

Université A. MIRA - Bejaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



Mémoire de Master

Présenté par :

- Sali Fairouz
- Ghezzou Tayakout

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

**Voltampérométrie cyclique de deux complexes
de type MOF sur une électrode à pâte de
carbone.**

Soutenu le : 10 Octobre 2021.

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|---------------------|---------------------------|-----------|
| SIFAOUI Hocine | Chimie | Examineur |
| ZAMOUCHE Abdelmalek | Génie des procédés | Examineur |
| ZIDANE Youcef | Chimie | Encadrant |

2020-2021

Remerciements

Nous tenons d'abord, à remercier le bon Dieu le plus puissant, qui nous avoir donné la force et la patience pour la réalisation de ce modeste travail malgré toutes les circonstances et de nous avoir gardé en bonne santé pour l'accomplie.

*Nous tenons également à exprimer notre profonde reconnaissance et vifs remerciements à notre encadreur, **M^r ZIDANE YUCEF**, pour son aide, ses conseils et ses orientations sa disponibilité sa patience, sa gentille tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

Nous remercions les membres de jury pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury et avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Enfin, Un grand merci à nos très chers parents merci pour ma famille et mes amis et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin ; qui par leurs prières et leurs encouragements, on n'a pu surmonter tous les obstacles.

Merci

Dédicace

J'ai le plaisir et l'honneur de dédier ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers.

*A mes très chers parents, pour leur amour, leur soutien et encouragements, et leurs sacrifices les mots ne pourraient être à la hauteur de leur dévouement, je leur témoigne ma profonde gratitude.
Merci d'être toujours là pour moi et pour mon bien être.*

*A mes deux chères sœurs **HANNA** et **Alicia** mon bonheur
Mes 3 frères qui m'ont encouragé et soutenu durant toutes ces années.
Toute ma famille et mes proches.*

*Mes grands-mères, qui m'ont accompagné le long de mon parcours scolaire par leurs prières, que dieu vous accorde une longue vie pleine de bonheur, santé et prospérité
A mes tantes, mes oncles, mes cousins, cousines ainsi que
Toutes leurs familles.*

*Mes amis, pour les souvenirs et les bons moments qu'on a vécu ensemble, à qui je souhaite beaucoup de réussite et succès.
Et tous ceux qui me connaissent
A mon binôme Fairouz.
Et mon encadreur, **M' ZIDANE YUCEF**
A tous mes camarades de **la promotion chimie des matériaux 2020/2021***

Ghezzou Tayakout,

Dédicace

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

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

*A mes très chers frères **Amir, Walid, Aissa et Achraf.***

*A ma chère sœur **Fouzia.***

*A mes chères amies **Sonia, Rania et Dounia.***

A toute ma famille.

*A tout mes enseignants Et en particulier mon encadreur **M^r ZIDANE YUCEF.***

*A tout la promotion Master « **Chimie des Matériaux** » 2020/2021.*

*Et bien sûr sans oublier mon binôme **Tayakout.***

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

Sali Fairouz,

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------|------|
| Liste des abréviations | IV |
| Liste des figures..... | V |
| Liste des tableaux..... | VIII |
| Introduction générale..... | 1 |

Chapitre I : Généralités sur les complexes de coordination

Partie I : les complexes et les ligands

| | |
|---|---|
| I.1. Introduction..... | 2 |
| I.2. Les complexes | 2 |
| I.2.1. Historique | 2 |
| I.2.2. Définition | 2 |
| I.2.3. La liaison de coordination | 2 |
| I.2.4. Type de la liaison | 3 |
| I.2.5. La coordinence | 3 |
| I.2.6. Types de complexes | 3 |
| I.2.7. Réaction de complexation | 4 |
| I.3. Les ligands | 4 |
| I.3.1. Définition des ligands | 4 |
| I.3.2. Classification des ligands | 5 |
| I.3.3. Les ligands utilisés dans les polymères de coordination..... | 7 |
| I.3.4. Les différentes applications des complexes de coordination | 8 |

Partie II : Les polymères de coordination

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 10 |
| II.2. Historique | 10 |
| II.3. Définition..... | 11 |
| II.4. Classification des polymères de coordination..... | 11 |
| II.5. Dimensionnalités..... | 12 |
| II.5.1. les polymères unidimensionnels | 12 |
| II.5.2. Les polymères bidimensionnels | 13 |
| II.5.3. Les polymères tridimensionnels | 13 |
| II.5.4. Sphère de coordination | 14 |

| | |
|---|----|
| II.6. Les applications des polymères de coordination..... | 15 |
|---|----|

Partie III : Les MOFs

| | |
|--|----|
| III.1. Les MOFs : Metal–Organic Frameworks | 16 |
| III.2. Définition | 16 |
| III.3. Variété de MOFs | 17 |
| III.4. Propriétés des MOFs | 18 |
| III.5. Synthèse | 20 |
| III.6. Caractérisations | 20 |
| III.7. Applications | 21 |

Chapitre II : L'utilisation du carbone dans les électrodes modifiées

| | |
|---|----|
| I .Introduction..... | 23 |
| II. Introduction aux électrodes modifiées (EMs)..... | 23 |
| II.1.Intérêt et application des électrodes modifiées (EMs)..... | 24 |
| III. Les électrodes modifiées à pâte de carbone..... | 25 |
| III.1.Définition et historique | 25 |
| III .2.Les différents types des EPCs..... | 25 |
| III .3.L'étude voltammétrique sur une électrode à pâte de carbone | 26 |
| III .3.1.Les facteurs influençant les voltomogrammes enregistrés sur une EPC..... | 26 |
| III.4.Caractérisation des électrodes modifiées à pâte de carbone | 26 |
| III.5. Intérêt, application et actualités sur les EPCs | 26 |
| IV. Le carbone en électrochimie..... | 27 |
| IV.1. Les différentes formes de carbone utilisées en électrochimie..... | 29 |
| IV.1.1.Le graphite..... | 29 |
| IV.1.1.1.Propriétés du graphite..... | 30 |
| IV.1.1.2. Utilisation du graphite..... | 30 |
| IV.1.2. Les nanotubes de carbone (NTC)..... | 31 |
| IV.1.3. Les fibres de carbone..... | 32 |
| IV.2. Intérêt de la nanostructuration..... | 34 |
| V. Technique d'analyse utilisée..... | 35 |
| V.1. Voltampérométrie cyclique | 35 |
| V.2. Description de la méthode | 35 |
| V.3. Avantages de la voltamétrie cyclique..... | 37 |

Chapitre III : Partie expérimentale

| | |
|---|-----------|
| I. Conditions expérimentales | 38 |
| I.1. Montage et appareils électrochimiques..... | 38 |
| I.1.1. Potentiostat | 38 |
| I.1.2. Cellules électrochimiques..... | 39 |
| I.1.3. Électrodes utilisées..... | 39 |
| I.2. Préparation des solutions..... | 41 |
| II. Préparation des électrodes modifiées à pâte de carbone | 42 |
| II.1. Préparation des pâtes | 42 |
| II.2. Remplissage de l'électrode | 44 |
| II.3. Nettoyage de la cavité de l'électrode | 44 |
| III. Résultats et discussions des voltamogrammes..... | 45 |
| III.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique (VC)..... | 45 |
| III.1.1. Etude électrochimique de l'électrode seule (sans la pâte de carbone) | 45 |
| III.1.2. Etude électrochimique d'électrode à pâte de carbone modifiée | 46 |
| III.1.2.1. Electrode a pâte de carbone modifiée par un MOF de zinc | 46 |
| III.1.2.2. Electrode a pâte de carbone modifiée par un MOF de cuivre | 53 |
| III.1.2.3. Electrode à pâte de carbone modifiée par complexe de manganèse | 59 |
| | |
| Conclusion générale..... | 62 |

Références bibliographiques

- ECM** : Electrode chimiquement modifiée.
- EM**: Electrode modifié.
- EPCM** : électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée
- EPC**: Electrode à pâte de carbone.
- EPC-Zi 103**: Electrode à pâte de carbone modifiée par MOF de Zinc.
- EPC-Zi 105**: Electrode à pâte de carbone modifiée par MOF de Cuivre.
- EPC-Mn** : Electrode à pâte de carbone modifiée par complexe de Manganèse.
- IPa** : Courant de pic anodique.
- IPc** : Courant de pic cathodique.
- EPa**: potentiel de pic anodique.
- EPc**: potentiel de pic cathodique.
- EPa/2** : potentiels à mi-hauteur de pic anodique.
- EPc/2** : potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.
- ΔE_p** : différence de potentiel entre Epa et Epc.
- CE** : contre-électrode.
- ER**: Electrode de référence.
- ET**: Electrode de travail.
- ECS**: Electrode calomel saturé.
- FC** : fibres de carbone.
- NTC** : Nanotubes de carbone.
- HOPG** : Graphite pyrolytique hautement orienté.
- SWCNT** : Nanotubes de carbones mono- feuillet.
- DWCNT** : Nanotubes de carbones à double feuillets.
- MWCNT** : Nanotubes de carbones multi- feuillets.
- SPE** : Electrode sérigraphiée.
- CG** : Carbone graphite.
- MOFs**: Metal-organic Frameworks.
- MOCNs** : metal-organic coordination networks.
- V** : Vitesse de balayage.
- VC** : Voltampérométrie cyclique.
- Ei** : potentiel de départ.
- PCs** : polymères de coordination.
- L** : ligand.
- M** : métal central.
- X** : les contre ions.
- MEB** : La microscopie électronique à balayage.
- TMEDA** : Tétraméthyléthylènediamine.
- DOTA** : Dodecane tetraacetic acid.

| | |
|--|----|
| Figure I.1: exemples de complexes monométalliques. | 3 |
| Figure I.2: exemple de complexe cluster. | 3 |
| Figure I.3: exemples de complexes cages. | 4 |
| Figure I.4: formation d'une liaison de coordination. | 4 |
| Figure I.5: exemples de ligands bidentés. | 5 |
| Figure I.6: ligands polydentés. | 5 |
| Figure I.7: complexes avec un ligand chélatant. | 6 |
| Figure I.8: ligands pontants. | 6 |
| Figure I.9: complexe avec un ligand macrocycle. | 7 |
| Figure I.10: Les différents ligands utilisés dans l'élaboration des polymères de coordination organique neutres ou anioniques. | 8 |
| Figure I.11: complexes de platine. | 9 |
| Figure I.12: Formation d'une liaison de coordination. | 10 |
| Figure I.13: Formation de polymères de coordination. | 11 |
| Figure I.14: Les types géométriques d'un réseau 1D. | 12 |
| Figure I.15: Les différentes formes d'un réseau 1. | 13 |
| Figure I.16: Les différentes formes dans les réseaux 2D. | 13 |
| Figure I.17: Les différentes formes d'un réseau 3D. | 14 |
| Figure I.18: Sphère de coordination. | 14 |
| Figure I.19: Schéma généralisé pour la préparation des MOFs. | 16 |
| Figure I.20: Exemples de solides hybrides organiques-inorganiques. | 17 |
| Figure I.21: Exemples de quelques structures de MOFs. | 17 |
| Figure I.22: Carte de la stabilité des MOFs vis-à-vis de l'eau. | 19 |
| Figure II.1: Les différentes stratégies exploitées pour modifier les EPC: a) sur la surface de remplissage; b) modification en masse, c) fixé chimiquement sur la surface du nanocomposite et d) par intégration de billes magnétique. Exemple schématique des électrodes contenant du carbone graphite comme matériau de remplissage conducteur. | 24 |
| Figure II.2: Schéma d'une électrode à pâte de carbone. | 25 |
| Figure II.3: Schématisation des formes allotropiques du carbone [101]. | 28 |
| Figure II.4: Structure moléculaire du charbon d'après van Heek [106]. | 29 |
| Figure II.5: Structure cristalline du graphite (ABA) d'après Materials Research Science and Engineering Center : a/ vue de côté; b/ vue de haut. Structure atomique d'un empilement de quatre couches de graphène, la distance entre les plans (distance inter plan), fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de 0.335 nm. Dû à cette faible force inter plan, il est possible de séparer les feuillets de graphène et d'isoler une couche de graphène. | 30 |

| | |
|---|----|
| Figure II.6: Représentation schématique des trois classes de nanotube de carbone (A) mono-feuillet (SWCNT), (B) multi-feuillets (MWCNT) et (C) double feuillets. | 32 |
| Figure II.7: Une fibre de carbone (fil fin) comparé à un cheveu (le fil épais). | 33 |
| Figure II.8: Une vue rapprochée sur du tissu en fibre de carbone. | 33 |
| Figure II.9: Allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ et ses grandeurs caractéristiques. | 36 |
| Figure III.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques. | 38 |
| Figure III.2: Potentiostat EC-Lab. | 38 |
| Figure III.3: Schéma d'une cellule électrochimique Classiquement à trois électrodes. | 39 |
| Figure III.4: Electrode de travail. | 39 |
| Figure III.5: Electrode de référence au calomel saturé. | 40 |
| Figure III.6: Electrode auxiliaire de platine. | 40 |
| Figure III.7: Mortier en agate utilisé pour le broyage des mélanges. | 43 |
| Figure III.8: Schéma représentant les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode de travail. | 44 |
| Figure III.9: un bain ultrason. | 44 |
| Figure III.10: Domaines d'électroactivité des quatre solutions électrolytiques étudiées, enregistrés sur une EPC (nue) à $V=20$ mV/s. | 45 |
| Figure III.11: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Zi 103 dans l'acétonitrile $V=20$ mV/s. | 46 |
| Figure III.12: Voltamogrammes cyclique enregistré sur EPC- Zi 103 et l'électrode seule, à $V=20$ mV/s dans la solution d'acétonitrile. | 47 |
| Figure III.13: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Zi 103 dans la solution d'acétonitrile à $V= (20 \text{ et } 50)$ mV/s. | 47 |
| Figure III.14: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %, 15 %), EPC-Zi 103 et l'électrode seule, dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s. | 48 |
| Figure III.15: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s. | 49 |
| Figure III.16: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile $V= 50$ mV/s. | 50 |
| Figure III.17: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +FC) à différents pourcentages en FC (5 %, 10 % et 15 %), EPC-Zi 103 et l'électrode seule, dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figure III.18: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +FC) à différents pourcentages en FC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile, V= 20 mV/s..... | 52 |
| Figure III.19: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +FC) à différents pourcentages en FC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile V= 50 mV/s..... | 53 |
| Figure III.20: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Zi 105 dans l'acétonitrile V=50 mV/s..... | 54 |
| Figure III.21 : Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 % et 15 %) et l'électrode seule, dans l'acétonitrile V= 20 mV/s.... | 55 |
| Figure III.22: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 % et 15 %) et EPC-Zi 105, dans l'acétonitrile V= 50 mV/s. | 56 |
| Figure III.23: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile V= 20 mV/s..... | 57 |
| Figure III.24: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10%,15 %), dans l'acétonitrile V= 50 mV/s..... | 57 |
| Figure III.25: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +FC) à 5 % des Fibres, et l'électrode seule, dans l'acétonitrile V= 20 mV/s..... | 58 |
| Figure III.26: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +FC) à 5 % des Fibres, et l'EPC-Zi 105, dans l'acétonitrile V= 50 mV/s..... | 59 |
| Figure III.27: Voltamogramme cyclique enregistré sur EPC- Mn et l'électrode seule, à V=20 mV/s dans la solution d'acétonitrile. | 60 |
| Figure III.28: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Mn dans la solution d'acétonitrile à V= (20 et 50) mV/s..... | 60 |
| Figure III.29: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC-Mn à 20mV/s, à 50mV/s et une EPC- (Mn + 5%NTC) à V=100mV/s..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Tableau I.1: Volume poreux de quelques MOFs à porosité élevée..... | 19 |
| Tableau III.1: Les quantités des réactifs de la solution tampon..... | 41 |
| Tableau III.2: Les quantités des réactifs de la solution aqueuse de chlorure de potassium..... | 41 |
| Tableau III.3: Les quantités des réactifs de la solution aqueuse de sulfate de sodium..... | 42 |
| Tableau III.4: Les quantités des réactifs de la solution organique. | 42 |
| Tableau III.5: Proportions utilisées pour la préparation des pâtes de Carbone..... | 43 |
| Tableau III.6: Proportions utilisées pour la préparation des trois pâtes de (Zi 103+NTC)..... | 48 |
| Tableau III.7: Proportions utilisées pour la préparation des trois pâtes de (Zi103+FC)..... | 51 |
| Tableau III.8: Proportions utilisées pour la préparation des trois pâtes de (Zi 105+NTC)..... | 54 |
| Tableau III.9: Proportions utilisées pour la préparation de la pâte de (Zi 105+FC)..... | 58 |
| Tableau III.10: Proportions utilisées pour la préparation de la pâte de (Mn +NTC)..... | 61 |

Introduction générale

Introduction générale

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées a été lancée il y a environ quatre décennies par Lane, Hubbard et Miller et collaborateurs [1-2]. L'emploi de ces électrodes modifiées comme outil de synthèse a enregistré un élan considérable au cours des deux dernières décennies en subissant une impulsion non négligeable notamment dans le domaine de l'électrocatalyse. Les avantages d'emploi de ces matériaux d'électrode appelés communément **électrodes modifiées** et notées (**EMs**) offrent la possibilité de réaliser de la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentrations en catalyseur et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même.

Parmi les matériaux d'électrode qui sont couramment développés, on peut citer la pâte de carbone dont les travaux de recherche furent initiés par Adams [3] en 1958. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode par l'introduction de différents composés dans la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimiques de telles électrodes et son application dans de multiples domaines tels que l'analyse, l'électrocatalyse et les biocapteurs électrochimiques [4-6].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique de quelque complexe de type MOF et étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de carbone notées EPCs modifiées par des nanoparticules du carbone.

Ce mémoire comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre sont données les généralités et l'étude bibliographique sur les complexes, les polymères de coordination et sur les MOF.

Le deuxième chapitre est traité des électrodes modifiées, l'électrode à pâte de carbone et ses applications en électrochimie. Par la suite nous présentons aussi quelques rappels bibliographiques sur le carbone et leurs utilisations dans la fabrication des électrodes modifiées en pâte de carbone, et la présentation de la technique expérimentale.

Le troisième chapitre est consacré aux conditions expérimentales, la préparation des électrodes modifiées à pâte de carbone, l'élaboration, la caractérisation et l'étude électrochimique des électrodes modifiées et nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation électrochimique de ces électrodes.

Enfin une conclusion sera présentée pour commenter les résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur les complexes de coordination

Partie I : les complexes et les ligands

I.1. Introduction :

Le monde a dû attendre Alfred Werner, travaillant en suisse au début des années 1890, pour que la notion de chimie de coordination apparaisse [7]. La chimie de coordination sous sa forme 'moderne' existe depuis plus d'un siècle, elle concerne l'étude des composés de coordination et elle doit son nom à la nature de la liaison dans ces derniers qui sont construits par des liaisons de coordination.

La chimie de coordination est une division principale de la chimie inorganique, qui est-elle même la subdivision de la chimie qui s'intéresse à tous les composés inorganiques qui ne font pas partie par certains aspects ni de la chimie organique, ni de la chimie minérale qui s'intéresse aux minéraux [8].

I.2. Les complexes

I.2.1. Historique

Le chimiste suisse Alfred Werner (1866-1919) lauréat du prix Nobel de chimie En 1913, fut le premier ayant proposé une explication logique de la structure des différents isomères des complexes, bien qu'ils aient déjà été connus auparavant. En 1893, après avoir constaté que le nombre de groupements liés au cation métallique n'est pas forcément égal à son degré d'oxydation, il a introduit la notion de « Coordinence » qu'il a appelé à l'époque « valence secondaire », elle représente le nombre de ligands liés à l'ion métallique [9-10]. Par la suite, en 1916, le terme ligand fut introduit par le chimiste allemand Alfred Stock dans le cadre de son travail sur l'hybridation des orbitales du Silicium [10].

I.2.2. Définition

Un complexe (ou entité de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'un centre métallique (cation), autour duquel des groupes donneurs d'électrons appelés ligands, sont liés par coordination. Le complexe peut être neutre, chargé positivement ou négativement, cela dépend de la nature et de la charge des composés qui le constituent [11].

- Un complexe = acide de Lewis (métal) + n base de Lewis (ligand).

I.2.3. La liaison de coordination

La liaison de coordination est une liaison covalente dative qui s'établit entre le cation métallique et le ligand où les deux électrons de la liaison sont fournis par ce dernier [12].

I.2.4. Le type de liaisons :

Le type de liaison formée qui existe lors de la formation d'un complexe est une liaison covalente de coordination ou liaison dative [13].

I.2.5. La coordinence

La coordinence c'est le nombre de ligands fixés directement au cation métallique [9].

I.2.6. Types de complexes :

Le classement des complexes se fait par le nombre d'ions métalliques qu'ils comportent :

• **Complexes monométalliques ou mononucléaires** : ce type regroupe tous les complexes possédant un seul ion central (**voir la figure I.1**).

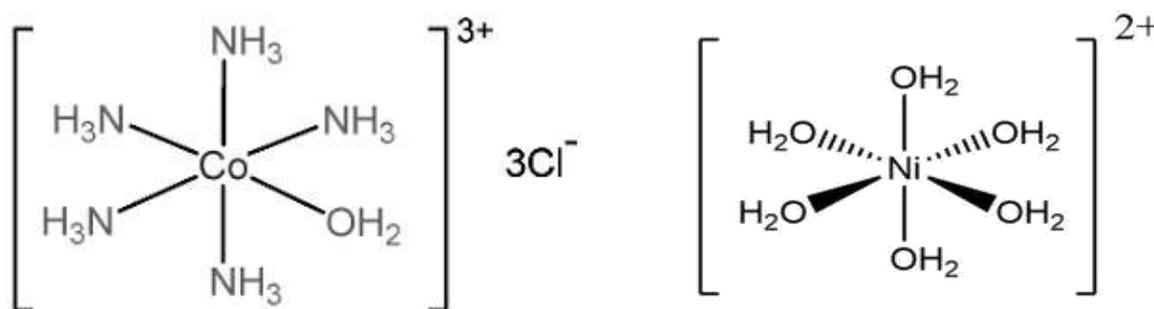


Figure I.1: exemples de complexes monométalliques.

• **Complexes polymétalliques** : ce sont les complexes contenant plus d'un atome métallique. Ils sont indiqués par des préfixes : bi, tri, tetra et polymétallique. Ce type est divisé à son tour en deux autres catégories :

a) **Les clusters** : on appelle cluster un complexe dont les métaux qui le constituent sont liés par une liaison directe métal-métal (**Figure I.2**).

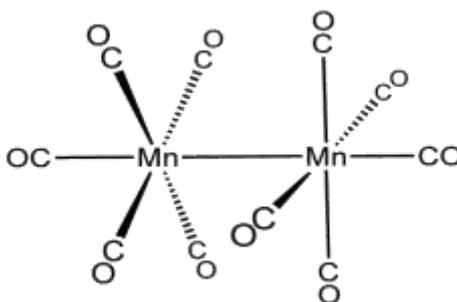


Figure I.2: exemple de complexe cluster.

b) **Les complexes cages** : dans ce cas les atomes métalliques sont pontés par des ligands (voir la figure I.3).

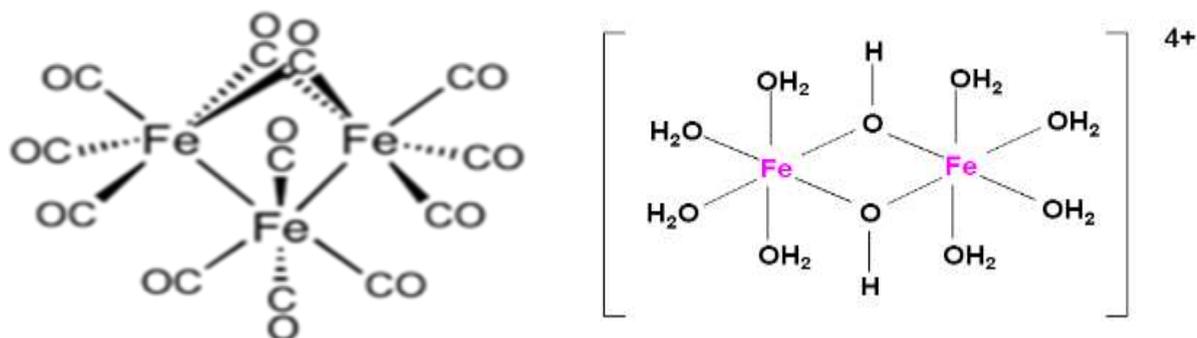


Figure I.3:exemples de complexes cages.

I.2.7 Réaction de complexation

Les complexes sont formés par des réactions de complexation. Elles amènent les cations métalliques à stabiliser leurs électrons périphériques en modifiant leur entourage. C'est à dire en modifiant leur coordination [14]. Pour que la réaction ait lieu, on choisit le nitrate ou le chlorure du métal pour la partie inorganique, et la forme acide du ligand ou le ligand lui-même pour la partie organique. Le mécanisme de formation de la liaison de coordination est montré sur la Figure I.4.

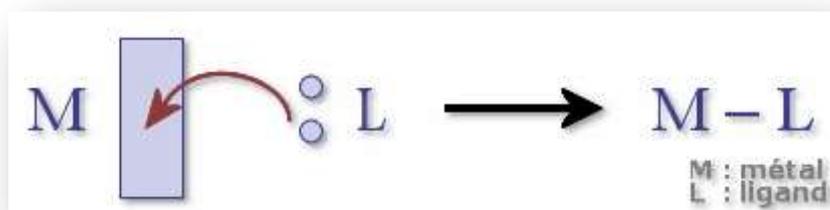


Figure I.4: formation d'une liaison de coordination.

I.3. Les ligands

I.3.1. Définition des ligands

Un ligand ou coordinat peut être un ion ou une molécule, encerclant l'atome central [15]. C'est une entité nucléophile neutre ou chargée négativement avec au moins un doublet d'électrons libre [16].

On peut citer les exemples suivants :

Ligands neutres comme : l'eau (H₂O), l'ammoniac (NH₃).

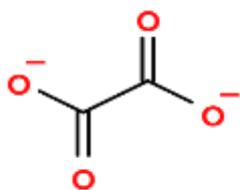
Ligands avec une charge négative : les halogénures (Cl⁻, F⁻), sulfate (SO₄²⁻).

I.3.2. Classification des ligands :

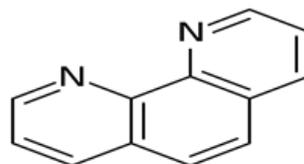
Les ligands sont classés selon le nombre d'atomes donneurs qu'ils comportent.

• **Mono-dentés** : Ils contiennent un seul atome donneur (Appelés aussi ligands à une seule dent) d'où la formation d'une seule liaison de coordination avec le centre métallique (H_2O , NCS^- , CN^- , NH_3 , CO ...).

• **Bidentés** : ils sont capables de former deux liaisons avec l'ion métallique (l'atome central).



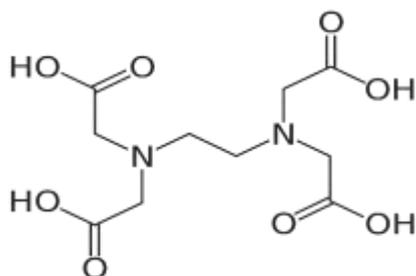
Ion oxalate



1,10-phénanthroline

Figure I.5: exemples de ligands bidentés.

• **Polydentés** : Dits aussi ligands à plusieurs dents, ils possèdent plusieurs sites de fixation à l'atome Central (Figure I.6).



Ethylènediaminetétraacétique (EDTA)

Figure I.6: ligands polydentés.

- **Autres types de ligands :**

Il peut y avoir d'autres classifications tout en se référant au nombre de sites de coordination que contient le ligand. On distingue :

- ❖ **Ligand chélatant**

Le mot chélate vient du mot grec signifiant pince, chélate est Complexes dans lesquels le ligand forme un cycle contenant un atome central. Ce sont généralement Ligands multidentés qui

produisent un chélate [17-18] Lorsque le ligand multidenté est coordonné à un ion métallique par plus d'un site donneur [19], une structure cyclique est obtenue. C'est ce qu'on appelle un anneau chélatant, et le ligand est appelé un ligand chélatant. La chélation implique la formation de complexes plus stables que les ligands monodentés (**Figure I.7**).

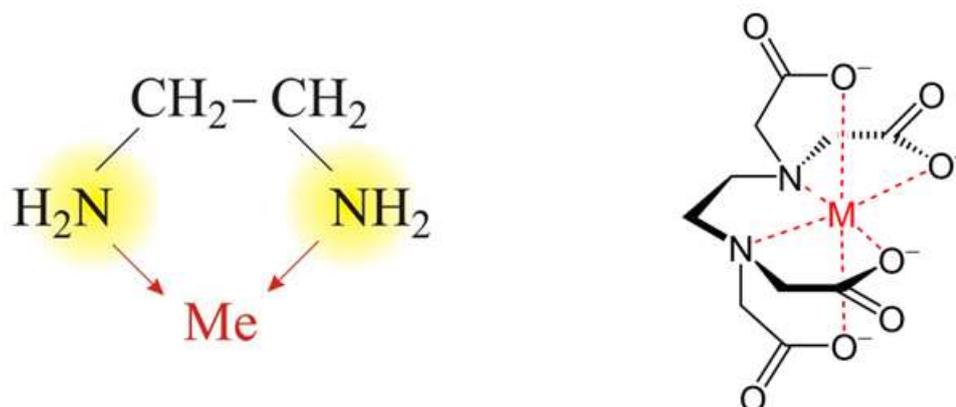


Figure I.7: complexes avec un ligand chélatant.

❖ Ligand pontant

Comme son nom l'indique, un ligand pontant sert de pont entre deux ou plusieurs centres métalliques. Les ligands les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

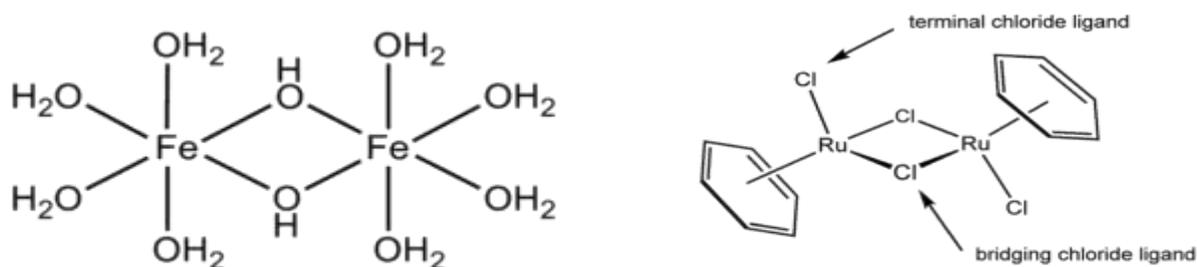
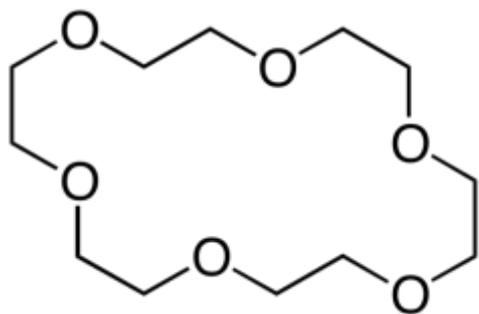


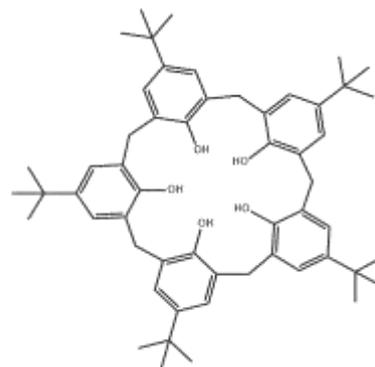
Figure I.8: ligands pontants.

❖ Ligands macrocycles

C'est un cas particulier de ligands chélatants, qui constitue un grand cycle de plusieurs atomes donneurs d'électrons (même sans le cation métallique), pouvant se lier à l'ion central [20].



éther 18-couronne-6



P-tert-butylcalix[5] arene

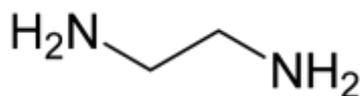
Figure I.9: complexe avec un ligand macrocycle.

I.3.3. ligands utilisés dans les polymères de coordination

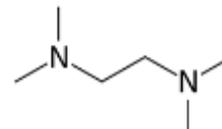
Les ligands utilisés dans les polymères de coordination ont la capacité de former des liaisons de coordination multiples et agir comme un pont entre les centres métalliques. Cela nécessite généralement des ligands multidentates avec deux ou plusieurs atomes donneurs, principalement N, O, S, P pour produire des réseaux étendus. Les ligands que l'on trouve souvent dans les polymères de coordination sont des ligands



Méthylamine

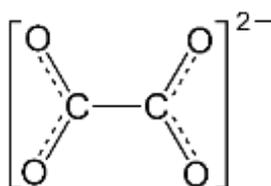


éthylènediamine

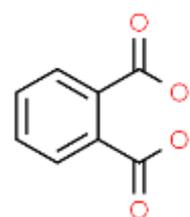


TMEDA

- Ligands neutre



Oxalate



- Ligands anioniques



- Ligands cationique

Figure I.10: Les différents ligands utilisés dans l'élaboration des polymères de coordination organique neutres ou anioniques.

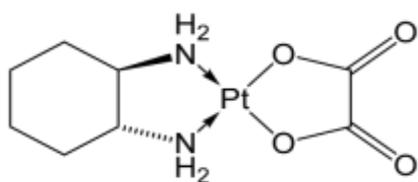
I.3.4. Les différentes applications des complexes de coordination

Les complexes de coordination sont utilisés dans divers domaines, on cite certains domaines :

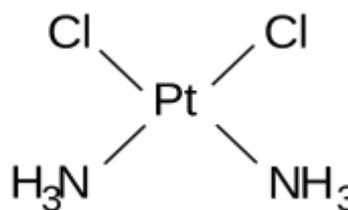
➤ **En médecine**

En thérapie anti-tumorale (anti-cancer). Le cisplatine ou le cisdiamminedichloroplatine (II) est le premier complexe de platine à avoir été utilisé en chimiothérapie, il présente un domaine d'activité très vaste, mais avec une certaine toxicité pour l'organisme qui limite son utilisation. Par la suite d'autre type de complexes de platine ont été testé comme le carboplatine, l'oxaliplatine et le nédaplatine, ils sont très utilisés en thérapeutique.

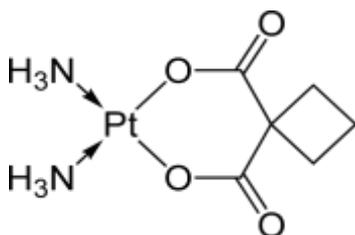
Agents thérapeutiques
Complexes de Platine (II)



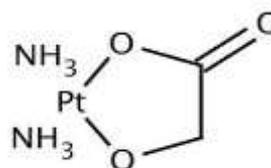
Oxaliplatine



Cis-platine

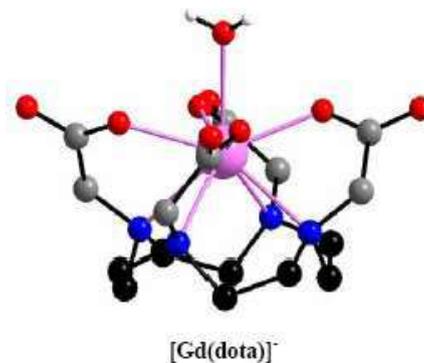
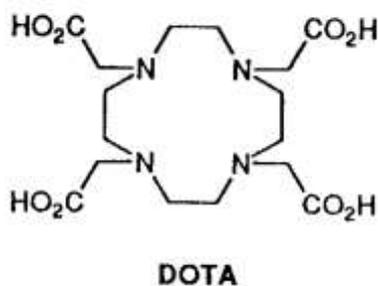


Carboplatine



nédaplatine

Agents de diagnostic
IRM



Complexe de Gadolinium ($Gd^{3+} : 4f7$)

Figure I.11: complexes de platine.

➤ **En chimie analytique**

Les complexes métalliques sont utilisés pour la caractérisation des espèces chimiques en donnant lieu à des complexes colorés en solution. Les dosages complexométriques basés sur des réactions de complexation sont utilisés pour le dosage des cations. Ils sont utilisés en chimie pour l'analyse et pour dissoudre les ions en solution [21].

➤ **En métallurgie**

Précipitation d'une espèce et le maintien d'une autre en solution.

➤ **Application en synthèse organique**

Les complexes métalliques sont très utiles en synthèse organique, la coordination peut même rendre possible une réaction qui n'aurait pas eu lieu autrement [22]. Les composés de coordination jouent un rôle également important pour la synthèse de nouveaux matériaux poreux [23]. L'activation des réactifs de Grignard par les métaux de transition a donné lieu à diverses applications en synthèse organique [24].

Partie II : Les polymères de coordination

II.1. Introduction :

L'idée de la coordination d'ions ou de groupes d'atomes suivant une disposition géométrique autour d'un ion central fut émise en 1893 par Alfred Werner, véritable fondateur de la chimie de coordination, qui a reçu le prix Nobel en 1913.

L'expression « polymère de coordination » a été employée pour la première fois en 1967 par J. C. Bailar alors qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. Il énuméra alors les différentes caractéristiques auxquelles devaient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques [25].

Les polymères de coordination ont été énormément développés durant la dernière décennie, grâce notamment à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications éventuelles dans plusieurs domaines scientifiques tels que la chimie organique et inorganique, la biologie la science des matériaux, l'électrochimie et la pharmacologie [26].



Figure I.12: Formation d'une liaison de coordination.

II.2. Historique :

Comme toute science, la science des polymères a connu une histoire particulièrement fascinante. Jusqu'aux années trente du dernier siècle, l'idée de la macromolécule a été totalement rejetée car les composés polymères ne peuvent pas être purifiés par les méthodes conventionnelles telles que la distillation et la recristallisation [27].

Malgré la longue histoire de la chimie de coordination, le terme de « polymère de coordination » a été utilisé pour la première fois par Shibata en 1916. Cependant, le domaine a été revu pour la première fois par Bailar en 1964 [28], quand il a comparé les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymères [29]. La possibilité

de combiner les blocs de construction sont extraordinaires depuis environ 50 ans, les chercheurs ont pu obtenir plus de 60000 PCs avec des structures et des propriétés différentes [30]. Un des premiers PC, le bleu de Prusse, fut découvert par hasard par Diesbach en 1704 à Berlin [31].

II.3. Définition :

Les polymères de coordination également appelés « metal-organic coordination networks » (MOCNs) ou « metal-organic frameworks » (MOFs), sont des structures infinies constituées d'ion métalliques et de ligands organiques liées par des liaisons de coordination et d'autres liaisons chimiques faibles. De manière générale, un polymère de coordination est un complexe de coordination dont la coordination se répète dans des réseaux périodiques infinis en une, deux ou trois dimensions (Figure I.13).

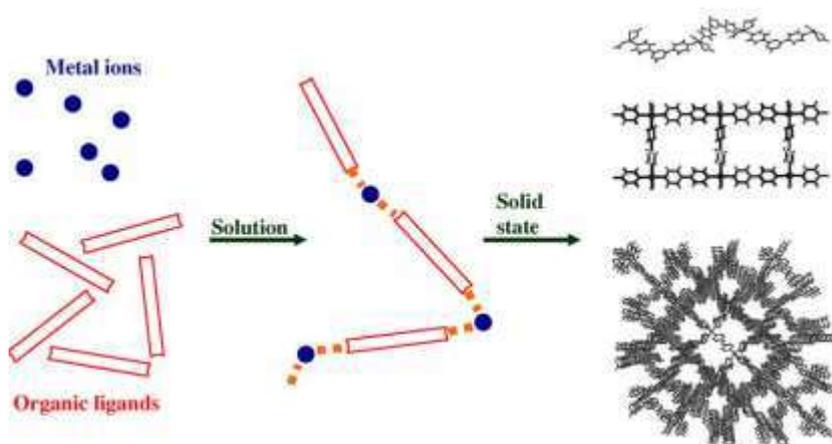


Figure I.13: Formation de polymères de coordination.

II.4. Classification des polymères de coordination

Les PCs peuvent être classés selon différents critères, suivant leur composition, leur dimension ou leur connectivité. La plus fréquente de ces classifications est celle appelée dimensionnalité (selon leur dimension).

Selon leur composition :

Cette classification est déterminée à partir des métaux contenus dans le polymère. En tenant compte de leur position dans la chaîne. On distingue trois sous-classes de ce type ;

Le premier type si le métal constitue le squelette du polymère, il est considéré comme un atome essentiel. Le deuxième, si le métal n'est pas essentiel dans la chaîne, il ne fait que changer ses propriétés et le troisième étant le plus simple ou le métal est ponté à la chaîne du polymère.

Selon la connectivité :

N.H Ray a défini la connectivité comme le nombre d'atomes attachés à un atome défini qui sont une partie de la chaîne ou de la matrice du polymère [32]. Cette connectivité peut varier de 1 jusqu'à 10 dépendant de la structure du polymère.

Une connectivité est dite simple, si elle est de même ordre (d'ordre 1, 2, 3...) pour l'atome considéré le long de la chaîne polymérique. Elle est dite mixte, si l'atome porte deux connectivités différentes (soit 2 et 3, 3 et 4, 4 et 6) dans le polymère.

Selon la dimension :

Ce type classe les PCs selon leur dimensionnalité 1D, 2D et 3D.

II.5. Dimensionnalités**II.5.1. les polymères unidimensionnels :**

Généralement, les polymères unidimensionnels sont représentés sous forme de chaînes linéaires avec une connectivité d'ordre 2, cela n'empêche pas d'avoir des connectivités plus élevées et d'autres formes différentes (zigzag, escalier, hélice...) (**figure I.14**).

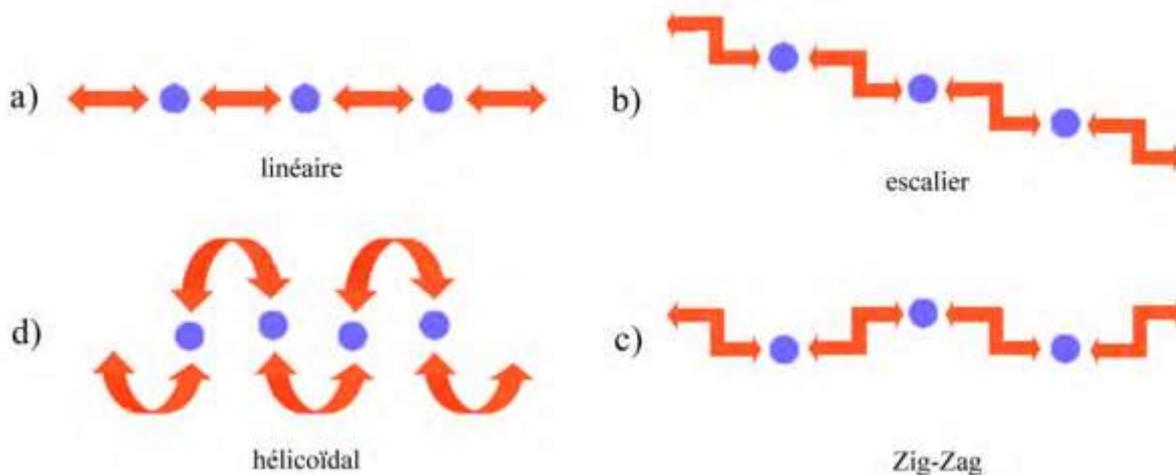


Figure I.14: Les types géométriques d'un réseau 1D.

En termes de forme, ils peuvent avoir la forme d'un cylindre, d'une échelle, d'un anneau ou d'une chaîne de tige d'anneau et même les architectures tubulaires peuvent être obtenues.



Figure I.15: Les différentes formes d'un réseau 1.

II.5.2. Les polymères bidimensionnels :

Les polymères de coordination bidimensionnel comme les polymères 1D peuvent être classés aussi sous plusieurs formes : forme plane, forme Zigzag et forme de fente. En ce qui concerne la disposition géométrique dans la forme plane, plusieurs motifs peuvent aussi être distingués, l'arrangement de grille et l'un des types géométriques communs. Il peut assumer différentes formes selon l'angle de la grille et peut être classifié dans grille carré, grille rectangulaire, grille de nid d'abeilles, grille de chevron.

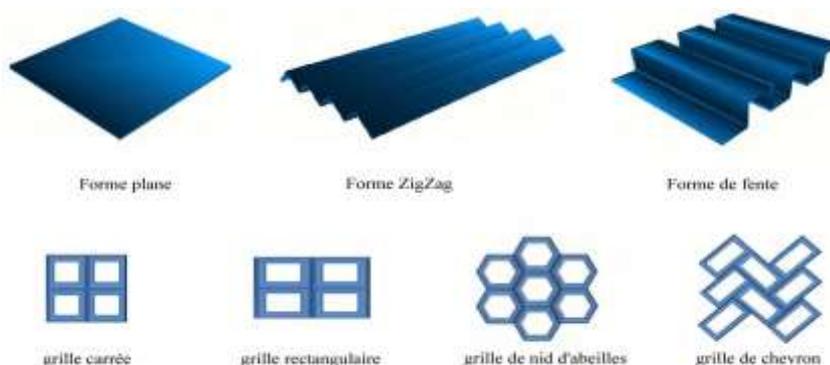


Figure I.16: Les différentes formes dans les réseaux 2D.

II.5.3. Les polymères tridimensionnels :

Pour former un réseau tridimensionnel, ces édifices se développent dans les trois directions de l'espace. Ces architectures sont les plus complexes, et d'une manière générale difficile à prédire et à concevoir ; Les motifs les plus importants des polymères de coordination tridimensionnels sont, le réseau octaédrique, les diamantoïdes, le NbO^- , ThSi_2^- , SrSi_2^- .

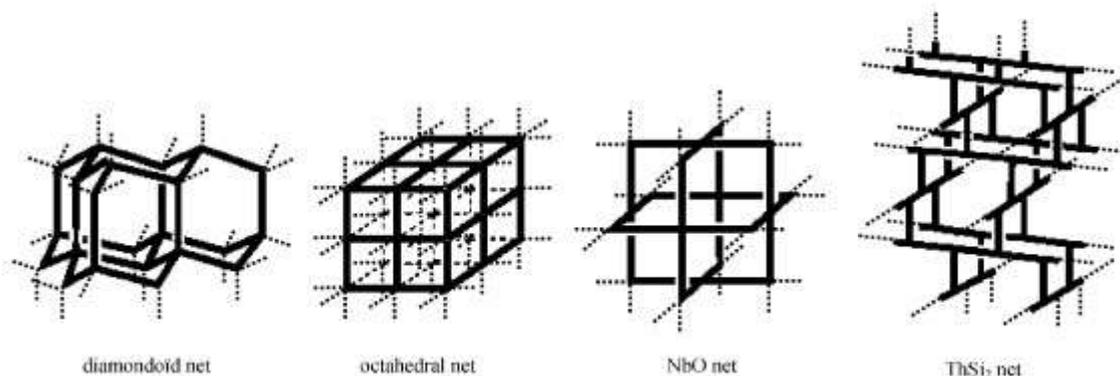


Figure I.17: Les différentes formes d'un réseau 3D.

II.5.4. Sphère de coordination

II.5.4.a. Sphère de coordination interne (ou 1ère sphère de coordination)

Les ligands **L** qui sont directement liés au métal central **M** sont dans la sphère interne de coordination (Figure I.18). Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands) [33].

II.5.4.b. Sphère externe de coordination (ou 2ème sphère de coordination)

Dans cette sphère se trouvent les contre ions **X** chargés de neutraliser la charge électrique du complexe et des molécules comme celles du solvant. Les ions et les molécules sont orientés par le champ créé par le métal, mais pas fixés sur le métal. C'est une zone difficile à caractériser [33].

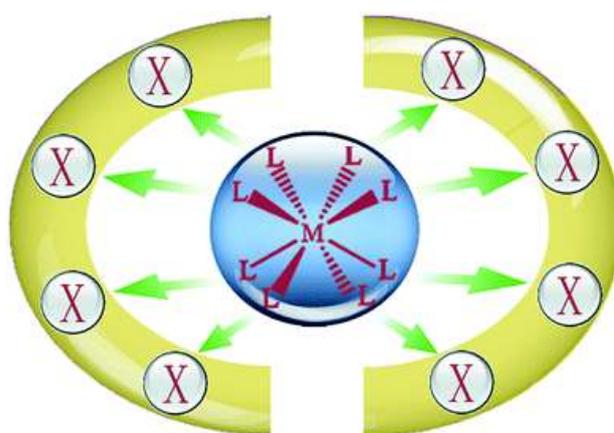


Figure I.18: Sphère de coordination.

II.6. Les applications des polymères de coordination

- **Le magnétisme**

La plupart des matériaux utilisés dans les applications magnétiques sont basés sur des matériaux inorganiques. Il est possible de préparer des aimants dans lesquels les centres métalliques fournissent le moment magnétique et les groupements organiques servent de médiateurs pour les interactions [34].

- **Adsorption et stockage de gaz**

Le stockage des gaz dans les solides et l'adsorption sélective est une technologie de plus en plus importante, notamment dans les cadres métallo-organiques. Cette catégorie offre des compositions chimiques très variées et des architectures structurales adaptées à l'adsorption et le stockage de nombreux gaz [35]. Grâce à leur porosité et avec leurs sites métalliques, ils sont capables d'adsorber de grandes quantités de gaz et d'être régénérées facilement [36].

- **En catalyse**

Les structures organométalliques peuvent être transformées en catalyseurs actifs par différentes approches, telles que l'incorporation directe d'une unité inorganique active dans la structure [37], ou par modification post-synthèse et greffage d'une espèce catalytiquement active sur le ligand organique ou l'unité de construction secondaire [38]. Leur insolubilité rend la régénération et la récupération du catalyseur facile et la porosité du matériau augmente significativement le nombre de sites actifs accessibles [36].

- **En médecine**

Du fait que les MOFs soient disponibles avec une large gamme de compositions chimiques, il est possible de les utiliser dans des applications de soin, du point de vue toxicologique [39].

Le potentiel de ces matériaux pour l'administration des médicaments et pour d'autres applications biomédicales ont été publiés en 2006 [40]. Les MOFs sont utilisés comme des étiquettes ou marqueurs de cibles spécifiques, à l'exclusion des cellules cancérigènes ou des protéines apparentées [41]. Comme ils peuvent être utilisés en imagerie médicale comme des agents de contraste et pour l'hyperthermie magnétique ou optique.

Partie III : Les MOFs

III.1. Les MOFs: Metal–Organic Frameworks

Les polymères de coordination, appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks), sont des composés poreux cristallins, appartenant à la classe des solides hybrides organiques inorganiques. Le premier MOF a été synthétisé en 1999 par Omar M. Yaghi et ses Collaborateurs à l'University de Californie à Los Angeles (UCLA), et nommée le MOF-5 [42].

La publication de cette structure de MOF a engendré le développement d'un nouveau domaine de recherche, évoluant à grande vitesse puisqu'à titre d'exemple, l'article d'origine sur le MOF-5 a été cité environ 1400 fois dans les dix années suivant sa parution [43]. L'augmentation du nombre d'articles publiés sur la chimie des MOFs a été exponentielle, atteignant jusqu'à 1000 publications par an. [44]. Cette croissance témoigne de l'engouement suscité par ces matériaux et de leur intérêt, sur un plan académique comme d'un point de vue industriel.

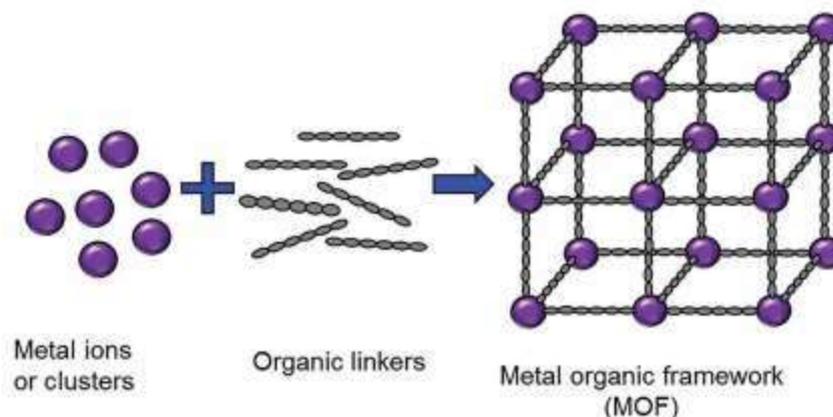


Figure I.19: Schéma généralisé pour la préparation des MOFs.

III.2. Définition

Les MOFs constituent une classe de composés hybrides inorganiques et organiques cristallins formés par la coordination des cations métalliques ou briques polyatomiques basés sur un métal avec des ligands organiques ou des complexes organométalliques [45,46]. Les matériaux de cette famille sont constitués de centres métalliques interconnectés par des ligands organiques avec des liaisons de coordination bien définies de manière à former des structures cristallines nanoporeuses [47]. En effet l'assemblage de ces entités inorganiques et organiques se fait dans des sous réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D ou 3D. La Figure I.20 présente des exemples pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique.

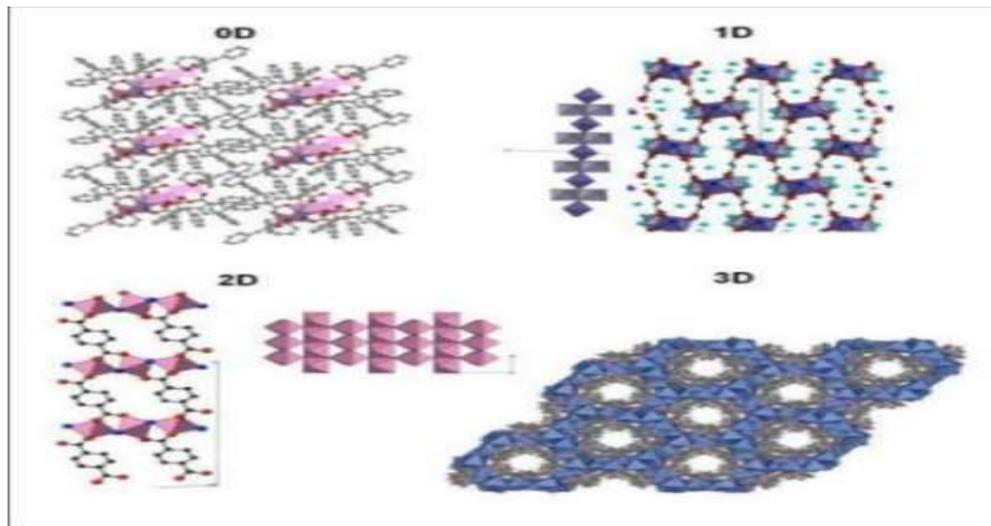


Figure I.20: Exemples de solides hybrides organiques-inorganiques.

- La grande diversité d'entités organiques et inorganiques utilisées, engendre un large Gamme de MOF aux topologies et aux diamètres de pores variés (Figure I.21).

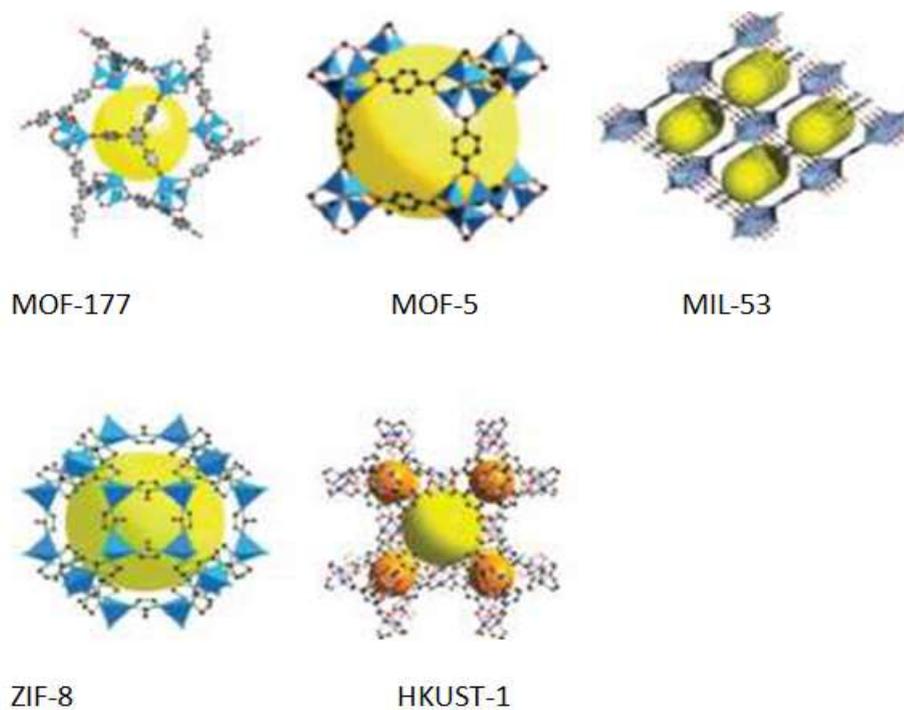


Figure I.21: Exemples de quelques structures de MOFs.

III .3. Variété de MOFs

La nature et le mode de synthèse des MOFs donnent à ces matériaux une grande variété de structure. En effet, les MOFs sont synthétisées par réaction d'auto-assemblage de briques

moléculaires, typiquement des ligands carboxylates ou azotés, avec des centres métalliques qui constituent les nœuds du réseau cristallin, typiquement des cations des métaux de transition (Zn^{2+} , Cu_2) des alcalins ou alcalino-terreux ou des lanthanides. Contrairement aux matériaux poreux purement inorganiques comme les zéolithes, les MOFs peuvent être synthétisés à partir d'une large gamme d'espèces métalliques. La richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique permet donc d'accéder à une quantité quasi illimitée de structures. Les limites sont déterminées par la stabilité chimique des phases formées et la nécessité de former des structures poreuses plutôt que des phases polymorphes. Il est possible de déterminer d'abord la structure la plus adaptée pour l'application souhaitée, ensuite la synthétiser et enfin l'améliorer dans une approche itérative de modifications successives [48].

Cette variété est une caractéristique propre aux MOFs, les autres composés poreux comme les zéolithes étant plus homogènes en termes de structure, taille et forme de pores ou de nature chimique, rendant leur nombre plus limité. Cette caractéristique peut être classée en fonction des ligands et de leurs fonctionnalisations, de la taille de leurs pores, de la flexibilité des structures et de la chiralité des matériaux.

III.4. Propriétés des MOFs

a) Porosité

La propriété principalement retenue des MOFs est évidemment leur porosité, à partir de laquelle la majorité des applications ont été développées. La plupart des MOFs sont microporeux, avec des tailles de pores comprises entre 3 et 20 Å. Certaines structures présentent plusieurs types de pores avec des volumes et des formes différents [49]. Si la majorité des MOFs appartiennent à la classe des systèmes microporeux, il existe aussi quelques MOFs mésoporeuses, dont l'intérêt est une capacité d'adsorption accrue [50,51] par rapport aux MOFs microporeuses, ainsi que la possibilité de les utiliser pour encapsuler des systèmes moléculaires de grande taille (par exemple des protéines), des nanoobjets (tels que des nanoparticules métalliques) ou des assemblages macromoléculaires. Parmi les MOFs qui présentent une mésoporosité, la plupart sont synthétisées avec des ligands organiques de grande longueur et leur structure ne présente pas d'autres types de pores [52]. C'est le cas de la mesoMOF-1 [53] et de la mesoMOF-2 [54]. Il existe néanmoins des systèmes, comme la MIL-100 (avec le fer comme métal) et la MIL-101 (à base de chrome) qui présentent une porosité bimodale [55]. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la synthèse de MOFs présentant la porosité la plus élevée possible (Tableau I.1), jusqu'à obtenir des structures et des comportements (en adsorption de gaz par exemple) de solides mésoporeux.

Tableau I.1: Volume poreux de quelques MOFs à porosité élevée.

| MOF | Type | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | Réf |
|------------|-----------------------|---|-----|
| MIL-100 | Carboxylate de fer | 2.15 | 36 |
| UMCM-2 | Carboxylate de zinc | 2,32 | 37 |
| NU-100 | Carboxylate de cuivre | 2.82 4.3 | 38 |
| BioMOF-100 | Carboxylate de zinc | 4.3 | 39 |

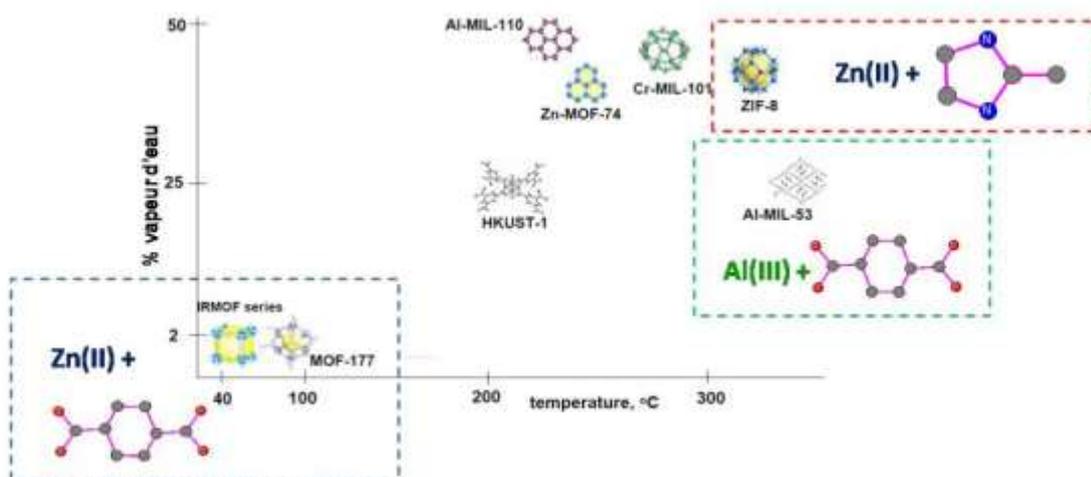
A l'inverse, on trouve également des MOFs avec de très petites tailles de pores, notamment parmi les systèmes dont la structure est formée de deux ou trois réseaux interpénétrés [56].

b) Flexibilité

c) Stabilité des MOFs

Les MOFs sont caractérisées par des stabilités thermique et mécanique importantes, bien qu'inférieures à celles des zéolithes en raison de la présence des ligands organiques qui se dégradent à trop haute température. Un bon nombre de MOFs sont donc stables jusqu'à des températures de 300 °C à 400 °C, quand les zéolithes peuvent supporter des températures qui dépassent les 1000 °C.

- A cation fixé, comme le zinc, les MOFs les plus stables sont ceux construits à partir de fonctions complexantes plus basiques (imidazolate vs carboxylate).
- A ligand fixé, comme le téréphtalate, les MOFs les plus stables sont ceux à base de cation plus.

**Figure I.22:** Carte de la stabilité des MOFs vis-à-vis de l'eau.

III.5. Synthèse

Les MOFs sont synthétisées en solution par voie solvothermale qui demande des conditions douces et se fait généralement directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée typiquement par un acide carboxylique, qui est la composante organique de la MOF. Après agitation, la solution est placée dans une enceinte hermétique pour être chauffée progressivement, en quelques heures, dans un four programmable sans dépasser une température maximale de 200°C puis refroidie après avoir effectuée une isotherme ou pas. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et de séchage doivent être réalisées avec soin car les MOFs, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés.

Cette opération de purification doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure. L'influence des paramètres opératoires tel que (concentrations, solvants, pH, température, sel...) est importante car ils vont définir les caractéristiques du produit final comme sa pureté ou encore sa surface spécifique. Dans le cas du MOF HKUST-1, la variation de la température et des concentrations entre autres permettent d'augmenter la surface spécifique du matériau final de 857 à 1482 m².g⁻¹.

III.6. Caractérisation

L'étape de caractérisation est fondée sur plusieurs techniques sur lesquelles, nous allons donner un aperçu général ainsi que le principe de leurs usages, ces techniques sont comme suit :

La diffraction des rayons X : En raison de la nature cristalline des MOF, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité de ces derniers est la diffraction de rayons X. Si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante on utilise la technique sur monocristal sinon sur poudre.

La microscopie électronique à balayage (MEB) : Cette technique permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille.

La méthode BET : Pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon Des mesures d'adsorption d'azote à 77 K, selon la méthode BET, sont également effectuées systématiquement après synthèse [57].

Les techniques classiques : Ces techniques permettent d'effectuer des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO₂ et CH₄) à basse pression (inférieure à 1 bar).

La diffusion de neutrons : Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons, sont souvent plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants [58].

(EXAFS, XANES et XPS) : C'est les techniques de spectroscopie les plus avancées qui sont les plus utilisées pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques dans les matériaux hybrides. Les spectroscopies UV visible, IR et Raman. Ce sont les techniques spectroscopiques les plus classiques, elles sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [59].

III .7. Applications

Les MOFs possèdent une grande variété d'application en raison de leur surface interne, des pores ajustables et divers sites fonctionnels. Ces caractéristiques leur permettent d'être des matériaux appropriés pour des applications telles que le stockage des gaz, la catalyse, la luminescence, ainsi que pour la capture de dioxyde de carbone, et dans le relargage contrôlé de médicaments.

a. Stockage de gaz

En raison de leurs structures et de leur porosité importante poreux, les MOFs permettent de stocker de grandes quantités de gaz qui dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du MOF (structure et porosité). Les MOFs peuvent ainsi stocker des molécules telles que l'hydrogène, le dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, le méthane et l'oxygène en raison de leurs enthalpies d'adsorption élevées. De plus, les MOFs ont une adsorption entièrement réversible : le mécanisme de stockage étant basé principalement sur la physisorption, il n'y a pas de grande barrière d'activation à surmonter pour libérer les molécules adsorbées. Un intérêt considérable concerne le stockage d'hydrogène, lié au développement des piles à combustibles nomades, notamment pour des utilisations dans les transports. Les MOFs peuvent en effet être utilisés comme matériaux pour le stockage d'hydrogène par adsorption en raison de leurs surfaces spécifiques élevées et des structures chimiquement accessibles [60].

b. Séparation de gaz

Dans le cas d'une purification de gaz, les MOFs peuvent être utilisés pour dépolluer des flux gazeux ou liquides, contenant des traces de polluants tels que les amines, les sulfures ou les phosphines [61]. Contrairement à la purification, la séparation de gaz concerne des mélanges d'un même ordre de grandeur entre le produit désiré et celui à extraire. Les MOFs sont prometteurs dans ce domaine en raison de la chimisorption forte qui a lieu entre les molécules riches en électrons comme les

amines et les phosphines, et la surface du MOF, permettant au gaz désiré d'être isolé. Par exemple, cette méthode peut être appliquée à la séparation du CO₂ au sein de mélanges binaires CO₂/CH₄ ou CO₂/N₄ [62].

c. Catalyse hétérogène

Dans le domaine de la catalyse, les MOF sont utilisés en tant que catalyseurs solides ou supports de catalyseurs pour diverses transformations organiques y compris alkylation et acylation de Friedel – Crafts [63], oxydation [64], cycloaddition de CO₂ avec époxydes [65], hydrogénation [66], condensation aza-michael [67].

En raison de leur régularité cristalline de leur structure, les MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

d. Elimination des polluants

Jusqu'à présent, divers MOFs ont été utilisés pour l'élimination de divers polluants dangereux dans l'eau par adsorption. Il a été constaté que ce processus passe par un certain nombre de mécanismes différents tels que les interactions électrostatiques, les interactions acide-base, les liaisons hydrogène, et les interactions hydrophobes. Il a également été observé que parfois, pour un processus d'adsorption particulier, de multiples interactions pouvaient avoir lieu.

Chapitre II

L'utilisation du carbone dans les électrodes modifiées

I. Introduction

Dans le but d'améliorer les performances d'analyse des dispositifs de détection (capteurs et biocapteurs), de nombreux travaux de recherche ont porté essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électroactives à leur surface. Cette démarche a permis de développer de nouvelles électrodes dites modifiées auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements électrochimiques différents.

II. Introduction aux électrodes modifiées (EMs)

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

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [68] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée, en vue d'apporter de nouvelles propriétés chimiques, électriques, optiques, magnétiques, électrochimiques, ou afin d'améliorer ses propriétés existantes [69, 70].

On distingue plusieurs types des ECMs comme Les électrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage, Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique, les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées, etc.

Parmi les diverses électrodes modifiées, on trouve les électrodes à pâte de carbone, pour leurs propriétés électrochimiques uniques. De plus, en raison de leurs natures uniques, les composés carbonés permettent d'intégrer une variété de réactifs à leur matrice d'électrode [71].

Les EPCMs ont vu leurs apparitions dès l'année 1958 [72]. Le développement des performances des capteurs pour une détection efficace de l'analyte est un domaine attrayant en électroanalyse. Les propriétés de ce type d'électrode dépendent de la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, de la proportion carbone / agent liant, de la taille des particules de graphite, du traitement et de mode de renouvellement de la surface de l'électrode [73].

D'après les techniques de fonctionnalisation des EPC utilisées jusqu'à présent, on trouve une variété de méthodes de modifications des EPC dont les plus exploitées sont résumées ci-dessous (figure II.1).

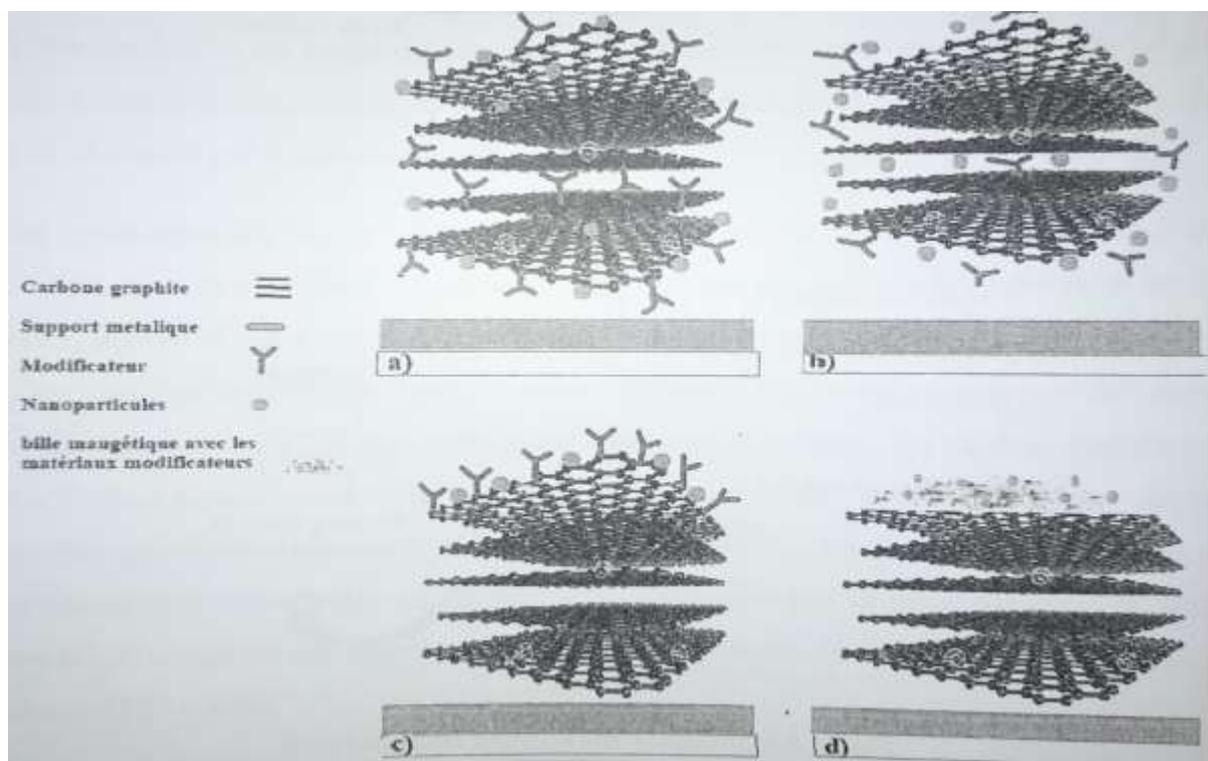


Figure II.1: Les différentes stratégies exploitées pour modifier les EPC: a) sur la surface de remplissage; b) modification en masse, c) fixé chimiquement sur la surface du nanocomposite et d) par intégration de billes magnétique. Exemple schématique des électrodes contenant du carbone graphite comme matériau de remplissage conducteur.

II.1. Intérêts et applications des électrodes modifiées (EMs)

Ces derniers temps, les stratégies de modification d'électrodes ont permis le développement de procédures analytiques [74] utilisant des réactifs immobilisés, de stockage de l'énergie électrique, de l'électrochromisme [75], et en particulier dans l'électrosynthèse ; synthèse stéréospécifique [76], et l'électrocatalyseredox [77]. Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des ECMs. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'électrode vis-à-vis une espèce donnée, ce qui présente un intérêt considérable lorsque des mesures doivent être réalisées dans des milieux complexes. Sans oublier les avantages d'ordres économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques. Toutes ces

raisons justifient l'effort réalisé actuellement pour mettre au point de nouveaux matériaux ainsi que l'intérêt suscité par les électrodes modifiées dans différents domaines tels que l'analyse en biologie clinique, le suivi des procédés agroalimentaires, le contrôle de l'environnement, etc.

III. Les électrodes modifiées à pâte de carbone

III.1. Définition et historique :

Les électrodes à pâte de carbone (EPCs) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958[3]. L'électrode à pâte de carbone est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composé électroactif strictement insoluble ou très peu soluble dans les solvants usuels. Elles sont préparées en mélangeant à la main de la poudre de graphite ou de (noir de carbone) avec un liant adapté, qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, ou un électrolyte et même un polymère conducteur ou non. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme un tube de verre ou une seringue en plastique. Une électrode modifiée à pâte de graphite est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [78]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

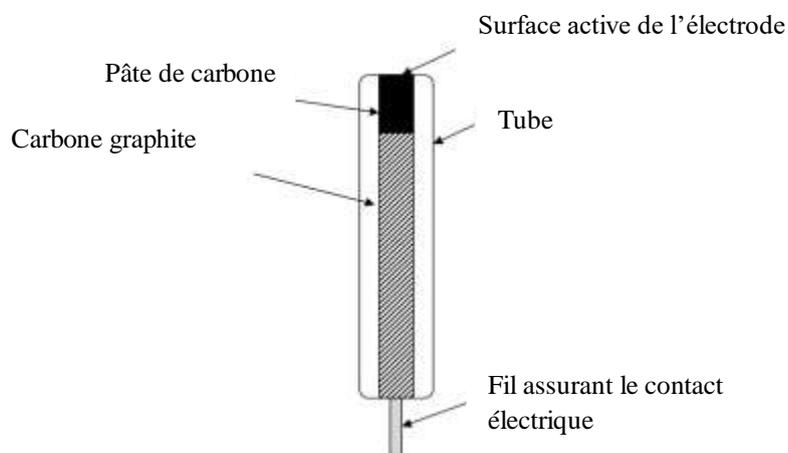


Figure II.2: Schéma d'une électrode à pâte de carbone.

III.2. Les différents types des EPCs

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

1) lorsque le liant n'est pas conducteur, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface pâte de carbone-électrolyte externe [79] et mettent en jeu uniquement les espèces présentes à cette interface.

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

2) lorsque le liant est un électrolyte, les réactions électrochimiques se produisent dans la masse de la pâte, et dans certaines conditions opératoires, la transformation totale des composés électroactifs est possible, ce qui permet la réalisation de dosages coulométriques [80].

III.3. L'étude voltammétrique sur une électrode à pâte de carbone

Ces dispositifs d'électrode à pâte de carbone permettent la détermination de voltammogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, par balayage de potentiel d'électrode, en particulier celle de la voltammétrie cyclique afin de mettre en évidence l'électroactivité en retour du ou des produits de réaction (en aller). En adaptant des conditions opératoires appropriées (différents types des nanoparticules, vitesse de balayage de potentiel).

III.3.1. Les facteurs influençant les voltammogrammes enregistrés sur une EPC

Nous avons mentionné précédemment que les EPGs permettent la détermination de voltammogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, la forme, le potentiel, l'intensité, et l'aire des pics dépendent de différents facteurs tels que: la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, la teneur et la solubilité du composé électroactif dans l'électrode, la composition du liant, la réversibilité du système électrochimique et la vitesse de balayage des potentiels, etc... Le rendement de la réaction électrochimique, c'est-à-dire le pourcentage de matière électroactive transformée dépend aussi de la granulométrie de l'espèce à étudiée [81], de la taille des particules de graphite et la possibilité de diffusion ionique dans le réseau cristallin du solide, ainsi que du traitement et de mode de renouvellement de la surface de l'électrode [82].

III.4. Caractérisation des électrodes modifiées à pâte de carbone

Pour la caractérisation des électrodes modifiées à pâte de carbone, la méthode la plus simple est l'analyse électrochimique notamment par la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronocoulométrie, ou aussi la voltammétrie sur une électrode à disque tournant. Il est facile d'interpréter les voltammogrammes cycliques d'un point de vue qualitatif.

III.5. Intérêts, applications et actualités sur les EPCs

Adams [3] a été le pionnier qui proposa ce concept d'EPC. Puis Kuwana et French [83] ont poursuivi ces recherches par l'introduction de nouveaux matériaux électroactifs à la pâte de carbone

afin d'améliorer les performances électrochimiques de telles électrodes. Le développement et l'application des EPC ont suscité une attention considérable ces dernières années à cause de leurs avantages, tels que la fabrication facile, la facilité de régénération, le non-poison, le bas prix, la fenêtre potentielle opérationnelle plus large, la surface renouvelable, la stabilité dans divers solvants [84].

Les électrodes à pâte de carbone sont largement répandues dans les domaines de la voltammétrie[85,86], l'ampérométrie[87,88], et en potentiométrie[89,90]. Ces dernières années, les EPCs sont utilisées pour la quantification et la qualification voltamétrique des diverses espèces organiques et inorganiques. Une grande partie du travail dans ce domaine est dirigée pour exploiter la réactivité chimique des agents modificateurs dans le but d'électroanalyse [91] (dosages, détection des ions métallique etc.), et électrocatalytique [92] (étude des mécanismes d'oxydoréduction ...). Il faut enfin signaler qu'elle permet la réalisation d'électrodes indicatrices à pâte de carbone ou la fabrication des piles de haute capacité [93], notamment les piles à combustible.

La modification des électrodes à pâte de carbone par incorporation des catalyseurs dans la pâte est, sans conteste, l'un des domaines les plus florissants de l'électrocatalyse. Les avantages de tels systèmes à la fois par rapport aux catalyseurs en solution sont bien connus [94] :

- la présence du catalyseur au voisinage de l'électrode assure un meilleur contrôle du transfert électronique.
- la stabilité du catalyseur peut être améliorée.
- l'effet catalytique est augmenté par le confinement du catalyseur dans un volume limité (augmentation des interactions substrat-catalyseur).
- la séparation produit/catalyseur aisée.
- la régénération de l'espèce catalytique plus facile.
- l'utilisation de faibles quantités de catalyseur.
- l'élimination des problèmes de solubilité.

IV. Le carbone en électrochimie

Le carbone est un matériau non métallique (6ème élément chimique dans l'ordre du tableau périodique) est le 4ème élément le plus abondant dans l'univers et dans notre système solaire [95,96] existant sous différentes formes allotropiques cristallines (graphite, diamant) ou amorphes (charbon, noir de carbone). Les scientifiques ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les fullerènes et les nanotubes, dont les propriétés sont différentes de celles du carbone

naturel. Le carbone ne s'est pas formé durant le big-bang mais dans les étoiles. Il est dispersé dans l'univers à la mort d'une étoile et se retrouve dans la composition de notre planète.

Le carbone n'est pas source de vie mais il est un des piliers de la vie. En effet, il fait parti des quatre composants principaux des formes de vie sur terre avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Ces quatre éléments forment différentes combinaisons pour donner naissance aux protéines, lipides et autres acides nucléiques qui composent tous les êtres vivants.

Les différentes formes allotropiques du carbone caractérisées par des degrés de graphitisation très différents, auxquels correspondent des objets de dimensions variées et qui peuvent être structurés sous différentes formes (poudres, fibres, feutres, tissus et composites) [97]. Le carbone amorphe peut lui-même être divisé en deux catégories : le carbone doux (carbone qui peut être facilement graphitisé) et le carbone dur, représentés respectivement par le carbone graphitique et le diamant [98]. Leur principale différence étant que le carbone graphitique a une hybridation sp^2 , tandis que le carbone type diamant à une hybridation sp^3 [99]. Les propriétés physiques du carbone varient considérablement avec sa forme allotropique. Par exemple le premier est opaque et un excellent conducteur électrique, tandis que le second est l'un des matériaux les plus durs, est transparent, et caractérisé par une très forte conductivité thermique et une très faible conductivité électrique est par une grande stabilité chimique [98,100]. Bien que le graphène, les nanotubes de carbone et les fullerènes soient tous des dérivés du graphite, ces différentes structures carbonées ont chacune une réactivité chimique particulière, à l'origine de l'engouement des chimistes pour les objets carbonés [98].

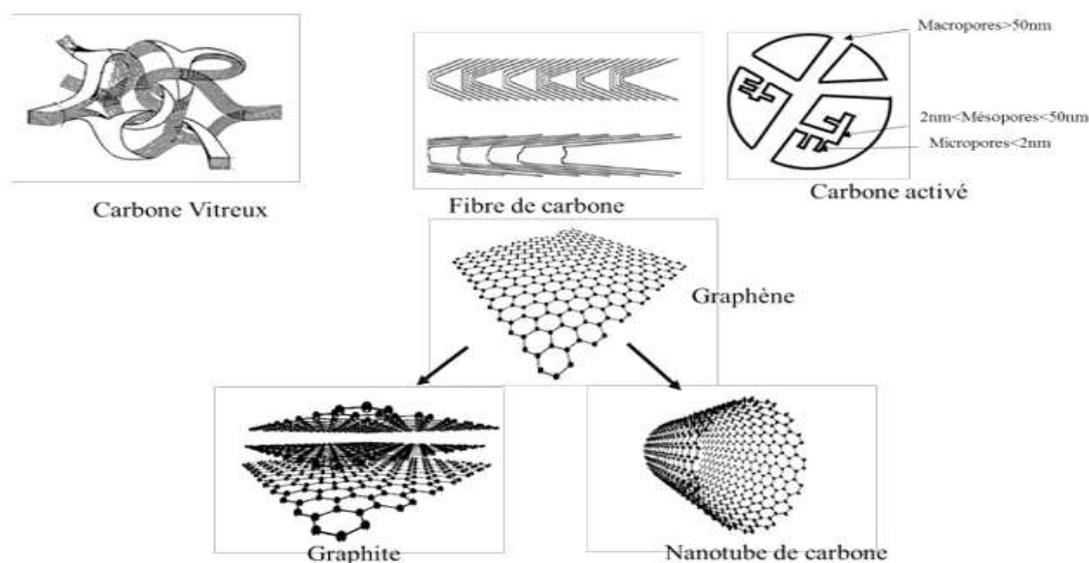


Figure II.3: Schématisation des formes allotropiques du carbone [101].

IV.1. Les différentes formes de carbone utilisées en électrochimie

IV.1.1. Le graphite :

Le graphite est une des formes allotropiques du carbone [102], il est constitué d'une succession de plans de carbone appelés graphène (figure II.5) associés par des liaisons Van Der Waals. Il correspond à la forme allotropique du carbone tridimensionnelle la plus répandue sur Terre. Son utilisation remonterait à 3000 ou 2000 ans avant notre ère. Le graphite a été utilisé pour sa noirceur dès que l'homme s'est rendu compte qu'il laissait une trace noire après son passage. Pourtant c'est le charbon organique dont la structure (figure II.4) est proche de celle du graphite minéral qui va être d'abord le plus utilisé par les hommes. Dès la préhistoire, l'homme a utilisé le charbon obtenu par l'oxydation incomplète du bois pour dessiner dans les grottes. Il faudra attendre le XVIIème siècle et le déracinement d'un chêne pour que des bergers découvrent accidentellement une mine de graphite en Angleterre et que ce cristal de carbone soit véritablement utilisé par l'homme. Ces bergers l'ont d'abord utilisé pour marquer les moutons avant que la mine ne soit rapidement récupérée pour une exploitation industrielle [103]. Différentes configurations peuvent être obtenues : AAA pour un empilement hexagonal simple, ABA pour un empilement hexagonal dit de Bernal et ABCA pour un empilement rhomboédrique métastable [104]. Le graphite peut être synthétisé avec différents degrés de pureté. Le plus pur appelé graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG en anglais) est un graphite hautement ordonné élaboré à partir de la décomposition à haute température d'un gaz d'hydrocarbures fortement compressé au-dessus de 2000 °C puis retraité à plus haute température. Cette méthode permet d'obtenir un graphite avec une très forte densité ($2,26 \text{ g.cm}^{-3}$), une grande pureté [105] et une bonne conductivité (40 ms.cm^{-1}). Ce matériau très coûteux, connu depuis les années 60 en électrochimie, reste peu utilisé pour les applications analytiques et est plutôt réservé comme matériau d'électrodes dans le cadre d'études fondamentales.

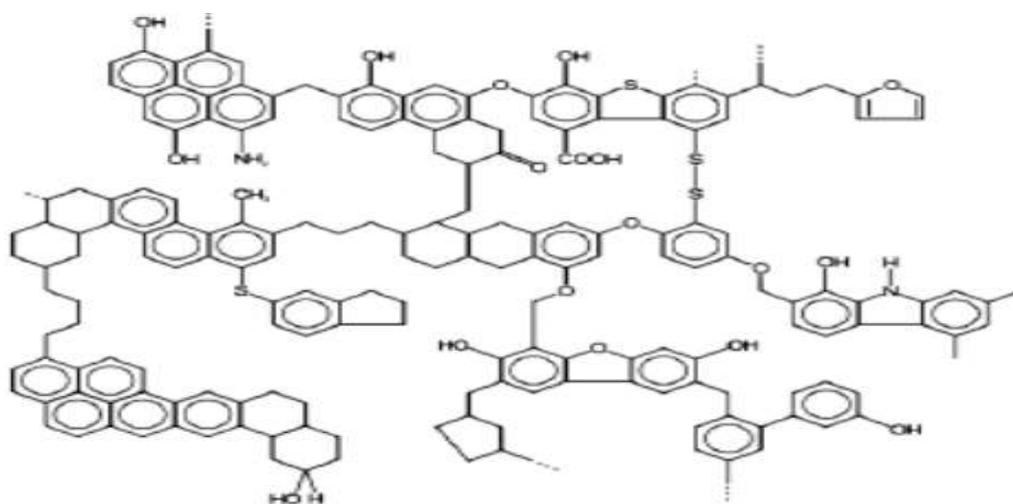


Figure II.4: Structure moléculaire du charbon d'après van Heek [106].

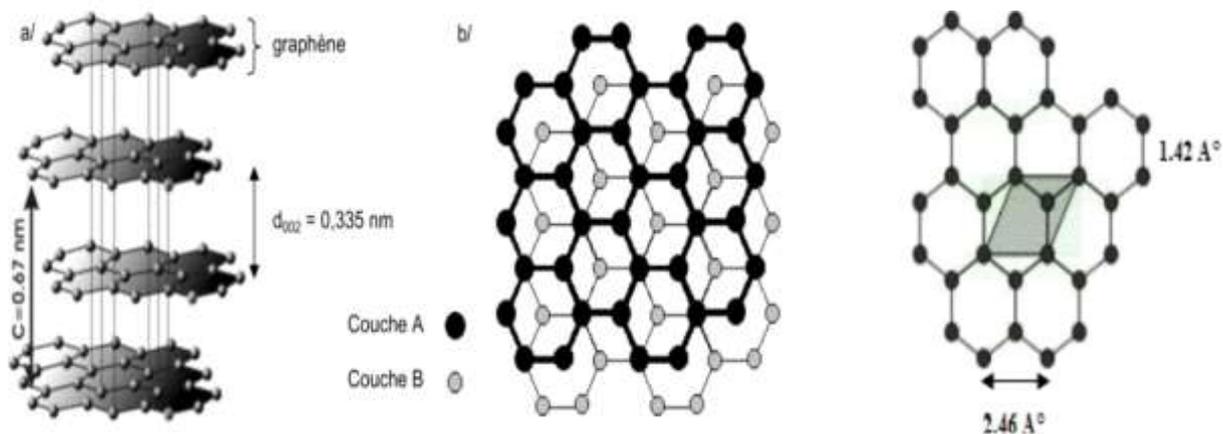


Figure II.5: Structure cristalline du graphite (ABA) d'après Materials Research Science and Engineering Center : a/ vue de côté; b/ vue de haut. Structure atomique d'un empilement de quatre couches de graphène, la distance entre les plans (distance inter plan), fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de 0.335 nm. Dû à cette faible force inter plan, il est possible de séparer les feuillets de graphène et d'isoler une couche de graphène.

IV.1.1.1. Propriétés du graphite

Les propriétés du graphite ont été largement étudiées [107,108]. La plus petite distance carbone-carbone mesure 1.42 Å, dans les plans et la distance inter-plans mesure 3.35 Å. La délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan lui confère de bonnes propriétés électroniques avec une bande interdite quasi nulle de 0.04 eV pour une résistivité de $50 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. La mobilité des électrons est largement supérieure dans le graphite, $20\,000 \text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les propriétés électroniques du graphite ont été étudiées par Wallace dans les années 1940-1950 qui travaillait à cette époque sur l'utilisation du graphite pour le nucléaire civil.

IV.1.1.2. Utilisation du graphite

Les plans de graphite sont clivables facilement. C'est ce clivage qui permet l'utilisation du graphite pour l'écriture. En raison de sa structure en feuillet, le graphite est également utilisé industriellement comme lubrifiant et matériau réfractaire [109]. L'existence de ces plans empilés permet à différents ions ou molécules de s'intercaler. Ainsi, l'intercalation d'alcalins a permis d'obtenir des matériaux supraconducteurs avec une température critique maximale T_c de 11.5 K pour un composé de graphite intercalé par du calcium CaC_6 ¹⁴. En général ces propriétés physiques de métaux (conductivité électrique et thermique, flexibilité) et de non métaux (cristallisation en feuillets, dureté anisotrope) lui assure une large gamme d'utilisation; de la simple mine de crayon à l'industrie nucléaire (barre de contrôle), en passant par les lubrifiants, les produits réfractaires

(creusets, fours) et la métallurgie, les piles à combustibles, les batteries au lithium ainsi que les électrodes à pâte de carbone etc.

IV.1.2. Les nanotubes de carbone (NTC)

Les nanotubes de carbone sont l'un des quatre états allotropiques connus du carbone. Découverts pour la première fois par Sumo Iijima en 1991 [110] suite à la découverte du fullerène en 1985[111]. Ils sont des enroulements de feuillets de graphène dans un réseau hexagonal en formant un cylindre [111]. Etant donné que les NTC sont dérivés de fullerènes, ils sont appelés aussi fullerènes tubulaires. Les NTC ont gagné en popularité dans le domaine de la recherche en raison de leurs propriétés physiques et chimiques [112], ce qui les rend potentiellement utiles dans une grande variété d'applications dans les domaines de la science et de la technologie, en électrochimie, en optique, en électronique, etc. Ces matériaux sont également les premiers produits industriels issus de la nanotechnologie et ils sont souvent présentés comme le matériau miracle du XXII^{ème} siècle. En 2004, plus de deux milles articles scientifiques ont été publiés à leur propos [113]. Il existe trois types de nanotubes de carbone comme montré au (Figure II.6):

Les nanotubes mono-parois (SWCNT) qui correspondent à l'enroulement d'un seul feuillet de graphène sur elle-même [114], les nanotubes à double parois (DWCNT) et les nanotubes multi-parois (MWCNT) qui correspondent à l'enroulement de plusieurs feuillets. Ils peuvent alors atteindre un diamètre variant de 2 à 50 nm selon le nombre de cylindres. L'espacement inter-feuillets a été déterminé comme étant de l'ordre de 0.34 nm (distance entre deux feuilles de graphène). Il existe différentes méthodes d'élaboration de nanotubes, par « arc discharge », par ablation laser ou vaporisation mais la plus usuelle étant la voie CVD [115]. Les nanotubes de carbone peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. L'angle d'enroulement du feuillet de graphène, appelé hélicité, fixe la structure du nanotube. Vêt angle varie de 0 à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories appelées « chaise », « zigzag » et « chiral » [116,117]. Depuis 1996, le nombre d'études utilisant des électrodes à base de nanotubes est très important. Pour l'analyse, les électrodes composées de nanotubes sont généralement des CPE [118], des SPE [119] et sont généralement fonctionnalisées. Il faut noter que se sont généralement les MWCNT qui sont utilisés car moins onéreux que les SWCNT.

Les nanotubes ont en général des diamètres allant de la dizaine à la centaine de nanomètres et sa longueur ne dépasse pas quelques micromètres. Comme les nanotubes, elles sont le plus souvent utilisées dans des électrodes à pâtes de carbone [120], ou des électrodes sérigraphiées.

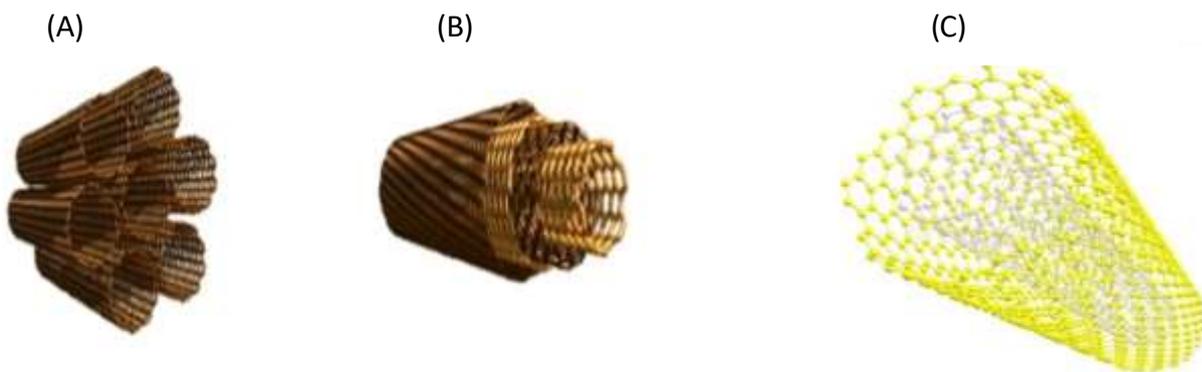


Figure II.6: Représentation schématique des trois classes de nanotube de carbone (A) mono-feuillet (SWCNT), (B) multi-feuillets (MWCNT) et (C) double feuillets.

IV.1.3. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont apparues dans les années 1880 grâce à Thomas Edison, comme filament dans une lampe à incandescence. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 1960 et 1970 que les fibres de carbone connaissent leur essor [121]. Elles sont généralement obtenues par la carbonisation suivie de la graphitisation du Polyacrylonitrile ($(\text{PAN} : \text{CH}_2\text{-CH-CN})_n$) ou de brai de carbone (charbon ou de pétrole). Elles sont principalement utilisées pour renforcer les matériaux composites ayant des propriétés mécaniques améliorées pour un poids réduit.

Les fibres de carbone sont le plus souvent utilisées pour leurs bonnes propriétés mécaniques [122]. Possédant des résistances en traction très élevées variant entre 200 et 800 GPa, module d'élasticité (module de Young), allongement à la rupture. Ce matériau est caractérisé par sa faible densité (1,7 à 1,9) Ceci permet de concevoir des matériaux composites ayant une densité similaire, ce qui représente un allègement très important par rapport à des matériaux métalliques, sa résistance élevée à la traction et à la compression, sa flexibilité, sa bonne conductivité électrique et thermique, sa tenue en température et son inertie chimique (sauf à l'oxydation).

Elles sont souvent utilisées comme renfort, enrobées dans des matrices polymères [121]. Leur utilisation en électrochimie reste très limitée particulièrement en électro-analyse. On trouve quelques études dans lesquelles elles servent de matériau d'électrodes nécessitant un dépôt de film métallique bismuth [123], ou mercure [124] ou antimoine. Les fibres peuvent aussi être incorporées dans des électrodes sérigraphiques notamment pour la détection de substances pharmaceutiques [125], ou pour la détection d'ions métalliques [126].

Fibre de carbone se compose de fibres extrêmement fines, d'environ cinq à dix micromètres de diamètre (Figure II.7), et est composée principalement d'atomes de carbone. Ceux-ci sont

agglomérés dans des cristaux microscopiques qui sont alignés plus ou moins parallèlement à l'axe long de la fibre. L'alignement des cristaux rend la fibre extrêmement résistante pour sa taille. Plusieurs milliers de fibres de carbone sont enroulées ensemble pour former un fil, qui peut être employé tel quel ou tissé.

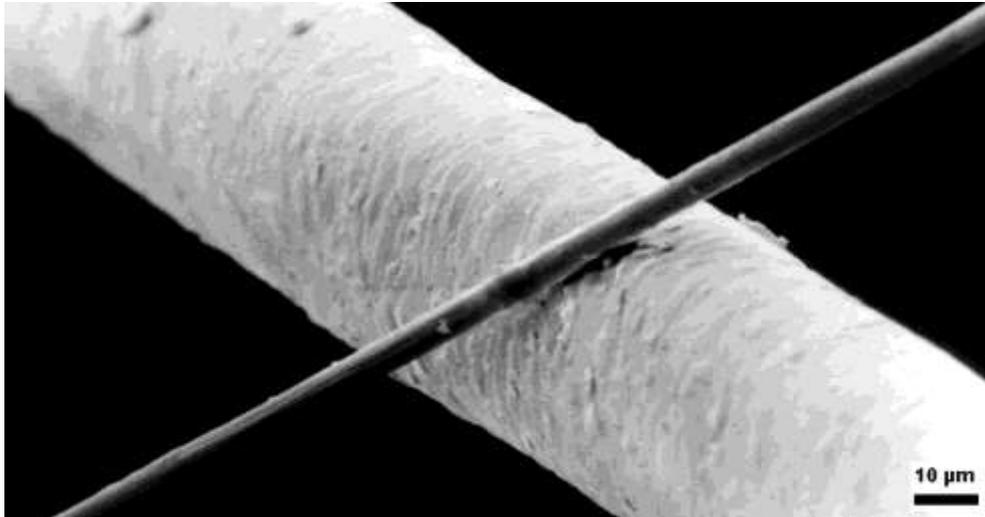


Figure II.7: Une fibre de carbone (fil fin) comparé à un cheveu (le fil épais).

Quand on observe une pièce en fibre de carbone, le motif géométrique que l'on voit correspond au tissage de toutes ces fibres (Figure II.8) Selon les propriétés mécaniques ou visuelles souhaitées, le motif du tissage peut varier.



Figure II.8: Une vue rapprochée sur du tissu en fibre de carbone.

Des électrodes 100% fibres de carbones modifiées existent, elles peuvent se présenter sous la forme de plusieurs fibres [123], ou de fibre unique dans le cas d'ultramicro-électrode. Celles-ci sont présentes dans des applications capteurs ou biocapteurs [127 –129]. La fibre enrobée par un

mélange de polymères, sert à la détection de pesticides comme le méthyl parathtyuion, ou de substances chimiques comme le 4-nitrophenol (PNP).

IV.2. Intérêt de la nanostructuration

Ces dernières années, la nanotechnologie est devenue très populaire dans le domaine des capteurs. En effet, l'incorporation de nanomatériaux dans la matrice d'électrodes peut avoir des effets bénéfiques sur les performances du capteur. Il a été prouvé que les nanomatériaux possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques nouvelles et très intéressantes. Concernant le domaine de l'électroanalyse, par rapport aux électrodes non modifiées, la littérature fournit des avantages principaux à l'utilisation d'électrodes modifiées avec des nanoparticules [130-132] :

- ❖ L'effet catalytique de certaines nanoparticules dans les réactions chimiques.
- ❖ L'augmentation de la surface active liée à la dimension des nanoparticules à surface spécifique élevée (une caractéristique commune à la plupart des nanoparticules).
- ❖ Transfert de charge plus rapide, pour les nanoparticules à bonne conductivité (nanoparticules métalliques, nanoparticules de carbone ...).

Certaines nanomatériaux (comme la silice mésoporeuse) permettent une fonctionnalisation aisée. Le choix du type de nanoparticules utilisées pour la nanostructuration du matériau dépendra des caractéristiques recherchées. Lors de la fabrication d'électrodes pour des applications de capteurs, les considérations budgétaires sont importantes.

V. Technique d'analyse utilisée : La technique électrochimique retenue pour mener à bien ce travail est la voltammétrie cyclique.

V.1. Voltampérométrie cyclique :

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique d'analyse. C'est une technique très utilisée en électrochimie. Elle est basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation (réactions d'oxydoréductions) des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Le but principal de la voltampérométrie est la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique qui se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des courbes appelées voltaampérogrammes. Cette technique repose sur le même principe que la voltampérométrie à balayage linéaire, mais avec plusieurs cycles de mesure en fonction du temps à une vitesse constante. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires aller-retour de façon à revenir au potentiel de départ (E_i).

V.2. Description de la méthode :

Dans une expérience de voltammétrie, un potentiel est imposé à l'électrode de travail est pris par rapport à une électrode de référence, alors que le courant faradique de réponse est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (un courant faradique est un courant dû à la réaction d'oxydoréduction). La réponse au courant sur un intervalle de potentiels est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion), le sens du balayage de potentiel est inversé, et le même intervalle de potentiel est balayé dans le sens opposé (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse). Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif [133]. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés. Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous forme d'une solution.

La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. Cette méthode utilise une électrode de référence (ER), une électrode de travail (ET), et une contre-électrode (CE). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisées).

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) du système à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par une électrolyte support. En mesurant la différence de potentiel ΔE_p , il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, on a accès à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de masse de l'analyte, sachant que la valeur du courant de pic dépend ces deux facteurs et d'autres facteurs, y compris la concentration de l'analyte. Le tracé des courbes courant-potentiel a pour objectif l'étude de la relation liant l'intensité du courant qui traverse l'électrode et son potentiel. La figure II.9 représenté l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$ avec ces grandeurs caractéristiques.

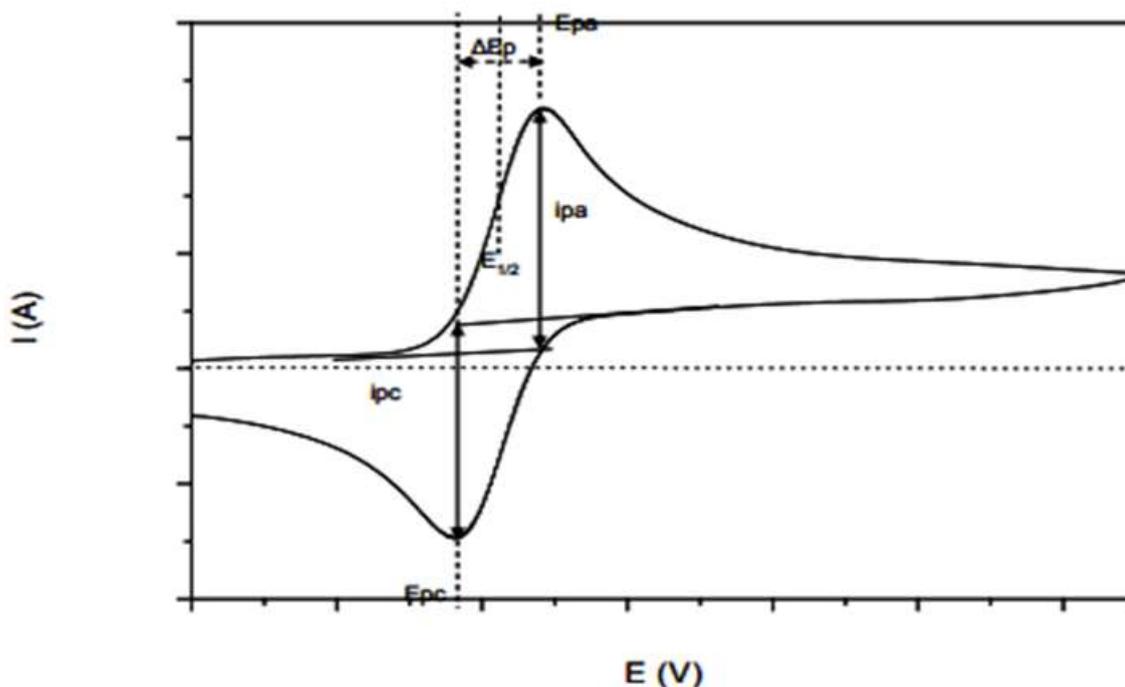


Figure II.9: Allure générale de la courbe voltampérométrique $I=f(E)$ et ses grandeurs caractéristiques.

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [134].
- Le pic anodique pour les balayages de potentiels croissants lors de l'oxydation de l'analyte.
- Le pic cathodique pour les balayages de potentiels décroissants lors de la réduction de l'analyte.

V.3. Avantages de la voltamétrie cyclique :

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

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés sur les électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [135,136].

Chapitre III

Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons décrire, d'une part les conditions expérimentales et la préparation des solutions utilisés, la préparation des électrodes à pâte de carbone (EPCs) modifiées par des complexes de type MOF (de Zn et de Cu) et un complexe de manganèse du type « salen » par la méthode de voltamètre cyclique.

I. Conditions expérimentales

I.1. Montage et appareils électrochimiques :

Tout au long de ce travail, le montage utilisé pour les expériences électrochimiques est constitué d'un ensemble potentiostat de type EC-Lab et d'un ordinateur (figure III.1). Les études sont réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes plongeant dans une solution électrolytique. Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltamétrie cyclique, et pour les électrocatalyses.

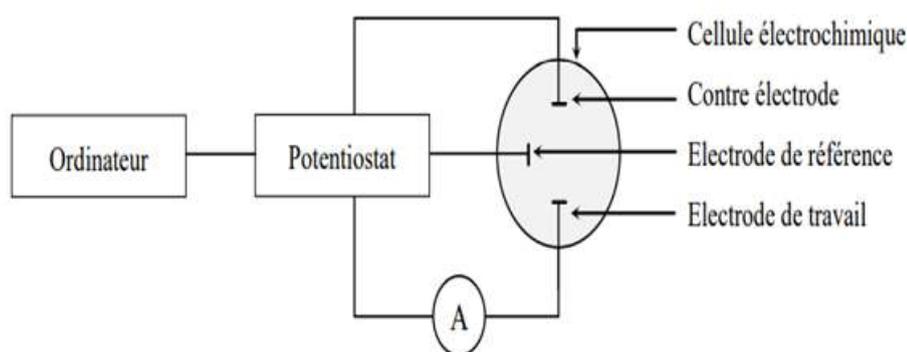


Figure III.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

I.1.1. Potentiostat :

Les expériences électrochimiques ont été effectuées à la température ambiante. A l'aide d'un potentiostat/galvanostat EC-Lab, piloté par un ordinateur utilisant le logiciel EC-Lab pour l'enregistrement des données.



Figure III.2: Potentiostat EC-Lab.

I.1.2. Cellules électrochimiques :

L'étude par voltamètre cyclique est réalisée dans une cellule électrochimique simple en verre pouvant recevoir trois électrodes. La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat. Le schéma est représenté sur la Figure III.3.

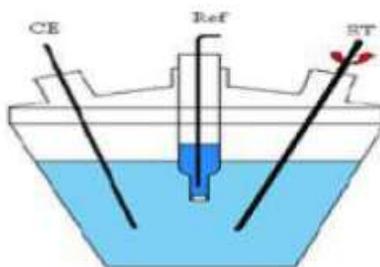


Figure III.3: Schéma d'une cellule électrochimique Classiquement à trois électrodes.

I.1.3. Electrodes utilisées : Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes:

➤ **Electrode de travail (ET):**

L'électrode utilisée dans ce travail est une électrode à pâte de carbone modifiée par des nanomatériaux, de 2 mm de diamètre utilisée pour tracer les courbes de voltamétrie cyclique. Cette électrode est la partie essentielle de notre travail car c'est à sa surface que se déroulent les échanges électrochimiques responsables de l'analyse. Il est donc primordial d'optimiser sa surface active afin de démultiplier l'intensité des phénomènes dont elle est le siège.



Figure III.4: Electrode de travail.

➤ **Electrode de référence (ER) :**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé en Chlorure de Potassium KCl (ECS) de marque Radiometer-Analytical. Le potentiel de cette électrode est constant et connu (0,24 V/ESH à 25°C) ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail en mesurant la tension entre ces deux électrodes. Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence.



Figure III.5: Electrode de référence au calomel saturé.

➤ **Contre Electrode (CE):**

Appelée aussi électrode auxiliaire ou électrode secondaire, elle est constituée dans notre cas d'un fil de platine. Elle permet de fermer le circuit électrique, donc le passage du courant dans la cellule électrochimique.



Figure III.6: Electrode auxiliaire de platine.

I.2. préparation des solutions :

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électro activité le plus large possible et une bonne conductivité.

➤ Matériels :

Bécher (10 ml, 100 ml, 150 ml), Barre d'agitation en verre, balance analytique.

- Nous avons testé quelques solutions électrolytiques afin de trouver celle qui convient le mieux pour notre travail :

Les solutions aqueuses sont préparées avec de l'eau distillée, puisque les produits étudiés sont solubles dans l'eau, nous avons choisi l'eau distillée comme solvant qui répond à la plupart des applications quotidiennes.

➤ **Solution aqueuse tampon phosphate :** Le tampon phosphate PO_4 a été préparé en mélangeant des quantités appropriées de chlorure de potassium KCL et de chlorure de sodium NaCl et d'hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 et de phosphate de potassium monobasique KH_2PO_4 . Pour préparer 100 ml de solution PBS (phosphate-buffered saline), nous avons utilisé les quantités données dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau III.1: Les quantités des réactifs de la solution tampon.

| Concentration | Réactifs | Quantités |
|---------------|---------------------------|-----------|
| 137 mM | NaCl | 0.8 g /L |
| 2.7 mM | KCl | 0.02 g /L |
| 10 mM | Na_2HPO_4 | 0.142 g/L |
| 1.76 mM | KH_2PO_4 | 0.024 g/L |

➤ Solution aqueuse de chlorure de potassium :

Tableau III.2: Les quantités des réactifs de la solution aqueuse de chlorure de potassium.

| Concentration | Réactifs | Quantités | Formule |
|---------------|-----------------------|-----------|----------------------|
| 0.1M | Chlorure de potassium | 7.49g | KCl |
| | Eau distillé | 150ml | H_2O |

➤ **Solution aqueuse de sulfate de sodium :**

Tableau III.3: Les quantités des réactifs de la solution aqueuse de sulfate de sodium.

| Concentration | Réactifs | Quantités | Formule |
|---------------|-------------------|-----------|---------------------------------|
| 0.1M | Sulfate de sodium | 3.62g | Na ₂ SO ₄ |
| | Eau distillé | 150ml | H ₂ O |

On a réduit le nombre de mole à 0.67 mol pour le KCL et à 0.17 mol pour le Na₂SO₄ au lieu de 1 mol, à cause d'un problème de solubilité des produits utilisé.

➤ **Solution organique :** Cette solution est formée d'acétonitrile (solvant) et de sel support qui est le tetrabutylammoniumperchlorate (TBAP).

Tableau III.4: Les quantités des réactifs de la solution organique.

| Concentration | Réactifs | Quantités | Formule |
|---------------|------------------------|-----------|--|
| | Sel (TBAP) | 0.342g | (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(ClO ₄) |
| 0.1 M | Solvant (Acétonitrile) | 10ml | C ₂ H ₃ N |

II. Préparation des électrodes modifiées à pâte de carbone

II.1. Préparation des pâtes :

Toutes les pâtes sont préparées manuellement. Cela consiste à bien mélanger les ingrédients dans un mortier en agate avec un pilon (figure III.7) pendant quelque minute jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Toutes les pâtes sont préparées dans les mêmes conditions pour assurer la reproductibilité des résultats.

Les différents composés utilisés pour la préparation des différentes pâtes utilisées dans ce manuscrit sont :

- Carbone graphite (CG) (poudre) avec une taille moyenne de particule inférieure à 20 µm.
- les fibres de carbone (FC) de 100 nm de diamètre et de 20 à 200 µm de longueur.
- les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) de 6 à 13 nm de diamètre et de 2,5 à 20 µm de longueur.
- L'huile de paraffine utilisée comme liant pour les produits.
- Complexe de type MOF (Cu- Zn).
- complexe organique de manganèse [H₂SALEN]Cl.

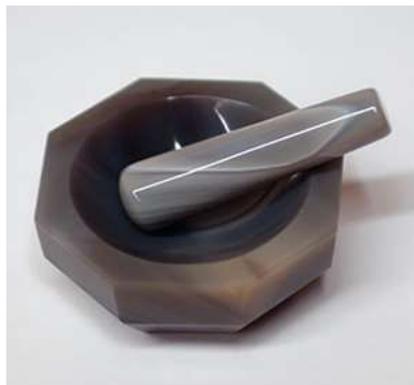


Figure III.7: Mortier en agate utilisé pour le broyage des mélanges.

➤ Nous avons préparé 0.1g de pâte, les différentes pâtes préparées dans ce travail sont composées de :

Tableau III.5: Proportions utilisées pour la préparation des pâtes de Carbone.

| Masse (mg) Pâte | Graphite | H. paraffine | NTC | Fibre | MOF (Zn) | MOF (Cu) | complexe de Mn | Totale de la pâte |
|--------------------|----------|-----------------|-----|-------|-------------|-------------|-------------------|----------------------|
| 1 | 90 | 5 | | | 5 | | | 100 |
| 2 | 85 | 5 | 5 | | 5 | | | 100 |
| 3 | 80 | 5 | 10 | | 5 | | | 100 |
| 4 | 75 | 5 | 15 | | 5 | | | 100 |
| 5 | 85 | 5 | | 5 | 5 | | | 100 |
| 6 | 80 | 5 | | 10 | 5 | | | 100 |
| 7 | 75 | 5 | | 15 | 5 | | | 100 |
| 8 | 90 | 5 | | | | 5 | | 100 |
| 9 | 85 | 5 | 5 | | | 5 | | 100 |
| 10 | 80 | 5 | 10 | | | 5 | | 100 |
| 11 | 75 | 5 | 15 | | | 5 | | 100 |
| 12 | 85 | 5 | | 5 | | 5 | | 100 |
| 13 | 90 | 5 | | | | | 5 | 100 |
| 14 | 85 | 5 | 5 | | | | 5 | 100 |

Pour la préparation de chaque pâte on a pesé tous les ingrédients dans une boîte de Pétri à l'aide d'une balance, et mélanger bien dans un mortier en agate. Les pâtes résultantes ont été insérées manuellement dans les cavités cylindriques du corps de l'électrode. Le contact électrique est assuré par un fil de graphite.

II.2. Remplissage de l'électrode :

Avant chaque remplissage, la cavité de l'électrode est nettoyée en plongeant cette dernière dans un bécher d'eau distillée, puis dans un autre bécher contenant une solution d'acide nitrique pendant quelque seconde (10s). Enfin l'électrode est bien rincée à l'eau distillée et séchée à l'aide d'un sèche-cheveux. Après avoir rempli la cavité avec de la pâte, on utilise le papier abrasif de type 4000 pour lisser sa surface. Le schéma sur la figure III.8 illustre les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode de travail.

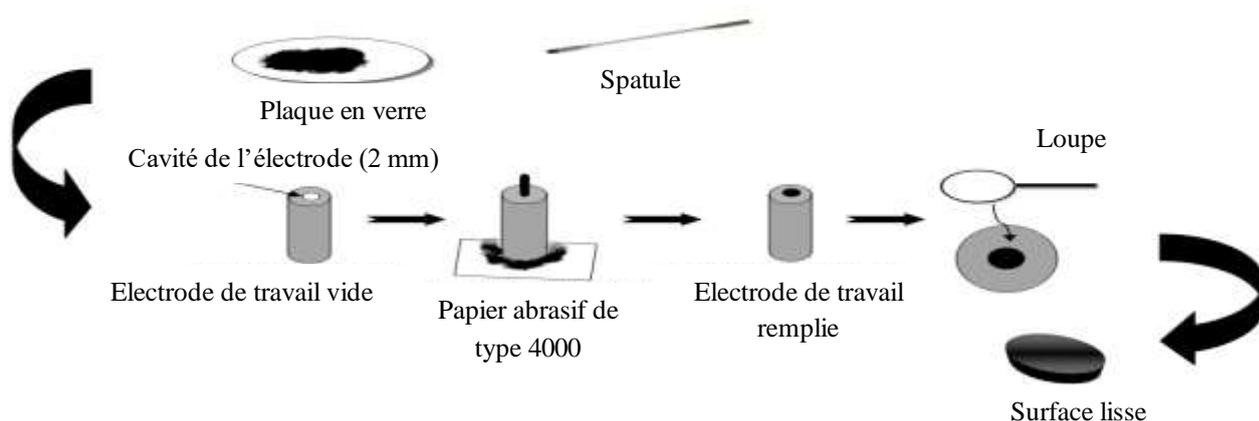


Figure III.8: Schéma représentant les différentes étapes effectuées pour le remplissage de l'électrode de travail.

II.3. Nettoyage de la cavité de l'électrode :

Le nettoyage de l'électrode à cavité se fait dans un bain à ultrasons. Un bécher contenant l'électrode dans de l'eau distillée est plongé dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes à la température de 40 °C (avec une fréquence de vibration allant de 25 à 45).

Ensuite un contrôle est effectué afin de vérifier si la cavité est bien débarrassée des grains du matériau. Pour cela, on trace un voltamperogramme de l'électrode vide.



Figure III.9: un bain ultrason.

III. Résultats et discussions des voltamogrammes

III.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique (VC)

III.1.1. Etude électrochimique de l'électrode seule (sans la pâte de carbone) :

Avant de commencer l'étude du comportement électrochimique, nous avons examiné le comportement de cette électrode par voltammétrie cyclique, en utilisant des différentes solutions électrolytiques (KCl, Na_2SO_4 , CH_3CN et la solution tampon phosphate). L'électrode de travail (EPC) est plongée dans une cellule contenant la solution et les deux électrodes (la référence et l'auxiliaire).

La superposition des courbes obtenues nous permet de comparer entre ces différentes solutions.

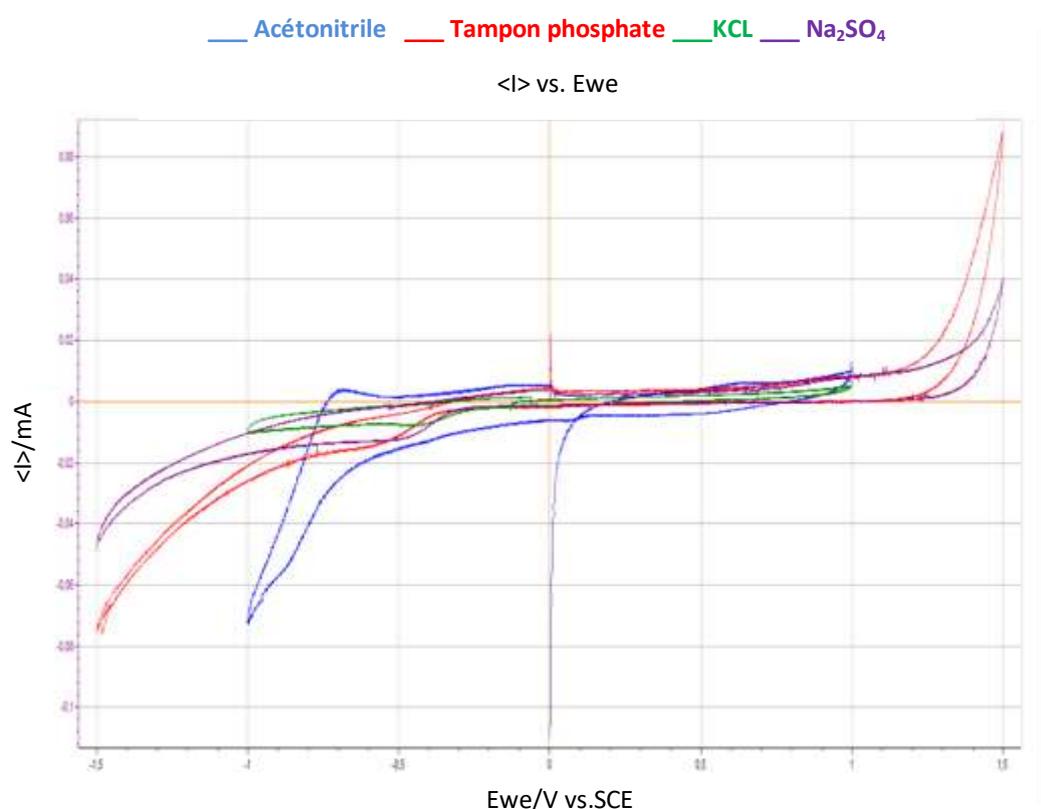


Figure III.10: Domaines d'électroactivité des quatre solutions électrolytiques étudiées, enregistés sur une EPC (nue) à $V=20$ mV/s.

- Ces courbes ne présentent pas de pics significatifs dans le domaine des potentiels explorés. Cependant, on remarque la présence d'un courant cathodique vers $E=-0,85$ V/ECS, particulièrement accentué pour le cas de la solution d'acétonitrile (courbe en bleu). Ceci est probablement dû à la présence d'oxygène moléculaire fortement dissout dans l'acétonitrile.

III.1.2. Etude électrochimique d'électrode à pâte de carbone modifiée

III.1.2.1. Electrode a pâte de carbone modifiée par un MOF de zinc :

- Comportement électrochimique du MOF de zinc noté (Zi 103) seul:

Une pâte de carbone modifiée constituée d'un mélange contenant du graphite à 90 %, le complexe MOF Zi 103 à 5 % et de l'huile de paraffine à 5 % est soigneusement préparée avant d'être introduite dans la cavité de l'électrode (voir plus haut le protocole de remplissage de la cavité).

Le voltampérogramme cyclique de cette nouvelle électrode, tracé dans une solution d'acétonitrile à 20 mV/s est représenté dans la figure ci-dessous. La réduction de l'oxygène moléculaire est toujours observable sur la courbe en bleue, où le balayage des potentiels est compris entre -1 V et +1 V. Mis à part ce courant, la figure ne présente aucun autre courant attribuable au complexe MOF de Zinc.

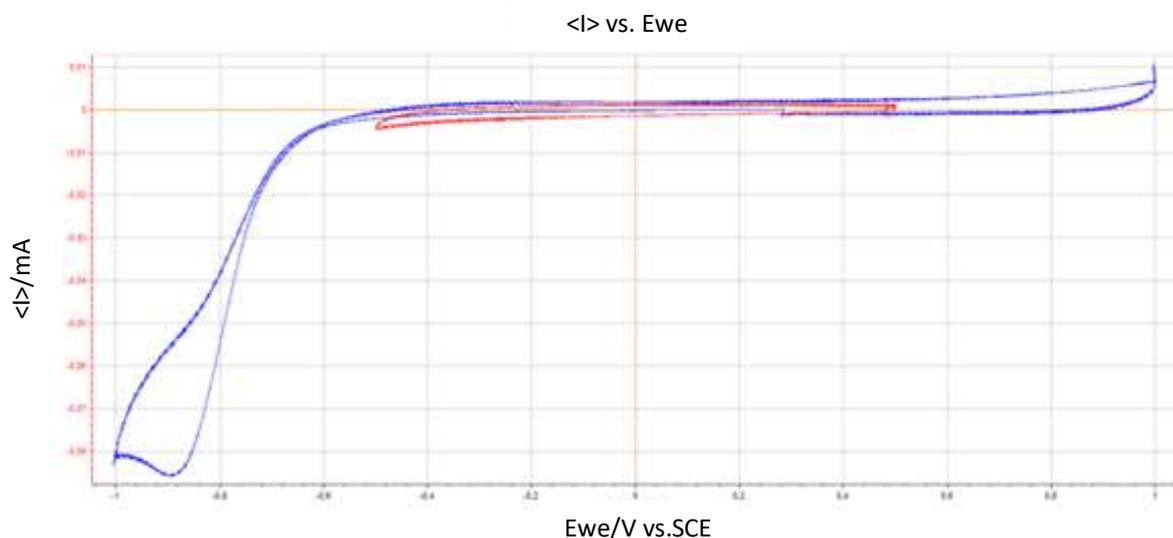


Figure III.11: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Zi 103 dans l'acétonitrile $V=20\text{mV/s}$.

❖ La superposition de voltampérogramme de cette même électrode à vitesses de 20 mV/s et l'électrode seule (sans pâte) dans la même solution d'acétonitrile est représentée sur la figure III.12.

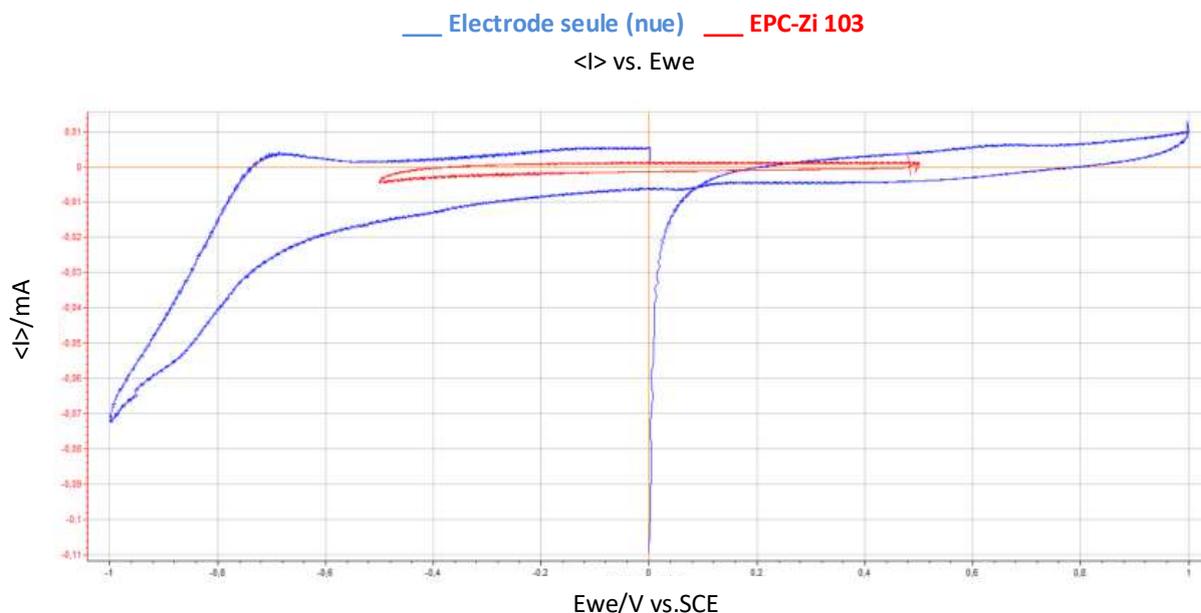


Figure III.12: Voltamogrammes cyclique enregistré sur EPC- Zi 103 et l'électrode seule, à $V=20$ mV/s dans la solution d'acétonitrile.

➤ **Effet de la vitesse de balayage :**

La superposition des voltampérogrammes de cette même électrode aux vitesses de 20 et de 50 mV/s montre une augmentation du courant capacitif, résultat prévisible par la théorie (proportionnalité du courant avec la vitesse de balayage dans la relation de Randles-Sevcik). (Figure III.13).

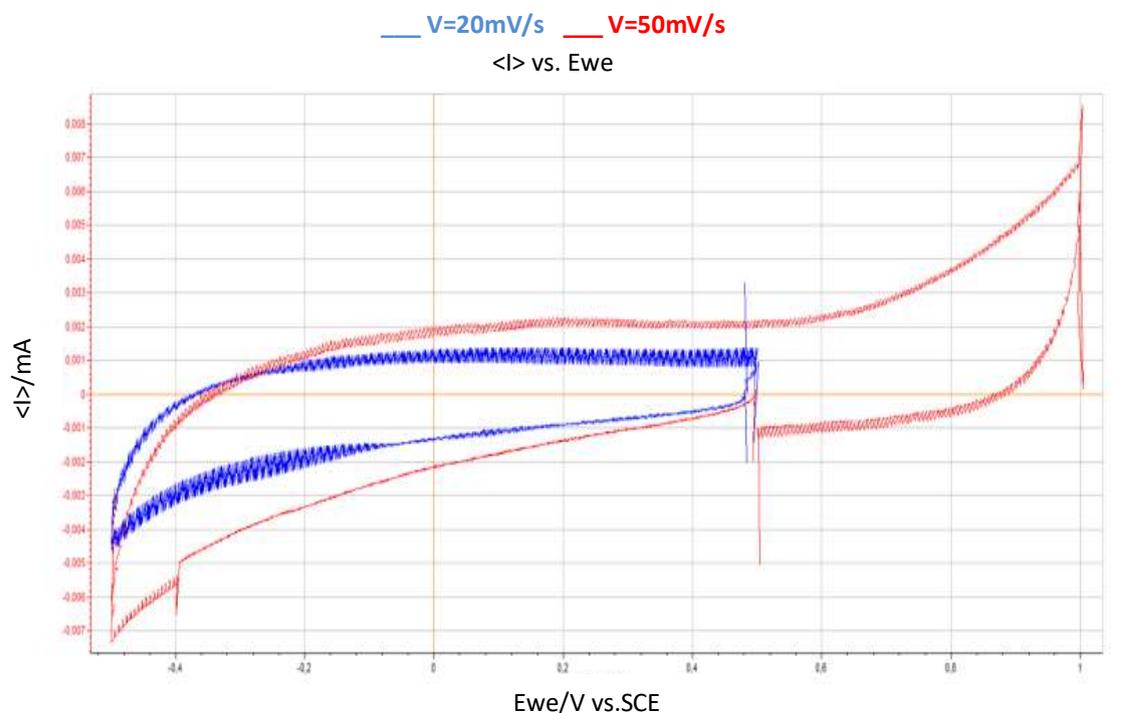


Figure III.13: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Zi 103 dans la solution d'acétonitrile à $V= (20 \text{ et } 50) \text{ mV/s}$.

➤ Effet de l'ajout des nanotubes de carbone (NTC) sur le MOF de zinc (Zi 103)

Nous avons préparé trois pâtes de carbone avec différents pourcentages en NTC (5%, 10% et 15%), tel que représenté dans ce tableau :

Tableau III.6: Proportions utilisées pour la préparation des trois pâtes de (Zi 103+NTC).

| Pâte | % NTC | % Graphite | % MOF | % Paraffine | % Total de la pâte |
|------|-------|------------|-------|-------------|--------------------|
| 1 | 5 % | 85 % | 5 % | 5 % | 100 % |
| 2 | 10 % | 80 % | 5 % | 5 % | |
| 3 | 15 % | 75 % | 5 % | 5 % | |

Ensuite nous avons tracé les courbes voltammétriques de chaque pâte dans la solution d'acétonitrile, La figure III.14, représente la superposition de ces Voltamogrammes avec l'électrode seule (essai blanc) et l'EPC-Zi 103 (MOF seul) dans le même milieu à $V=20$ mV/s.

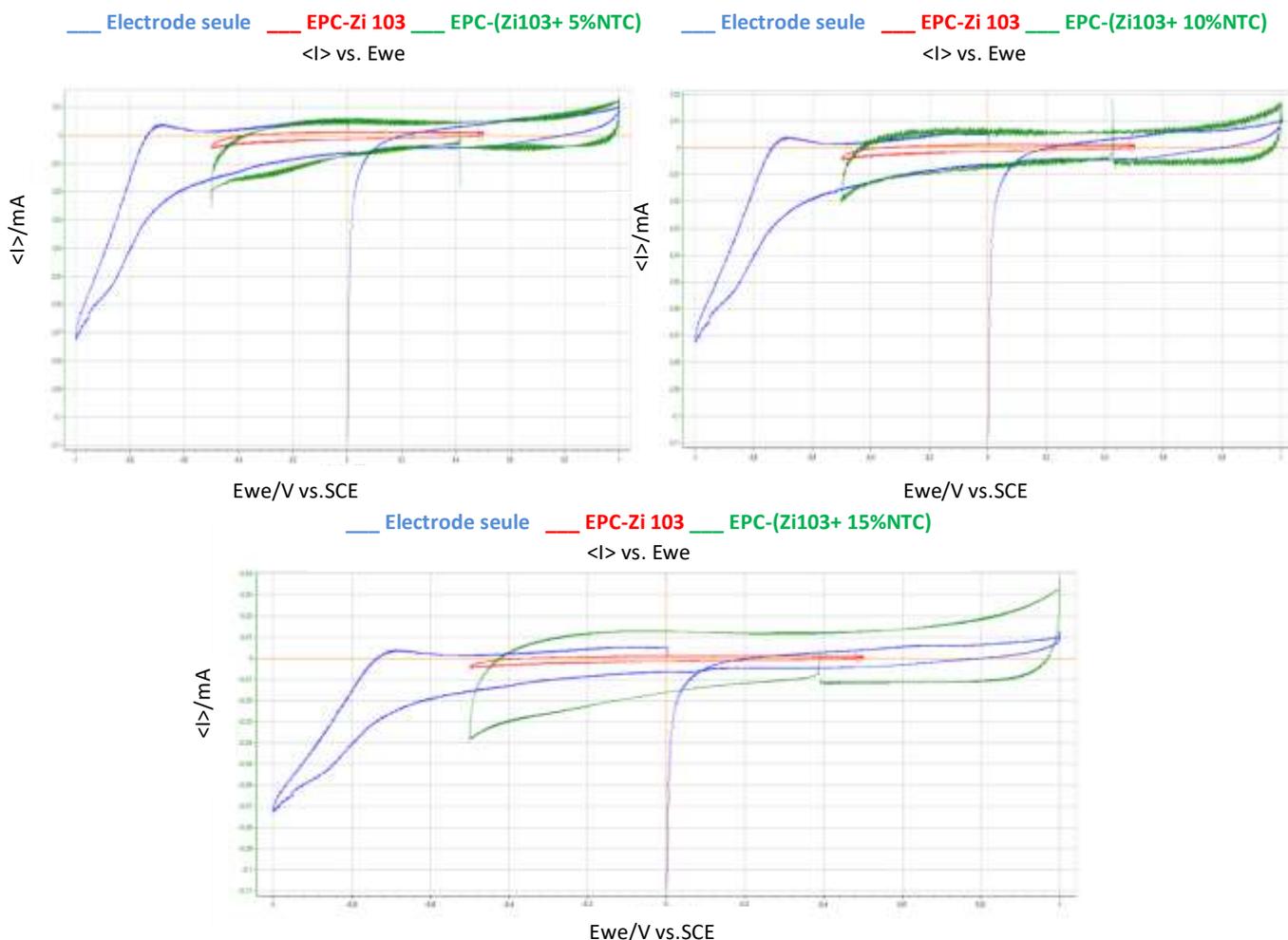


Figure III.14: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %,15 %), EPC-Zi 103 et l'électrode seule, dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s.

- **Effet du pourcentage des nanotubes de carbone(NTC)**
- ❖ La superposition des voltamogrammes cycliques obtenu pour l'EPC-(Zi 103 + NTC) à différents pourcentages de NTC (5%, 10%, 15%) à $V=20\text{mV/S}$, est représentée sur la figure III.15.

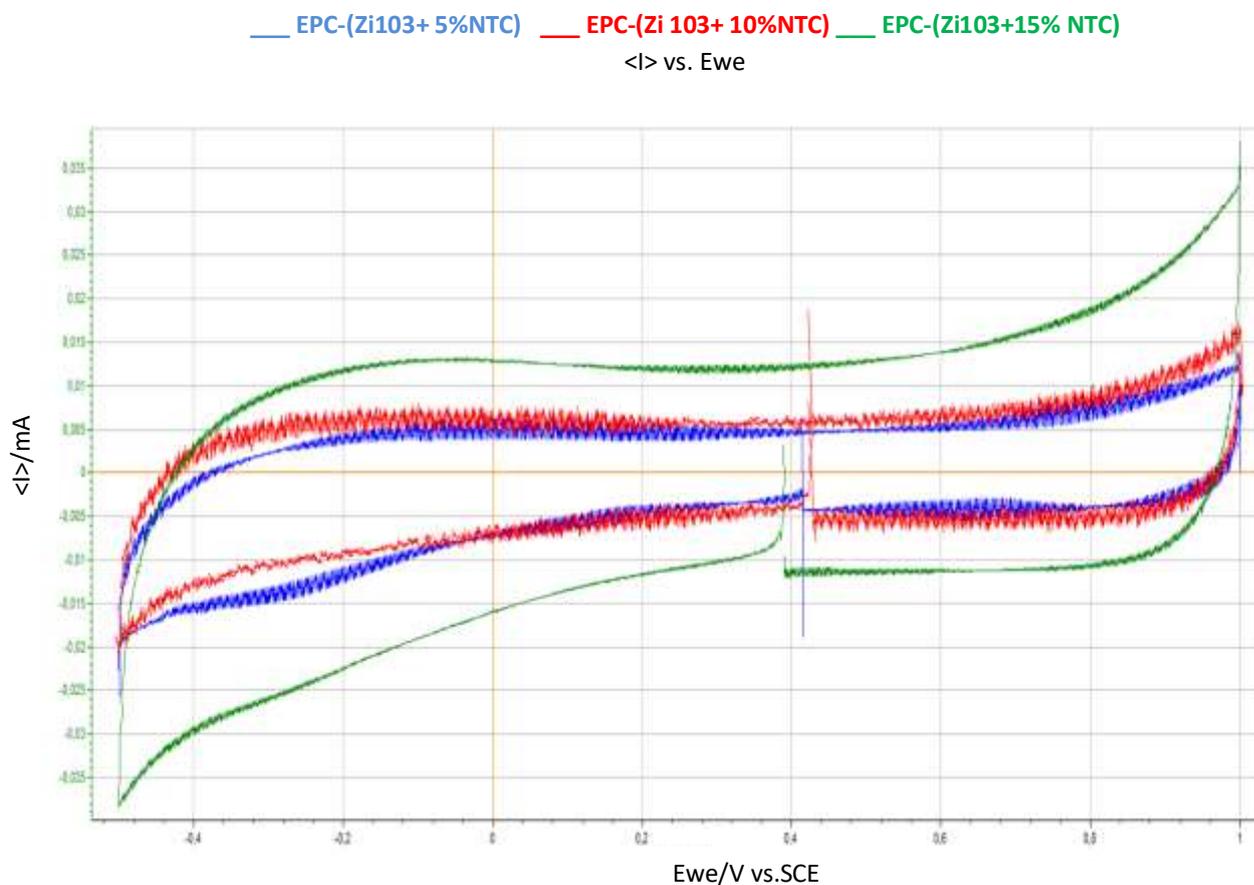


Figure III.15: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 % ,10 % , 15 %), dans l'acétonitrile $V= 20 \text{ mV/s}$.

- ❖ La superposition des voltagrammes cycliques obtenu pour l'EPC-(Zi 103 + NTC) à différents pourcentages de NTC (5% , 10% , 15%) à $V=50\text{mV/S}$, est représentée sur la figure III.16.

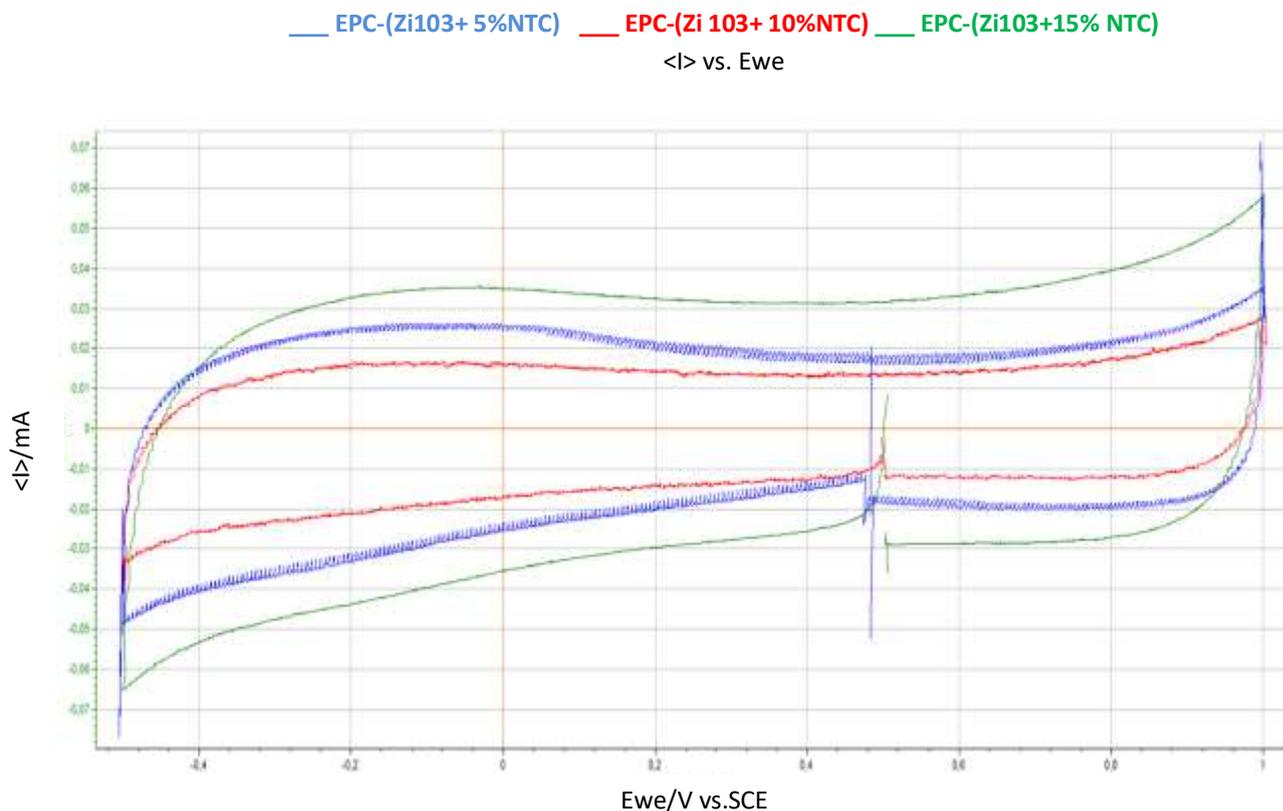


Figure III.16: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %,15 %), dans l'acétonitrile $V= 50$ mV/s.

- Voltamogrammes cycliques enregistrés à 15% de Nanotube (NTC) fait augmenter le courant capacitif est quand ce dernier augmente on ne voie pas bien le courant faradique.

Dans le cas de Nanotube la meilleure réponse électrochimique elle est donnée pour des pourcentages de (5% et 10%).

A 5% de nanotube (NTC) et 5% de MOF et une petite vitesse $V=20$ mV/s en remarque une petite bosse que on n'a pas vu pour les mêmes pourcentages lorsque on a augmenté la vitesse à $V=50$ mV/s ; la petite bosse elle a disparu. Figure (III.15 ; III.16).

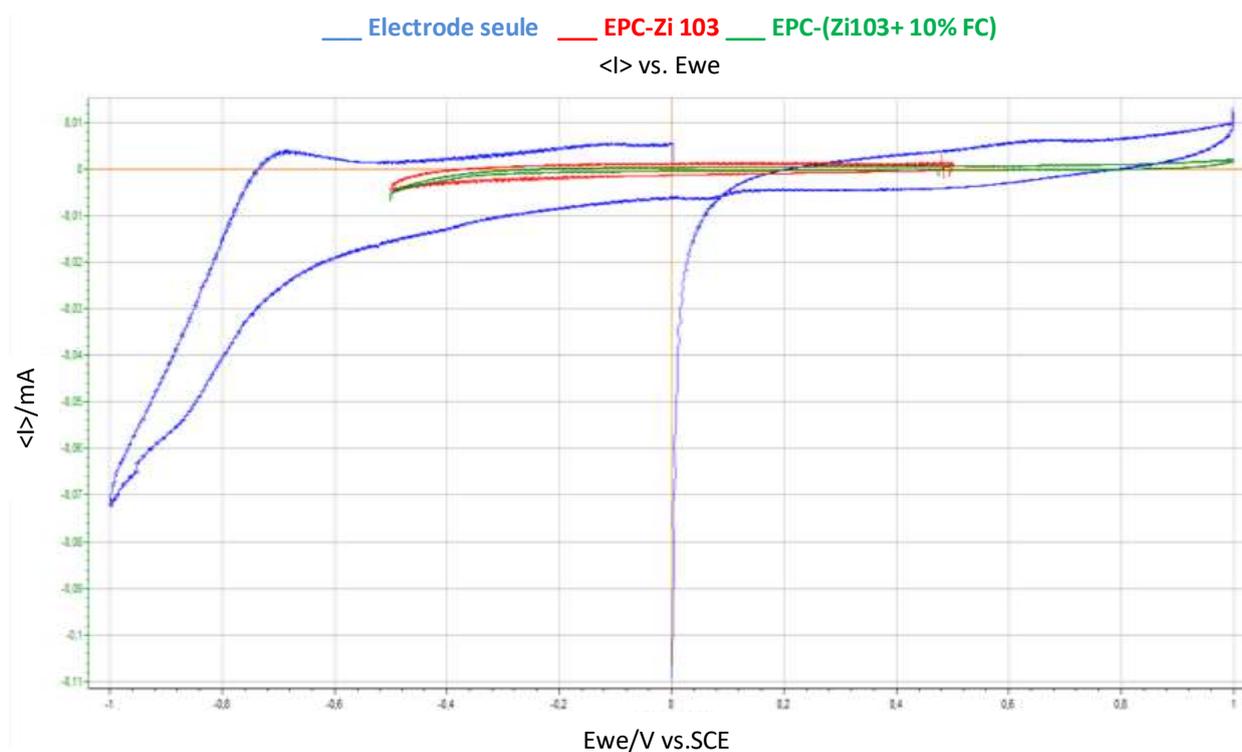
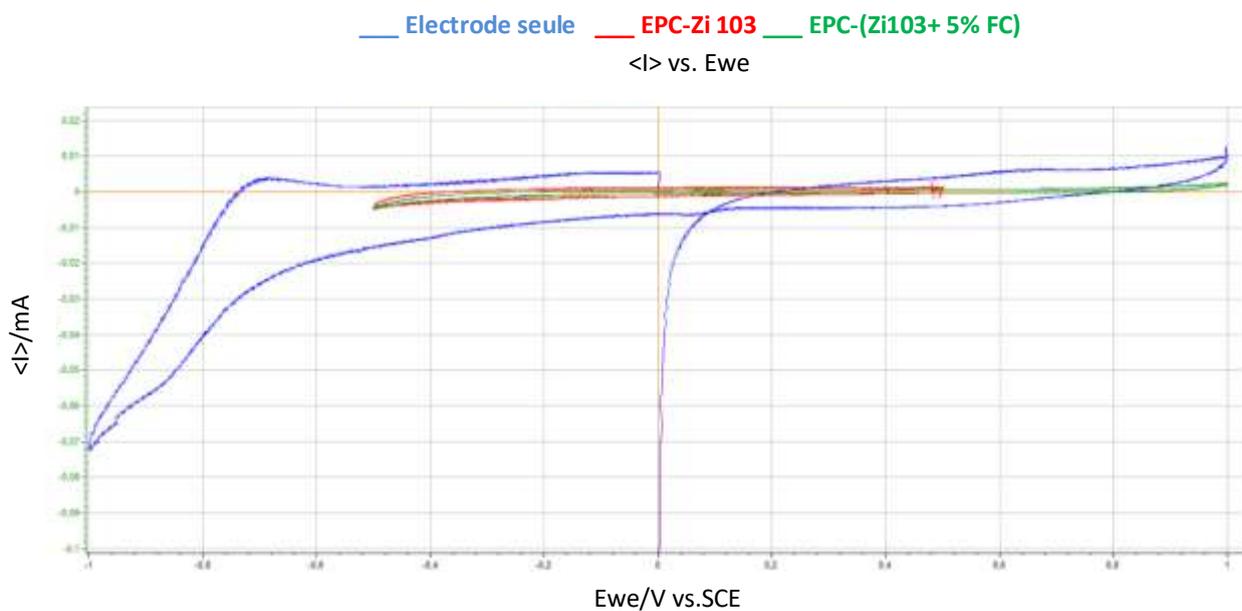
➤ Effet de l'ajout des Fibres de carbone (FC) sur le MOF de zinc (Zi 103)

Nous avons préparé trois pâtes de carbone avec différents pourcentages en FC (5 %, 10 % et 15 %), tel que représenté dans ce tableau :

Tableau III.7: Proportions utilisées pour la préparation des trois pâtes de (Zi103+FC).

| Pâte | % FC | % Graphite | % MOF | % Paraffine | % Total de la pâte |
|------|------|------------|-------|-------------|--------------------|
| 1 | 5 % | 85 % | 5 % | 5 % | 100 % |
| 2 | 10 % | 80 % | 5 % | 5 % | |
| 3 | 15 % | 75 % | 5 % | 5 % | |

Ensuite nous avons tracé les courbes voltammétriques de chaque pâte dans la solution d'acétonitrile, La figure III.17, représente la superposition de ces Voltamogrammes avec l'électrode seule (sans pâte) et l'EPC-Zi 103 dans le même milieu à $V=20$ mV/s.



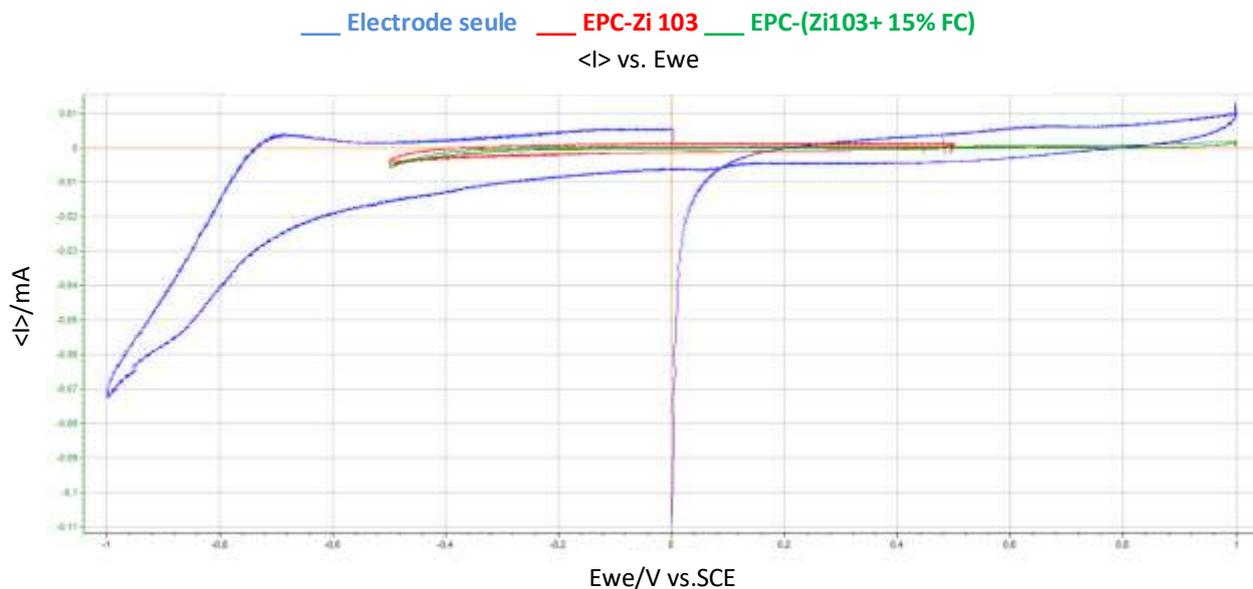


Figure III.17: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +FC) à différents pourcentages en FC (5 %, 10 % et 15 %), EPC-Zi 103 et l'électrode seule, dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s.

➤ **Effet du pourcentage des Fibres de carbone:**

❖ La superposition des voltagrammes cycliques obtenu pour l'EPC-(Zi 103 + FC) à différents pourcentages de FC (5%, 10%, 15%) à $V=20$ mV/S, est représentée sur la figure III.18.

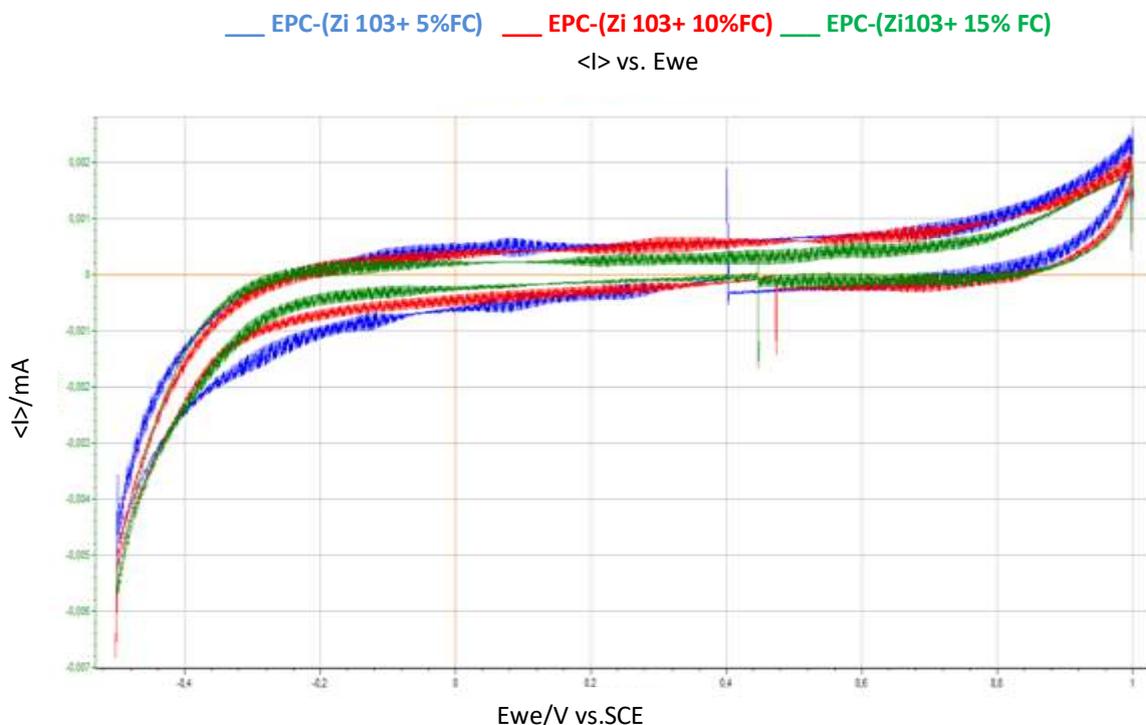


Figure III.18: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +FC) à différents pourcentages en FC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile, $V= 20$ mV/s.

❖ La superposition des voltammogrammes cycliques obtenu pour l'EPC-(Zi 103 + FC) à différents pourcentages de FC (5%, 10%, 15%) à $V=50$ mV/S, est représentée sur la figure III.19.

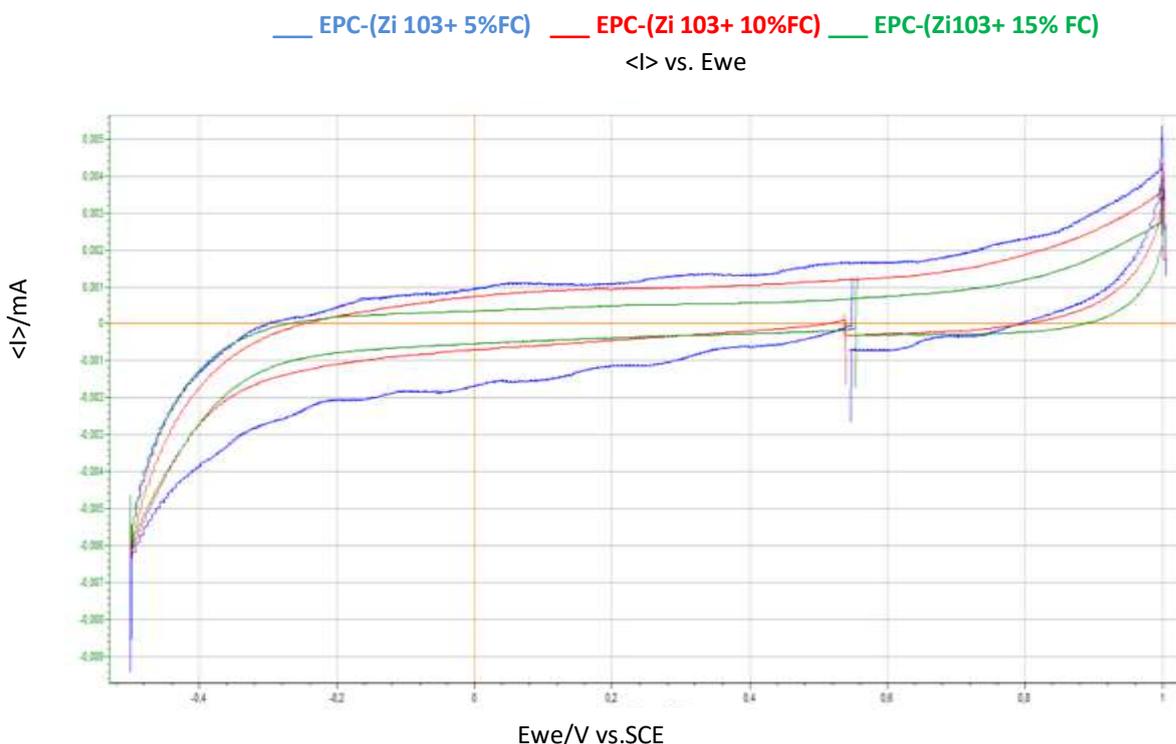


Figure III.19: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 103 +FC) à différents pourcentages en FC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile $V= 50$ mV/s.

- Quand on est passés de 5% à 15 % de FC, le courant capacitif a diminué pour les deux vitesses 20 mV/s et 50 mV/s.

III.1.2.2. Electrode a pâte de carbone modifiée par un MOF de cuivre

- **Comportement électrochimique du MOF de cuivre noté (Zi 105) seul :**

Une pâte de carbone modifiée constituée d'un mélange contenant du graphite à 90 %, le complexe MOF Zi 105 à 5 % et de l'huile de paraffine à 5 % est soigneusement préparée avant d'être introduite dans la cavité de l'électrode (voir plus haut le protocole de remplissage de la cavité).

Le voltampérogramme cyclique de cette nouvelle électrode, tracé dans une solution d'acétonitrile à 50 mV/s est représenté dans la figure ci-dessous. (Malheureusement, nous avons perdu beaucoup de courbes, et nous n'avons pas pu les récupérer).

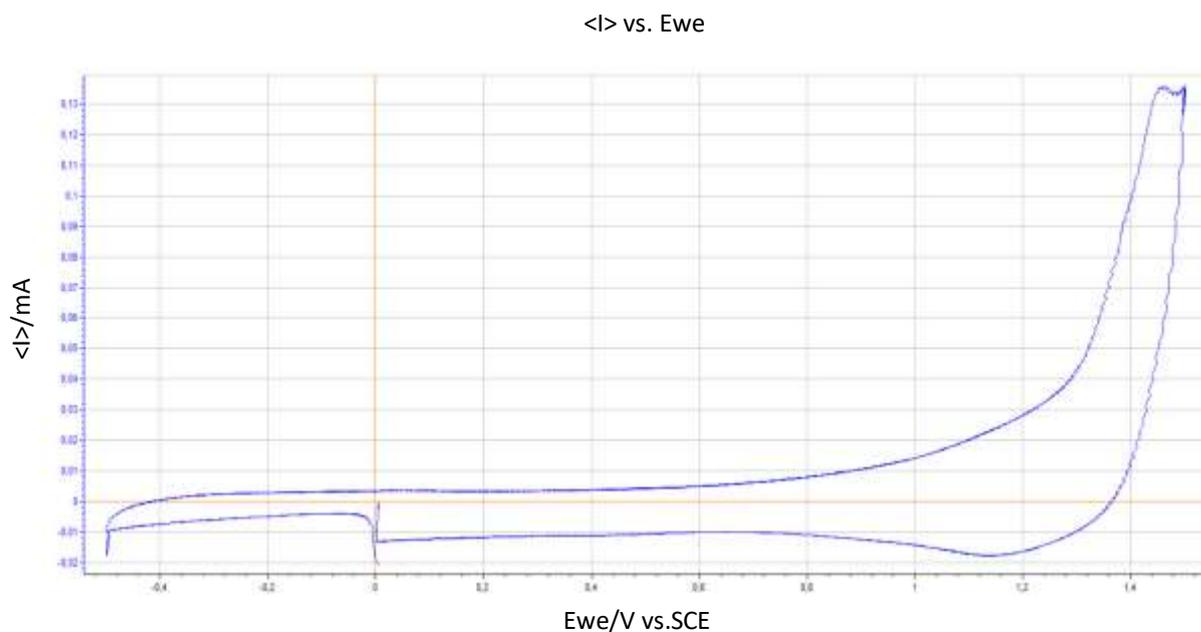


Figure III.20: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Zi 105 dans l'acétonitrile $V=50$ mV/s.

➤ **Effet de l'ajout des nanotubes de carbone (NTC) sur le MOF de cuivre (Zi 105)**

Nous avons préparé trois pâtes de carbone avec différents pourcentages en NTC (5%, 10% et 15%), tel que représenté dans ce tableau :

Tableau III.8: Proportions utilisées pour la préparation des trois pâtes de (Zi 105+NTC).

| Pâte | % NTC | % Graphite | % MOF | % Paraffine | % Total de la pâte |
|------|-------|------------|-------|-------------|--------------------|
| 1 | 5 % | 85 % | 5 % | 5 % | 100 % |
| 2 | 10 % | 80 % | 5 % | 5 % | |
| 3 | 15 % | 75 % | 5 % | 5 % | |

Ensuite nous avons tracé les courbes voltammétriques de chaque pâte dans la solution d'acétonitrile, La figure III.21, représente la superposition de ces Voltammogrammes avec l'électrode seul (sans pâte) dans le même milieu à $V=20$ mV/s.

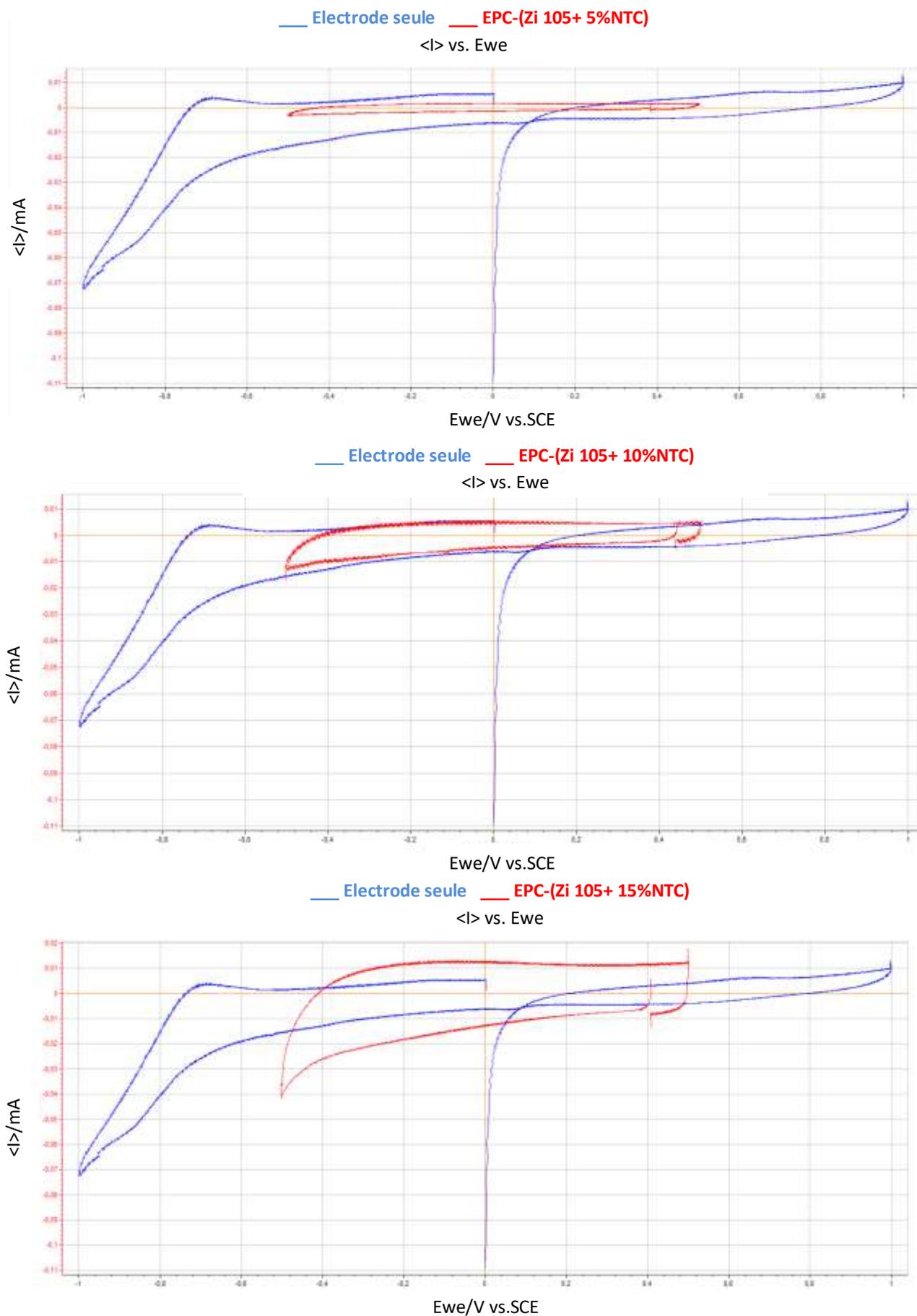


Figure III.21 : Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 % et 15 %) et l'électrode seule, dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s.

❖ La superposition des Voltamogrammes EPC-(Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 % et 15 %) avec l'EPC-Zi 105 dans le même milieu à V=50 mV/s.

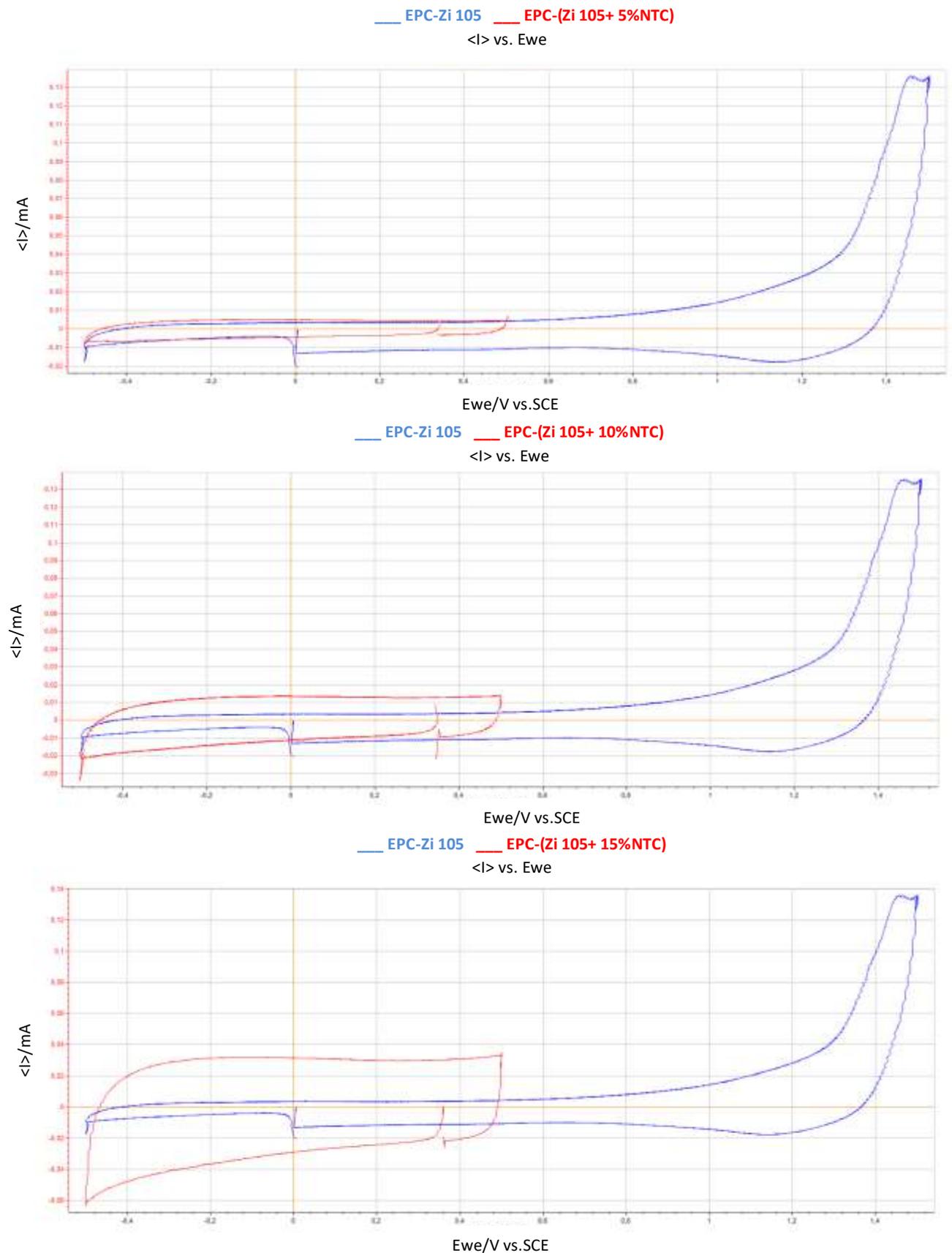


Figure III.22: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 % et 15 %) et EPC-Zi 105, dans l'acétonitrile V= 50 mV/s.

➤ **Effet du pourcentage des nanotubes de carbone (NTC):**

❖ La superposition des voltammogrammes cycliques obtenu pour l'EPC-(Zi 105 + NTC) à différents pourcentages de NTC (5%, 10%, 15%) à $V=20\text{mV/S}$, est représentée sur la figure III.23.

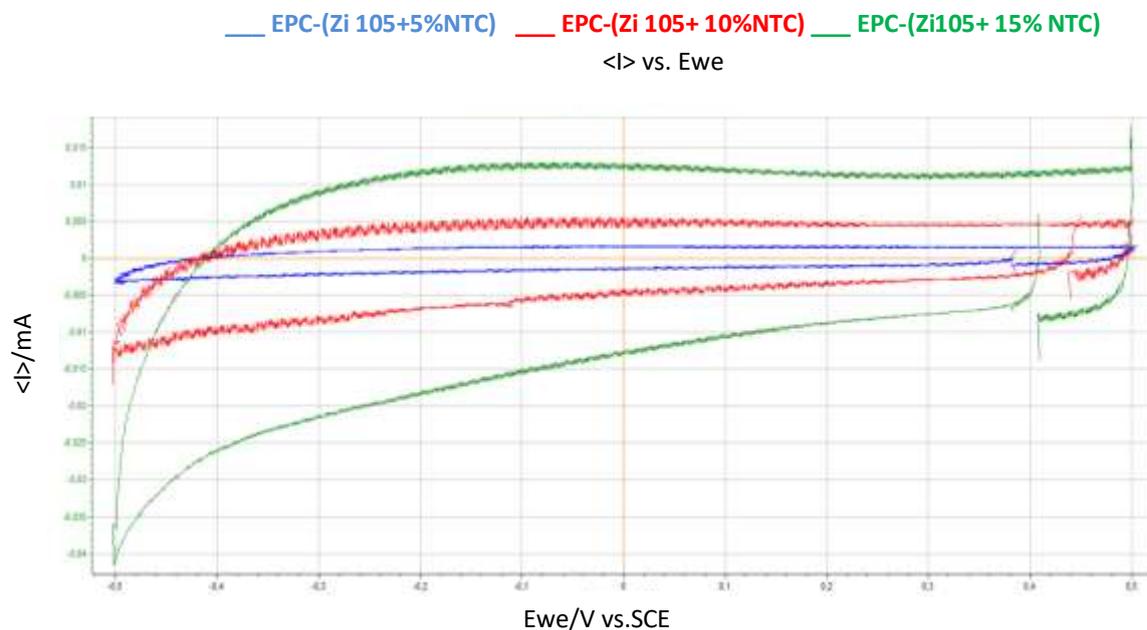


Figure III.23: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10 %, 15 %), dans l'acétonitrile $V= 20 \text{ mV/s}$.

❖ La superposition des voltammogrammes cycliques obtenu pour l'EPC-(Zi 105 + NTC) à différents pourcentages de NTC (5%, 10%, 15%) à $V=50\text{mV/S}$, est représentée sur la figure III.24.

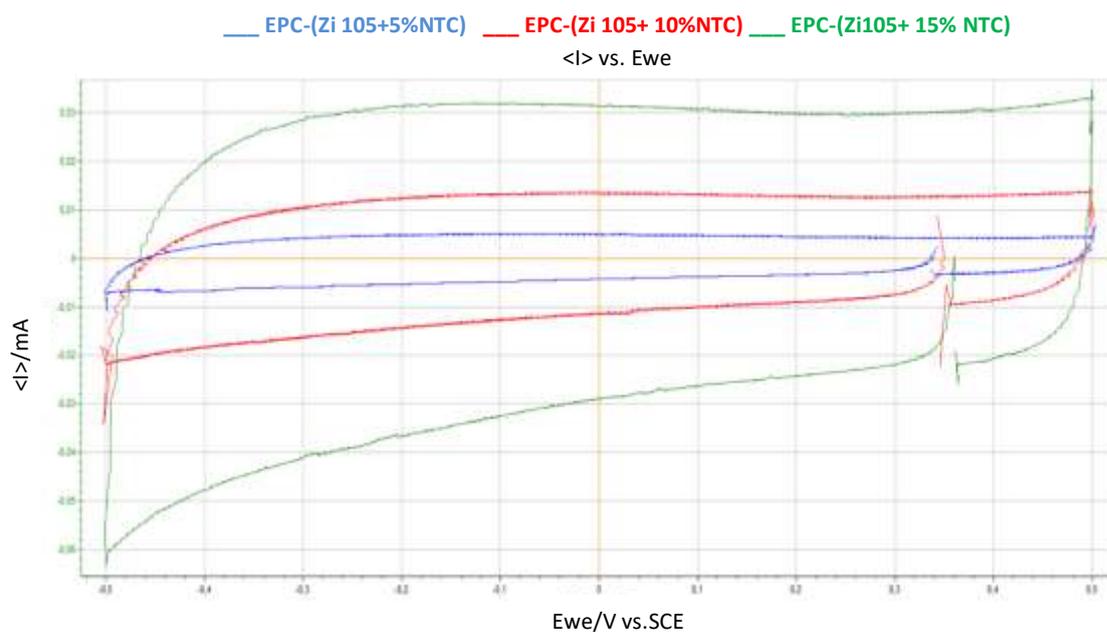


Figure III.24: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +NTC) à différents pourcentages en NTC (5 %, 10%,15 %), dans l'acétonitrile $V= 50 \text{ mV/s}$.

- Quand on est passés de 5 % à 15 % de NTC, le courant capacitatif a augmenté pour les deux vitesses 20 mV/s et 50 mV/s.

➤ **Effet de l'ajout des Fibres de carbone (FC) sur le MOF de Cuivre (Zi 105)**

Nous avons préparé une pâte de carbone avec un pourcentage en FC de 5 % (à cause de manque du MOF Zi 105 (Cu)), tel que représenté dans ce tableau :

Tableau III.9: Proportions utilisées pour la préparation de la pâte de (Zi 105+FC).

| Pâte | % FC | % Graphite | % MOF | % Paraffine | % Total de la pâte |
|------|------|------------|-------|-------------|--------------------|
| 1 | 5 % | 85 % | 5 % | 5 % | 100 % |

Ensuite nous avons tracé la courbe voltammétriques de cette pâte dans la solution d'acétonitrile, La figure III.25, représente la superposition des Voltamogrammes l'EPC-(Zi 105 + FC) à 5 % en FC et l'électrode seule (sans pâte), dans le même milieu à $V=20$ mV/s.

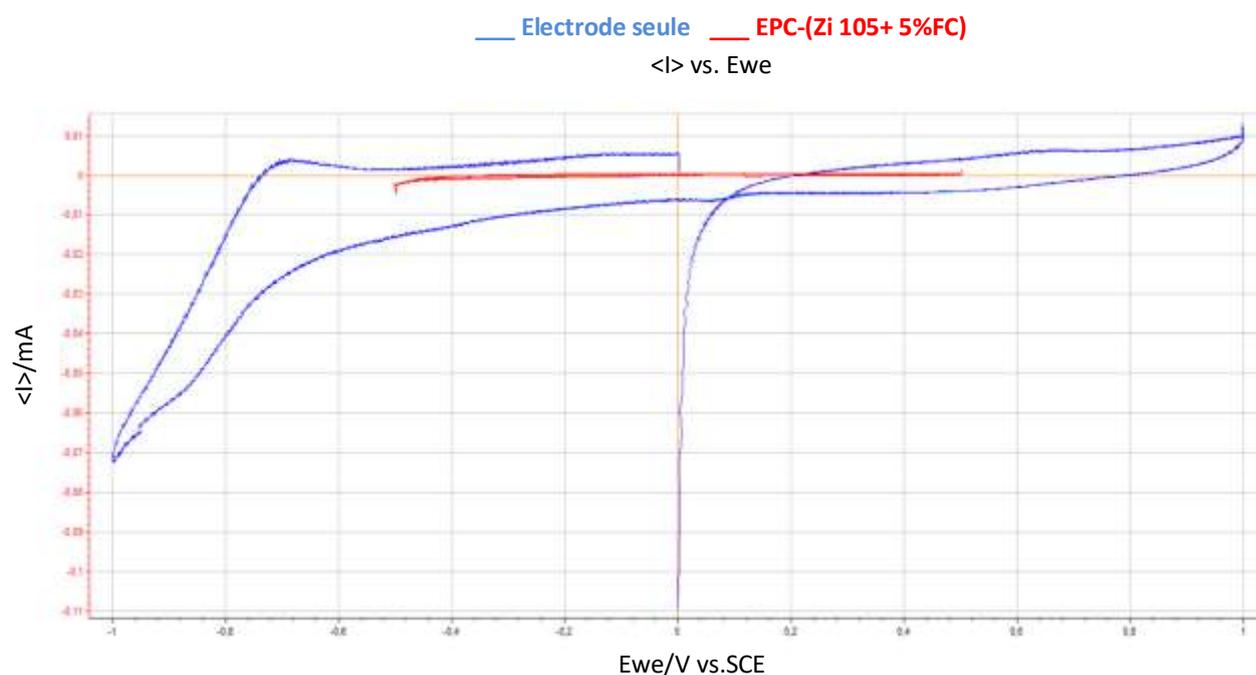


Figure III.25: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +FC) à 5 % des Fibres, et l'électrode seule, dans l'acétonitrile $V= 20$ mV/s.

- ❖ La superposition des Voltamogrammes EPC-(Zi105+FC) à 5% des Fibres avec l'EPC-Zi105 dans le même milieu à $V=50$ mV/s.

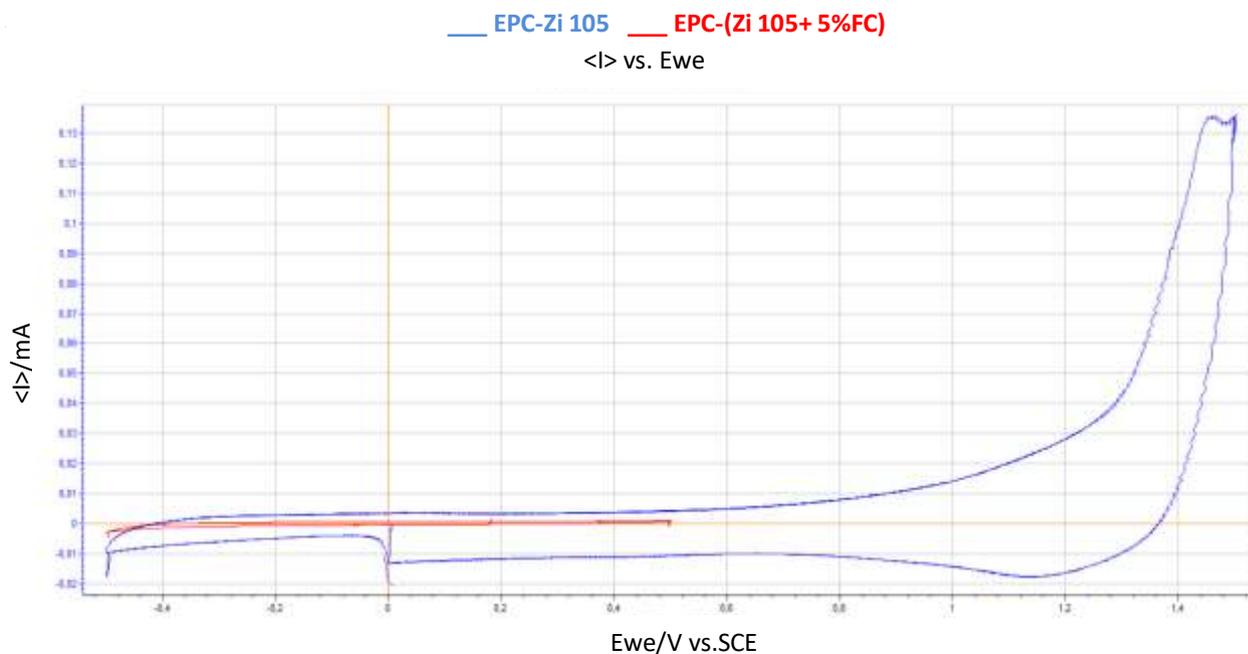


Figure III.26: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- (Zi 105 +FC) à 5 % des Fibres, et l'EPC-Zi 105, dans l'acétonitrile $V= 50 \text{ mV/s}$.

III.1.2.3. Electrode à pâte de carbone modifiée par complexe de manganèse

- **Comportement électrochimique du complexe $\text{Mn} [\text{H}_2\text{SALEN}] \text{Cl}$ seul :**

Une pâte de carbone modifiée constituée d'un mélange contenant du graphite à 90 %, le complexe Mn à 5 % et de l'huile de paraffine à 5 % est soigneusement préparée avant d'être introduite dans la cavité de l'électrode (voir plus haut le protocole de remplissage de la cavité).

La superposition de voltampérogramme cyclique de cette nouvelle électrode avec l'électrode seule (sans pâte), tracé dans une solution d'acétonitrile à 20 mV/s est représenté dans la figure ci-dessous.

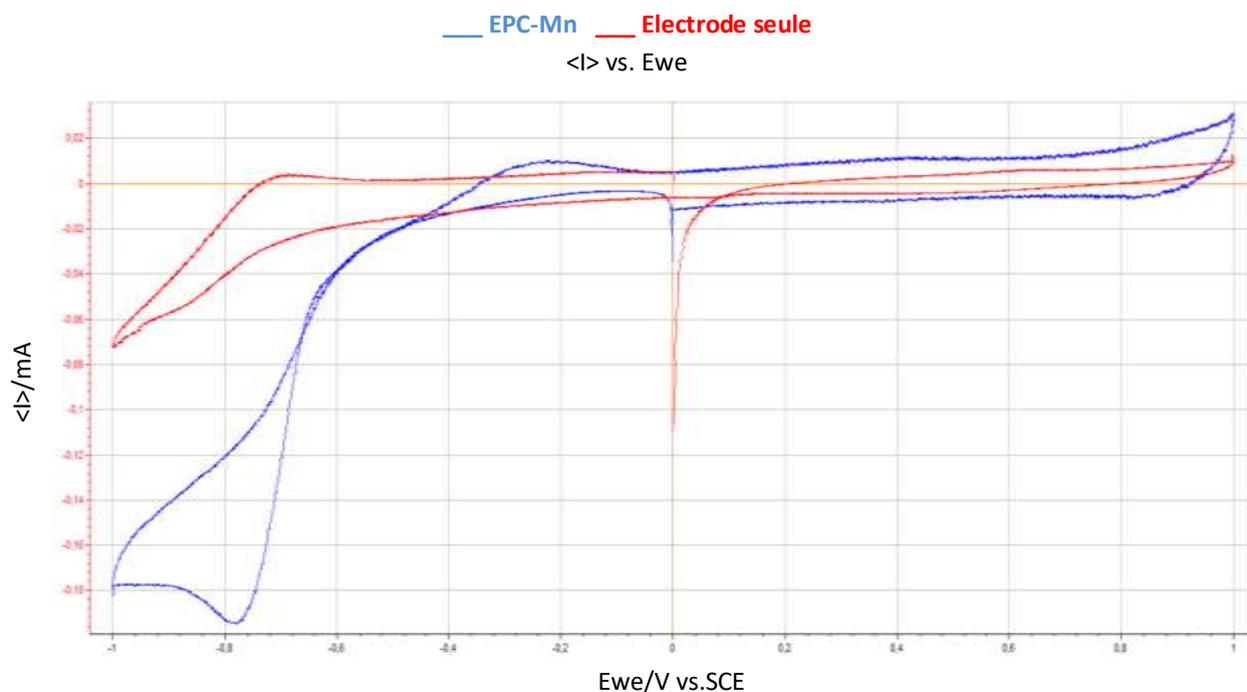


Figure III.27: Voltamogrammes cyclique enregistré sur EPC- Mn et l'électrode seule, à $V=20$ mV/s dans la solution d'acétonitrile.

➤ **Effet de la vitesse de balayage :**

La superposition des voltampérogrammes de cette même électrode aux vitesses de 20 et 50 mV/s montre une augmentation du courant capacitif, donc quand on augmente un peu la vitesse à $V = 50$ mV/s le système est mieux et la réduction de l'oxygène est encore mieux, résultat prévisible par la théorie (proportionnalité du courant avec la vitesse de balayage dans la relation de Randles-Sevcik).

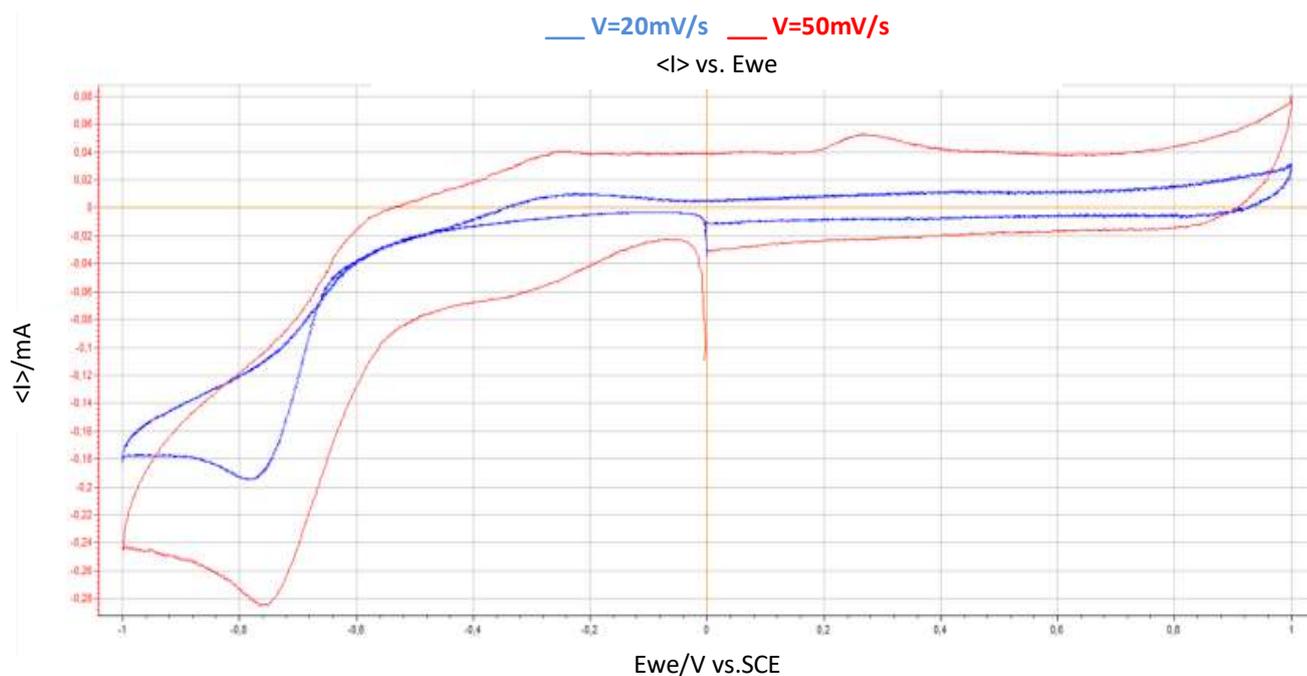


Figure III.28: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC- Mn dans la solution d'acétonitrile à $V = (20 \text{ et } 50)$ mV/s.

➤ Effet de l'ajout des NTC sur le complexe de Mn

Nous avons préparé une pâte de carbone avec un pourcentage en NTC de 5 % (à cause de manque des produits), tel que représenté dans ce tableau :

Tableau III.10: Proportions utilisées pour la préparation de la pâte de (Mn +NTC).

| Pâte | % NTC | % Graphite | % MOF | % Paraffine | % Total de la pâte |
|------|-------|------------|-------|-------------|--------------------|
| 1 | 5 % | 85 % | 5 % | 5 % | 100 % |

Ensuite nous avons tracé la courbe voltammétriques de cette pâte dans la solution d'acétonitrile, La figure III.29, représente la superposition des Voltamogrammes l'EPC-(Mn + NTC) à 5 % en NTC à $V=100\text{mV/s}$, et l'EPC-Mn à (20 et 50) mV/s , dans le même milieu.

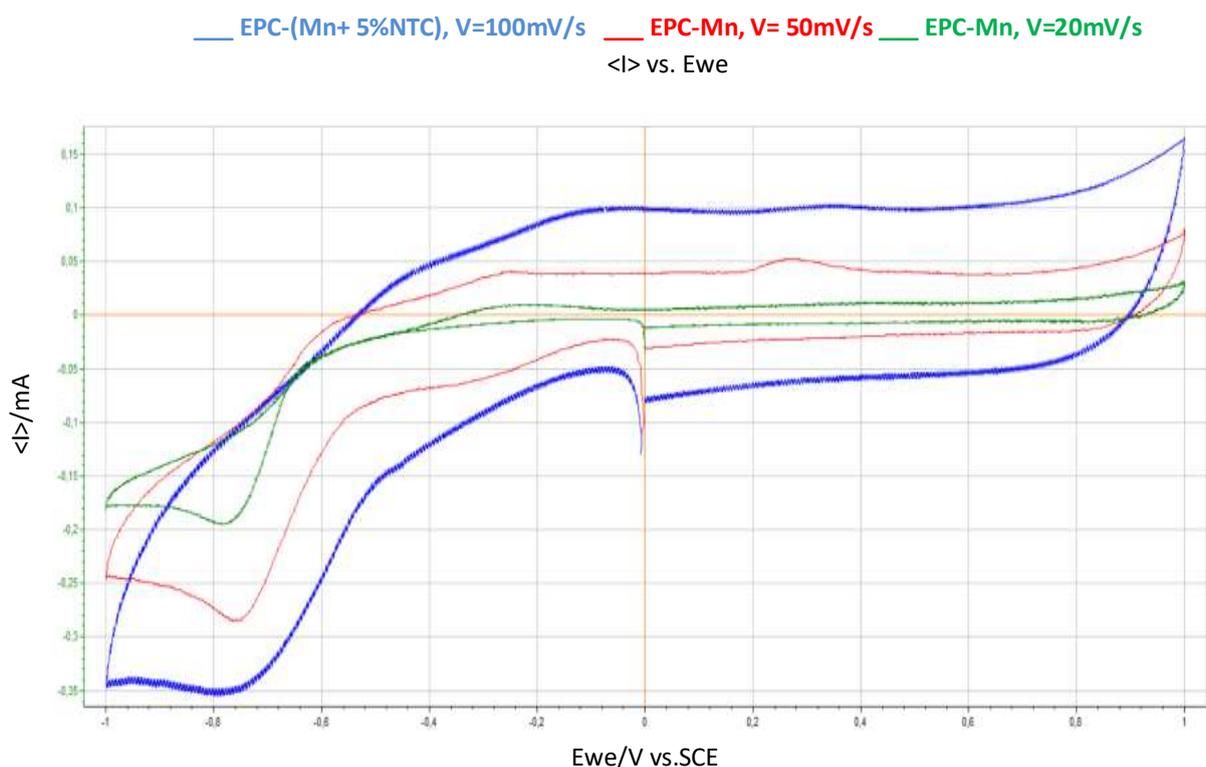


Figure III.29: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPC-Mn à 20mV/s , à 50mV/s et une EPC-(Mn + 5 %NTC) à $V=100\text{mV/s}$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour but l'étude du comportement électrochimique de quelques matériaux de type MOF. Nous avons d'abord vérifié la solubilité ou non des MOF dans les différents solvants (organiques et aqueux) afin de fixer de type d'électrode à utiliser. Les résultats préliminaires nous ont orientés vers l'utilisation d'une électrode à pâte de carbone (EPC).

C'est ainsi que nous avons élaboré plusieurs EPC :

- des EPC modifiées par un mélange constitué de poudre graphite, du liant et deux MOF de zinc et de cuivre.
- des EPC modifiées par un mélange constitué de poudre graphite, du liant, du complexe MOF (de zinc et de cuivre), auxquels nous avons ajouté des nanomatériaux (Nanotubes et fibres de carbone).
- Parallèlement, nous avons aussi élaboré une EPC modifiée avec un complexe de manganèse du type « salen », connu pour avoir un système redox Mn^{3+}/Mn^{2+} bien défini.

L'augmentation de la vitesse de balayage garde la même allure générale des voltampérogrammes obtenues avec une variation de l'intensité du pic d'oxydation (le courant augmente) qui intervient toujours au même potentiel.

Nous pouvons noter que l'effet catalytique observé avec les EPC pour chaque MOF (EPC-Zi 103, EPC-Zi 105, EPC-Mn), ne donne pas le même comportement puisque les performances électrochimiques observées (le courant électrocatalytique) pour les électrodes de MOF seul Zi 103 et Zi 105 est plus faible que celle enregistré pour l'électrode seule (nue) par contre le courant du EPC-Mn est plus important.

Le meilleur signal est enregistré pour L'EPC-(NTC+MOF). L'électrode à pâte de carbone modifiée par (Fibre+MOF), montre une activité électrochimique beaucoup plus faible par rapport à l'EPC-MOF et l'EPC-(NTC+MOF). L'augmentation du pourcentage des fibres réduit l'intensité de courant contrairement aux NTC. Ce qui indique que l'ajoute des MWCNT joue un rôle important dans l'amélioration de la sensibilité électrochimique et montre que la forme de carbone et la composition de la pâte jouent un rôle très important dans le processus électrochimique et sur le signal des espèces présentes dans l'électrode.

Références bibliographiques

- [1] Katharina Lodders, "Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements," *The Astrophysical Journal* 591, n°. 2 (2003): 1220-1247.
- [2] Hans E. Suess et Harold C. Urey, "Abundances of the Elements," *Reviews of Modern Physics* 28, n°. 1 (1956): 53.
- [3] R. N. Adams ; *Anal. Chem*, 30 (1958) 1576.
- [4] A. Abbaspour , M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; *Talanta*, 66 (2005) 931–936.
- [5]] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402–2407.
- [6] L. Zheng, J.F Song, *Analytical Biochemistry* 391 (2009) 56–63.
- [7] G.A. Lawrance, *Introduction to coordination chemistry*, WILEY, Grande-Bretagne, (2009).
- [8] S. Bouzera, D. Ouhab, « Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant de complexes de lanthanides avec des bases de Schiff tétradentés », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2014).
- [9] S. F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boeck. Paris, Bruxelles, (1999).
- [10] L. Vidal *et al.*, *chimie PC/PC*: nouveau programme*, Ellipses. Paris, (2014).
- [11] M. Comet and M. Vidal, *Radiopharmaceutiques : Chimie des radiotraceurs et applications biologiques*, Presses Un. Grenoble, (1998).
- [12] P. Grécias and S. Rédoglia, *Compétences prépas : le cours de référence, 1 ère année chimie PCSI .*, Lavoisier. Paris, (2013).
- [13] Huheey, Keiter, and Keiter, *chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, (1996).
- [14] R. Calvet, *Le sol : propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, Applications agronomiques et environnementales*, édition France Agricole, vol 2, France, (2003).
- [15] M. Comet and M. Vidal, *Radiopharmaceutiques : Chimie des radiotraceurs et applications biologiques*, Presses Un. Grenoble, (1998).
- [16] L. Almeras, J. Appenzeller, C. Giroud, and C. Vilain, *Chimie PCSI*, Vuibert. Paris, (2013).
- [17] D.F. Shriver and P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, (2001).
- [18] Prof. Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de chimie.
- [19] S.E. Manahan, *Toxicological chemistry and biochemistry*, 3eme Edition, LEWIS PUBLISHERS, Etats-Unis, (2003).

- [20] G. Wulfsberg, *Chimie inorganique: Théories et applications*, Dunod. Paris, (2002).
- [21] P.W. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Principes de Chimie*, 4e Edition, Traduction d'André Pousse, De Boeck Supérieur, Belgique (2017).
- [22] J.A. McCleverty, T.J. Mayor, *Comprehension coordination chemistry II*, vol 1, (2003).
- [23] S. Messali, « Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électro polymérisables- Application de ces électrodes modifiées en électroanalyse », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, (2015).
- [24] E. Colomer, R. Corriu, *Journal of Organometallic Chemistry*, 82 (1974) 367-373.
- [25] J. C. Bailar Jr. *Preparative Inorganic Reactions*, vol. 1. Interscience, New-York, (1964).
- [26] M. Katharina, F. Jorge, L. Sague et L. Mirolo. *Coord Macromolecular Symposia*. (2010), 291-292(1) : 75-83.
- [27] S. Moulay, *Actualité Chimique*, 12 (1999) 31-43.
- [28] F. Juvenal, « Polymères de coordination luminescents 1D et 2D avec des ligands rigides contenant du Pt (II) montrant des propriétés d'absorption du CO₂ », Mémoire de Maitre ès Sciences, Université de Sherbrooke, Canada, (2017).
- [29] A. Lapprand, « Conception et propriétés photophysiques de polymères de coordination et de polymères organométalliques », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, (2015).
- [30] V.G. Vegas, N. Maldonado, O. Castillo, C.G. Gomez-Garcia, P. Amo-Ochoa, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 200 (2019) 110805.
- [31] P. Larpent, « Tectonique moléculaire : Conception et formation de polymères décoordination chiraux », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, (2013).
- [32] R.D. Archer, *Inorganic and organometallic polymers*, Editions Wiley-VCH, Canada, (2001).
- [33] C. Papamicael . Cours de chimie de coordination. INSA de Rouen (2012).75 P.
- [34] S.J. Blundell, F.L. Pratt, *J. Phys.:Condens. Matter*, 16 (2004) 771-828.
- [35] R.E. Morris, P.S. Wheatly, *Angew. Chem. Int. Ed*, 47 (2008) 4966-4981.
- [36] W. Salomon, « Incorporation de polyoxométallates dans des matériaux hybrides de type MOFs pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, (2016).
- [37] F.X.L. Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Journal of Catalysis*, 250 (2007) 294-298.

- [38] C. Larabi, « Surface organometallic chemistry on Metal organic Framework (MOFs) : Synthesis, characterization and their application in catalysis », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, (2011).
- [39] A.C. McKinlay, R.E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, Ch. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 6260-6266.
- [40] P. Horcajada, Ch. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 5974-5978.
- [41] S. Carrasco, *Metal-Organic Frameworks for Biomedical applications*, (2020) 525-551.
- [42] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (1999) 276–279.
- [43] S. G. Telfer, What Are These Things called MOFs?, *Chemistry in new Zealand*, 74 (2010) 9 14.
- [44] S. Kitagawa, R. Kitaura et S. Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angew. Chem.*, 43 (2004) 2334–2375.
- [45] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-cortés, M. O'-keeffe, and O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 19 (2009) 1257-1283.
- [46] Y. H. Hu and L. Zhang, Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Adv. Mater.*, 22 (2010) E117.
- [47] J. Meng , X. Liu, C. Niu, et al. Advances in metal-organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications. *Chem Soc Rev.*, 49 (2020) 3142-3186.
- [48] O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr et J. T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature Chem.*, 2 (2010) 944–948.
- [49] Li, J., Xu, X., Liu, X., Qin, W., Wang, M., and Pan, L., 2017, Metal-organic frameworks derived cake-like anatase/rutile mixed phase TiO₂ for highly efficient photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* 690, 640–646. doi:10.1016/j.jallcom.(2016).08.176.
- [50] Wade, C.R. and AndDincă, M., (2012), Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO₂ adsorption of the isostructural series of metal–Organic frameworks M₃(BTC)₂ (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Transactions* 41, 7931–7938. doi:10.1039/c1dt11660f.
- [51] Britt, D., Tranchemontagne, D., and Yaghi, O.M., (2008), Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 33, 11623–11627. doi:10.1073/pnas.0804900105 THESE.

- [52] Sheldrick, G.M., (2015), SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* 71, 3–8. doi:10.1107/S2053273314026370.
- [53] Farrugia, L.J., (1999), WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* 32, 837–838. doi:10.1107/S0021889899006020.
- [54] Nadeem, M.A., Bhadbhadeb, M., and Stride, J.A., (2010), Four new coordination polymers constructed from benzene tricarboxylic acid: Synthesis, crystal structure, thermal and magnetic properties. *Dalton Transactions* 39, 9860–9865. doi:10.1039/c0dt00600a.
- [55] Marooshes, M. and Passel, V.A., (1955), The infrared spectra of aromatic compounds I. The out-of-plane C-H bending vibrations in the.
- [56] Mosleh, S., Rahimi, M.R., Ghaedi, M., and Dashtian, K., (2016), Sonophotocatalytic degradation of trypan blue and vesuvine dyes in the presence of blue light active photocatalyst of Ag₃PO₄/Bi₂S₃-HKUST-1-MOF: Central composite optimization and synergistic effect study. *Ultrasonics Sonochemistry* 32, 387–397. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.04.007.
- [57] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319.
- [58] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, 300 (2003) 1127–1129.
- [59] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 427 (2004) 523–527.
- [60] L. Murray, M. Dinca, J. Long, Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1294-1314.
- [61] N. Khan, Z. Hasan, S. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review, *J. Hazard. Mater.*, 244-245 (2013) 444-456.
- [62] S. Basu, A. Cano-Odena, I. Vankelecom, MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations, *Sep. Purif. Technol.*, 81 (2011) 31-40.
- [63] L.T.L. Nguyen, C.V. Nguyen, G.H. Dang, K.K.A. Le, N.T.S. Phan, Towards applications of metal–organic frameworks in catalysis: Friedel–Crafts acylation reaction over IRMOF-8 as an efficient heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 349 (2011) 28–35.
- [64] W. Wang, Y. Li, R. Zhang, D. He, H. Liu, S. Liao, Metal-organic framework as a host for synthesis of nanoscale Co₃O₄ as an active catalyst for CO oxidation, *Catal. Commun.*, 12 (2011) 875– 879.
- [65] J. Song, Z. Zhang, S. Hu, T. Wu, T. Jiang, B. Han, MOF-5/n-Bu₄NBr: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions, *Green*

Chem., 11 (2009) 1031–1036.

[66] S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1286–1290.

[67] M. Savonnet, S. Aguado, U. Ravon, D. Bazer-Bachi, V. Lecocq, N. Bats, C. Pinel, D. Farrusseng, Solvent free base catalysis and transesterification over basic functionalised Metal-Organic Frameworks, *Green Chem.*, 11 (2009) 1729–1732.

[68] J. L. Anderson, L. A. Coury, Jr. et J. Leddy, Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application. *Anal. Chem.*, 70 (1998) 519-89.

[69] J. L. Anderson, L. A. Coury, J. Leddy. *Analytical Chemistry* 72 (2000) 4497-4520.

[70] R. A. Durst, A. J. Baumner, R. W. Murray, R. P. Buck, C. P. Andrieux. *Pure and Applied Chemistry* 69 (1997) 1317-1323.

[71] L. Gorton, « Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells », *Electroanalysis*, vol. 7, n° 1, p. 23-45, (1995).

[72] Svancara I., Vytras K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J. (2009) Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanal*, 21(1): 7-28; b) Svancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytras K. (2009).

[73] K. Stulik et V. Pacakova, “Electroanalytical measurements in flowing liquids” Ellis Hoewood, Chichester, UK, (1987).

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

[75] D. MacInnes, J.M.A. Dury, P.J. Nigrey, D.P. Nairus, A.G. MacDiamid et A.J. Heeger ; *J. Chem. soc, Chem. Commun.*, (1981) 317.

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

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

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

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

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

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

- [82] L. Idrissi; Thèse doctorat, Université M. V Agdal Rabat – Maroc, (2006).
- [83] T. Kuwana, W.H. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241–242.
- [84] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo; *J. Electroanal. Chem.*, 614 (2008) 157–165.
- [85] B. Rezaei, M. Ghiaci, M. E. Sedaghat; *Sens. and Actu., B* 131 (2008) 439–447.
- [86] M. Aklilu, M. Tessema, et M. Redi-Abshiro; *Talanta*, 76 (2008) 742–746.
- [87] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch; *Anal. Chim. Acta*, 229 (1990) 63–70.
- [88] B. Nalini, et S. S. Narayanan, *Electroanalysis*, 10 (1998) 779–183.
- [89] A. Abbaspour, et S. M. M. Moosavi; *Talanta*, 56 (2002) 91–96.
- [90] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh; *J. Anal. Sci. and Spec.*, 52, (2007) 225–232.
- [91] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; *Talanta*, 66 (2005) 931–936.
- [92] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402–2407.
- [93] M. Diaw; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).
- [94] J. Devynck et F. Bedioui; *J. Phys. III*, 4 (1994) 131–146.
- [95] Katharina Lodders, “Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements,” *The Astrophysical Journal* 591, n° 2 (7, 2003): 1220–1247.
- [96] Hans E. Suess et Harold C. Urey, “Abundances of the Elements,” *Reviews of Modern Physics* 28, n° 1 (Janvier 1, 1956): 53.
- [97] E Frackowiak, F Beguin, *Carbon*, 39, 937, (2001).
- [98] S.L Candelaria, Y Shao, W D Zhou, X Li, J Xiao, J.G Zhang, Y Wang, J Liu, J Li, G Cao, *Nano Energy*, 195,1, (2012).
- [99] R.L McCreery, *Chemical Reviews*, 2646, 108, (2008).
- [100] R. F. Lane et A. T. Hubbard, *Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through holefinic substituents. J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401–10.
- [101] G.M. Jenkins, K. Kawamura, *Structure of Glassy Carbon*, *Nature*. 231 (1971) 175–176.
Doi:10.1038/231175a0.

- [102] F Rafika, H Gualous, R Gallay, A Crausaz, A Berthon, *Journal of Power Sources*, 928–934, 165, (2007).
- [103] Amy Lax et Robert Maxwell, “The Seathwaite Connection: some aspects of the graphite mine,” *Annual Archaeological Review* (1998): 18-23.
- [104] Pierre Delhaès, *Phases carbonées et analogues*, vol. 1, 3 vol., Lavoisier., Solides et matériaux carbonés (Hermès, 2009).
- [105] R.L. McCreery, *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646–2687. doi:10.1021/cr068076m.
- [106] K. H. van Heek, “Progress of coal science in the 20th century,” *Fuel* 79, n°. 1 (2000): 1-26.
- [107] P. Delhaès, *Graphite and Precursors* (Taylor & Francis Ltd, 2000).
- [108] M. S. Dresselhaus, *Graphite Fibers and Filaments* (Springer, 1988).
- [109] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., et Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press., (1995).
- [110] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [111] K. H. W. J. R. Heath, S. C. O'Brien, R F. Curl et R E. C. Smalley, « buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, p. 162-3, (1985).
- [112] J. C. Anike et J. L. Abot, « Chapter 9- Sensors based on CNT yarns », in *Carbon Nanotube Fibers and Yarns*, M. Miao, Éd. Woodhead Publishing, (2020), p. 213-241.
- [113] D. Lucio-Arias, L. Leydesdorff, *Scientometrics*, 70, 603, (2007).
- [114] C. Uzunpinar, « Effect of Dispersion of SWCNTS on the Viscoelastic and Final Properties of Epoxy Based Nanocomposites », thesis, (2010).
- [115] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H.B. Yang, B. Liu, Y. Yang, Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications, *Chem Soc Rev.* 44 (2015) 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B.
- [116] H. Qi, J. Liu, J. Pionteck, P. Potschke, et E. Mäder, « Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vapour sensing », *Sens. Actuators B Chem*, vol. 213, p. 20-26, (2015).

- [117] D. G, D. M. S. et S. Riichiro, *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*. World Scientific, (1998).
- [118] F.C. Vicentini, T.A. Silva, A. Pellatieri, B.C. Janegitz, O. Fatibello-Filho, R.C. Faria, Pb(II) determination in natural water using carbon nanotubes paste electrode modified with cross linked chitosan, *Microchem. J.* 116 (2014) 191–196. doi:10.1016/j.microc.2014.05.008.
- [119] G. Hwang, W. Han, J. Park, S. Kang, Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode, *Talanta*. 76 (2008) 301–308. doi:10.1016/j.talanta.2008.02.039.
- [120] Y. Liu, H. Teng, H. Hou, T. You, Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3329–3334. doi:10.1016/j.bios.2009.04.032.
- [121] G. Dupupet, *Fibres de carbone*, Ed. Techniques Ingénieur, (2008).
- [122] P. Delhaes, P. Olry, *Fibres de carbone et matériaux composites*, *L'Act. Chim.* vol 295-296, p.42-46, (2006).
- [123] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218–3222. doi:10.1021/ac000108x.
- [124] A. Baranski, H. Quon, Potentiometric Stripping Determination of Heavy Metals with Carbon Fiber and fold Microelectrodes, *Anal. Chem.* 58 (1986) 407–412.
- [125] P. Salgado-Figueroa, C. Gutiérrez, J.A. Squella, Carbon nanofibers screen printed electrode joined to a flow injection system for nimodipine sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 220 (2015) 456–462. doi:10.1016/j.snb.2015.05.104.
- [126] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, New approaches to antimony film screen-printed electrodes using carbon-based nanomaterials substrates, *Anal. Chim. Acta.* 916 (2016) 17–23. doi:10.1016/j.aca.2016.03.003.
- [127] M. Sbaï, H. Essis-Tome, U. Gombert, T. Breton, M. Pontié, Electrochemical stripping analysis of methyl-parathion (MPT) using carbon fiber microelectrodes (CFME) modified with combinations of poly-NiTSPc and Nafion® films, *Sens. Actuators B Chem.* 124 (2007) 368–375. doi:10.1016/j.snb.(2006).12.051.
- [128] I. Tapsoba, S. Bourhis, T. Feng, M. Pontié, Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type pNiTSPc/p-PPD

CoatedCarbonFiberMicroelectrode (CFME), *Electroanalysis*. 21 (2009) 1167–1176.
doi:10.1002/elan.200804529.

[129] M. Pontié, L. Sikpo, G. Thouand, R. Lahan, I. Tapsoba, R. Mallet, T. Feng, Direct Electroanalysis of p-Nitrophenol (PNP) in Estuarine and Surface Waters by a High Sensitive Type C/p-NiTSPcCoatingCarbonFiberMicroelectrode (CFME), *Electroanalysis*. 23 (2011) 433–441.
doi:10.1002/elan.201000384

[130] N. P. Shetti, S. D. Bukkitgar, K. R. Reddy, Ch. V. Reddy, et T. M. Aminabhavi, « Nanostructuredtitaniumoxidehybrids-basedelectrochemicalbiosensors for healthcare applications », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol.178, p.385-394, (2019).

[131] P. Li, Y. Li, Z. Zhang, J. Chen, Y. Li, et Y. Ma, « Capillarity-drivenassembly of single-walledcarbon nanotubes onto nickel wires for flexible wire-shapedsupercapacitors », *Mater. Sci. EnergyTechnol*, vol. 1,n° 2, p. 91-96, (2018).

[132] D. L. Schmidt, « Nanotechnology and Education », in *Women in Nanotechnology: Contributions from the Atomic Level and Up*, P. M. Norris et L. E. Friedersdorf, Éd. Cham: Springer International Publishing, p. 29-41, (2020).

[133] A. A. Ensafi, M. Gorgabi - Khorzoughi, B. Rezaei, et M. Jafari-Asl, «<Electrochemicalbehavior of polyoxometalatesdecorated on poly diallyldimethyl ammonium chloride-MWCNTs: A highlyselectiveelectrochemicalsensor for determination of guanine and adenine », *J. Taiwan Inst . Chem. Eng. ,* vol. 78, p 56-64 , (2017).

[134] N. Bounan, Thèse de magister « Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électopolymérisable »,Université de Ferhat Abbas –Setif 1 (2011).

[135] Ela, M.A., El-Shaer, N.S. and Ghanem N.B. Antimicrobialevaluation and chromatographicanalysis of some essential and fixedoils. *Pharmazie*, 51: 993-995.

[136] L. Lamiri, Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi thiophène et méthyle-2furanne », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2017).

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'électrodes modifiées pouvant servir à l'étude électrochimique de certains complexes de type MOF, insolubles dans les solvants usuels. Ceci passe par l'utilisation d'une électrode à pâte de carbone. Des pâtes de carbone contenant les MOF et des nanomatériaux à différents pourcentages ont été préparées et étudiées par voltamétrie cyclique. Les résultats obtenus laissent supposer que ces matériaux, tels que utilisés ici, ne présentent pas d'activités électrochimiques.

Ce modeste travail est à compléter avec l'utilisation d'autres MOF et par une étude électrochimique approfondie impliquant d'autres méthodes telle que l'impédance électrochimique.

Mots clés : Electrode à pâte de carbone, la voltamétrie cyclique, complexe de type MOF.

Abstract :

The objective of this work is the development of modified electrodes which can be used for the electrochemical study of certain complexes of MOF type, insoluble in usual solvents. This involves the use of a carbon paste electrode. Carbon pastes containing MOFs and nanomaterials at different percentages were prepared and studied with cyclic voltammetry. The results obtained suggest that these materials, as used here, do not exhibit electrochemical activities.

This modest work is to be completed with the use of other MOFs and by an in-depth electrochemical study involving other methods such as electrochemical impedance.

Keywords: Carbon paste electrode, cyclic voltammetry, MOF type complex.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تطوير أقطاب كهربائية معدلة يمكن استخدامها في الدراسة الكهروكيميائية لبعض المركبات من نوع الأطر العضوية غير القابلة للذوبان في المذيبات العادية ، وهذا يتضمن استخدام قطب معجون الكربون. تم تحضير معاجين الكربون المحتوية على الأطر العضوية المعدنية والمواد النانوية بنسب مختلفة ودراستها بالاستعمال قياس الفولتميتر الدوري. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن هذه المواد ، كما هي مستخدمة هنا ، لا تظهر أنشطة كهروكيميائية.

يجب إكمال هذا العمل المتواضع باستخدام الأطر العضوية المعدنية الأخرى ودراسة كهروكيميائية متعمقة تتضمن طرقاً أخرى مثل المعاوقة الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: قطب معجون الكربون ، قياس الجهد النوري ، معقد من النوع MOF.