



Université 8 Mai 1945 Guelma

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département : Génie des Procédés**

## **Mémoire de Projet de fin d'étude**

*2<sup>ème</sup> Année Master*

---

---

### **Electrooxydation de quelques molécules sur mousses de métaux**

---

---

**Filière :** Génie des Procédés

**Spécialité :** Génie des Procédés des Matériaux

**Présenté par :**

**Feriel BOUCHAHED**

**Randa BAKHOUCHE**

**Sous la Direction de :**

**Dr. Mouna NACEF**

**2020/2021**

# *Remerciements*

---

Nous sommes arrivés au bout de ce travail qui est le résultat d'un cheminement de tout un parcours pédagogique et a duré ces cinq dernières années dans l'enseignement supérieur.

Nous remercions d'abord Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pendant notre projet

Toute notre gratitude va à notre encadreur Dr. Mouna Nacef, pour ses précieux conseils, son aide, ses orientations et ses encouragements durant toute la période du travail de recherche et d'expérimentation.

Tous nos remerciements vont au professeur Maxime Pontié de l'université d'Angers, France pour avoir fourni les mousses des métaux utilisées dans ce travail.

Nous remercions vivement le directeur du laboratoire de recherche LAIGM et plus particulièrement l'équipe d'électrochimie et corrosion de nous avoir accueilli et mis à notre disposition tous les moyens nécessaires.

Nous adressons nos chaleureux remerciements à tous les professeurs du département de génie des procédés de l'université 8 Mai 1945 de Guelma pour les connaissances acquises, et les conseils prodigués au cours de ces années.

Nos vifs remerciements vont à l'ensemble des membres du jury qui ont bien voulu examiner notre travail.

Un grand merci à nos parents et tous ceux qui ne sont pas cités ici et qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce projet.

***Merci à tous***

## *Dédicace*

---

*A chaque fois qu'on achève une étape importante dans notre vie, on fait une pose pour regarder en arrière et se rappeler toutes ces personnes qui ont partagées avec nous tous les bons moments de notre existence, mais surtout les mauvais.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect à ALLAH le tout puissant qui a guidé mes pas depuis l'aube de ma vie.*

*A la plus belle chose dans ma vie « **Ma Mère** »*

*Au symbole de bonne volonté, de force et d'affection*

*Mon exemple dans la vie « **Mon Père** »*

*A ma très chère sœur : **Ritedj «Rita»***

*A mes frères : **Akrem et Aymen***

*A mes cousines : **Mouna, Kouka, Ahlem, Manel et Manar***

*A mes amis : **Randa, Ferial et Zahra***

*A toute ma famille.*

*A tous ceux que j'aime et tous ceux qui m'aiment.*

**BOUCHAHED FERIEL**

## *Dédicace*

---

*Je tiens à remercier Allah, qui illumine ma route à chaque lever, qui me guide sur le droit chemin, qui approfondit et renforce ma foi et qui a fait de moi ce que je suis.*

*Par Bismi Allah El Rahmane El Rahim, je dédie ce travail :*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.*

*A toi papa.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, Ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.*

*Je remercie mon encadreur Madame Mouna NACEF pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.*

*A mes chères sœurs : Karima, Rabab, Ines et Lina pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

*A mes chers frères : Nadir, Hachem et Kouki pour leur appui et leurs encouragements.*

*Je remercie mes chers amis Ferial, Maya, Sawsen, Noor, Imene et Boutheina d'avoir été toujours là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.*

*A toute ma famille pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire.*

*A tous mes collègues de la promotion 2021.*

*A tous ceux qui me connaissent.*

***BAKHOUCHE RANDA***

## Sommaire

Liste des tableaux .....	I
Listes des figures .....	II
Introduction générale.....	2
<b>Chapitre I : Les capteurs électrochimiques</b>	
I.1. Introduction .....	5
I.2. Capteurs électrochimiques .....	5
I.2.1. Définition et principe de fonctionnement .....	5
I.3. Type de capteurs électrochimiques.....	5
I.3.1. Capteurs potentiométriques .....	5
I.3.2. Capteurs ampérométriques .....	6
I.3.3. Capteurs conductimétriques.....	6
I.3.4. Capteurs voltampérométriques .....	7
I.4. Caractéristiques essentielles des capteurs électrochimiques .....	7
I.5. Les molécules ciblées par les capteurs électrochimiques .....	8
I.5.1. Les capteurs enzymatiques de glucose .....	8
I.5.2. Les capteurs de l'ibuprofène .....	9
I.5.3. Les capteurs des diclofénac .....	10
I.5.4. Les capteurs d'éthanol.....	11
I.5.5. Les capteurs du peroxyde d'hydrogène.....	11
I.6. Conclusion.....	12
<b>Chapitre II : Electrodéposition de différents métaux de transition</b>	
II.1. Introduction.....	14
II.2. Les métaux de transition.....	14
II.2.1. Définition.....	14
II.2.2. Utilisation .....	15
II.3. Les supports pour l'électrodéposition des métaux de transition .....	15
II.3.1. Electrodéposition .....	15
II.3.2. Les supports carbonés .....	16
II.3.2.1. Graphite.....	16
II.3.2.2. Carbone vitreux .....	17
II.3.2.3. Pâte de carbone.....	17
II.3.2.4. Nanomatériaux de carbone.....	18
II.3.3. Les supports métalliques .....	18
II.3.3.1. Le cuivre .....	18
II.3.3.2. Le Nickel.....	18

II.3.3.3. Les mousses de métaux .....	19
II.4. Différentes structures de mousses se métaux .....	20
II.4.1. Mousses métalliques à cellules fermées .....	20
II.4.2. Mousses métalliques à cellules ouvertes .....	20
II.4.2.1. Mousse de nickel .....	21
II.4.2.2. Mousse d'acier .....	21
II.4.2.3. Mousse d'inconel .....	21
II.5. Méthodes d'électrodéposition des métaux de transition .....	21
II.5.1 Chronoampérométrie .....	21
II.5.2. Chronopotentiométrie .....	22
II.5.3. Voltampérométrie cyclique .....	22
II.6. Conclusion .....	23

### Chapitre III: Matériel et méthodes

III.1. Introduction .....	25
III.2. Montage électrochimique .....	25
III.2.1. Produits chimiques .....	25
III.2.2. Bains électrolytiques .....	25
III.2.3. Cellule électrochimique .....	26
III.2.4. Electrodes .....	27
III.2.4.1. Electrode de référence (ER) .....	27
III.2.4.2. Electrode auxiliaire (EA) .....	27
III.2.4.3. Electrode de travail (ET) .....	28
III.3. Mesures électrochimiques .....	28
III.4. Électrodéposition du nickel, fer et nickel-fer .....	29
III.5. Activation des électrodes élaborées .....	30
III.6. Electroxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène .....	30
III.6.1. Effet du métal déposé .....	30
III.6.2. Effet de la concentration de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène .....	30
III.7. Calculs .....	31
III.8. Conclusion .....	31

### Chapitre IV: Electroxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène

IV.1. Introduction .....	33
IV.2. Description des dépôts élaborés .....	33
IV.3. Activation des électrodes .....	35
IV.4. Caractérisation électrochimique des électrodes élaborées .....	36
IV.5. Calcul du potentiel thermodynamique standard ( $E^0$ ) et taux de couverture ( $\Gamma$ ) .....	37
IV.5.1. Calcul du potentiel thermodynamique standard $E^0$ .....	37
IV.5.2. Calcul du taux de couverture en fonction des conditions de dépôt .....	39

IV.6. Etude de l'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin .....	41
IV.6.1. Etude de l'électrooxydation de l'éthanol.....	41
IV.6.1.1. Influence du type d'électrode sur l'électrooxydation de l'éthanol .....	41
IV.6.1.2. Influence de la concentration de l'éthanol.....	43
IV.6.1.3. Performance des électrodes élaborées .....	44
IV.6.2. Etude de l'électrooxydation du peroxyde d'hydrogène .....	46
IV.6.2.1. Influence du support sur l'électrooxydation peroxyde d'hydrogène .....	46
IV.6.2.2. Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène .....	47
IV.7. Discussion .....	48
IV.8. Conclusion.....	49
Conclusion générale .....	51
Références bibliographiques .....	53

Liste des tableaux

<i>Tableau III. 1</i> : Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale. ....	25
<i>Tableau III. 2</i> : Composition des bains d'électrodépositions.....	26
<i>Tableau III. 3</i> : Dénomination des électrodes élaborées.....	30
<i>Tableau IV. 1</i> : potentiels de début de réduction des cations de nickel et de fer.....	34
<i>Tableau IV. 2</i> : Potentiels thermodynamiques standard des électrodes élaborées.....	39
<i>Tableau IV. 3</i> : Valeur du taux de couverture des différentes électrodes élaborées. ....	41
<i>Tableau IV. 4</i> : Sensibilité et domaine de linéarité des différents capteurs. ....	45
<i>Tableau IV. 5</i> : Sensibilité et domaine de linéarité des trois capteurs. ....	48

Listes des figures

**Figure I.1:** Schéma d'un montage de détection par voltampérométrie. .... 7

**Figure I.2:** Glucomètre..... 8

**Figure I.3:** Structure chimique de l'ibuprofène..... 9

**Figure I.4:** Structure chimique du diclofénac..... 10

**Figure I.5:** Structure chimique des différents composés du diclofénac : Diclofénac de sodium ; gauche et Diclofénac de potassium ; droite..... 10

**Figure II.1:** Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve. .... 14

**Figure II.2:** Image de la structure du graphite obtenue par microscopie électronique à balayage 17

**Figure II.3:** Structure macroscopique d'une mousse métallique. .... 19

**Figure II.4:** Structure de mousse métallique à cellules fermées. .... 20

**Figure II.5:** Mousses métalliques à cellules ouvertes..... 21

**Figure II.6:** Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques. .... 23

**Figure III.1:** Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition du fer, nickel et nickel-fer. 26

**Figure III.2:** Photo de l'électrode de référence Ag/AgCl utilisée dans la partie expérimentale... 27

**Figure III.3:** Electrode auxiliaire en platine..... 27

**Figure III.4:** Photo des trois mousses utilisées pour l'électrodéposition du Ni et/ou Fe sur (de gauche à droite) mousse de nickel, mousse d'acier et mousse d'inconel. .... 28

**Figure III.5:** Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques..... 29

**Figure IV.1:** Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel, fer et nickel-fer sur les trois mousses : a) mousse de nickel b) mousse d'acier c) mousse d'inconel. Vitesse de balayage 50 mVs<sup>-1</sup>..... 33

**Figure IV.2:** Voltamogrammes cycliques des dépôts élaborés sur la mousse d'acier dans 1 M KOH. Vitesse de balayage 50 mVs<sup>-1</sup>, température 24 °C. .... 36

**Figure IV.3:** Variation de la vitesse de balayage de Ni/Ni<sub>m</sub> dans la solution d'hydroxyde de potassium 1 M. .... 37

**Figure IV.4:** Variation du potentiel des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode obtenue par électrodéposition de Ni sur mousse de nickel. .... 38

**Figure IV.5:** a) Courant de pic en fonction de la vitesse de balayage  $v$  pour l'électrode élaborée à partir de l'électrodéposition du Ni-Fe sur la mousse d'inconel. b) Zoom dans la région de potentiel [200-700] avec ajustement des droites en utilisant Origin 6.0..... 40

**Figure IV.6:** Voltampérogrammes des électrodes : a) Ni/Acier<sub>m</sub>, b) Fe/Ni<sub>m</sub> et c) Ni-Fe/Inconel<sub>m</sub> sans et avec 100 µM éthanol dans KOH (1 M). Vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>..... 42

**Figure IV.7:** Voltamogrammes cycliques de l'électrooxydation de différentes concentrations d'éthanol sur Ni/Ni<sub>m</sub> dans KOH 1 M. L'encart représente le zoom dans la région de potentiel [0,35 ; 0,6] V pour quelques voltampérogrammes. .... 43

**Figure IV.8:** Ajustement de la courbe  $I_{pa} = f(C_{\text{éthanol}})$  pour les électrodes élaborées à partir de l'électrodéposition de Ni, Fe et Ni-Fe sur les trois mousses (Ni<sub>m</sub>, Acier<sub>m</sub> et Inconel<sub>m</sub>). .... 44

**Figure IV.9:** Voltammogrammes cycliques dans l'électrolyte support KOH (1 M) sans et avec 50 µM de peroxyde d'hydrogène sur les électrodes à base de Ni. .... 46

**Figure IV.10:** Voltamogrammes cycliques de l'électrooxydation de différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur Ni/Ni<sub>m</sub>, Ni/Acier<sub>m</sub>, Ni/Inconel<sub>m</sub> dans KOH : 1 M. L'encart représente l'ajustement de la courbe  $I_{pa} = f(C_{\text{H}_2\text{O}_2})$  pour les électrodes Ni/Ni<sub>m</sub>, Ni/Acier<sub>m</sub>, Ni/Inconel<sub>m</sub>..... 47

# ***INTRODUCTION GENERALE***

### Introduction générale

L'intérêt pour l'environnement, pour la santé et l'alimentation sont des préoccupations permanentes pour les pouvoirs publics. A cet effet, des espèces chimiques sont quantifiées en continu. Il s'agit de la mesure des concentrations des principes actifs dans les médicaments, des nitrites, nitrates et pesticides dans les eaux de boissons, mais également la quantification du glucose dans le sang humain et l'éthanol dans les préparations alimentaires et pharmaceutiques. C'est toute la technologie des capteurs qui s'intéresse à la surveillance des teneurs de différentes molécules.

Souvent, et pour une industrie spécifique, tout un ensemble de capteurs prêts à l'emploi sont utilisés afin de déterminer et suivre la concentration des espèces cibles. Ces capteurs sont généralement chers et nécessitent l'approvisionnement continu en consommables. Dans d'autres situations, la détermination de molécules cibles utilise des méthodes telles que la chromatographie liquide haute performance, la chromatographie gazeuse ou encore les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes sont coûteuses, exigent des préparations fastidieuses de l'échantillon et demandent une main d'œuvre experte. De plus, ces méthodes ont souvent manqué de sensibilité.

Les capteurs électrochimiques sont beaucoup plus intéressants d'un point de vue coût et facilité de mise en œuvre. C'est dans cette optique que ce travail a été abordé. Le but étant d'élaborer des capteurs électrochimiques pour la détermination de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène. Ces deux molécules ont un intérêt particulier pour la santé et le domaine de l'alimentaire.

Les capteurs seront préparés par modification électrochimiques de mousses de métaux avec des métaux de transitions qui ont la particularité d'être disponibles et peu chers.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous fournissons des informations sur les capteurs électrochimiques et leur utilisation.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les métaux de transition, leur utilisation, les supports qui peuvent être utilisés pour l'élaboration des dépôts de ces métaux ainsi que les différentes techniques d'électrodéposition des métaux.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisés pour la préparation des dépôts électrolytiques ainsi que les protocoles qui ont servi pour l'électrodéposition des métaux.

Dans le quatrième chapitre, nous nous focaliserons sur l'élaboration des dépôts de nickel, fer et nickel-fer sur les électrodes en mousse de nickel, acier et inconel pour le but d'obtenir des

capteurs pour la détermination de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène.

Finalement, une conclusion générale permettra de résumer les principaux résultats de ce travail.

***CHAPITRE I :***  
***Les capteurs électrochimiques***

### I.1. Introduction

Au cours de ces dernières années, un intérêt grandissant a été porté à l'élaboration d'une nouvelle classe de dispositifs électrochimiques appelés capteurs électrochimiques. Ces capteurs sont en fait des électrodes modifiées de différentes façons, chimiques, électrochimiques, etc.

La modification chimique de surface d'électrodes peut conduire à des effets souhaitables tels que l'amélioration de la spécificité et de la sensibilité de l'électroanalyse. Ce chapitre s'intéresse plus particulièrement aux capteurs électrochimiques et leur utilisation pour la détermination de quelques molécules, citées de manière non exhaustive.

### I.2. Capteurs électrochimiques

Jour après jour, la recherche dans le domaine des capteurs électrochimiques évolue de manière exponentielle. Cependant, le principe de ces derniers reste le même.

#### I.2.1. Définition et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant. [Oularbi, 2018]. Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. Il est constitué d'un transducteur physique et d'un élément chimique sélectif. L'absorption de l'espèce à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre l'espèce et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité. [Boutamine, 2014]. En clair, les capteurs électrochimiques reposent sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique [Dehchar, 2017].

### I.3. Type de capteurs électrochimiques

Il existe quatre principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement.

#### I.3.1. Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs permettant des échanges d'électrons avec tous les couples redox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [Boutamine, 2014].

Dans ce type de système, un équilibre local s'établit à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) des espèces générées ou consommées au cours du processus de reconnaissance. Dans le cas d'un capteur redox, cette relation est représentée par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b} \quad (I.1)$$

Où : E est le potentiel du couple redox,  $E^0$  est le potentiel standard du couple redox, R est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ), T est la température absolue en Kelvin (K), n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $a_{Ox}$  et  $a_{Red}$  sont les activités respectivement de l'oxydant et du réducteur [Dehchar, 2017].

### I.3.2. Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire [Dehchar, 2017].

L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice. Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles et précis comparés aux capteurs potentiométriques, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant, la sélectivité de tels dispositifs n'est régie que par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [Oularbi, 2018].

### I.3.3. Capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une technique qui permet de mesurer la capacité d'une solution à conduire le courant entre deux électrodes. C'est en 1874 que Friedrich Kohlrausch observa qu'un électrolyte possédait une résistance électrique propre à sa composition [Pezard, 2015].

Le principe d'un capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductance électrique (G) d'un électrolyte, entre deux électrodes inattaquables de même nature et de même surface en leur appliquant une tension ou un courant alternatif, elle a pour expression :

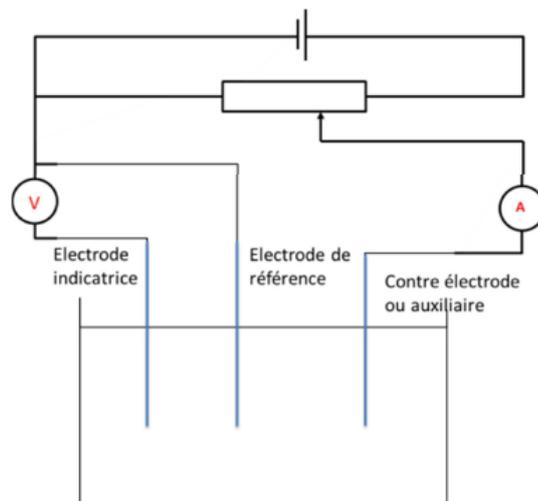
$$G = \gamma * S/l \quad (I.2)$$

$\gamma$  : est la conductivité spécifique de l'électrolyte ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) ; le rapport  $S/l$  est dit la constante géométrique de la cellule (cm), [Oularbi, 2018].

### I.3.4. Capteurs voltampérométriques

Un capteur voltampérométrique fonctionne par oxydation ou réduction d'une espèce en solution sur une électrode de travail. On applique à cette dernière une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence [Boutamine, 2014].

Ce type de capteur utilise trois électrodes au lieu de deux, *Figure I.1*. Une contre électrode est utilisée en plus de l'électrode de travail et de l'électrode de référence



*Figure I.1:* Schéma d'un montage de détection par voltampérométrie.

La voltampérométrie aide à comprendre :

- Les processus de transfert d'électrons,
- Le mécanisme de la réaction,
- La cinétique à la surface de l'électrode,
- La détection électrochimique des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement [Lochab, 2021].

### I.4. Caractéristiques essentielles des capteurs électrochimiques

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres. Les principaux sont les suivants :

- la sensibilité : lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en espèce cible ;

- la limite de sensibilité : concentration minimale détectable en espèce cible ;
- la sélectivité : aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de toute autre ;
- les interférents : espèces autres conduisant à une réponse indésirable du capteur ;
- le temps de réponse : temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec l'espèce à détecter ;
- la durée de vie : période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application) ;
- la dérive : évolution de la ligne de base du capteur en l'absence de l'espèce cible ;
- la consommation : puissance absorbée par le capteur en fonctionnement. [Debliquy, 2010].

### **I.5. Les molécules ciblées par les capteurs électrochimiques**

Les capteurs électrochimiques ciblent un nombre très important de molécules dont l'intérêt de mesurer leurs teneurs est souvent primordial. Parmi les molécules concernées, on peut citer le glucose, le peroxyde d'hydrogène ainsi qu'une pléiade d'espèces utilisées dans le domaine du médicament et de la santé. Sans oublier bien sûr les molécules qui ont un intérêt particulier auprès de la police scientifique.

#### **I.5.1. Les capteurs enzymatiques de glucose**

Les capteurs enzymatiques de glucose dominent l'industrie des biocapteurs. Ces derniers ont été améliorés de manière extensive en raison du développement sans cesse de l'autotest et de la surveillance de la glycémie [Belkhalifa, 2017].

Le composant le plus important d'un dispositif de surveillance de la glycémie est la technologie de détection qui mesure la concentration de glucose. De nombreux efforts ont été déployés pour améliorer les performances de cette technologie au cours des 40 dernières années, depuis l'invention de la première électrode enzymatique en 1962 par Clark et Lyons.

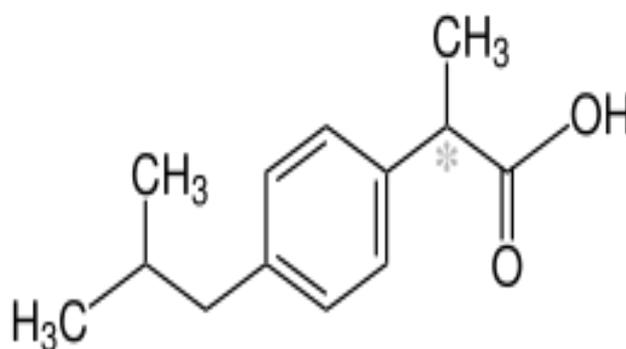


*Figure I.2:* Glucomètre.

La plupart des glucomètres commerciaux utilisent une méthode électrochimique à base d'enzymes, figure I.2. Dans ce cas, le capteur est basé sur l'oxydation catalytique du glucose en présence d'oxygène. Cependant, les capteurs de glucose qui génèrent des courants électriques en oxydant directement le glucose à la surface de l'électrode devraient être en mesure d'éliminer les problèmes liés à la limitation de l'oxygène [Hwang, 2018].

### I.5.2. Les capteurs de l'ibuprofène

L'ibuprofène, l'acide (RS)-2-(4-isobutylphényl)propionique  $C_{13}H_{18}O_2$ , dont la formule chimique semi-développée est représentée dans la figure I.3, est le troisième médicament du point de vue consommation d'anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) dans le monde.



*Figure I.3:* Structure chimique de l'ibuprofène.

Il s'agit de la substance active d'un médicament AINS utilisé pour soulager les symptômes de l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie et comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation.

L'ibuprofène a été développé par la division de recherche du groupe Boots UK dans les années 1960 et a été breveté en 1961, à la suite d'un test systématique des propriétés antipyrétiques et analgésiques de 600 molécules potentielles. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux dont voici une liste non exhaustive (Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin, Algifen, Algifor, etc.) [Site web 1.]

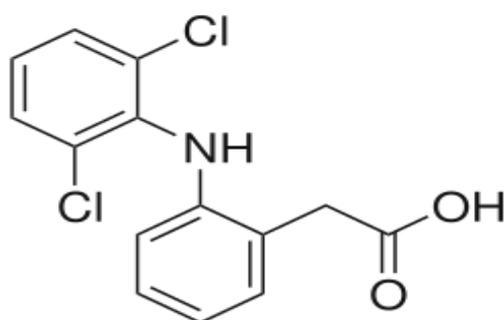
Étant la partie principale du rejet de l'industrie médicinale, des déchets domestiques et pharmaceutiques, plusieurs rapports ont été publiés concernant le contrôle analytique et la détection de l'ibuprofène par électrophorèse, chromatographie liquide couplée la spectrométrie de masse (CL-SM), chromatographie en phase gazeuse couplée la spectrométrie de masse (CG – SM), la chromatographie liquide à haute performance en phase inverse (HPLC-PI), la chromatographie de microextraction-liquide en phase solide (SPME-LC) et la chromatographie en phase gazeuse (GC)

Cependant, toutes les méthodes employées pour la détermination de l'ibuprofène sont coûteuses, longues, compliquées et limitées par une faible sensibilité [Mutharani, 2020]. Les méthodes électrochimiques apparaissent alors comme adéquates pour la détermination de l'ibuprofène

### I.5.3. Les capteurs des diclofénac

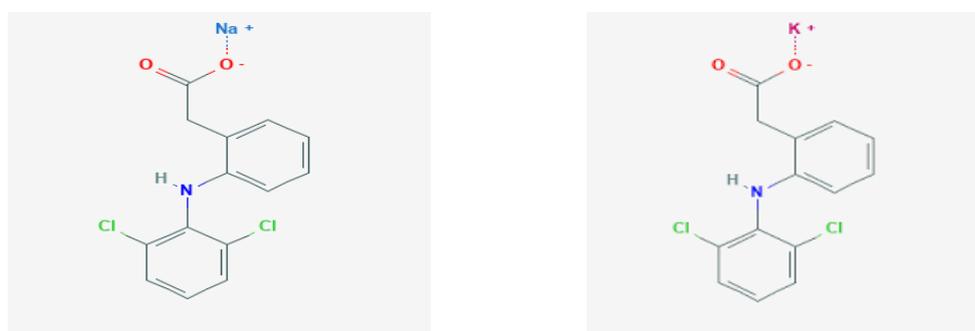
Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques. Il possède les propriétés suivantes : activité antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire et inhibition de courte durée des fonctions plaquettaires.

Figure I.4. Depuis 1974, le diclofénac s'est avéré extrêmement efficace pour les affections rhumatismales, les inflammations articulaires aiguës et les douleurs légères à modérées.



*Figure I.4:* Structure chimique du diclofénac.

En raison de sa faible solubilité, le DCF est souvent utilisé sous sa forme de sel de sodium ou de potassium.



*Figure I.5:* Structure chimique des différents composés du diclofénac : Diclofénac de sodium ; gauche et Diclofénac de potassium ; droite.

En général, le diclofénac semble être sans danger et ne semble pas avoir d'effets toxiques sur la santé humaine lorsqu'il est pris à des doses thérapeutiques normales (50 à 150 mg). Cependant, la prise de doses élevées de diclofénac peut provoquer des effets indésirables dans l'organisme tels que l'anémie aplasique, les troubles gastro-intestinaux et l'agranulocytose et les troubles de la fonction rénale.

De plus, en raison de sa large utilisation et de sa faible biodégradation, le diclofénac est considéré comme un contaminant chimique émergent qui peut avoir des effets néfastes et imprévisibles sur l'écosystème. Il a été rapporté qu'il nuit à plusieurs espèces environnementales à des concentrations inférieures ou égales à 1 g/L.

Compte tenu de sa consommation dans les préparations pharmaceutiques et de son impact négatif sur l'environnement et par conséquent sur la santé humaine, le développement de procédures analytiques pour la détection du diclofénac à de faibles concentrations est nécessaire. [Boumya, 2021].

### **1.5.4. Les capteurs d'éthanol**

L'éthanol est une substance incolore et inflammable avec une odeur caractéristique. Il peut être produit à partir d'hydrocarbures insaturés ou par fermentation alcoolique des glucides. La voie fermentaire est la principale forme de production d'éthanol, principalement au Brésil, où la production se fait à partir de la fermentation du jus de canne à sucre.

Sa pertinence économique est due à son utilisation en tant que matrice énergétique, qui a consommé environ 32,3 milliards de litres au cours de l'année 2018/19.

De plus, il existe une grande variété de boissons alcoolisées produites à partir de procédés de fermentation du glucose présent dans diverses matières premières, telles que la canne à sucre, l'orge et les fruits [Nahirny, 2020].

Indépendamment de sa pertinence primordiale dans le scénario énergétique, la quantification de l'éthanol est importante dans des domaines tels que l'alimentation et les boissons, le domaine pharmaceutique, la qualité des carburants et les problèmes de santé [Gonçalves, 2019].

Ces dernières années, de nombreux chercheurs tentent d'améliorer la sensibilité des capteurs pour détecter la fraîcheur des aliments [Miao, 2020].

### **1.5.5. Les capteurs du peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est un composé important dans divers aspects de la vie, et connu pour ses capacités oxydatives et catalytiques. Il a été impliqué dans divers domaines tels que la protection de l'environnement, la science biomédicale et les industries pharmaceutique, alimentaire et tissulaire. L'organisme produit également du  $H_2O_2$  pour maintenir les cellules en bonne santé contre les infections bactériennes.  $H_2O_2$  est le sous-produit de diverses réactions

enzymatiques d'oxydase, de sorte que la concentration de certains composés biologiques dans le corps, tels que le glucose, le lactate, l'urate et le cholestérol, peut être déterminée en mesurant le niveau de  $H_2O_2$ .

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est largement utilisé dans le processus de traitement des eaux usées, dans le blanchiment du papier, dans le développement médical, la biotechnologie, la pharmacie, l'environnement et la fabrication industrielle. Outre sa propriété d'agent réducteur et oxydant puissant, le  $H_2O_2$  est également l'un des sous-produits de plusieurs oxydations sélectives élevées, qui contaminent potentiellement l'environnement.

En raison de son rôle d'agent oxydant et de facteur de vieillissement, l'excès de  $H_2O_2$  peut potentiellement endommager les glucides, les lipides et les protéines de notre organisme.

Il est donc essentiel de concevoir une méthode simple et efficace pour la détection du  $H_2O_2$ .

Afin de déterminer les teneurs en  $H_2O_2$ , des méthodes telles que la titrimétrie, la spectrophotométrie, la fluorescence, l'électrochimie et la chromatographie sont généralement rapportées dans la littérature [Atta, 2021].

Bien que ces méthodes aient une faible limite de détection, elles ont pour inconvénient la nécessité de plusieurs réactifs tels qu'un précurseur de phosphorescence fluorogène, et sont moins sensibles. De plus, elles sont instables et coûteuses [Temur, 2021].

### **I.6. Conclusion**

L'exacte quantification du glucose dans le sang, la teneur du peroxyde d'hydrogène dans les fluides corporels, la mesure des concentrations de l'éthanol dans les aliments et les préparations pharmaceutiques, la détermination des molécules à intérêt médical tels que le diclofénac et l'ibuprofène dans l'eau et les médicaments est devenu une préoccupation permanente. C'est dans ce but que les capteurs, en général, et les capteurs électrochimiques ont été développés.

***CHAPITRE II :***  
***Electrodéposition de différents***  
***métaux de transition***

## II.1. Introduction

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique. En effet, ces derniers possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables.

Les métaux de transition sont utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc, etc.). Cependant, la haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des capteurs, en catalyse pour leur réactivité et comme centres actifs en chimie biologique.

## II.2. Les métaux de transition

### II.2.1. Définition

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 et 104 à 112 constituent les métaux de transition [Berrezoug, 2010]. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments. Ils sont placés entre les éléments du bloc *s* et du bloc *p*, [Touri, 2012]. Leur structure électronique résulte de l'addition successive d'un électron dans l'orbitale *d* des atomes lorsqu'on passe d'un bloc à l'autre à travers la période [Berrezoug, 2010]. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche *d* partiellement remplie » [Bentayeb, 2017]. La figure (II.1) présente le tableau périodique avec en accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

Le tableau périodique des éléments est présenté avec une légende de classification par couleur :

- Non métalliques (jaune)
- Métaux alcalins (bleu clair)
- Métaux alcalino-terreux (bleu foncé)
- Métaux de transition (mauve)
- Terres rares (vert)
- Gaz rares (noir)
- Métalloïde (orange)
- Halogènes (rouge)
- Autres métaux (gris)

Groupe	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Période 1	1 H																	2 He
Période 2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
Période 3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Période 4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
Période 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
Période 6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Période 7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuq	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
*Lanthanides	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
**Actinides	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Figure II.1: Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.

Les métaux de transition ont la propriété de présenter une couche d'orbitales d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund (lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche) [Bentayeb, 2017].

Il y a quatre caractéristiques communes des métaux de transition :

- ils forment des composés colorés ;
- ils possèdent de nombreux états d'oxydation ;
- ce sont de bons catalyseurs ;
- ils peuvent former des complexes [Site web 2].

### II.2.2. Utilisation

Plusieurs éléments de transitions et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés plastiques, où les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés. On emploie les dérivés du titane, de l'aluminium et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. Des catalyseurs contenant le fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote. Des molécules contenant des éléments de transition interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants [Nouibat, 2020]. La plus connue étant la molécule complexe d'hémoglobine, contenant du fer, et qui transporte l'oxygène dans le sang de tous les vertébrés et de certains invertébrés [Berrezoug, 2010].

Certains des éléments de transition sont essentiels à la vie, c'est pourquoi ils sont appelés oligoéléments. Ils sont essentiels dans le métabolisme. Ils permettent le transfert d'électrons (Fe et Cu) ou le transport de substrats (Fe, Zn, Cu, Mn et Co).

Cependant, ces oligoéléments peuvent être toxiques quand ils sont en excès [Site web 3].

### II.3. Les supports pour l'électrodeposition des métaux de transition

L'élaboration de capteurs électrochimiques passe d'abord par la préparation d'électrode à partir d'un support conducteur sur lequel un ou plusieurs métaux de transition peuvent être déposés.

#### II.3.1. Electrodeposition

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface différentes propriétés désirées ; dureté, résistance contre l'érosion ou la corrosion, brillance, etc. [Kheraz, 2010].

L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant, [Derbal, 2014] qui consiste à imposer un courant électrique ou une différence de

potentiel (ddp), entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer [Mansouri, 2013].

Le bain d'électrolyse contient généralement, le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive [Derbal, 2014]. En d'autre terme l'électrodeposition consiste en la réduction des ions métalliques  $M^{n+}$  présents dans une solution pour obtenir la forme réduite (métal) appliquée en couche fine sur la surface d'un électrode selon la réaction suivante [Charef, 2011] :



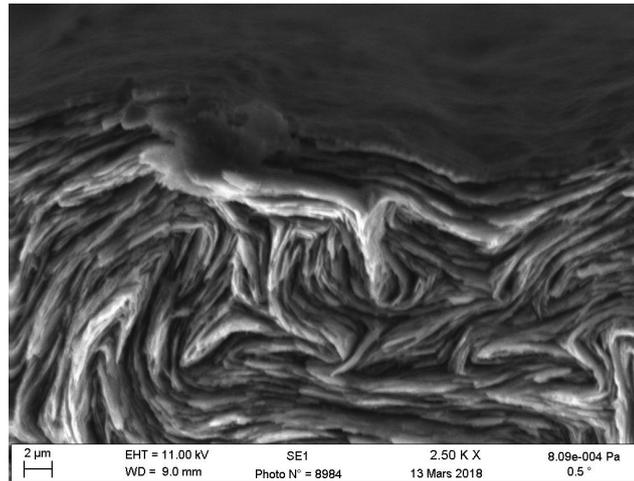
Le processus de l'électrodeposition est influencé par plusieurs paramètres tels que :

- La concentration des ions métalliques dans l'électrolyte,
- La température du bain,
- Le pH de la solution,
- Le potentiel de dépôt (c'est-à-dire ; le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence),
- La densité de courant,
- Les additifs (agents tampons, mouillants, brillanters, etc.) [Boudinar, 2010].

### II.3.2. Les supports carbonés

#### II.3.2.1. Graphite

La forme la plus stable de carbone pur à pression atmosphérique et à température ambiante et la plus abondante est le graphite [Baghdadi, 2016]. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes, séparés d'environ 0,34 nm le long de la direction de leur normale.



**Figure II.2:** Image de la structure du graphite obtenue par microscopie électronique à balayage

Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type  $sp^2$ , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type Van der Waals, ce qui explique le clivage, la faible dureté et la friabilité du graphite [Rizk, 2009]. La figure(II.2) représente la structure du graphite d'une mine de crayon.

### II.3.2.2. Carbone vitreux

Le carbone vitreux est un matériau amorphe produit par décomposition thermique d'un polymère réticulé en trois dimensions. Il possède une résistance élevée à la flexion. Sa porosité ouverte nulle lui confère une faible perméabilité aux gaz. Le carbone vitreux présente une excellente résistance à un large éventail d'environnements chimiques agressifs. Ainsi, il peut être utilisé en remplacement des métaux précieux pour les équipements de laboratoire tel que le platine [Site web 4].

Les surfaces du carbone vitreux présentent de surcroît l'avantage de pouvoir être régénérées après utilisation par polissage mécanique [Pally, 2016]. De plus, le carbone vitreux présente une multitude de caractéristiques intéressantes, à savoir :

- Résistance aux températures élevées ;
- Bonne conductivité électrique ;
- Haute pureté ;
- Excellente résistance à la corrosion [Site web 4].

### II.3.2.3. Pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone sont un exemple d'électrodes composites. Elles sont fabriquées à partir d'un mélange de plusieurs composés. La préparation de pâtes de carbone a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [Adams, 1958]. Elles sont très appréciées pour leur

facilité de mise en œuvre dans le domaine de l'électroanalyse. Elles sont préparées généralement par mélange de phase carbonée dispersée dans un liant adapté, [Pally, 2016] qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, ou un électrolyte et même un polymère conducteur ou pas.

L'électrode à pâte de carbone est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composé électro-actif strictement insoluble ou très peu soluble dans les solvants usuels [Hellal, 2017].

### II.3.2.4. Nanomatériaux de carbone

Les nanomatériaux de carbone (fullerènes, nanotubes de carbone, graphène, etc.) sont très étudiés pour leurs excellentes propriétés électroniques et optiques [Site web 5].

Ils peuvent prendre la forme de sphères creuses et d'ellipsoïdes (fullerènes), de tubes ou de feuillets (graphène). Les nanomatériaux à base de carbone sont utilisés dans diverses applications comme le secteur de l'électronique, dans les films et les revêtements, ou bien par incorporation dans de nombreux matériaux afin d'améliorer certaines propriétés.

Récemment les nanomatériaux de carbone ont été largement utilisés comme supports pour l'élaboration de catalyseurs de différentes réactions électrochimiques.

### II.3.3. Les supports métalliques

#### II.3.3.1. Le cuivre

Le cuivre est malléable et ductile. Il se caractérise par une bonne conductivité électrique et thermique. Le cuivre pur est un métal de couleur rosée qui se laisse facilement laminier en feuille mince. Comme plusieurs autres métaux, le cuivre pur est obtenu par le procédé électrométallurgique par affinage électrolytique [Kheraz, 2010].

Le cuivre a été utilisé dans l'électronique flexible en raison de sa bonne formabilité, excellente conductivité électrique et thermique et faible coût. Le cuivre a souvent été utilisé pour la préparation de différentes électrodes. L'avantage étant la compatibilité du cuivre avec de nombreuses techniques de microfabrication.

Ces propriétés uniques font du matériau à base de cuivre un candidat attrayant comme élément de détection dans les capteurs électrochimiques. Ils ont été utilisés pour détecter divers analytes (par exemple, les ions de métaux lourds, l'hydroquinone, le catéchol, etc.).

Des auteurs ont montré l'utilisation du cuivre comme matériau de détection à faible coût avec une référence et une contre-électrode intégrées pour détecter les ions de métaux lourds dans une solution aqueuse [Pathak, 2021].

#### II.3.3.2. Le Nickel

Le corps simple nickel est un métal blanc argenté à cassure fibreuse. Il est malléable, ductile et soluble dans l'acide nitrique dilué et passif dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec

les bases [Kheraz, 2010].

Le nickel a de bonnes propriétés physiques et chimiques et est largement utilisé pour améliorer les performances des matériaux de haute précision ainsi que la protection des surfaces. Les feuilles de nickel sont couramment utilisées comme substrat dans la production industrielle de nickel électrolytique [Xu, 2019].

Les capteurs à base de Ni présentent une excellente activité électrocatalytique, particulièrement, vis-à-vis de l'oxydation du glucose par l'intermédiaire du couple redox  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  en milieu alcalin. Bien qu'il existe certains inconvénients des électrodes à base de Ni, tels qu'une faible sensibilité et une mauvaise reproductibilité, ceux-ci peuvent être surmontés en modifiant la structure morphologique du Ni ou du  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  électrodéposés.

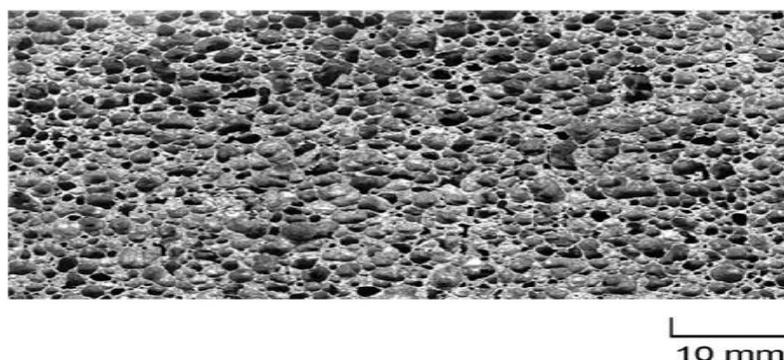
Pour cette raison, un grand nombre de stratégies ont été utilisées pour obtenir une meilleure performance des capteurs de glucose à base de Ni et ses formes  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{NiOOH}$ , et des solutions d'électrodeposition de différentes compositions ont été testées [Rinaldi, 2020].

Outre, la réaction d'oxydation du glucose, différentes réactions ont été catalysées par le nickel, en l'occurrence; la réaction d'électrolyse de l'eau qui a été souvent conduite sur mousse de nickel modifié par électrodeposition de des alliages de nickel et sélénium [Peng, 2020].

### II.3.3.3. Les mousses de métaux

Les mousses métalliques sont généralement fabriqués par injection d'un gaz ou mélange d'un agent moussant dans un métal liquide. Dans certaines circonstances des masses métalliques fondues peuvent être expansées par la création de bulles de gaz dans le liquide [Site web 6].

Contrairement à tout autre matériau métallique poreux, les mousses métalliques se caractérisent par un poids spécifique très faible. En effet, des valeurs de densité comprises entre 0,5 et 1 g /  $\text{cm}^3$  sont généralement obtenues [Oleg, 2019]. La principale caractéristique des mousses métalliques est une porosité très élevée, en général 75-95 % du volume, ce qui rend ces matériaux ultralégers.



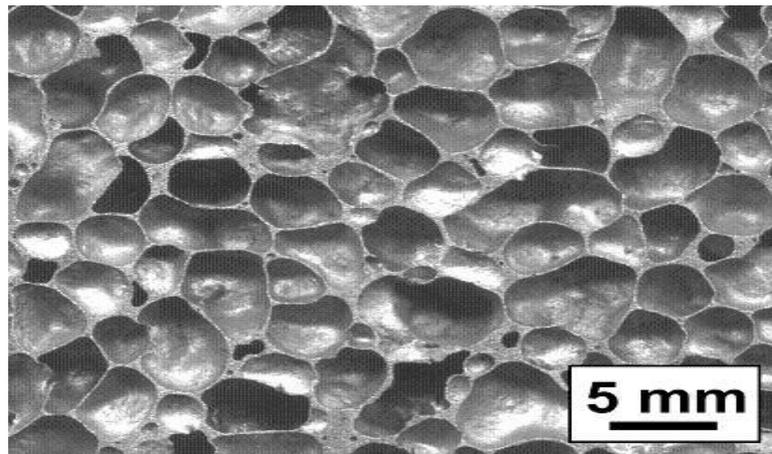
**Figure II.3:** Structure macroscopique d'une mousse métallique.

### II.4. Différentes structures de mousses se métaux

Les pores dans une mousse métallique peuvent être scellés (mousse à cellules fermées) ou peuvent former un réseau interconnecté (mousse à cellules ouvertes) [Site web 6].

#### II.4.1. Mousses métalliques à cellules fermées

Les mousses métalliques à cellules fermées sont principalement utilisées comme matériau absorbant l'impact, comme les mousses de polymères dans un casque de vélo, mais pour des charges d'impact élevées [Site web 6].

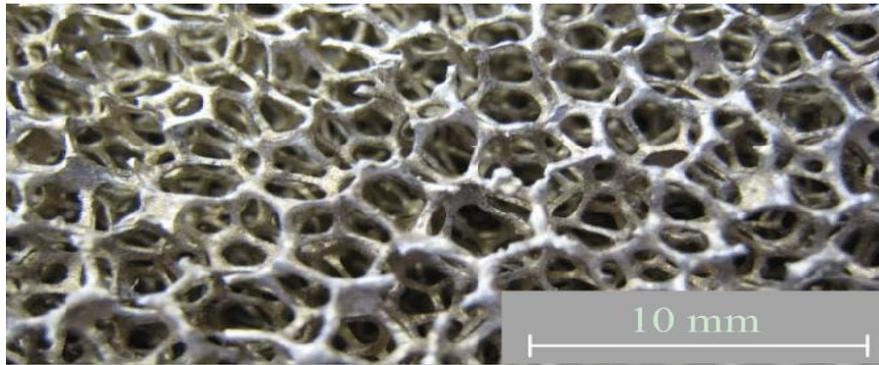


*Figure II.4:* Structure de mousse métallique à cellules fermées.

#### II.4.2. Mousses métalliques à cellules ouvertes

Des mousses à cellules ouvertes, avec des cellules trop petites pour être visibles à l'œil nu, sont utilisées comme filtres à haute température dans l'industrie chimique.

Les mousses métalliques à cellules ouvertes ne sont pas aussi rigides que les mousses métalliques à cellules fermées, mais elles ont des caractéristiques qui peuvent être exploitées dans des applications multifonctionnelles de support de charge et de transfert de chaleur en raison de leur capacité à faire circuler facilement des fluides à travers la structure chauffée [Oleg, 2019].



*Figure II.5:* Mousses métalliques à cellules ouvertes.

### II.4.2.1. Mousse de nickel

La mousse de nickel est un produit composé de nickel pur avec une pureté supérieure à 99 %. Elle montre d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion et de dureté. La mousse de nickel a beaucoup d'utilités, elle peut être utilisée dans les batteries, comme matériau de filtration d'air/huile/fumée, etc., matériau d'amortissement ou comme matériaux absorbant le bruit et les vibrations [Site web 7].

### II.4.2.2. Mousse d'acier

La mousse d'acier est un solide gris argenté métallisé. Elle est composée essentiellement de fer, chrome et carbone. La caractéristique déterminante de ces mousses est une porosité très élevée, typiquement 75 à 95 % du volume constitué d'espaces vides. Ces mousses métalliques ont trouvé une grande variété d'applications dans les échangeurs de chaleur, l'absorption d'énergie et la diffusion de flux. [Site web 7].

### II.4.2.3. Mousse d'inconel

L'inconel regroupe tout une classe de matériaux composée essentiellement de nickel, chrome et fer avec des éléments de microalliages tels que le titane, zirconium, aluminium et yttrium. Les alliages d'inconel sont hautement conçus pour offrir une combinaison supérieure de résistance à la chaleur, de résistance à la corrosion à haute température, de ténacité et de résistance pour les applications les plus exigeantes [Site web 8].

## II.5. Méthodes d'électrodeposition des métaux de transition

Plusieurs méthodes électrochimiques peuvent être utilisées afin de déposer un métal sur un support. Ces méthodes sont à courant constant, à potentiel constant ou par voltampérométrie linéaire ou cyclique.

### II.5.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie, consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode est couramment utilisée pour réaliser

des dépôts métalliques car elle permet de contrôler finement la composition chimique et la morphologie des dépôts. La chronoampérométrie présente un intérêt capital dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode ; elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Elle est aussi performante pour l'étude et la mise en évidence des phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline des dépôts métalliques [Mansouri, 2013].

Les paramètres caractéristiques d'une expérience chronoampérométrique sont le temps de dépôt et le potentiel de dépôt [Boudinar, 2010].

### II.5.2. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique utilisée également pour effectuer des dépôts électrochimiques de métaux. Elle permet de suivre la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé [Farhati, 2019]. Le principe de cette méthode consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte donné et de suivre l'évolution de son potentiel libre en fonction du temps, en imposant ou non le passage d'un courant [Yespica, 2012].

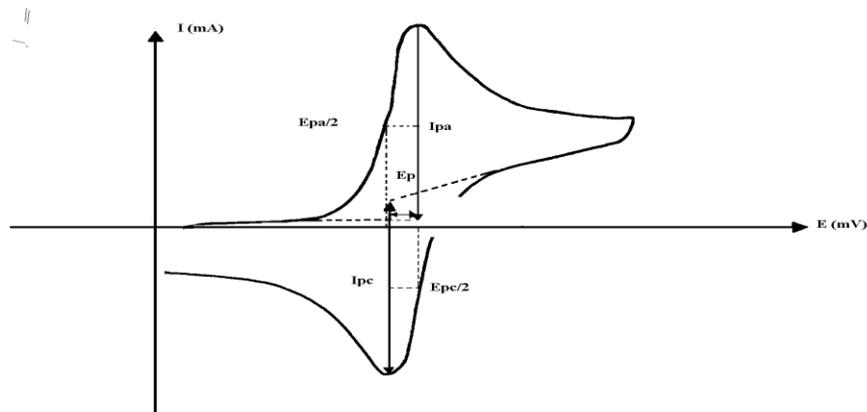
L'intensité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est maintenue constante par le potentiostat. Les variations du potentiel de l'électrode de travail sont enregistrées en fonction du temps pendant toute la durée du dépôt.

### II.5.3. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution mais également pour effectuer des dépôts électrochimiques.

La voltampérométrie cyclique est contrôlée par un potentiostat qui impose le potentiel d'électrode (c'est-à-dire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) en faisant circuler un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode [Mamaca, 2011].

Le but principal de la voltampérométrie est la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique qui se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des courbes appelées voltaampérogrammes [Bakhaled, 2018]. L'allure générale de tels voltaampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure II.6).



**Figure II.6:** Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Avec :

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

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

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

$\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  [Bouzidi, 2018].

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique, on peut citer :

- La rapidité des mesures,
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel,
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés sur les électrodes,
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faibles concentrations,
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [Touri, 2012].

### II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini les métaux de transition, leur utilisation, les supports qui peuvent être utilisés pour l'élaboration des dépôts de ces métaux ainsi que les différentes techniques d'électrodeposition des métaux. La diversité des techniques disponibles offre un large choix de techniques et de méthode d'élaboration.

***CHAPITRE III :***  
***Matériels et méthodes***

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, les différents constituants du montage d'électrodéposition vont être décrits ainsi que les produits chimiques utilisés. Les protocoles qui ont servi pour l'électrodéposition des métaux seront détaillés ainsi que la caractérisation électrochimique des dépôts et les réactions électrochimiques qui ont eu lieu sur ces électrodes.

### III.2. Montage électrochimique

#### III.2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques que nous avons utilisés sont listés dans le tableau III.1.

*Tableau III. 1* : Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produit chimique	Nom de produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Producteur
Electrolyte support	Hydroxyde de Potassium	KOH	56,1	Riedel-de-Haën
Précurseur	Nitrate de nickel Hexahydraté	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	290,8	Biochem
	Nitrate de fer nonahydraté	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404	Riedel-de-Haën
Molécules cibles	Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,07	Riedel-de-Haën
	Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01	Sigma-Aldrich

#### III.2.2. Bains électrolytiques

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées [Harzalah, 2006].

La composition du bain d'électrodéposition que nous avons utilisé est représentée dans le tableau III.2.

Comme décrit dans le chapitre II, le bain électrolytique contient généralement plusieurs constituants. Dans notre cas, le bain ne contient que le précurseur en suivant le protocole utilisé par l'article de Sun. [Sun, 2017].

Tableau III. 2 : Composition des bains d'électrodépositions.

Bains	Composition	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )
Bain de nickel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1M
Bain de fer	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1M
Bain de nickel-fer	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1M chacun

### III.2.3. Cellule électrochimique

La cellule d'électrolyse utilisée dans ce travail est un vase en verre pyrex doté d'une double paroi pour la circulation d'eau du bain thermostaté. Elle est d'une capacité de 150 ml (Figure III.1)



Figure III.1: Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition du fer, nickel et nickel-fer.

Elle est dotée d'un couvercle, posé sur un joint pour une bonne étanchéité et ayant cinq orifices : trois pour les électrodes : Electrode de référence Ag/AgCl saturée en KCl (ER), de l'électrode auxiliaire ou contre électrode : (EA) en platine et de l'électrode de travail (ET). Le quatrième orifice sert à placer le thermomètre et un dernier sert à l'opération de barbotage de gaz inerte que nous n'avons pas utilisé dans notre travail. L'électrodéposition des métaux de transitions ainsi que les mesures d'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène ont été effectuées à la température ambiante.

### III.2.4. Electrodes

#### III.2.4.1. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée dans notre travail est une électrode de chlorure d'argent (Ag/AgCl), saturée en KCl (Figure III.2), qui permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Son potentiel à 0°C est de 0,22 V/ESH (ESH ; électrode standard à hydrogène). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte qui est compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.



*Figure III.2:* Photo de l'électrode de référence Ag/AgCl utilisée dans la partie expérimentale.

#### III.2.4.2. Electrode auxiliaire (EA)

La contre électrode utilisée tout au long de notre travail est un fil de platine de 1 cm de long et de 1mm de diamètre. C'est une électrode inerte placée à l'anode de notre cellule d'électrolyse. Son rôle est de protéger l'électrode de référence d'un courant qui la traversait en son absence, et permet par la suite d'assurer la liaison électrique avec l'électrode de travail.



*Figure III.3:* Electrode auxiliaire en platine.

### III.2.4.3. Electrode de travail (ET)

Trois types de mousses ont été utilisées tant qu'électrode de travail dans cette recherche en l'occurrence une mousse de nickel, mousse d'acier et mousse d'inconel d'une longueur de 1 cm, d'une largeur de 0,5 cm et d'une épaisseur de 0,16 cm. Afin de s'assurer de l'uniformité des mesures, la partie de la mousse immergée dans la solution a été limitée à 0,5 cm à l'aide d'un ruban de Teflon.

La surface totale immergée et sur laquelle l'électrodéposition de Fe, Ni et Ni-Fe a été réalisée est calculée comme suit:

$$s = (0,5\text{cm} \times 0,5\text{cm}) \times 2 + (0,16\text{cm} \times 0,5\text{cm}) \times 2 + (0,16\text{cm} + 0,5\text{cm}) \times 1$$

$$s = 0,74 \text{ cm}^2$$

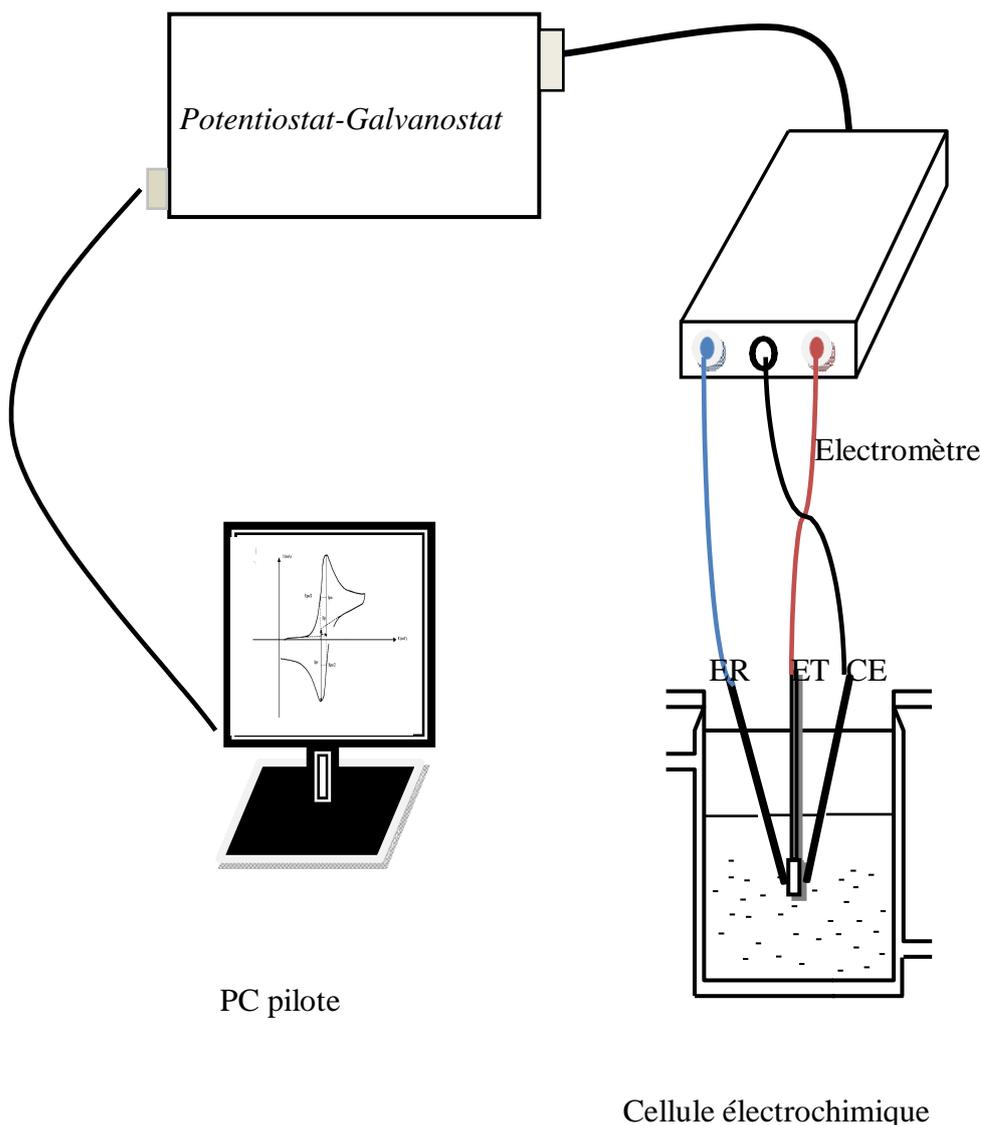


**Figure III.4:** Photo des trois mousses utilisées pour l'électrodéposition du Ni et/ou Fe sur (de gauche à droite) mousse de nickel, mousse d'acier et mousse d'inconel.

### III.3. Mesures électrochimiques

L'électrodéposition et les expériences d'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Model 273A (EG&G Princeton Applied Research) piloté par un microordinateur à l'aide du logiciel Power suite qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie, figure (III.5).

La voltampérométrie cyclique à 1 cycle ou avec plusieurs cycles est la principale méthode utilisée dans notre travail.



**Figure III.5:** Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

#### III.4. Électrodéposition du nickel, fer et nickel-fer

Le but de notre travail est l'électrodéposition du fer métallique, nickel métallique et l'alliage nickel-fer métallique sur trois mousses de métaux différentes à savoir ; la mousse de nickel, la mousse d'acier et la mousse d'inconel. Le but étant d'examiner la capacité des électrodes élaborées pour l'oxydation catalytique de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène.

La solution électrolytique pour le dépôt des métaux de transition est constituée de sel  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  ; 1 M pour l'électrodéposition du Ni, de  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  ; 1 M pour électrodéposition du fer, et le mélange des deux sels avec la concentration de chacun 1 M pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe. L'électrodéposition a été conduite à la température  $T=24^\circ\text{C}$ .

L'électrodéposition des deux métaux et de leur alliage sur les trois mousses a été réalisée en

effectuant un balayage cyclique de -1,3 V à -0,3 V pendant un seul cycle. Au final, nous avons obtenu neuf (9) électrodes que nous avons notées comme indiqué par le tableau III.3. Dans tout ce qui suit, nous suivrons cette notation pour se référer à ces électrodes.

**Tableau III. 3 :** Dénomination des électrodes élaborées.

<b>Support</b>	<b>Métal déposé sur les différentes mousses</b>		
	Ni	Fe	Ni-Fe
Mousse de nickel	Ni/Ni <sub>m</sub>	Fe/Ni <sub>m</sub>	Ni-Fe/Ni <sub>m</sub>
Mousse d'acier	Ni/Acier <sub>m</sub>	Fe/Acier <sub>m</sub>	Ni-Fe/Acier <sub>m</sub>
Mousse d'inconel	Ni/Inconel <sub>m</sub>	Fe/Inconel <sub>m</sub>	Ni-Fe/Inconel <sub>m</sub>

### **III.5. Activation des électrodes élaborées**

L'activation des électrodes élaborées a été réalisée dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (1 M) en faisant un balayage cyclique en continu sur plusieurs cycles jusqu'à l'obtention d'une superposition des voltampérogrammes. L'intervalle de potentiel a été varié de 0 à 0,6 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. La vitesse de balayage a été de 50 mVs<sup>-1</sup>. L'activation des électrodes a été réalisée à la température ambiante 24 °C.

### **III.6. Electrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène**

L'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène a été conduite dans ce travail afin d'étudier la possibilité d'utiliser l'une ou plusieurs des électrodes élaborées en tant que capteur électrochimique.

#### **III.6.1. Effet du métal déposé**

L'étude de l'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur les différents dépôts élaborés a été conduite comme suit :

Nous avons utilisé une solution contenant l'électrolyte support KOH (1 M) et nous avons fait un balayage cyclique de potentiel de 0 à 0,6 V. A la suite de quoi, nous avons ajouté une petite quantité de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et nous avons effectué un balayage cyclique dans le même domaine de potentiel que précédemment.

La différence entre les deux voltamogrammes est indicatrice d'un effet catalytique de l'électrode élaborée vis-à-vis de l'éthanol ou du peroxyde d'hydrogène.

#### **III.6.2. Effet de la concentration de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène**

Des concentrations graduellement croissantes d'éthanol et de peroxyde d'hydrogène ont été considérées afin d'examiner l'effet de la molécule cible (éthanol ou peroxyde d'hydrogène) sur

l'allure générale des voltampérogrammes. En effet, pour un volume précis de l'électrolyte support (17 ml), nous avons ajouté des volumes graduels d'éthanol ou de peroxyde d'hydrogène. Après chaque ajout, on a effectué un balayage cyclique. Toute variation dans l'allure du voltampérogramme est notée.

### **III.7. Calculs**

Les différents calculs ont été effectués en utilisant l'Excel. Les figures ont été tracées à l'aide du logiciel Origin 6.0 et l'ajustement des droites par la méthode des moindres carrées a été réalisé par le même logiciel.

### **III.8. Conclusion**

Les méthodes utilisées dans la partie expérimentale de ce mémoire ont été suivies minutieusement et les protocoles d'électrodéposition et d'étude des dépôts ont été détaillés dans ce chapitre.

## ***CHAPITRE IV :***

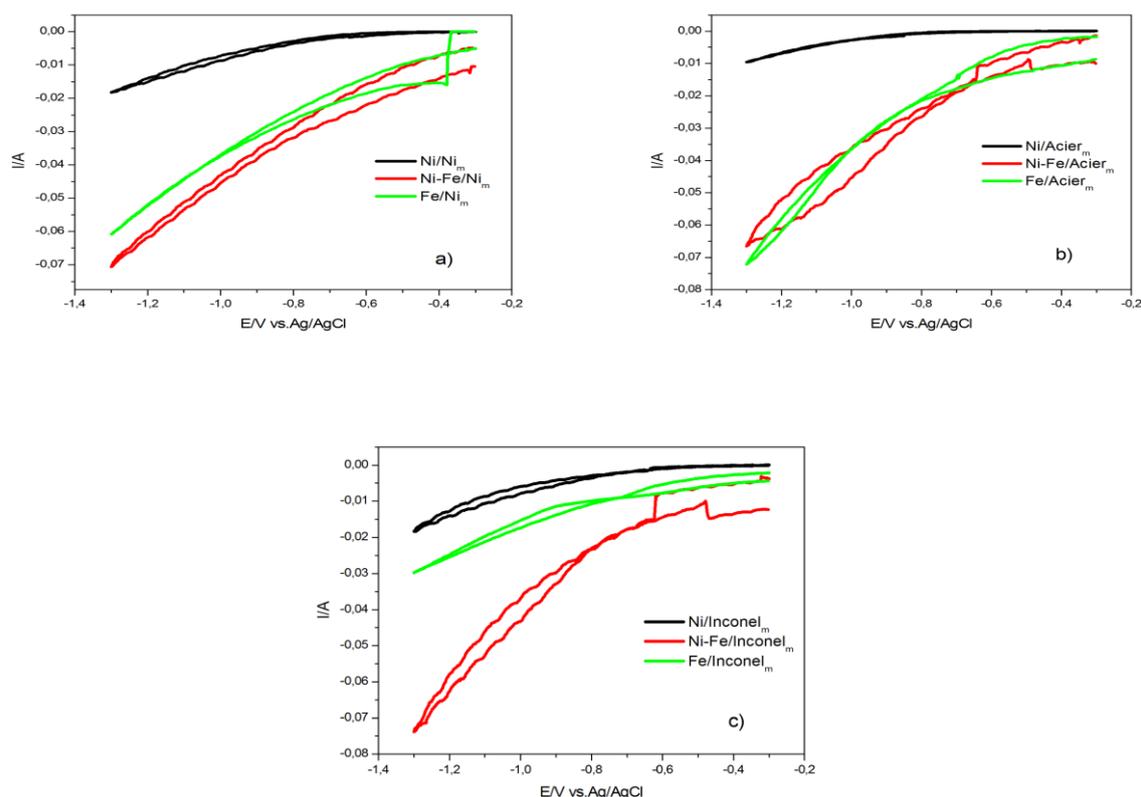
### ***Electrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène***

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'élaboration des dépôts de nickel, fer et nickel-fer sur les électrodes en mousse de nickel, acier et inconel sera détaillée. La caractérisation électrochimique des dépôts et l'étude de l'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sera également rapportée en détails dans ce chapitre.

### IV.2. Description des dépôts élaborés

Les dépôts des deux métaux et de leur alliage ont été réalisés dans les mêmes conditions. Nous avons commencé par effectuer un balayage cathodique suivi par un balayage anodique et ce dans l'intervalle [-1,3 ; -0,3] V à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Le bain d'électrodéposition contient  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ; 1 M pour l'électrodéposition du Ni,  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  ; 1 M pour l'électrodéposition du fer, et le mélange des deux sels avec la concentration de chacun 1 M pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe. L'électrodéposition a été conduite à la température  $T=24^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.1:** Voltammétrie cyclique du dépôt de nickel, fer et nickel-fer sur les trois mousses : a) mousse de nickel b) mousse d'acier c) mousse d'inconel. Vitesse de balayage  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

La figure ci-dessus illustre un balayage typique d'électrodéposition du nickel, fer et nickel-fer. En effet, les différentes courbes ont la même allure. Dans le balayage aller, on remarque une augmentation du courant cathodique (en valeur absolue) à partir d'un potentiel que nous notons  $E_r$  (potentiel de début de réduction des ions métalliques). C'est à partir de ce potentiel qu'on observe la réduction des cations de  $Ni^{2+}$  en nickel métallique et/ou des cations  $Fe^{2+}$  en fer métallique selon les réactions suivantes :



Il paraît d'après le tableau (IV.1) qui rassemble les potentiels de début de réduction extraits des voltampérogrammes des figures (IV.1) que l'électrodéposition du nickel a toujours lieu à un potentiel plus négatif que pour le fer. Cependant, lorsque les deux métaux sont présents dans la solution électrolytique, on remarque que le début d'électrodéposition coïncide quasiment exactement avec le dépôt de fer. Ce qui indique qu'effectivement les deux métaux ont été déposés sur les mousses de nickel, acier et inconel.

**Tableau IV. 1** : potentiels de début de réduction des cations de nickel et de fer.

$Ni_m$	$E_r$ (V)	Acier <sub>m</sub>	$E_r$ (V)	Inconel <sub>m</sub>	$E_r$ (V)
Ni/Ni <sub>m</sub>	-0,4981	Ni/Acier <sub>m</sub>	-0,6385	Ni/Inconel <sub>m</sub>	-0,4212
Fe/Ni <sub>m</sub>	-0,3153	Fe/Acier <sub>m</sub>	-0,2993	Fe/Inconel <sub>m</sub>	-0,3024
Ni-Fe/Ni <sub>m</sub>	-0,3176	Ni-Fe/Acier <sub>m</sub>	-0,2974	Ni-Fe/Inconel <sub>m</sub>	-0,2986

Nous avons choisi d'arrêter le balayage cathodique à -1,3 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl afin d'éviter la région d'hydrogène [Nacef, 2018].

Au cours du balayage retour, on observe une augmentation du courant et dans la majorité des courbes d'électrodéposition une boucle qui représente le croisement entre le balayage aller et le balayage retour qui correspond au phénomène de nucléation-croissance [Arvinte, 2015].

Cette nucléation a lieu vers -0,90 V pour le nickel et le fer sur la mousse d'acier, vers -0,72 V pour la mousse d'inconel et vers -1,28 V pour la mousse de nickel. Il est à noter que la boucle indicatrice de nucléation est absente sur les voltampérogrammes d'électrodéposition du Ni-Fe

sur les mousses d'acier et de nickel, respectivement. Ceci peut indiquer que la surface de ces deux mousses n'a pas été complètement recouverte par les dépôts métalliques. Alors que pour la mousse d'inconel, il paraît que la surface est rapidement recouverte de métaux et le phénomène de nucléation et de croissance a rapidement lieu au cours du balayage retour.

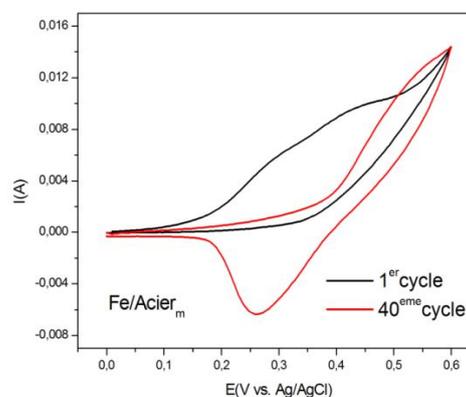
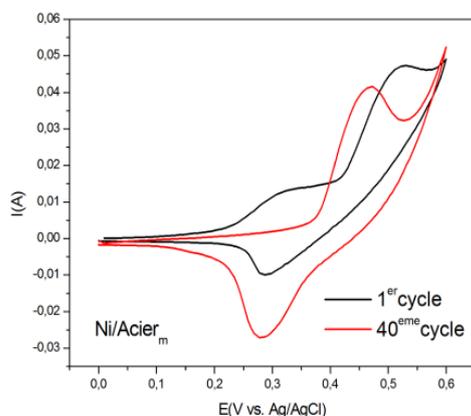
### IV.3. Activation des électrodes

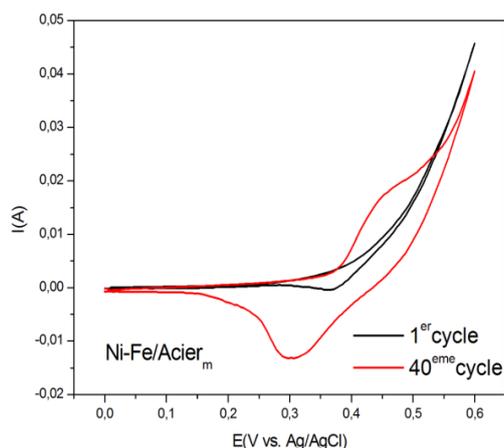
L'activation des électrodes élaborées a été réalisée dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH 1 M sur un intervalle de potentiel de 0 à 0,6 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 50 mVs<sup>-1</sup>.

La figure (IV.2) décrit un balayage de potentiel cyclique de 0 à 0,6 V où seulement les cycles 1 et 40 sont représentés pour les dépôts de nickel, fer et nickel-fer sur la mousse d'acier. L'allure du premier cycle est très différente du 40<sup>e</sup> cycle. On observe un pic large qui correspond à la formation du Ni(OH)<sub>2</sub> puis à la transformation de cette espèce en NiO(OH) selon les réactions suivantes :



Au bout du quarantième cycle, la surface des électrodes est complètement recouverte d'oxyhydroxyde de nickel NiO(OH) qui est le catalyseur des réactions d'oxydation de plusieurs molécules rapportées par la littérature [Nacef, 2018]. Dans le cas où le fer est présent sur la surface de l'électrode, une réaction similaire a lieu selon les équations (IV.5) et (IV.6) :





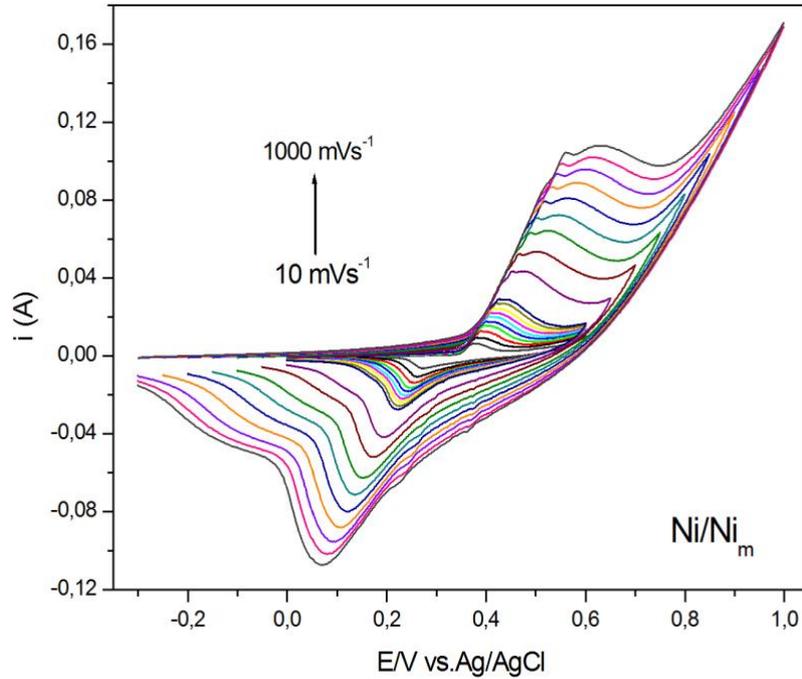
**Figure IV.2:** Voltamogrammes cycliques des dépôts élaborés sur la mousse d'acier dans 1 M KOH. Vitesse de balayage 50 mVs<sup>-1</sup>, température 24 °C.



Dans ce cas et après le quarantième cycle, la surface d'électrode est recouverte d'oxyhydroxyde de fer Fe(OH)<sub>3</sub> qui est le catalyseur des réactions d'oxydations.

#### IV.4. Caractérisation électrochimique des électrodes élaborées

La caractérisation électrochimique a été effectuée en variant la vitesse de balayage de 10 mVs<sup>-1</sup> à 1000 mVs<sup>-1</sup> pour toutes les électrodes élaborées. La figure (VI.3) est un exemple typique de l'évolution des courbes en fonction de la variation de la vitesse de balayage. On remarque une augmentation de l'amplitude du pic anodique et cathodique à mesure que la vitesse de balayage augmente. De plus, les pics anodiques sont décalés vers les valeurs positives de potentiel alors que les pics cathodiques sont décalés vers les potentiels négatifs.



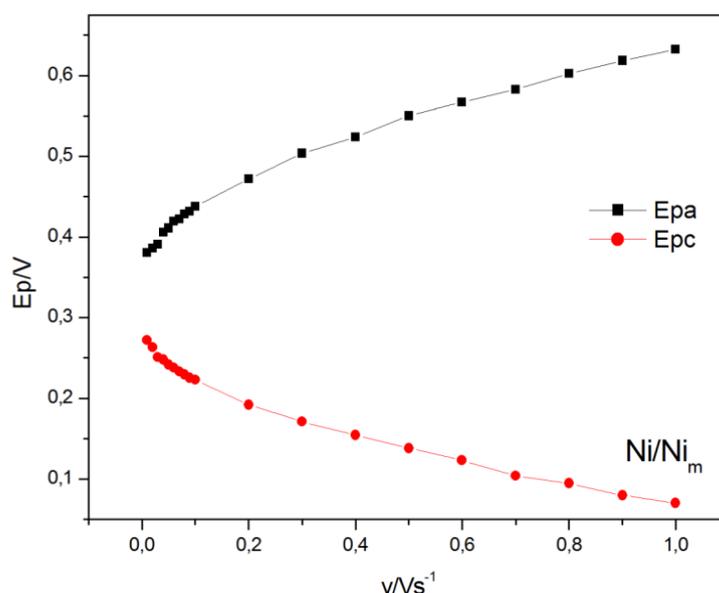
**Figure IV.3:** Variation de la vitesse de balayage de Ni/Ni<sub>m</sub> dans la solution d'hydroxyde de potassium 1 M.

#### IV.5. Calcul du potentiel thermodynamique standard ( $E^0$ ) et taux de couverture ( $\Gamma$ )

A partir des courbes représentant les voltampérogrammes en fonction des vitesses de balayage, nous pouvons extraire des informations importantes relatives aux électrodes, en l'occurrence le potentiel thermodynamique standard ( $E^0$ ) et le taux de couverture ( $\Gamma$ ).

##### IV.5.1. Calcul du potentiel thermodynamique standard $E^0$

En utilisant les données des courbes qui représentent les voltampérogrammes pour toutes les vitesses de balayage et en notant le potentiel des pics anodiques et cathodiques pour chaque vitesse, on peut tracer la courbe qui illustre la variation des potentiels de pics anodique et cathodique ( $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ) en fonction de la vitesse de balayage ( $v$ ).



**Figure IV.4:** Variation du potentiel des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode obtenue par électrodéposition de Ni sur mousse de nickel.

La courbe obtenue, figure (IV.4) est en accord avec ce qui a été rapporté par la littérature, [Chelaghmia, 2018]. L'augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne par l'éloignement des potentiels des deux pics anodiques et cathodiques. Le potentiel thermodynamique standard peut être calculé en utilisant la moyenne entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique pour les petites vitesses de balayage (figure IV.4), selon l'équation (IV.7) [Laviron, 1997].

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{IV.7})$$

**Exemple de calcul**

Dans le cas de l'électrode obtenue par électrodéposition de Ni sur mousse de nickel

- Pour  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$  :  $E^0 = \frac{(0,3817+0,2725)}{2} = 0,3271 \text{ V}$
- Pour  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$  :  $E^0 = \frac{(0,3867+0,2643)}{2} = 0,3255 \text{ V}$

Dans ce cas, le potentiel thermodynamique standard est égal à la moyenne des deux valeurs calculées pour deux vitesses de balayage différentes. On trouve :

$$E^0 = 0,3263 \text{ V}$$

Le tableau IV.2 rassemble le calcul des potentiels thermodynamiques standard pour toutes les électrodes élaborées.

**Tableau IV. 2 :** Potentiels thermodynamiques standard des électrodes élaborées.

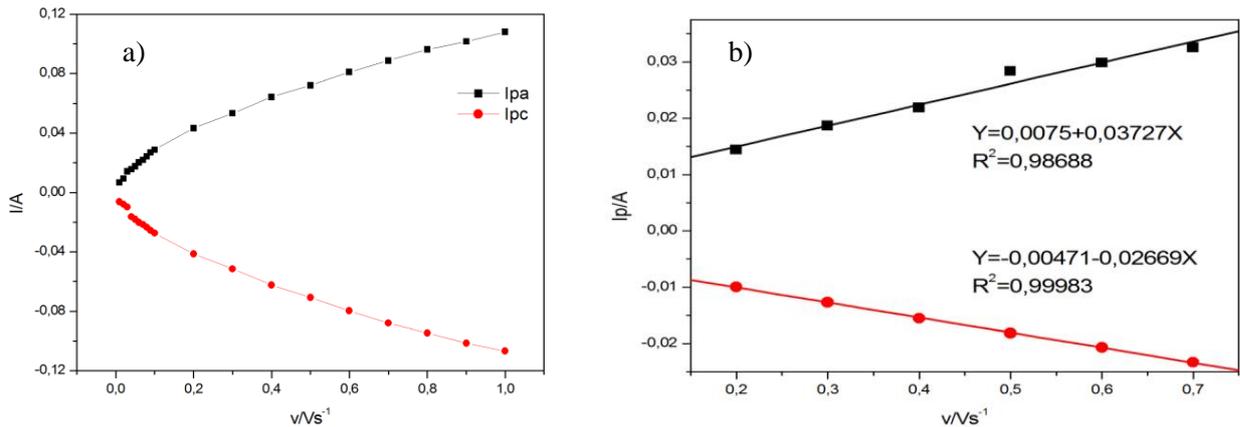
Ni <sub>m</sub>	E <sup>0</sup>	Acier <sub>m</sub>	E <sup>0</sup>	Inconel <sub>m</sub>	E <sup>0</sup>
Ni/Ni <sub>m</sub>	0,3263	Ni/Acier <sub>m</sub>	0,3679	Ni/Inconel <sub>m</sub>	0,3836
Fe/Ni <sub>m</sub>	0,3908	Fe/Acier <sub>m</sub>	0,3761	Fe/Inconel <sub>m</sub>	0,4154
Ni-Fe/Ni <sub>m</sub>	0,3804	Ni-Fe/Acier <sub>m</sub>	0,3811	Ni-Fe/Inconel <sub>m</sub>	0,4232

D'après le tableau, le potentiel standard du couple Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> est toujours inférieur à celui du couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Cependant, le potentiel standard de l'alliage est plus proche de ce celui du couple redox du fer.

### IV.5.2. Calcul du taux de couverture en fonction des conditions de dépôt

A partir de la courbe représentant la variation de l'amplitude du pic anodique en fonction de la vitesse de balayage, on peut calculer le taux de couverture de la surface du catalyseur en espèces actives. En effet, Le taux de couverture ( $\Gamma$ ) des espèces actives sur les dépôts réalisés peut être calculé en utilisant l'équation donnée par Laviron. [Laviron, 2001].

$$I_p = n^2 F^2 A \Gamma v (4RT)^{-1} \quad (IV.8)$$



**Figure IV.5:** a) Courant de pic en fonction de la vitesse de balayage  $\nu$  pour l'électrode élaborée à partir de l'électrodéposition du Ni-Fe sur la mousse d'inconel. b) Zoom dans la région de potentiel [200-700] avec ajustement des droites en utilisant Origin 6.0.

Le tracé de la courbe représentant le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage est représenté sur la figure (IV.5). On remarque que pour les grandes vitesses de balayage ; à partir de  $200 \text{ mVs}^{-1}$ , la variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage est représentée par une droite dont la pente peut être utilisée pour le calcul du taux de couverture, figure (IV.6).

### Exemple de calcul

A titre d'exemple, nous avons utilisé l'électrode Ni-Fe/Inconel<sub>m</sub> pour le calcul du taux de couverture ( $\Gamma$ ). En faisant un ajustement à l'aide du logiciel Origin 6, nous avons trouvé que le courant de pic est donné par l'équation suivante (IV.9) en rapport avec le côté anodique.

$$I_{pa} = 0,03727\nu + 0,0075 \quad (\text{IV.9})$$

En comparant les équations IV.8 et IV.9, on trouve que :

$$I_{pa} = \frac{n^2 F^2 A \Gamma}{4RT} = 0,03727$$

Où ; A est la surface géométrique de l'électrode calculée au chapitre précédent, F est la constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ), T est la température absolue en(K), n est le nombre d'électrons échangés, et R est la constante des gaz parfaits  $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

D'où, le taux de couverture peut être calculé comme suit :

$$\Gamma = \frac{4 \times 0,03727 \times 8,314 \times 297,15}{1 \times (96485)^2 \times 0,74} = 5,3463 \cdot 10^{-8} \text{ moles cm}^{-2}$$

Le tableau IV.3 regroupe les taux de couverture par les espèces électroactives pour toutes les électrodes élaborées.

**Tableau IV. 3 :** Valeur du taux de couverture des différentes électrodes élaborées.

Ni <sub>m</sub>	Γ(mol cm <sup>-2</sup> )	Acier <sub>m</sub>	Γ(mol cm <sup>-2</sup> )	Inconel <sub>m</sub>	Γ(mol cm <sup>-2</sup> )
Ni/Ni <sub>m</sub>	1,300410 <sup>-7</sup>	Ni/Acier <sub>m</sub>	1,592 10 <sup>-7</sup>	Ni/Inconel <sub>m</sub>	1,5035 10 <sup>-7</sup>
Fe/Ni <sub>m</sub>	9,8147 10 <sup>-8</sup>	Fe/Acier <sub>m</sub>	3,6895 10 <sup>-8</sup>	Fe/Inconel <sub>m</sub>	4,2446 10 <sup>-8</sup>
Ni-Fe/Ni <sub>m</sub>	1,5171 10 <sup>-8</sup>	Ni-Fe/Acier <sub>m</sub>	9,9123 10 <sup>-8</sup>	Ni-Fe/Inconel <sub>m</sub>	5,3463 10 <sup>-8</sup>

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que dans tous les cas, l'électrode, élaborée par électrodéposition de Ni, fournit la plus grande densité d'espèces électroactives comparativement aux électrodes élaborées par dépôt de Fe et Ni-Fe. Le plus grand taux de couverture d'espèces électroactive est observé pour l'électrode Ni/Acier<sub>m</sub>. Il est à noter, de plus, que le taux de couverture calculé pour les différentes électrodes est en accord avec la bibliographie [Nacef et al, 2019].

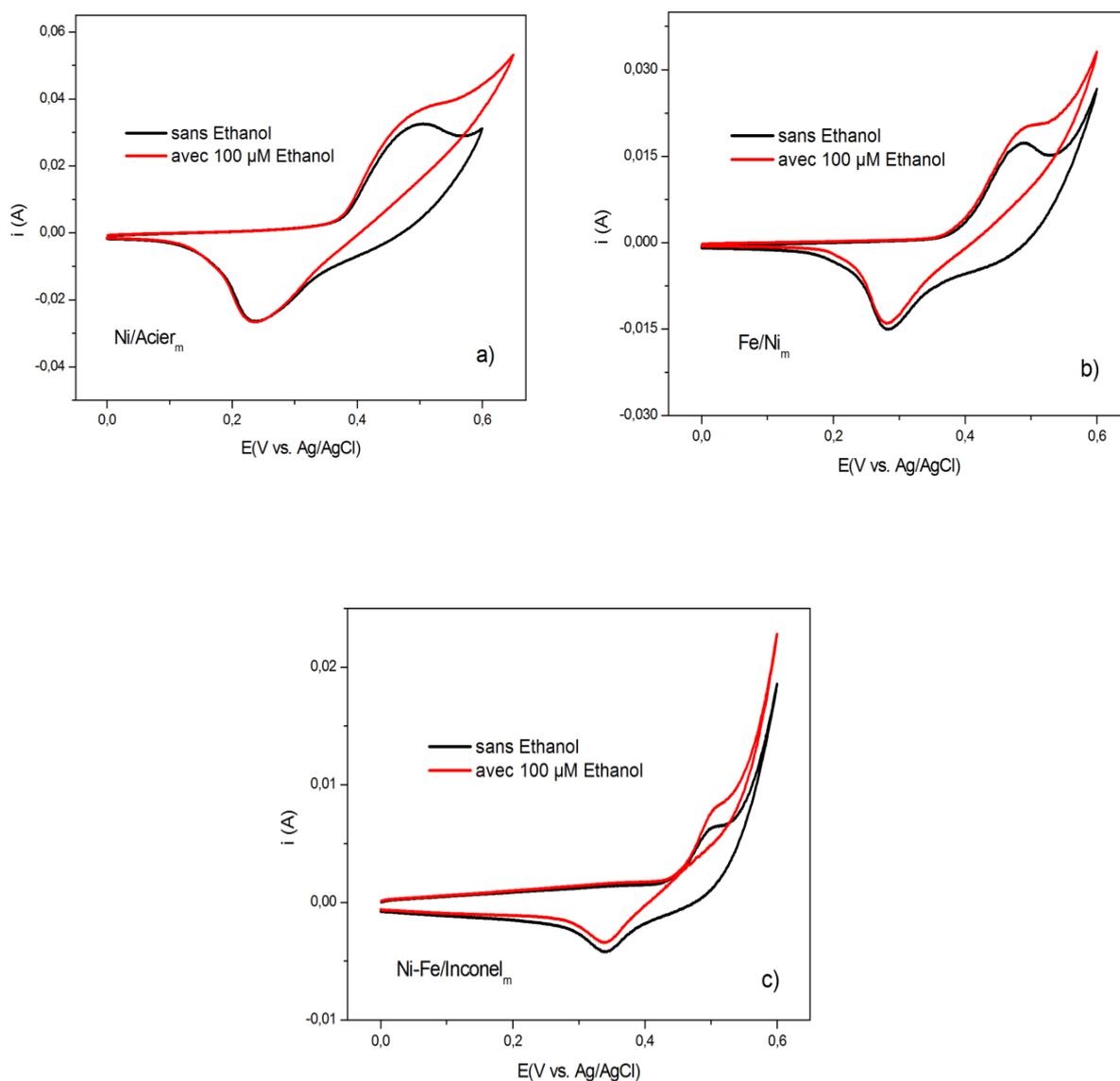
#### **IV.6. Etude de l'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin**

Les électrodes élaborées ont été utilisées afin de les tester vis-à-vis de l'électrooxydation de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène en milieu basique pour application en tant que capteur. L'investigation a été conduite par voltampérométrie cyclique.

##### **IV.6.1. Etude de l'électrooxydation de l'éthanol**

###### **IV.6.1.1. Influence du type d'électrode sur l'électrooxydation de l'éthanol**

L'électrooxydation de l'éthanol a été conduite sur les électrodes élaborées par électrodéposition de nickel, fer et nickel-fer sur les trois mousses de métaux. La concentration de l'éthanol a été variée de 5 à 1200 µM. La figure ci-dessous montre un exemple des voltamogrammes obtenus dans l'électrolyte support KOH (1 M) sans et avec 100 µM d'éthanol sur différentes électrodes. Ces électrodes ont été prises comme exemple. Les autres électrodes présentes des allures similaires.



**Figure IV.6:** Voltampérommes des électrodes : a) Ni/Acier<sub>m</sub>, b) Fe/Ni<sub>m</sub> et c) Ni-Fe/Inconel<sub>m</sub> sans et avec 100  $\mu$ M éthanol dans KOH (1 M). Vitesse de balayage 50  $\text{mV s}^{-1}$ .

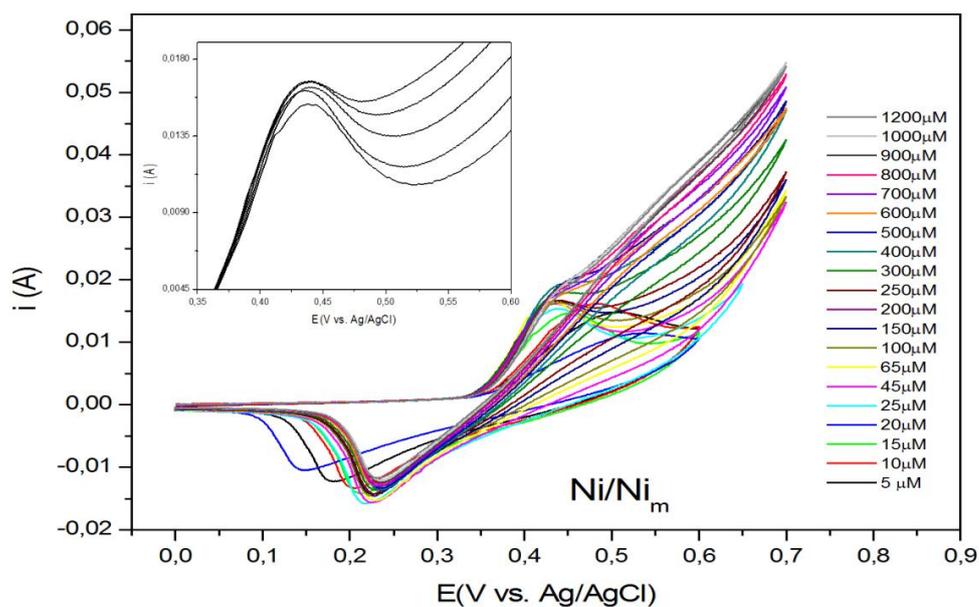
D'après ces figures, on remarque que les deux voltampérommes ont la même allure : ils présentent un pic anodique et un pic cathodique. L'augmentation du courant de pic lors de l'ajout de 100  $\mu$ M d'éthanol indique clairement l'effet catalytique des dépôts réalisés.

Similairement, les voltamogrammes de l'électroxydation de l'éthanol sur les différentes électrodes élaborées ont la même allure ; elles comprennent toutes deux pics ; le premier au cours du balayage aller et le second au cours du balayage retour. C'est le pic aller qui correspond

à l'électrooxydation de l'éthanol. Le début d'oxydation coïncide avec le début de formation de NiO(OH) sur l'électrode activée. Ce qui implique que c'est NiO(OH) et qui catalyse la réaction d'électrooxydation de l'éthanol pour les électrodes élaborées par électrodéposition de Ni. D'un autre côté, le début d'oxydation de l'éthanol correspond au début de formation de Fe(OH)<sub>3</sub> sur les électrodes préparées par dépôt de fer. Cette espèce catalyse également la réaction d'oxydation de l'éthanol. Le pic retour correspond probablement à la réduction de Ni<sup>3+</sup> en Ni<sup>2+</sup> et/ou Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>. Cette observation traduit la grande disponibilité des sites électroactifs pour l'oxydation catalytique de l'éthanol.

### IV.6.1.2. Influence de la concentration de l'éthanol

Afin de confirmer l'effet catalytique des électrodes élaborées vis-à-vis de l'éthanol, nous avons ajouté des volumes croissants d'éthanol à l'électrolyte support, figure (IV.7).



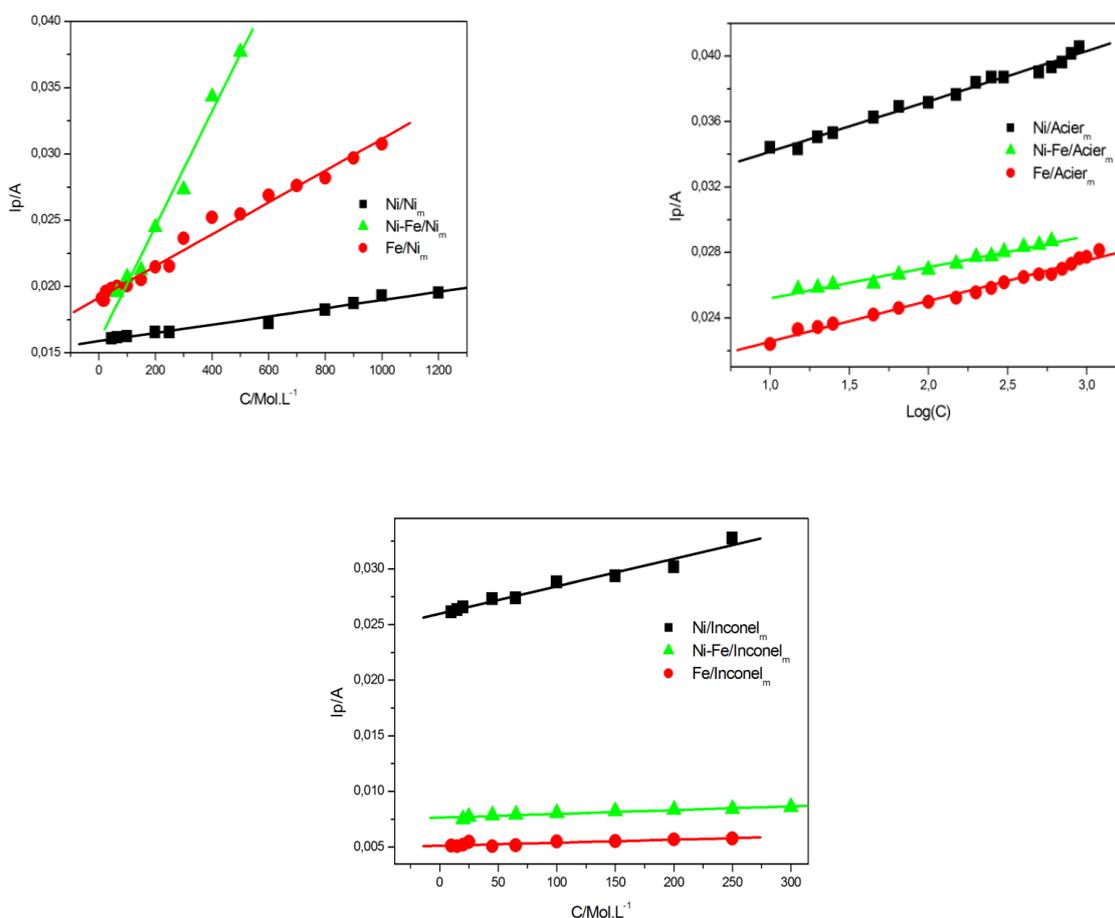
**Figure IV.7:** Voltamogrammes cycliques de l'électrooxydation de différentes concentrations d'éthanol sur Ni/Ni<sub>m</sub> dans KOH 1 M. L'encart représente le zoom dans la région de potentiel [0,35 ; 0,6] V pour quelques voltampérogrammes.

On remarque que l'amplitude du pic anodique de l'électrooxydation de l'éthanol augmente avec la concentration de ce dernier ; encart de la figure (IV.7). De plus, la représentation de I<sub>pa</sub> en fonction de la concentration montre une relation linéaire sur un certain intervalle de

concentration qui dépend du métal déposé et du support utilisé. Cet intervalle est noté domaine de linéarité.

### IV.6.1.3. Performance des électrodes élaborées

Le but ultime de ce travail est l'élaboration de capteurs capables de déterminer les concentrations d'éthanol et de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Parmi les caractéristiques les plus importantes d'un capteur, on a la sensibilité et le domaine de linéarité. C'est pour cela que nous avons effectué un ajustement des courbes qui représentent l'amplitude du pic anodique en fonction de la concentration de l'éthanol, figure (IV.8). Pour cela, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel Origin 6.0. L'ajustement retenu a donné un coefficient de corrélation supérieur à 0,984.



**Figure IV.8:** Ajustement de la courbe  $I_{pa} = f(C_{\text{éthanol}})$  pour les électrodes élaborées partir de l'électrodéposition de Ni, Fe et Ni-Fe sur les trois mousses ( $Ni_m$ ,  $Acier_m$  et  $Inconel_m$ ).

Les figures ci-dessus regroupent les droites représentant l'amplitude du courant de pic d'électrooxydation de l'éthanol en fonction de la concentration de l'éthanol. On remarque que ces droites ont des pentes différentes et un domaine de linéarité variable, tableau(IV.4). Il est à noter que les capteurs élaborés sur mousse d'acier, ne présentent un domaine de linéarité appréciable que si l'amplitude du courant de pic est tracée en fonction du logarithme décimal de la concentration.

**Tableau IV. 4** : Sensibilité et domaine de linéarité des différents capteurs.

Electrodes	Ni/Ni <sub>m</sub>	Fe/ Ni <sub>m</sub>	Ni-Fe/ Ni <sub>m</sub>
Sensibilité (A.L.mol <sup>-1</sup> )	3,0868 10 <sup>-6</sup>	1,1999 10 <sup>-5</sup>	4,33881 10 <sup>-5</sup>
R <sup>2</sup>	0,988	0,992	0,990
Domaine de linéarité (μmol.L <sup>-1</sup> )	[45-1200]	[10-1000]	[65-500]
Electrodes	Ni/Acier <sub>m</sub>	Fe/Acier <sub>m</sub>	Ni-Fe/Acier <sub>m</sub>
Sensibilité (A)	0,00307	0,00247	0,0019
R <sup>2</sup>	0,993	0,993	0,990
Domaine de linéarité (μmol.L <sup>-1</sup> )	[200-1000]	[5-1200]	[5-600]
Electrodes	Ni/Inconel <sub>m</sub>	Fe/ Inconel <sub>m</sub>	Ni-Fe/ Inconel <sub>m</sub>
Sensibilité (A.L.mol <sup>-1</sup> )	2,45975 10 <sup>-5</sup>	3,28727 10 <sup>-6</sup>	3,67676 10 <sup>-6</sup>
R <sup>2</sup>	0,984	0,987	0,995
Domaine de linéarité (μmol.L <sup>-1</sup> )	[10-250]	[10-1000]	[20-900]

Plusieurs résultats peuvent être tirés de ce tableau :

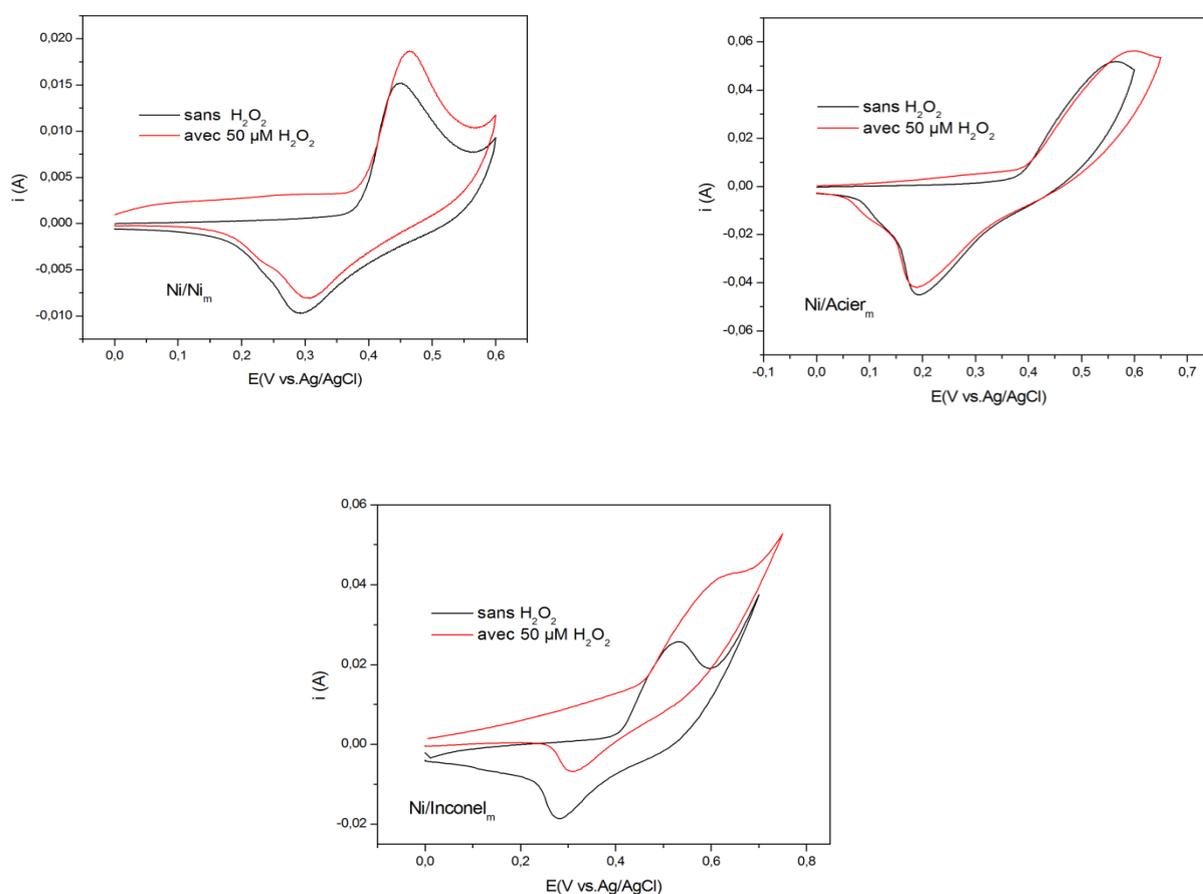
- Les capteurs élaborés à partir du dépôt de Fe présentent le plus grand domaine de linéarité quelque soit la mousse métallique utilisée. En effet, le capteur Fe/Acier<sub>m</sub> fournit un domaine qui s'étend sur [5 ; 1200] μM,
- Au contraire, les capteurs élaborés à partir des dépôts Ni-Fe présentent le plus petit domaine de linéarité quelque soit la mousse métallique utilisée,
- Les capteurs élaborés par électrodéposition sur la mousse d'acier donnent des sensibilités supérieures aux autres capteurs,
- Il est intéressant de noter que le capteur qui présente le plus haut taux de couverture en espèces électroactives a donné la meilleure sensibilité ; en l'occurrence Ni/acier<sub>m</sub>.

### IV.6.2. Etude de l'électrooxydation du peroxyde d'hydrogène

L'électrooxydation du peroxyde d'hydrogène a été examinée sur trois différentes électrodes : Ni/Ni<sub>m</sub>, Ni/Acier<sub>m</sub> et Ni/Inconel<sub>m</sub>. Le même protocole expérimental utilisé pour l'électrooxydation de l'éthanol a été répété pour le peroxyde d'hydrogène.

#### IV.6.2.1. Influence du support sur l'électrooxydation peroxyde d'hydrogène

La figure (IV.9) montre l'allure des voltammogrammes cycliques dans l'électrolyte support KOH (1 M) sans et avec 50 µM de peroxyde d'hydrogène sur les électrodes obtenues par électrodéposition de Ni.



**Figure IV.9:** Voltammogrammes cycliques dans l'électrolyte support KOH (1 M) sans et avec 50 µM de peroxyde d'hydrogène sur les électrodes à base de Ni.

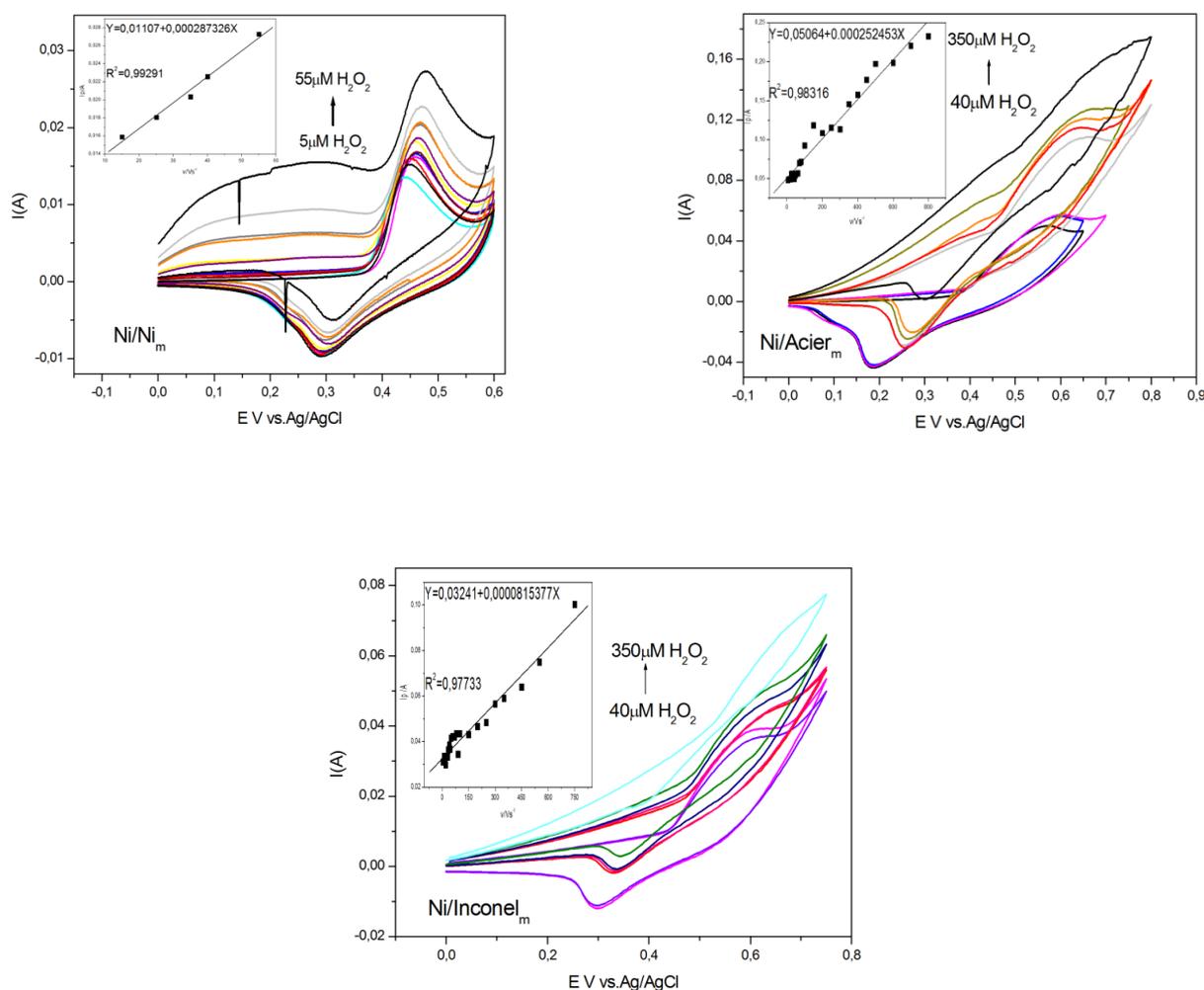
On remarque que les voltammogrammes de l'électrooxydation du peroxyde d'hydrogène sur les différentes électrodes élaborées comprennent deux pics ; le premier au cours du balayage aller et le second au cours du balayage retour. Le début d'oxydation coïncide avec le début de formation des espèces électrocatalytiques sur les différentes mousses, comme remarqué pour l'éthanol. Le

pic aller correspond à l'oxydation anodique du peroxyde d'hydrogène alors que le pic retour correspond probablement à l'oxydation des produits de la réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène.

On remarque également que les électrodes à base de nickel ont une bonne activité vis-à-vis de l'électrooxydation de  $H_2O_2$  car l'amplitude du pic anodique augmente en présence de  $H_2O_2$ .

### IV.6.2.2. Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Plusieurs volumes de  $H_2O_2$  ont été ajoutés à l'électrolyte support KOH (1 M) puis un balayage voltampérométrique a été conduit à chaque fois. Les différentes courbes sont rassemblées dans les trois figures suivantes :



**Figure IV.10:** Voltammogrammes cycliques de l'électrooxydation de différentes concentrations de  $H_2O_2$  sur Ni/Ni<sub>m</sub>, Ni/Acier<sub>m</sub>, Ni/Inconel<sub>m</sub> dans KOH : 1 M. L'encart représente l'ajustement de la courbe  $I_{pa} = f(C_{H_2O_2})$  pour les électrodes Ni/Ni<sub>m</sub>, Ni/Acier<sub>m</sub>, Ni/Inconel<sub>m</sub>.

Les figures ci-dessous montrent qu'il existe, comme c'était le cas pour l'éthanol, une relation linéaire entre la hauteur du pic anodique et la concentration du peroxyde d'hydrogène. L'ajustement de ces droites en utilisant le logiciel Origin 6.0 est illustré par les encarts des figures (IV.10) Les caractéristiques des capteurs pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont regroupés dans le tableau (IV.5)

**Tableau IV. 5 :** Sensibilité et domaine de linéarité des trois capteurs.

<b>Electrodes</b>	<b>Ni/Ni<sub>m</sub></b>	<b>Ni/Acier<sub>m</sub></b>	<b>Ni/Inconel<sub>m</sub></b>
Sensibilité (A.L.mol <sup>-1</sup> )	2,87326 10 <sup>-4</sup>	2,4886 10 <sup>-4</sup>	8,11839 10 <sup>-5</sup>
R <sup>2</sup>	0,993	0,990	0,984
Domaine de linéarité (μmol.L <sup>-1</sup> )	[15-55]	[5-800]	[5-750]

Il paraît d'après le tableau (IV.5) que la sensibilité des capteurs diminue dans le sens Ni/Ni<sub>m</sub> > Ni/Acier<sub>m</sub> > Ni/Inconel<sub>m</sub>. Le calcul de la sensibilité n'a pris en compte que les concentrations de 15 à 55 μmol.L<sup>-1</sup>. Par manque de temps, nous n'avons pas pu terminer les expériences. Les résultats auraient été certainement plus intéressants.

#### **IV.7. Discussion**

Dans ce travail, nous avons élaboré trois électrodes par électrodéposition de nickel, fer et nickel-fer sur trois différentes mousses de métaux. Les électrodes ainsi obtenues ont été caractérisées par méthode électrochimique puis nous avons examiné la possibilité de les utiliser comme capteurs pour la détermination de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène. Les résultats préliminaires obtenus ont montré qu'étant donné que les conditions de dépôt des métaux sont les mêmes, le support utilisé a une grande influence sur la quantité de nickel et de fer déposé. Il est à noter, également, que cette méthode d'électrodéposition est très simple et hautement économique car elle ne nécessite pas beaucoup de produits chimiques ni de régulation de température comme c'est le cas dans les dépôts réalisés par d'autres chercheurs [Nacef, 2020] L'étude électrochimique a montré que le potentiel thermodynamique standard dépend du métal déposé et le taux de couverture des électrodes avec les espèces électroactives est principalement fonction du support utilisé.

Les tests réalisés pour examiner l'utilisation des différentes électrodes en tant que capteurs ont montré que le capteur préparé par électrodéposition de nickel sur l'acier est le meilleur capteur pour la détermination de l'éthanol alors que le capteur élaboré par électrodéposition de nickel sur

le nickel est le meilleur capteur pour la détermination du peroxyde d'hydrogène. D'autres investigations restent à compléter afin de déterminer toutes les caractéristiques de deux capteurs.

### IV.8. Conclusion

La tentative d'élaboration de capteurs pour la détermination de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène a été conséquente dans ce travail. Nous avons trouvé que parmi les électrodes élaborées, l'électrode de Ni/Acier<sub>m</sub> et de Ni/Ni<sub>m</sub> sont les meilleurs capteurs pour la détermination de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène, respectivement.

# ***CONCLUSION GENERALE***

### Conclusion générale

La nécessité de mesurer la teneur de plusieurs molécules est devenu une préoccupation permanente pour les chercheurs. L'éthanol et le peroxyde d'hydrogène sont parmi les espèces dont la détermination est primordiale du fait qu'on retrouve souvent le premier dans les préparations pharmaceutiques, alimentaires et les boissons. Alors que le peroxyde d'hydrogène est principalement lié à la réaction d'oxydation enzymatique du glucose, sa quantification est étroitement liée à celle du glucose pour les malades atteints de diabète.

Les capteurs électrochimiques apparaissent comme prometteurs car ils sont faciles à préparer et sont peu onéreux. C'est dans cette optique que s'articule ce travail.

L'élaboration de plusieurs capteurs a été conduite par voie électrochimique par électrodéposition de Ni, Fe et Ni-Fe sur les mousses de nickel, d'acier et d'inconel. Les électrodes préparées ont été caractérisées par les méthodes électrochimiques. Les électrodes ont été testées comme capteurs pour l'éthanol et le peroxyde d'hydrogène.

Les résultats obtenus ont montrés que le capteur Ni/Acier<sub>m</sub> est le plus performant pour la détection de l'éthanol car il a une sensibilité de 0,00307 (A) et un domaine de linéarité qui s'étend sur [200-1000] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Ces caractéristiques ont été calculées par un ajustement avec un coefficient de corrélation de 0,993.

Pour le peroxyde d'hydrogène, Ni/Ni<sub>m</sub> a montré les meilleures performances en tant que capteur. La sensibilité de ce capteur est de  $2,87326 \cdot 10^{-4}$  (A.L.mol<sup>-1</sup>) avec un domaine de linéarité de 15 à 55  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  et un coefficient de corrélation de 0.993.

Les résultats obtenus sont très encourageants, car nous avons trouvé que deux capteurs différents ont des performances différentes pour deux molécules cibles. Des investigations supplémentaires doivent être conduites afin de montrer la sélectivité des deux capteurs ainsi que la limite de détection.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## Références bibliographiques

- Adams R N**, Carbon Paste Electrodes, Anal. Chem, 1958.
- Arvinte A, Doroftei F, Pinteala M**, Comparative electrodeposition of Ni-Co nanoparticles on carbon materials and their efficiency in electrochemical oxidation of glucose, 2015.
- Atta N, Efficient electrochemical sensor for determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in human serum based on nano iron-nickel alloy/carbon nanotubes/ionic liquid crystal composite, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021.
- Baghdadi F**, Etude de graphène et de GrFET mémoire de magister, Département d'Automatique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.
- Bakhaled N**, Elaboration de matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition- Application à l'électrocatalyse mémoire de master académique, Département de Génie des Procédés, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- Belkhalifa H**, Elaboration de biocapteurs non-enzymatique de glucose à base de nanostructures de carbone et d'hydroxydes métalliques Thèse de Doctorat, Option Physique des Matériaux université m'hamed bougara- boumerdes, 2017.
- Bentayeb K**, Etude spectroscopique des complexes organométalliques à base d'amine dans le méthanol thèse de doctorat, Département Chimie Physique, université d'Oran Mohamed-Boudiaf, 2017.
- Berezoug H**, Etude abinitio De La Stabilité Structurale Des Carbures De métaux de transition  $m7c3$  ( $m= fe, mn$  et  $cr$ ) mémoire de magister, département de physique, université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2010.
- Boudinar S**, Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique Mémoire de Magister, département de Génie des Matériaux, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2010.
- Boukelkoul M**, propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition thèse de doctorat, département de physique, université Sétif 1, 2013.
- Boumya W et al**, Electrochemical sensors and biosensors for the determination of diclofenac in pharmaceutical, biological and water samples, Talanta Open, 2021.
- Boutamine M**, Etude et caractérisation d'un capteur chimique a base de couches minces thèse de doctorat, département d'électronique université Constantine, 2014.
- Bouzidi B**, Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destines a la fabrication de cellules photovoltaïques a base de couches minces mémoire de magister, option mécanique appliquée, Université Ferhat Abbas – Setif, 2018.

**Charef F**, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse mémoire de magister, département des génies des procédés, Université Ferhat Abbas de Setif, 2011.

**Chelaghmia M L et al**, Facile Synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> Modified Disposable Pencil Graphite Electrode and its Application for Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor, Journal of Electroanalysis, 2018.

**Debliquy M**, capteurs chimiques, Techniques de l'ingénieur R420 v2, 2010.

**Dehchar C**, développement d'électrodes modifiées à base de films minces électroactifs application à la détection électrocatalytique thèse de doctorat, option génie chimique, université Badj Mokhtar-Annaba, 2017.

**Derbal S**, Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn mémoire de magister, département de génie des procédés, Université Ferhat Abbas- setif1, 2014.

**Farhati A**, Fonctionnalisation covalente des conducteurs solides (matériaux carbonés) pour les applications électrochimiques thèse de doctorat, Spécialité de Chimie Moléculaire et Matériaux, Université de Rennes 1, 2019.

**Gonçalves R A et al**, Nanostructured Pd/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol, Applied Surface Science, 2019.

**Harzalah W**, Préparation et caractérisation de dépôts composites electrodeposés en présence d'inhibiteurs organiques, thèse de Magister en physique appliquée, université de Mohamed Khider de Biskra, 2006.

**Hellal N**, Préparation de nouveaux matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition ; application à l'électrocatalyse thèse de doctorat, Option de Génie Electrochimique, Université Ferhat Abbas-Setif-1, 2017.

**Hwang D W et al**, Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors A review, 2018, Analytica Chimica Acta, 2018.

**Kheraz H**, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Département de Génie Mécanique, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, 2010.

**Laviron E**, J. Electroanal. Chem, 1979.

**Lochab A et al**, Sharma R, Kumar S, Recent advances in carbon based nanomaterials as electrochemical sensor for toxic metal ions in environmental applications. Materials Today: Proceedings, 2021.

**Mamaca N**, Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'Électrolyseur de Type PEM thèse de doctorat, École Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac, Université de Poitiers, 2006.

- Mansouri N**, Cinétique d'Electrodéposition du Système Fe-Ni dans un Bain Sulfate mémoire de master, Département de chimie, Université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2013.
- Miao R et al**, Pd/ZnO/Ni photoelectrochemical ethanol sensor, *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2020.
- Mutharani M et al**, Facile synthesis of 3D stone-like copper tellurate ( $\text{Cu}_3\text{TeO}_6$ ) as a new platform for anti-inflammatory drug ibuprofen sensor in human blood serum and urine samples, *Microchemical Journal*, 2020.
- Nacef M et al**, Electrochemical investigation of glucose on a highly sensitive nickel-copper modified pencil graphite electrode *Journal of Electroanalysis*, 2018.
- Nacef M et al**, Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media, *ScienceDirect*, 2019.
- Nahirny E P et al**, Improvement in the performance of an electrochemical sensor for ethanol determination by chemical treatment of graphite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020.
- Nouibat R**, Propriétés Physiques Des carbures De Métaux De Transition Par DFT mémoire de Master Académique, Département de physique, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2020.
- Oleg D**, Porous Powders and Metallic Foams, *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science (IPMS)*, 2019.
- Oularbi L**, Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques, Thèse de doctorat de Physico-chimie des matériaux et électrochimie, 2018.
- Pally D**, Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb thèse de doctorat, Spécialité de Chimie des matériaux, Université d'Orléans, 2016.
- Pathak P**, Flexible copper-biopolymer nanocomposite sensors for trace level lead detection in water, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 2021.
- Peng X**, Recent advance and perspectives of electrocatalysts based on transition metal selenides for efficient water splitting, *Nano Energy*, 2020.
- Pezard J**, synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système micro-fluidique thèse de doctorat, école doctorale électronique, électrotechnique et automatique, 2015.
- Rinaldi L**, Evaluation of the synergistic effects of a novel organic-inorganic nickel hybrid nanocomposite as electrocatalyst toward glucose oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020.
- Rizk S**, Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé cvd assisté par

plasma microonde thèse de doctorat, Département Chimie et Physique, Université Lorraine, 2009.

**Sun Y et al**, Ultrafast Electrodeposition of NiFe Hydroxide Nanosheets on Nickel Foam as Oxygen Evolution Anode for Energy-Saving Electrolysis of  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , Article de ChemElectroChem, 2017.

**Temur E et al**, Cu/Electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposite for non-enzymatic  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensor, Materials Today Proceedings, 2021.

**Touri F**, synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, mémoire de magister, departement de genie des procedes, universite ferhat abbas-setif, 2012.

**Xu Y et al**, Effect of glassy carbon, gold, and nickel electrodes on nickel electrocrystallization in an industrial electrolyte, Surface & Coatings Technology, 2019.

**Yespica P**, Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium thèse de doctorat, Département Science et génie des matériaux, Universitie de Toulouse, 2012.

**Site web 1** : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ibuprofen>, consulté le 11 juin 2021.

**Site web 2** : <https://www.futura-sciences.com>, consulté le 24 mai 2021.

**Site web 3** : <https://national.udppc.asso.fr>, consulté le 22 Mai 2021.

**Site web 4** : <https://www.goodfellow-ceramics.com>, consulté le 24 Mai 2021.

**Site web 5** : <https://labnanoorg.chm.ulaval.ca>, consulté le 21 Mai 2021.

**Site web 6** : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Mousse>, consulté le 01 Juin 2021.

**Site web 7** : <https://www.foam-material.com>, consulté le 06 juillet 2021.

**Site web 8** : <https://www.americanspecialmetals.com>, consulté le 06 juillet 2021.

### Résumé

Le présent travail rapporte l'élaboration de capteurs pour la quantification de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène. Les métaux de transitions ; Ni et/ou Fe ont été déposés par voie électrochimique sur des mousses de métaux, en l'occurrence, mousse de nickel, mousse d'acier et mousse d'inconel. Le Ni et Fe ont été déposés à partir d'un bain qui ne contient que le ou les sels des métaux. Les conditions d'électrodéposition sont comme suit : l'intervalle de potentiel [-0,3 ; -1,3] V et une vitesse de balayage de 50 mVs<sup>-1</sup>. L'électrodéposition a été conduite à la température T=24°C.

Parmi les capteurs préparés, le Ni/Acier<sub>m</sub> est celui qui a le plus grand taux de couverture en espèces électroactives. C'est justement ce capteur qui a donné la meilleure performance vis-à-vis de l'électrooxydation de l'éthanol. Les caractéristiques du capteur sont les suivantes : sensibilité est de 0,00307 (A), un domaine de linéarité qui s'étend sur l'intervalle [200-1000] (μmol.L<sup>-1</sup>) et un coefficient de corrélation de 0,993.

Trois capteurs ont été testés pour l'électrooxydation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à savoir ; Ni/Ni<sub>m</sub>, Ni/Acier<sub>m</sub> et Ni/Inconel<sub>m</sub>.

Le Ni/Ni<sub>m</sub> est le capteur qui a présenté les meilleures caractéristiques. La sensibilité de ce capteur est de 2,87326 10<sup>-4</sup> (A.L.mol<sup>-1</sup>), le domaine de linéarité de 15 à 55 (μmol.L<sup>-1</sup>) et le coefficient de corrélation de 0,993.

Bien que des recherches supplémentaires doivent être conduites pour cerner les performances des capteurs préparés, les résultats auxquels nous sommes arrivés sont très prometteurs. Ils ouvrent la voie vers une nouvelle utilisation des mousses de métaux en tant que capteurs.

**Abstract**

This work reports the development of sensors for the quantification of ethanol and hydrogen peroxide. Transition metals; Ni and/or Fe have been electrochemically deposited on metal foams, namely nickel foam, stainless steel foam and inconel foam. The Ni and Fe were deposited from a bath which contains only the metal salts. The electroplating conditions are as follows: the potential interval of [-1.3; -0.3] V and a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. The electrodeposition was carried out at the temperature T = 24°C.

Among the prepared sensors, Ni/ stainless-steelm has the highest coverage in electroactive species. It is precisely this sensor that gave the best performance with respect to the electrooxidation of ethanol. The characteristics of the sensor are as follows: the sensitivity is 0.00307 (A), the linear range [200-1000] (μmol.L<sup>-1</sup>) and a correlation coefficient of 0.993.

Three sensors were tested for the electroxdation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, namely; Ni/Nim, Ni/stainless-steelm and Ni/Inconelm. The Ni/Nim is the sensor which exhibited the best characteristics. The sensitivity of this sensor is 2.87326 10<sup>-4</sup> (A.L.mol<sup>-1</sup>), the linear range from 15 to 55 (μmol.L<sup>-1</sup>) and the correlation coefficient is 0.993.

Although more research is needed to determine the performance of the prepared sensors, the results we have arrived at are very promising. They pave the way for a new use of metal foams as sensor.

## ملخص

يشير هذا العمل إلى تطوير أجهزة استشعار لتقدير الإيثانول وبيروكسيد الهيدروجين. تم ترسيب النيكل والحديد كهربائياً على الرغوات المعدنية ، وهي رغوة النيكل ، ورغوة الفولاذ ، ورغوة الايكونيل. تم ترسيب النيكل والحديد في حمام يحتوي فقط على ملح المعدن. شروط الطلاء الكهربائي هي كما يلي: الجهد من  $V [0, 3 - 1, 3]$  وسرعة مسح  $(50 \text{ mVs}^{-1})$  تم تنفيذ الطلاء الكهربائي عند درجة حرارة 24 درجة مئوية.

من بين المستشعرات المعدة، يعد  $\text{Ni/Acier}_m$  هو الذي يتمتع بأعلى معدل تغطية من الأنواع النشطة كهربياً. هذا المستشعر هو بالضبط الذي أعطى أفضل أداء فيما يتعلق بالأكسدة الكهربائية للإيثانول. خصائص المستشعر هي كالتالي: الحساسية  $0.00307(A)$ ، و نطاق خطي يمتد على  $(\mu\text{mol.L}^{-1}) [1000-200]$  ومعامل ارتباط  $0.993$ .

تم اختبار ثلاث مستشعرات للأكسدة الكهربائية لـ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ، وهي  $\text{Ni/Inconel}_m$  و  $\text{Ni/Acier}_m$  و  $\text{Ni/Ni}_m$  ، هو المستشعر الذي قدم أفضل الخصائص. تبلغ حساسية هذا المستشعر  $(\text{A.L.mol}^{-1}) 2.87326 \cdot 10^{-4}$ ، ويتراوح مدى الخطية من 15 إلى  $55(\mu\text{mol.L}^{-1})$  ومعامل الارتباط  $0.993$ .

على الرغم من الحاجة إلى المزيد من البحث لتحديد أداء المستشعرات المعدة ، فإن النتائج التي توصلنا إليها واعدة للغاية. إنها تمهد الطريق لاستخدام جديد لرغوي المعادن كأجهزة استشعار.