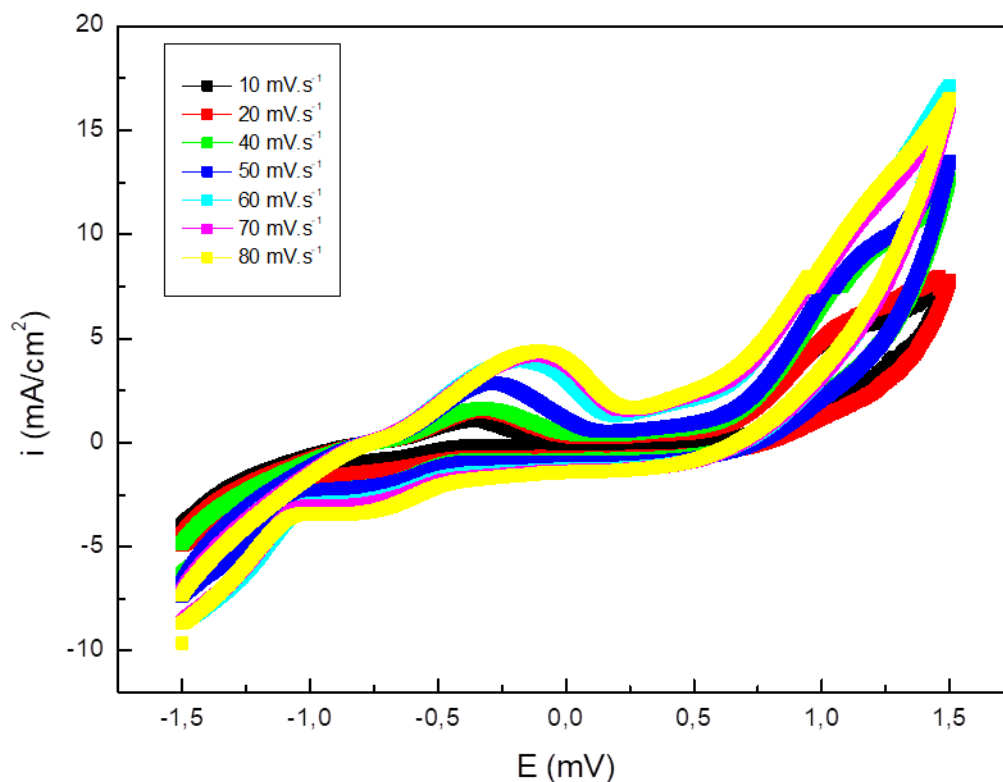


Figure III.5. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes vitesses de balayage en présence de l'éthanol. [Ethanol]=1.4 M.

Nous constatons que la densité de courant augmente avec la vitesse de balayage entre 10 et 80 mV/s après renouvellement de la surface de l'électrode. Nous remarquons aussi un léger déplacement des potentiels des pics anodiques vers les valeurs positifs et les potentiels des pics cathodiques vers les potentiels négatifs.

La **figure III.6** présente le tracé de la densité de courant d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage.

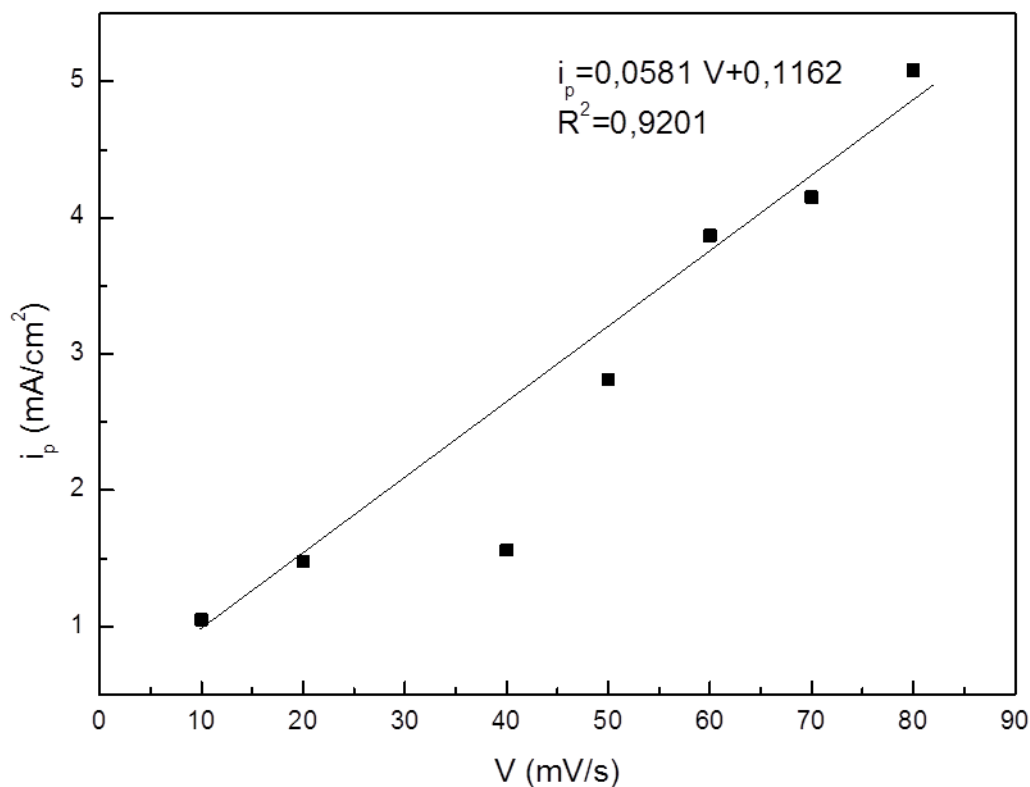


Figure III.6. Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la vitesse de balayage.

Nous remarquons que la densité de courant anodique varie linéairement avec la vitesse de balayage :

$$i_p \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 0.058 V + 0.1162 \quad R^2 = 0.9201$$

Ce qui indique que la réaction de l'oxydation de l'éthanol est contrôlée par adsorption.

III.6. Effet de la vitesse de balayage sur le courant d'oxydation de l'éthylène glycol

Nous avons également étudié, l'influence de la vitesse de balayage sur la réponse voltammétrique de l'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée ayant également montrée la meilleure activité électro-catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthylène glycol. Cette étude a été réalisée dans une solution 0.1 M NaOH.

La **figure III.7** présente l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des vitesses entre 10 mV/s et 80 mV/s.

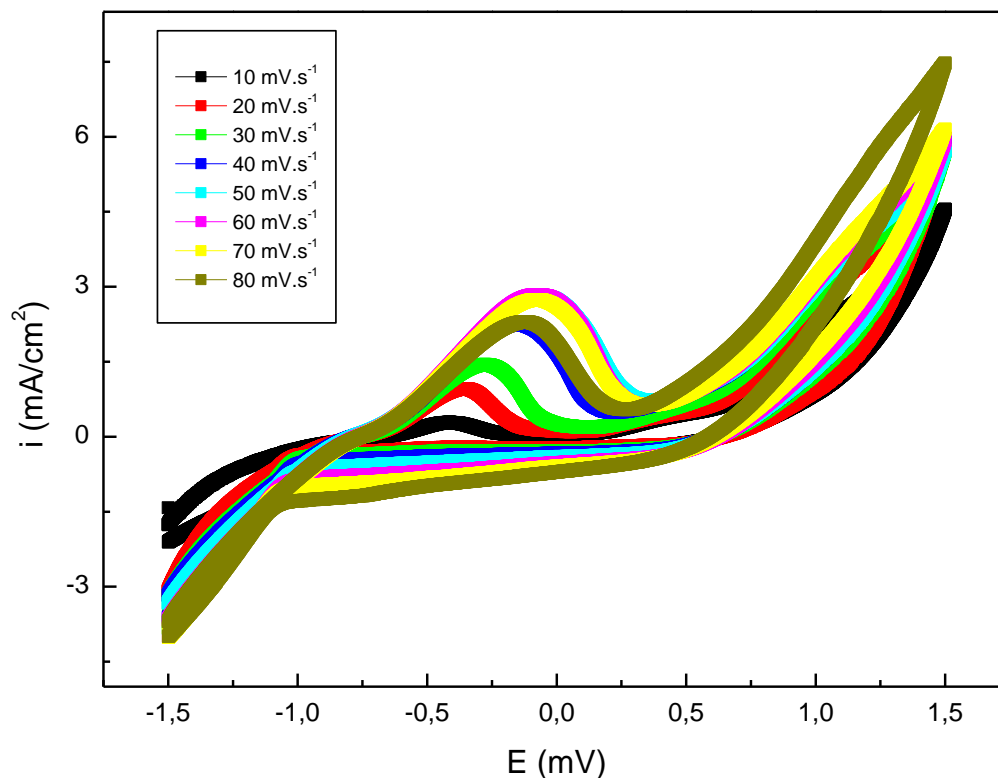


Figure III.7. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes vitesses de balayage en présence de l'éthylène glycol. [Ethylène glycol]=1.4 M.

Nous observons que la densité du courant de pic d'oxydation augmente avec la vitesse de balayage entre 10 et 50 mV/s. Pour des vitesses supérieures à 50 mV/s, la densité de courant devient constante ensuite diminue. De ce fait, la vitesse de balayage de 50 mV/s est considérée comme la vitesse de balayage optimale. Nous remarquons aussi un léger déplacement des potentiels des pics anodiques vers les valeurs positifs et les potentiels des pics cathodiques vers les potentiels négatifs.

La **figure III.8** présente le tracé de la densité de courant d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage.

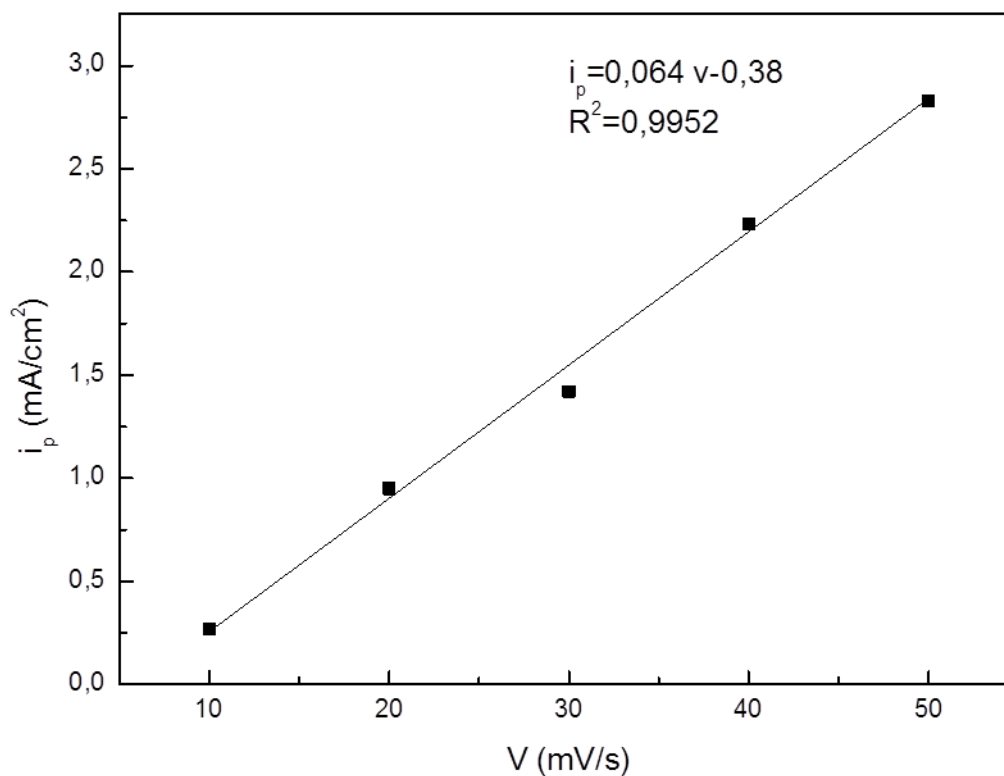


Figure III.8. Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la vitesse de balayage.

Nous remarquons que la densité de courant anodique varie linéairement avec la vitesse de balayage :

$$i_p \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 0.068 \text{ V} - 0.38 \quad R^2 = 0.9952$$

Ce qui indique que la réaction de l'oxydation de l'éthylène glycol est contrôlée par adsorption.

III.7.Effet de la concentration de l'éthanol sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée

Pour l'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée ayant montrée la meilleure activité électro catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthanol, nous avons examiné, l'influence de la concentration sur sa réponse voltammétrique dans une solution 0.1 M NaOH.

La **figure III.9** illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des concentrations entre 0.4 M et 1.6 M.

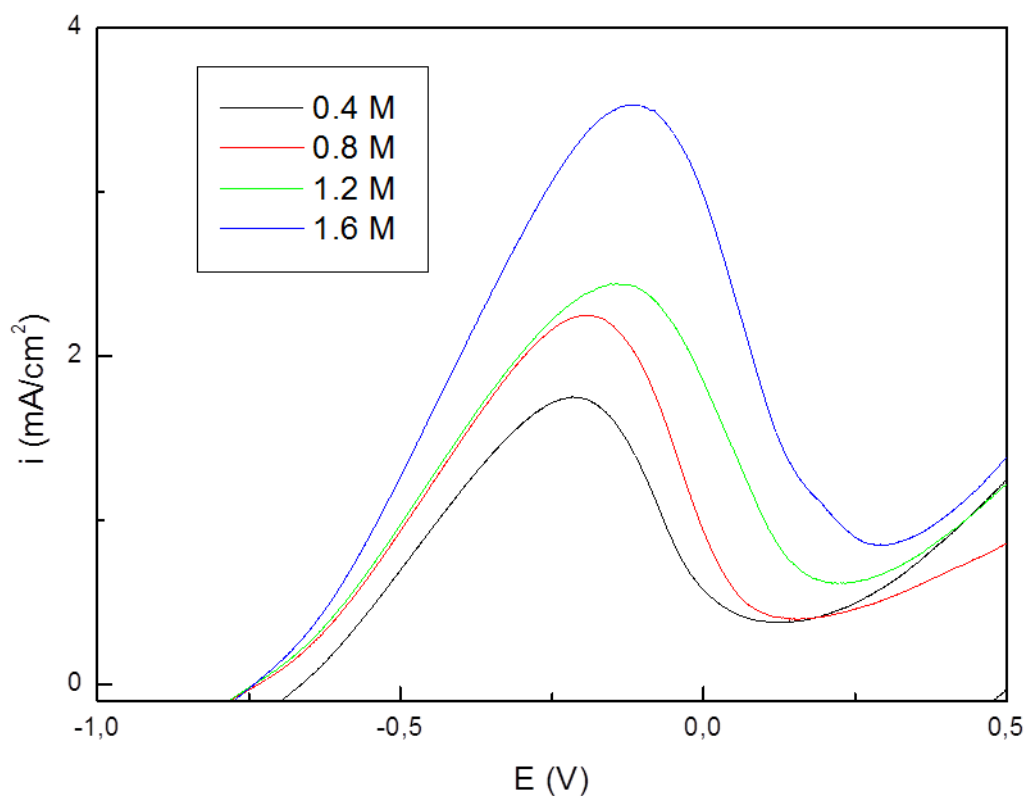


Figure III.9. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes concentrations de l'éthanol.

Les voltammogrammes obtenues montrent une augmentation de la densité de courant d'oxydation avec la concentration de l'éthanol 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.10** présente la variation de la densité du courant de pic en fonction de la concentration.

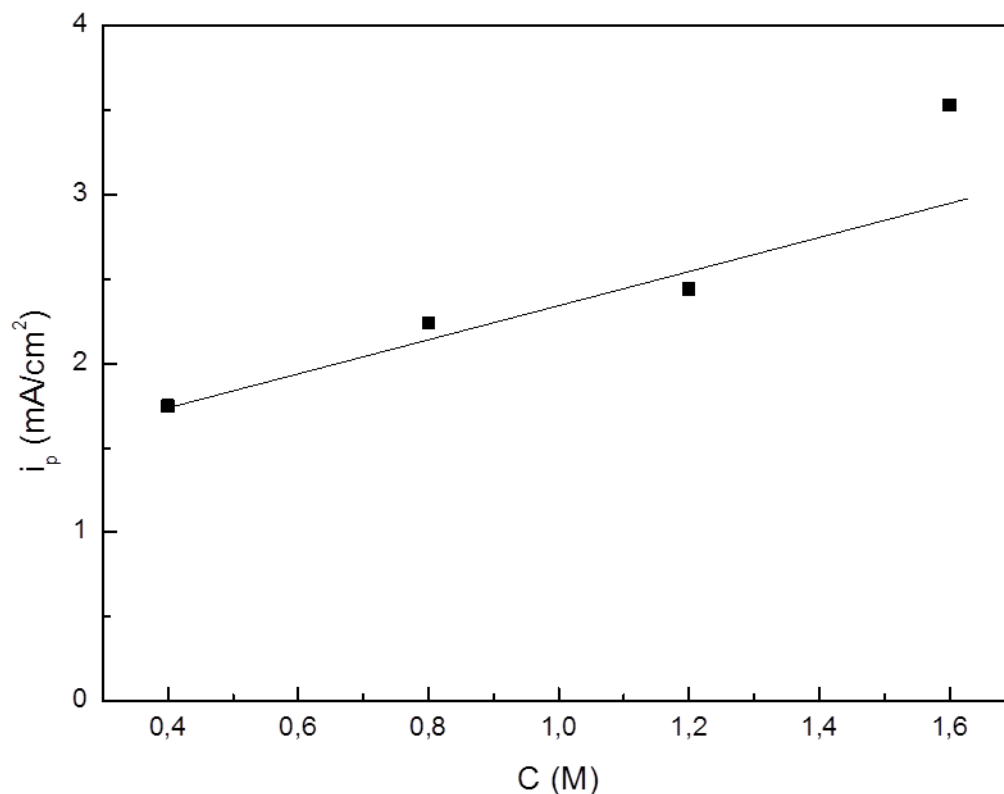


Figure III.10. Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la concentration de l'éthanol.

La droite de régression linéaire est représentée par l'équation

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

Nous remarquons que la densité du courant de pic augmente linéairement avec la concentration dans la gamme entre 0.4 et 1.6 M.

Le renouvellement et le traitement de la surface de l'électrode était efficace pour réactiver la surface et éliminer l'effet des intermédiaires réactionnels.

III.8. Effet de la concentration de l'éthylène glycol sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée

Nous avons également étudié pour l'électrode à pâte de carbone modifiée qui a montré la meilleure activité électro-catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthylène glycol, l'influence de la concentration sur sa réponse voltammétrique dans une solution 0.1 M NaOH.

La **figure III.11** illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des concentrations entre 0.4 M et 1.6 M.

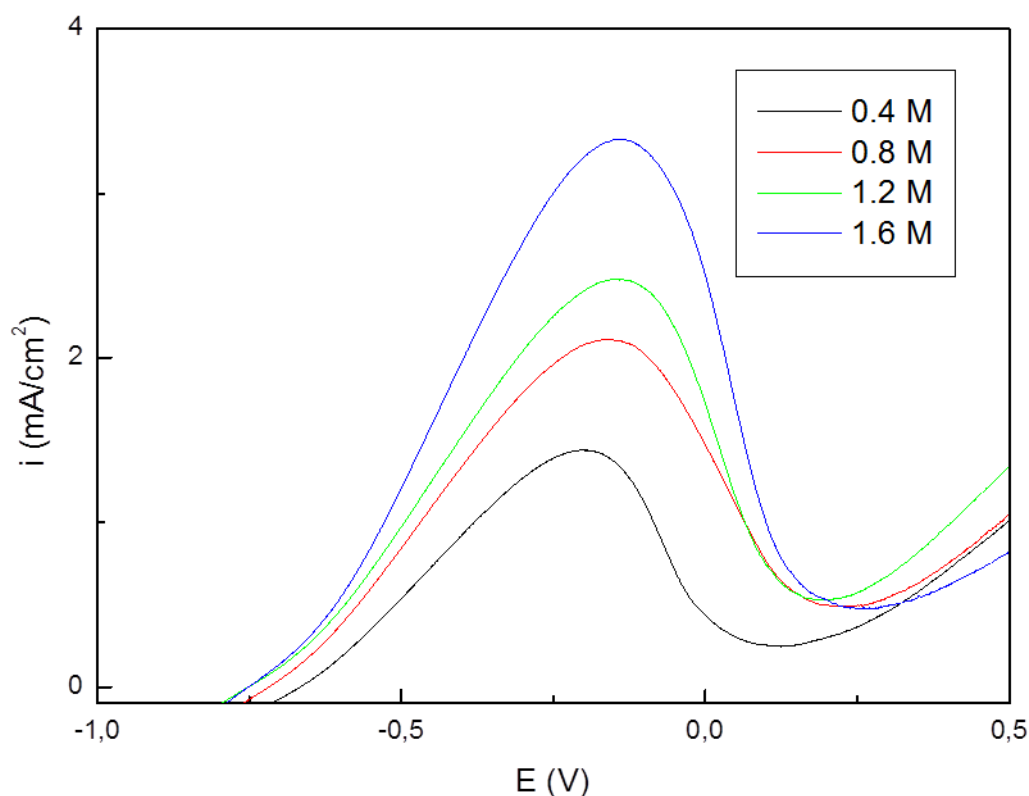


Figure III.11. Voltammogrammes obtenus sur l'électrode CoMn-MMT-CPE à différentes concentrations de l'éthylène glycol.

Les voltammogrammes obtenus montrent une augmentation de la densité de courant d'oxydation avec la concentration de l'éthylène glycol 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 du courant de pic en fonction de la concentration de l'éthylène glycol.

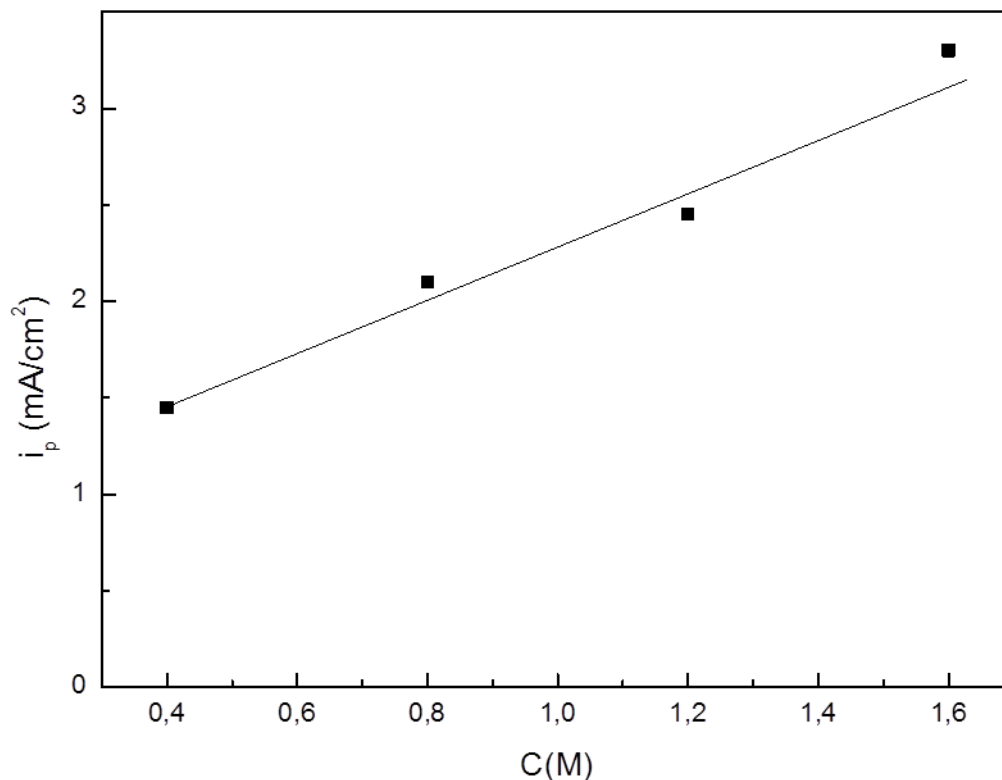


Figure III.12. Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE en fonction de la concentration de l'éthylène glycol.

La droite de régression linéaire est représentée par l'équation :

$$i_p \text{ (mA /cm}^2\text{)} = 1.475C_{\text{ethyl}} + 0.85 \quad R^2 = 0.9764$$

Nous constatons que la densité du courant de pic augmente linéairement avec la concentration dans la gamme entre 0.4 et 1.6 M.

Le renouvellement et le traitement de la surface de l'électrode était efficace pour réactiver les sites actifs et éliminer l'effet des intermédiaires réactionnels.

III.9. Répétabilité de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol

Dans le but d'étudier la répétabilité des résultats enregistrés sur l'électrode modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol, cinq mesures voltammétriques sur l'électrode modifiée ont été effectuées dans une solution 0.1 M NaOH avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La **figure III.13** illustre les cinq voltammogrammes correspondant à l'électro-oxydation de 0.8 M de l'éthanol sur l'électrode modifiée.

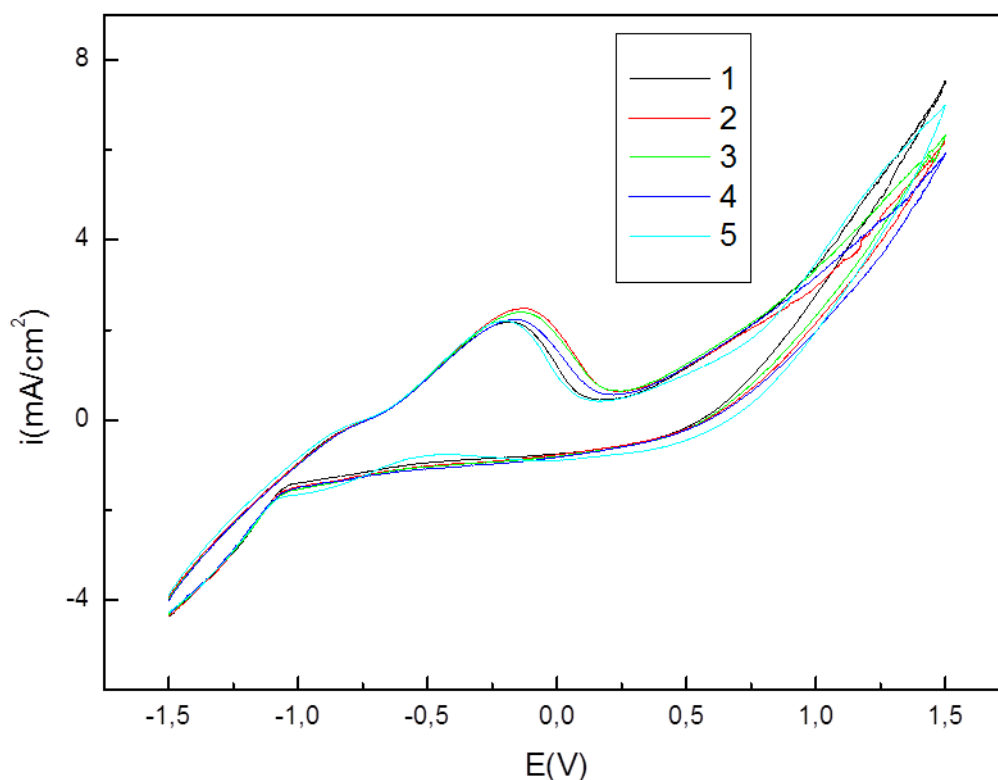


Figure III.13. Voltammogrammes obtenus suite à cinq mesures de l'électro oxydation de 0.8 M de l'éthanol sur l'électrode CoMn-MMT-CPE.

Nous enregistrons la même réponse voltammétrique pour les cinq mesures effectuées, 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.

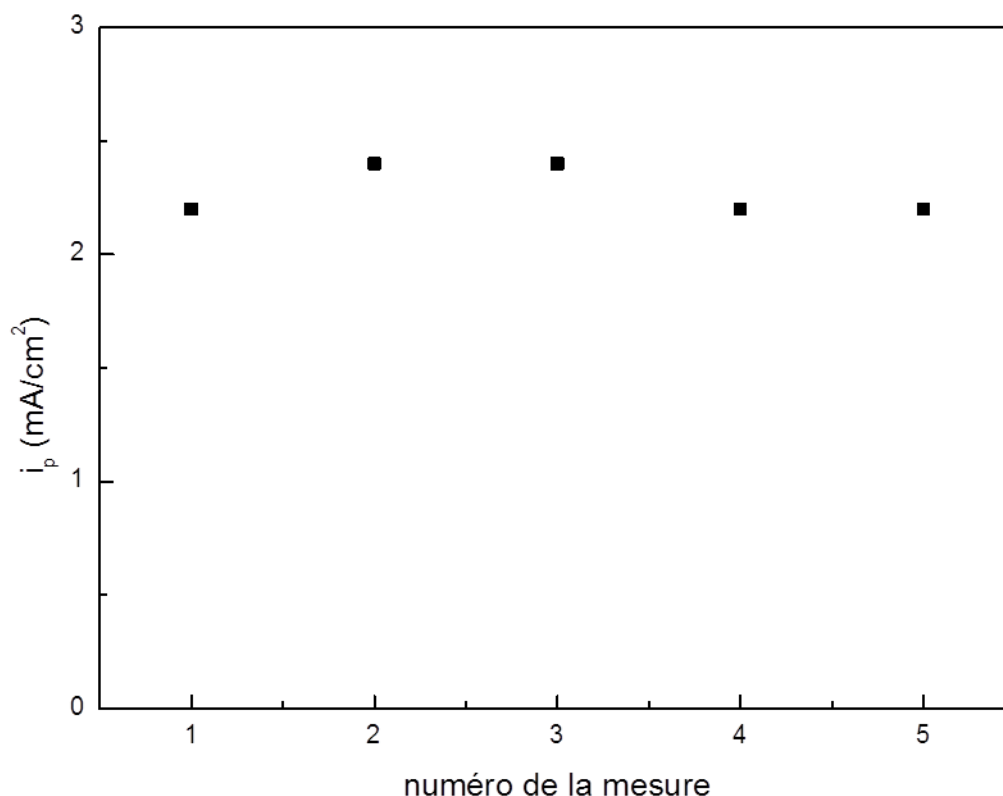


Figure III.14. Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE pour les cinq mesures enregistrées.

La densité de courant enregistrée se situe dans la gamme entre 2.2 et 2.4 ce qui confirme une bonne répétabilité des résultats.

III.10. Répétabilité de la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'éthylène glycol

Nous avons également examiné la répétabilité des résultats enregistrés sur l'électrode modifiée vis-à-vis de l'oxydation de l'éthylène glycol, cinq mesures voltammétriques sur l'électrode modifiée ont été effectuées dans une solution 0.1 M NaOH avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La **figure III.15** présente les cinq voltammogrammes correspondant à l'électrooxydation de 0.8 M de l'éthylène glycol sur l'électrode modifiée.

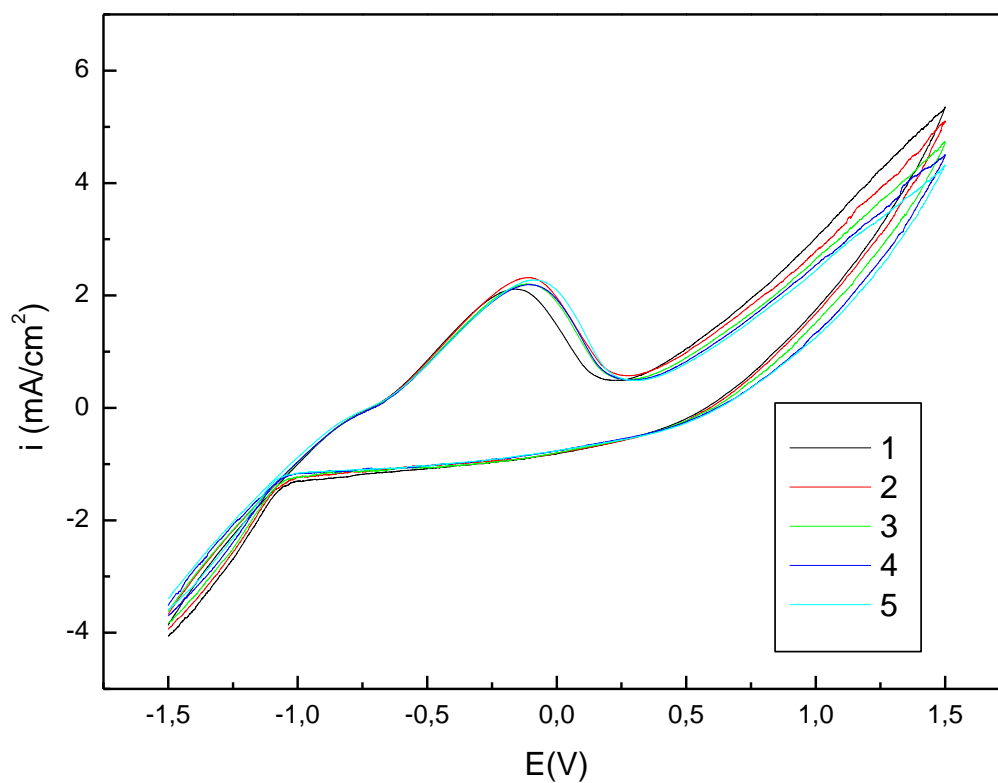


Figure III.15. Voltammogrammes obtenus suite à cinq mesures de l'électro oxydation de 0.8 M de l'éthylène glycol sur l'électrode CoMn-MMT-CPE.

La **figure III.16** présente la densité du courant de pic d'oxydation pour les cinq mesures effectuées.

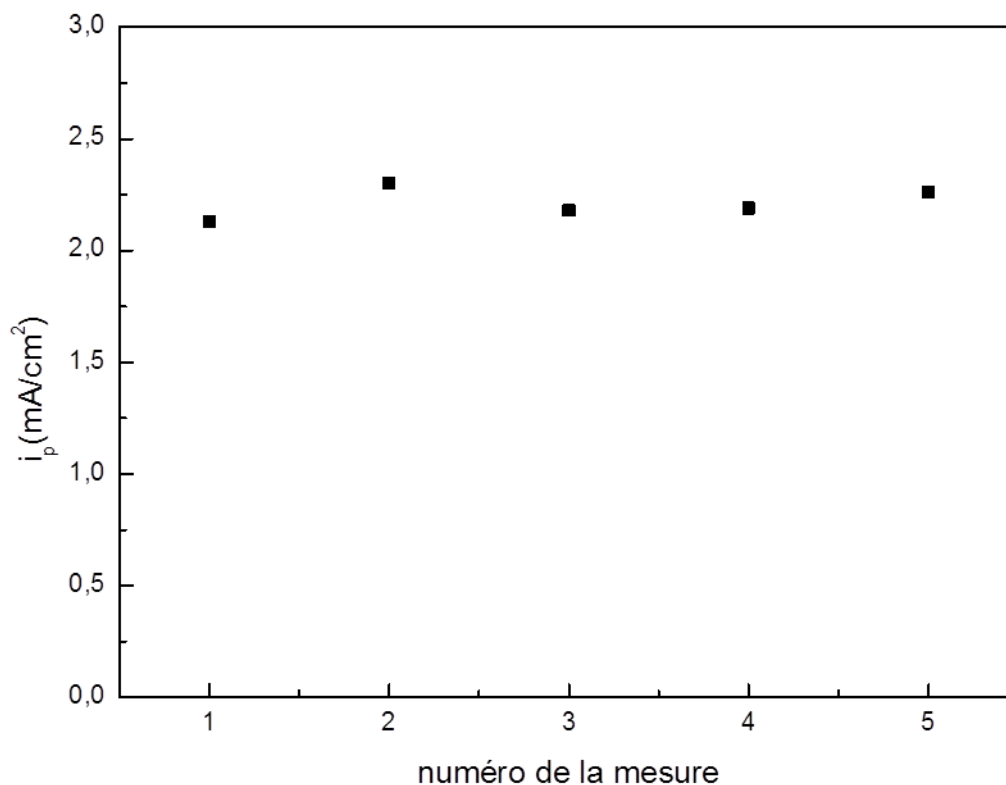


Figure III.16. Variation du courant de pic obtenu sur l'électrode CoMn-MMT-CPE pour les cinq mesures enregistrées.

La densité de courant enregistrée se situe dans la gamme entre 2.2 et 2.3 ce qui confirme une bonne répétabilité des résultats.

Conclusion

Nous avons pu montrer à travers les résultats présentés dans ce chapitre l'efficacité électrocatalytique de l'électrode modifiée vis à vis de l'électro-oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol. Nous avons également enregistré pratiquement le même comportement voltammétrique de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur l'électrode développée : les deux alcools ont été oxydés pratiquement au même potentiel (entre -160 et -80mV) avec l'obtention des densités de courants proches.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une électrode modifiée à faible coût et efficace pour l'oxydation électro catalytique de l'éthanol et de l'éthylène glycol. Dans ce cadre, une électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée au cobalt et au manganèse a été développée et les propriétés électro-catalytiques d'une telle électrode ont été examinées par voltammétrie cyclique. L'éthanol et l'éthylène glycol sont choisis du fait qu'ils sont considérés comme des combustibles intéressants dans les piles à combustible à alcools direct.

Les résultats obtenus montrent clairement l'effet électro catalytique séduisant du cobalt et du manganèse incorporés dans la montmorillonite vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol. Par contre l'électrode à pâte de carbone non modifiée et l'électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite non dopée n'a présenté aucune activité électro catalytique significative vis-à-vis des deux alcools.

A travers l'étude comparative du comportement volta métrique de l'électrode modifiée développée vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol. Nous avons enregistré pratiquement le même effet électro catalytique de l'électrode développée : les deux alcools ont été oxydés pratiquement au même potentiel (entre -160 et -80mV) avec l'obtention des densités de courants proches.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction d'oxydation électro-catalytique des deux alcools, l'étude de l'effet de la vitesse de balayage indique que la réaction d'oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur l'électrode en question est contrôlée par adsorption.

A travers l'étude de l'effet de la concentration sur la réponse volta métrique de l'électrode développée, nous avons pu avoir une augmentation de la densité de courant avec l'augmentation de la concentration dans le domaine de concentration entre [0.4-1.6].

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

- Préparer d'autres nouveaux électro catalyseurs.
- Développer d'autres électrodes modifiées efficaces pour l'électro-oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] Mounir SAHLI, *Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible*, mémoire de magister, université de MENTOURI DE CONSTANTINE, 17/10/2010.
- [2] M.Aissat FARES, *synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite*, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE, 07/03/2019.
- [3] M. Mohamed Lyamine CHELAGHMIA, *Elaboration et caractérisation d'électro catalyseurs pour l'oxydation des alcools anodique*, thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2013.
- [4] Damien REMBELSKI, *Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type mono chambre fonctionnant sous mélange air/méthane*, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 18 décembre 2012.
- [5] FLORENT BRÈQUE, *Modélisation du transport de masse dans une pile à combustible de type PEM étude de l'Humidification interne de la pile*, UNIVERSITE DU QUÉBEC, Septembre 2008.
- [6] Tristan PICHONAT, *Etude conception et réalisation d'une pile à combustible miniature pour applications portables*, thèse de doctorat, L'Université de Franche-Comté, 27 février 2004.
- [7] Zhiming ZHANG, *Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible*, thèse de doctorat, l'université d'Every-val d'Essonne, 30 novembre 2010.
- [8] AZZI Halim, *Etude et modélisation d'une pile à combustible*, mémoire de Magister, Université A.MIRA-BEJAIA,09/05/2016.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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 Hydrogen Energy* 35: 365–372.
- [12] Farzad Alidusty, Alireza Nezamzadeh-Ejehieh, Considerable decrease in overvoltage of electro catalytic oxidation of methanol by modification of carbon paste electrode with Cobalt (II)-clinoptilolite nano particles, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(2016) 6288-6299.

- [13] Leyla Abolghasemi Fard, Reza Ojani , Jahan Bakhsh Raof , Ehsan Nazarzadeh Zare, Moslem Mansour Lakouraj, PdCo porous nanostructures decorated on polypyrrole @ MWCNTs conductive nanocomposite-Modified glassy carbon electrode as a powerful catalyst for ethanol electrooxidation, *Applied Surface Science* 401(2017) 40-48.
- [14] 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.
- [15] Fengjuan Miao, Bairui Tao, Methanol and ethanol electro oxidation at 3D ordered silicon microchannel plates electrode modified with nickel–palladium nano particles in alkaline, *Electro chimicaActa*, 56(2011) 6709-6714.
- [16] Maryam Abrishamkar, Azam Izadi, Nano-ZSM-5 zeolite: Synthesis and application to electro catalytic oxidation of ethanol, *Microporous and Mesoporous Materials* 180(2013) 56-60.
- [17] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raof, Vanoushe Rahemi, Evaluation of sodium dodecyl sulfate effect on electro catalytic properties of poly (4-aminoacetanilide)/nickel modified carbon paste electrode as an efficient electrode toward oxidation of ethylene glycol, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 13288-13294.
- [18] Elizabeth G. Mahoney, Wenchao Sheng , Mei Cheng, Kevin X. Lee, Yushan Yan, Jingguang G. Chen, Analyzing the electro oxidation of ethylene glycol and glucose over platinum-modified gold electro catalysts in alkaline electrolyte using in-situ infrared spectroscopy, *Journal of Power Sources* 305 (2016) 89-96.
- [19] Jing Hu , Xiaofeng Wu, Qingfan Zhang, Mingyan Gao, Haifang Qiu, Keke Huang , Shouhua Feng, Ying Yang, Zhelin Liu, Bo Zhao, Preparation of a highly active palladium nano particle/poly oxometalate/ reduced graphene oxide nano composite by a simple photo reduction method and its application to the electro oxidation of ethylene glycol and glycerol, *Electrochemistry Communications*, 83(2017) 56-60.
- [20] Hui Xu, Bo Yan, Ke Zhang, Jin Wang, Shumin Li, Caiqin Wang, Yukou Du, Ping Yang, Sub-5nm mono dispersed PdCu nano sphere with enhanced catalytic activity towards ethylene glycol electro oxidation, *Electro chimica Acta* 261(2018) 521-529.
- [21] Shujuan Zhang, Li Liu, Jieyu Yang, Yiqing Zhang, Zhengrui Wan, Liqun Zhou, Pd-Ru-Bi nanoalloys modified three-dimensional reduced graphene oxide/ MOF-199 composites as a highly efficient electro catalyst for ethylene glycol electro oxidation, *Applied Surface Science* 492(2019) 617-625.

- [22] Yujie Duan , Zhelin Liu, Bo Zhao, JinghaiLiu, Bowl-like carbon supported AuPd and phosphor tungstic acid composite for electro oxidation of ethylene glycol and glycerol, *Inorganic Chemistry Communications*, 117(2020)107976.
- [23] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson. Paris (2005).
- [24] Nzone Fomena Nadège, *Développement d'électro catalyseur à base de platine pour la détection de l'ammoniaque*, Thèse présentée pour l'obtention du grade de PhilosophiaeDoctor, Université du Québec, 29 Juin 2017.
- [25] Isabelle Fotsing, *étude par voltammétrie cyclique de conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour les applications photovoltaïques*, UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL, AOÛT 2015.
- [26] ACHOURI Linda, *Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, mémoire de master*, université BADJI MOKHTAR- ANNABA, 2016.
- [27] Jiang Z, Jiang Z J, Meng Y (2011) High catalytic performance of Pt nano particles on plasma treated carbon nanotubes for electro oxidation of ethanol in a basic solution. *Appl SurfSci* 257: 2923–2928.
- [28] Wang H, Jusys Z, Behm RJ, (2004), Ethanol electro oxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. *J PhysChem B* 108: 19413–19424.
- [29] Smaoun Lynda, Bellagh Cherifa, *Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel et étude de leur activité électro catalytique vis-à-vis de l'oxydation du Méthanol et du Propanol, mémoire de master*, Université A. MIRA –Bejaïa, 2015.
- [30] Kavita Kumar, *Catalyseurs sans métaux nobles pour pile à combustible régénérative, thèse de doctorat*, université de POITIERS UFR des sciences fondamentales et appliquées, 25 octobre 2017.
- [31] Ir. Piet VISSER, Ir. Bart FREDERIKS, *Etude sur le développement de la filière Ethanol / Gel fuel comme Energie de cuisson dans l'espace « UEMOA »*, Septembre 2006.
- [32] Karama Jardak, *développement d'un procédé d'oxydation électro-catalytique pour la dégradation de l'éthylène glycol*, mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) Sciences de l'eau, Université du Québec, Mai 2015.
- [33] Mlle: DERAFA Garmia, *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationique*, mémoire de magister, UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS- SETIF-1-, 2014.

[34] A.K. Geim and K.S. Novoselov, THE RISE OF GRAPHENE, Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, United Kingdom, nature material, Vol 6, March 2007.

[35] KERDOUD DJAHIDA, *Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couche de TiO_2 en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique*, mémoire de magister, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2005.

[36] CEFRACOR. « Matériaux métalliques : phénomène de corrosion. CEFRACOR 2003, pp.33-51, disponible sur : [http://www. Cefracor.org/doc/cours-03/PDF](http://www.Cefracor.org/doc/cours-03/PDF).

[37] Amina ALOUACHE, *Synthèse, caractérisation et étude électrochimique de nouvelles structures bases de Schiff bidentates et leurs complexes - Identification par rayons-X*, Thèse de doctorat, université FERHAT ABBAS SETIF-1, 2019.

ملخص

هذا العمل هو جزء من البحث يخصص المحفزات الكهروكيميائية الجديدة لتفاعل الأكسدة الكهروكيميائية للإيثانول والإيثيلين جلايكول. لهذا الغرض ، تم تطوير قطب من عجينة الكربون تم تعديله بواسطة المونتموريلونيت المخدر بالكوبالت والمنغنيز وتم فحص الخصائص التحفيزية الكهروكيميائية لمثل هذا القطب بواسطة قياس الجهد الدوري. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح التأثير التحفيزي الكهروكيميائي المثير للاهتمام للكوبالت والمنغنيز المدمجين في المونتموريلونيت فيما يتعلق بأكسدة الإيثانول والإيثيلين جلايكول. يتأكسد كلا الكحولين عمليا بنفس الجهد (بين -160 و -80 ميلي فولت) مع الحصول على كثافات تيار متقاربة. أظهرت دراسة تأثير سرعة المسح أن تفاعل أكسدة الإيثانول والإيثيلين جلايكول على القطب قيد الدراسة يتم التحكم فيه عن طريق الامتزاز.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche des nouveaux électro-catalyseurs de la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol. A cet effet, une électrode à pâte de carbone modifiée par la montmorillonite dopée au cobalt et au manganèse a été développée et les propriétés électro catalytiques d'une telle électrode ont été examinées par voltammétrie cyclique. Les résultats obtenus montrent clairement l'effet électro catalytique intéressant du cobalt et du manganèse incorporés dans la montmorillonite vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol. Les deux alcools ont été pratiquement oxydés au même potentiel (entre -160 et -80mV) avec l'obtention de densités de courants proches. L'étude de l'effet de la vitesse de balayage montre que la réaction d'oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur l'électrode étudiée est contrôlée par adsorption.

Abstract

The aim of this work is to research new electro catalysers for electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol. For this purpose, a CoMn doped montmorillonite carbon paste electrode was developed and the electro catalytic properties of this electrode were examined using cyclic voltammetry. The obtained results show clearly the interesting electro catalytic effect of Cobalt and Manganese incorporated into montmorillonite towards the oxidation of ethanol and ethylene glycol. The two alcohols were practically oxidized at the same potential (between -160 and -80mV) and the obtained currents densities were also close. The study of the effect of scan rate shows that the oxidation reaction of ethanol and ethylene glycol at the studied electrode is controlled by adsorption.