

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ SETIF 1 - FERHAT ABBAS**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie Chimique**

**Par**

**M<sup>me</sup> BENAIDJA Yasmina ep BENNEKAA**

**THÈME**

**Étude et caractérisations physicochimiques des hydroxydes  
doubles lamellaires comme substances électroactives**

**Soutenue le 18/01/2025 devant le Jury:**

<b>OUARI Kamel</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Sétif 1- Ferhat Abbas</b>	<b>Président</b>
<b>BOUTAHALA Mokhtar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Sétif 1- Ferhat Abbas</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>BENYAHIA Azzedine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mouhamed Boudhief M'sila</b>	<b>Examinateur</b>
<b>MELOUKI Azzedine</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Mouhamed Boudhief M'sila</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Douadi Tahar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Sétif 1- Ferhat Abbas</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Bendia Sabrina</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Constantine 1</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>OURARI Ali</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Sétif 1- Ferhat Abbas</b>	<b>Invité</b>

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Génie des procédés chimiques (LGPC) et le laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) du département de Génie des procédés faculté de Technologie de l'Université F. Abbas Sétif 1. Je tiens à exprimer tout d'abord mes profondes gratitude envers **ALLAH** de m'avoir guidé et aidé dans la réalisation de ce modeste travail.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur le professeur **Mokhtar. Boutahala** qui a dirigé mes travaux, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour les nombreuses discussions que nous avons eues pendant ces années.*

*Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur. **Ali. Ourari** pour m'avoir accueilli dans son équipe et accepté de contribuer à la supervision de ces travaux, il a toujours été ouvert pour d'éventuels échanges scientifiques Je le remercie également pour m'avoir fait totalement confiance, sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités. Sans oublier Mr Dr H. Bezzi pour son aide efficace lors de la réalisation de la partie électrochimique.*

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

- *Pr Ouari Kamel President*
- *Pr Benyahia Azzedine Examineur*
- *Dr Melouki Azzedine Examineur*
- *Pr Douadi Tahar Examineur*
- *Dr Bendia Sabrina Examinatrice*
- *Pr Boutahala Mokhtar Encadreur*
- *Pr Ourari Ali Invité*

*Je remercie vivement tous les membres de l'équipe de recherche et mes camarades de laboratoire pour l'ambiance qu'ils ont su assurer durant ces années de recherche. A toute mes amis, surtout **Chafika, Wafa, Djazia, Loubna, Houda, Nora, Chafia, Moufida, Sabrina, Nadjah, Souad, Razika, Radia, Amina.....***

*Je remercie du fond du coeur mon mari **Fouad**, merci pour toute l'aide qu'il m'a apporté et pour sa patience sans oublier mes enfants **Lyna, Adem et Rym**.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et remerciements à maman et ma sœur qui ma aide beaucoup dans tous les domaines, et à toute ma famille et la famille de mon mari.*

# *Table des matières*

# Table des matières

---

<b>Liste des abréviations</b> .....	iv
<b>Liste des tableaux</b> .....	vii
<b>Liste des figures</b> .....	viii
<b>Liste des schémas</b> .....	xi
<b>Introduction générale</b> .....	01
Bibliographie de l'introduction générale.....	04
<b>Chapitre I</b>	
I. Rappels bibliographiques sur, les bases de Schiff et leurs complexes, les LDHs et LDHs fonctionnalisés par les complexes base de Schiff et les électrodes modifiées.....	06
I.1. Rappels bibliographiques sur les complexes bases de Schiff.....	06
I.1.1 Introduction .....	06
I.1.2 Généralités sur les complexes bases de Schiff.....	06
I.1.2.1. Histoire et définition des bases de Schiff .....	06
I.1.2.2 Classification des bases de Schiff.....	08
I.1.2.3 Mécanisme réactionnel.....	08
I.1.3. Définition d'un complexe base de Schiff.....	09
I.2 Hydroxydes doubles lamellaires HDLs.....	11
I.2.1 Structure des HDLs.....	12
I.2.2 Méthodes de synthèse des HDLs.....	13
a- Méthode de co-précipitation.....	14
b- Méthode de précipitation homogène.....	14
c- Méthode d'échange ionique.....	14
d- Méthode de reconstruction.....	15
e- méthode de cristallisation hydrothermale.....	15
I.2.3 Applications des HDLs .....	17
I.2.3.1 Applications en catalyse.....	17
I.2.3.2 Applications en électrochimie.....	18
I.3 Electrodes à base de pâte de graphite.....	20
I.3.1 Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de graphite (EPG).....	20
I.3.2. Différents types des EPGs.....	20
I.3.3 Caractérisation des électrodes modifiées.....	21
I.3.4. Etude voltammétrique sur une électrode à pâte de graphite.....	21

## Table des matières

---

I.3.5. Exemples sur les applications des complexes bases de Schiff et les HDL fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff en électrocatalyse .....	21
I.3.5.1. Intérêt, application et actualités sur les EPGs .....	21
I.3.5.2. Les HDL fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff dans les réactions d'oxydation électrocatalytique.....	25
Conclusion.....	33
Bibliographie du Chapitre I.....	34
<b>Chapitre II</b>	
II. Méthodes et techniques expérimentales.....	44
II.1 Synthèses.....	44
II.1.1 Réactifs et solvants.....	44
II.1.1.1 Réactifs.....	44
II.1.1.2 Solvants utilisés.....	44
II.1.2 Synthèse de ligands base de Schiff tétradentate.....	44
II.1.2.1 Mode opératoire.....	44
II.1.3 Synthèse de complexes.....	46
II.1.3.1 Mode opératoire.....	46
II.2 Préparation de l'HDL .....	48
II.2.1 Préparation de l'hydrotalcite (Mg-Al-CO <sub>3</sub> ) .....	48
II.2.2 Synthèse de l'hydroxyde double lamellaire intercalé par le complexe de nickel Mg-Al-Ni(II)L.....	48
II. 3 Méthodes de caractérisations.....	50
II.3.1 Chromatographie Sur Couche Mince (CCM).....	50
II. 3.2 Point de fusion.....	50
II.3.3 Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier (IRTF) .....	50
II.3.4 Spectrophotométrie UV.....	50
II. 3.5 Résonance Magnétique Nucléaire du Proton RMN 1H .....	50
II.3.6 La diffraction des rayons x .....	51
II.3.7 Mesures texturales (méthode BET).....	51
II. 3.8 Analyse thermique (AT).....	51
II.3.9 Microscope à force atomique (AFM) .....	51
II.3.10 Méthode voltammétrique.....	52
II.3.10.1 Montage de la voltammétrie cyclique.....	52

## Table des matières

II.3.10.2 Préparation de l'électrode modifiée à pâte de graphite .....	53
Bibliographie du Chapitre II.....	55
<b>Chapitre III</b>	
III. Résultats et discussions.....	57
III.1 Résultats de Caractérisations.....	57
III.1.1 Infra Rouge (KBr).....	57
a) Analyse IR du ligand et du complexe.....	57
b) Analyse IR de l'HDL MgAl CO <sub>3</sub> et l'HDL intercalée MgAl-C-Ni(II)L.....	60
III.1.2. Ultra-violet UV vis (DMSO).....	63
III.1.3. Résonance Magnétique Nucléaire.....	66
III.1.4 Diffraction des rayons X (DRX).....	68
III.1.5. Mesures texturales (méthode BET).....	71
III.1.6 Analyse thermique (AT).....	74
III.1.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et Simulations.....	76
III.1.7.1 Méthode de calcul.....	76
III.1.7.2 Configurations d'équilibre.....	77
III.2. Résultats de l'étude électrochimique.....	79
III.2.1 Caractérisation de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L par AFM.....	79
III.2.2 Etude électrochimique de l'EPG modifiée par MgAl-C-Ni(II)L.....	81
III.2.3. Oxydation électrocatalytique de méthanol sur l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L.....	85
III.2.4. Etude de l'électrocatalyse par voltammétrie cyclique.....	86
III.2.4.1. Effet de concentration du méthanol sur le courant de pic d'oxydation.....	86
III.2.4.2. Effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique.....	89
III.2.5 Etude de l'électrocatalyse de l'alcool par chronoampérométrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	90
III.2.5.1. Etude chronoampérométrique à différente concentration de méthanol.....	90
III.2.5.2. Mesures de l'activité électrocatalytique de GPE-Mg-AlC-Ni(II)L par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	91
III.2.5.3. Comparaison des performances des électrodes modifiées.....	93
Bibliographie du Chapitre III.....	94
<b>Conclusion générale</b> .....	101
<b>Production scientifique</b>	
<b>Résumé</b>	

## Liste des abréviations

---

### Liste des abréviations

<b>2D</b>	Bidimensionnelle.
<b>ABTS</b>	Azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate).
<b>a<sub>ext</sub></b>	Surface externe.
<b>AFM</b>	Microscope à force atomique.
<b>a<sub>m</sub></b>	Surface occupée par N <sub>2</sub> .
<b>An<sup>-</sup></b>	Anion.
<b>AQS, AQDS</b>	Sulfonâtes d'anthraquinone.
<b>AT</b>	Analyse thermique.
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett et Teller.
<b>C</b>	Constante de BET.
<b>CCM</b>	Chromatographie Sur Couche Mince.
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration d'ions à l'instant t dans la solution aqueuse (mmol/l).
<b>CEA</b>	Capacité d'échange anionique.
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentration initiale d'ions dans la solution aqueuse (mmol/l).
<b>CNT</b>	Conducteurs tels que les nanotubes de carbone.
<b>CV</b>	Voltampérométrie cyclique.
<b>DFT</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distance interréticulaire des familles de plan hkl.
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cells.
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>DRX</b>	Diffraction de rayons X.
<b>d<sub>sol</sub></b>	Distance parcourue par l'éluant (solvant ou mélange de solvants).
<b>DSSC</b>	Cellules solaires à colorant.
<b>d<sub>sub</sub></b>	Distance parcourue par le composé.
<b>ECS</b>	Electrode de calomel saturé.
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potentiel de pic anodique.
<b>E<sub>pa/2</sub></b>	Potentiel à mi-hauteur de pic anodique
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potentiel de pic cathodique.
<b>E<sub>pc/2</sub></b>	Potentiel à mi-hauteur de pic cathodique.

## Liste des abréviations

---

<b>EPG-MgAl-C-Ni(II)L</b>	Electrode à pâte de graphite modifier par l'hydrotalcite magnésium-aluminium calcinée intercalé par le complexe de nickel.
<b>EPGs</b>	Electrodes à pâte de graphite.
<b><math>\epsilon</math></b>	Coefficient d'extinction molaire.
<b>G</b>	Feuilles de graphène.
<b>H<sub>2</sub>L</b>	Ligand.
<b>HDL</b>	Hydroxyde double lamellaire
<b>HDLc</b>	Hydroxyde double lamellaire calciné.
<b>HTs</b>	Hydrotalcite
<b>IFTR</b>	Infrarouge à transformée de Fourier.
<b>I<sub>pa</sub></b>	Courant de pic anodique.
<b>I<sub>pc</sub></b>	Courant de pic cathodique.
<b>K<sub>s</sub></b>	Constante de transfert.
<b>M(OR)</b>	Alcoxydes métalliques.
<b>MDS</b>	Simulation dynamique moléculaire canonique.
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Oxyde mixtes de magnésium et d'aluminium.
<b>MgAl-C</b>	Hydrotalcite magnésium- aluminium calciné.
<b>MgAl-CO<sub>3</sub></b>	Hydrotalcite magnésium- aluminium .
<b>MgO</b>	Oxyde de magnésium.
<b>M<sup>II</sup></b>	Métaux divalents (Mg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , CO <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> et Ca <sup>2+</sup> ,.....).
<b>M<sup>III</sup></b>	Métaux trivalents (Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Ni <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> et V <sup>3+</sup> .....).
<b>M<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde hydraté amorphe du composant métallique trivalent des HDLs.
<b>M<sup>II</sup>O</b>	Oxyde réactif et basique du composant métallique divalent.
<b>MMOs</b>	Oxydes métalliques mixtes.
<b>M-NPs</b>	Nanoparticules métalliques.
<b>MO</b>	Oxydes métalliques.
<b>MOR</b>	Réaction d'oxydation du méthanol.
<b>N<sub>A</sub></b>	Constante (nombre d'Avogadro).
<b>Ni(II)L<sub>1</sub></b>	Complexe de nickel.
<b>P</b>	Pression partielle de vapeur.
<b>P/p<sub>0</sub></b>	Pression relative.
<b>P<sub>0</sub></b>	Pression de saturation.
<b>PEC</b>	Catalyseurs photo-électro-chimiques.

## Liste des abréviations

---

<b>PtNPs</b>	Nanoparticules de platine.
<b>Q</b>	Quantité de charge.
<b>q<sub>ads</sub></b>	Quantité adsorbée.
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).
<b>q<sub>t</sub></b>	Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).
<b>RDM</b>	Reformage à sec du méthane.
<b>REH</b>	Réactions d'évolution de l'hydrogène.
<b>REO</b>	Réactions d'évolution de l'oxygène.
<b>R<sub>f</sub></b>	Facteur de rétention.
<b>rGO</b>	Oxyde de graphène réduit.
<b>RMN1H</b>	Résonance Magnétique Nucléaire du Proton.
<b>R<sub>s</sub></b>	Résistance de la solution.
<b>R<sub>t</sub></b>	Résistance du transfert de charge.
<b>S<sub>BET</sub></b>	Surface spécifique BET.
<b>t</b>	Temps de contact (min).
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de calcination.
<b>UV</b>	Ultraviolet.
<b>V</b>	Volume adsorbé à la pression relative P/p <sub>0</sub> .
<b>V<sub>m</sub></b>	Volume de la monocouche (cm <sup>3</sup> /g),
<b>V<sub>M</sub></b>	Volume molaire de N <sub>2</sub> à TPN.
<b>XAS</b>	Spectroscopies d'absorption des rayons X.
<b>XPS</b>	Spectroscopies photoélectroniques des rayons X.
<b>Γ</b>	Charge superficielle de site actif.
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	Différence de potentiel entre E <sub>pa</sub> et E <sub>pc</sub> .
<b>λ</b>	Longueur d'onde.
<b>v</b>	Vitesse de balayage.

## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

<b>Tableau III.1.</b> Différents résultats obtenues par IR de ligand et de complexe.....	58
<b>Tableau III.2.</b> Attribution des bandes de vibrations pour les différentes phases Mg-Al-CO <sub>3</sub> non calcinée et Mg-Al-Ni(II)L.....	63
<b>Tableau III.3.</b> Différents résultats obtenues par UV-vis de ligand et de complexe.....	66
<b>Tableau III.4.</b> Différents résultats obtenues par RMN <sup>1</sup> H pour le complexe Ni(II)L <sub>1</sub> .....	67
<b>Tableau III.5.</b> Distances interréticulaires calculées et théoriques (HDL non calciné et l'HDL intercalée par le complexe Ni(II)L) .....	70
<b>Tableau A.III.6.</b> Pourcentages de phases obtenus pour les différentes préparations basées sur l'HDL.....	71
<b>Tableau III.7.</b> Résultats expérimentaux de l'adsorption de N <sub>2</sub> sur l'HDL calciné et non calciné.....	74
<b>Tableau III.8.</b> Résultats expérimentaux des pertes de masse de la phase Mg-Al-CO <sub>3</sub> non calciné, calciné et MgAlC-Ni(II)L.....	76
<b>Tableau III.9.</b> Énergies calculées (en kcal.mol <sup>-1</sup> ) pour le greffage de la molécule du complexe de base de Schiff (Ni(II)L) sur les surfaces d'immobilisation proposées : MgO (100), MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100) et MgAl-CO <sub>3</sub> -LDH (001).....	79
<b>Tableau III.10.</b> Rugosité moyenne de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L.....	81
<b>Tableau III.11.</b> Caractéristiques électrochimiques de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L <sub>1</sub> à différentes vitesses de balayage.....	85
<b>Tableau III.12.</b> Comparaisons des performances de certaines électrodes de Nickel dans l'électrocatalyse de l'oxydation de méthanol.....	93

## Liste des figures

---

### Liste des figures

- Figure I.1.** Illustration schématique de la structure des HDLs et formule générale.....13
- Figure I.2.** Illustration schématique des trois principales voies de préparation des HDLs.....16
- Figure.I.3.** Domaines d'applications des HDLs.....17
- Figure I.4.** (A) Voltamogrammes cycliques sur l'électrode modifiée de poly-[DHS-Ni(II)]/CV dans une solution de 0,1 M de NaOH à 20 mV/s, a différents concentration de méthanol: de (a) 0 M à (m) 0.373 M.....22
- Figure I.5.** (1). Voltamogramme cyclique de l'électrode ITO en présence de 1 M de méthanol (2-5) Voltamogrammes cycliques d'une électrode ITO modifiée avec un film de Ni<sup>II</sup>-DHS dans 0.1 M NaOH avec une vitesse de balayage 20 mV/s en absence et en présence de méthanol de différents concentration 0.25, 0.50 et 1.00 M. (C) Réponse ampérométrique de l'électrode modifiée à différentes concentrations de méthanol.....23
- Figure I.6.** Voltamogrammes cycliques sur **EPGPSL-Ni(II)** pour l'oxydation électrocatalytique du (A) méthanol, (B) éthanol (C) isopropanol à une vitesse de balayage 15 mVs<sup>-1</sup> avec différents concentration (D) Tracé des courbes chronoampérométriques en absence et en présence de méthanol.....24
- Figure I.7.** Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur des électrodes de (a) HDL Ni/Al et (b) Ni/Fe dans une solution de 1 M KOH, en absence et en présence de 2 M de méthanol. Vitesse de balayage : 0.1 V s<sup>-1</sup>.....27
- Figure I.8.** (A) Densité de courant de pic anodique et l'évolution du potentiel du pic anodique sur PtNPs/Ni-Al LDH/GCE pour différentes concentrations de méthanol (B) Courbes chronoampérométriques pour PtNPs/Ni-Al LDH/GCE et Ni-Al LDH/GCE dans une solution de 0,5 M NaOH et 0,25 M méthanol.....28
- Figure I.9.** (A) Graphiques EIS des SS/P-CoNi LDHs et SS/CoNi LDHs dans une solution de 1 M KOH avec 0,5 M de méthanol. (B) Courbes CV des SS/P-CoNi LDHs dans un électrolyte de 1 M KOH en absence et en présence de 0,5 M de méthanol, à une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup>. (C) Courbes chronoampérométriques des SS/P-CoNi LDHs et SS/CoNi LDHs.....30
- Figure I.10.** CVs des nanohybrides à différentes concentrations de CH<sub>3</sub>OH : (a) NiCr-LDH, (b) CoCr-LDH, (c) NiCoCr-LDH ; (d) Diagrammes de Nyquist utilisant 2 M de méthanol à 0,60 V et le circuit équivalent pour l'oxydation du méthanol sur NiCr-LDH, CoCr-LDH et NiCoCr-LDH.....31

## Liste des figures

<b>Figure I.11.</b> (A) Voltamogrammes cycliques de NiFe-LDH/Pt dans 0,5 M KOH sous différentes concentrations de méthanol. (B) Courbes ampérométriques de NiFe-LDH/Pt avec 1M CH <sub>3</sub> OH, (D) Diagrammes de Nyquist EIS et courbes simulées pour: Pt/Ccommercial (20%), MgAl-LDH, MgAl-LDH/Pt et NiFe-LDH/Pt dans 0.5 M KOH et 1 M CH <sub>3</sub> OH.....	32
<b>Figure I.12.</b> Voltamogrammes cycliques de (A) LDHs/NF à 10 mV/s, (B) LDHs/CX/NF à 10 mV/s, 1 M KOH et 0.5 M MeOH, (C) Réponse chronoampérométrique des électrocatalyseurs synthétisés dans une solution de 1 M KOH et 0.5 M CH <sub>3</sub> OH à 0.7 V, (D) La taille des cristallites des électrodes modifiées par rapport à leur activité électrochimique.....	33
<b>Figure II.1.</b> Dispositif expérimental de la voltammétrie cyclique.....	53
<b>Figure II.2.</b> Électrode à pâte de graphite.....	54
<b>Figure III.1.</b> Spectroscopie Infra Rouge a transformée de Fourier (IRTF) pour (a) le ligand H <sub>2</sub> L <sub>1</sub> et le complexe Ni <sup>II</sup> L <sub>1</sub> , (b) H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> et le complexe Ni <sup>II</sup> L <sub>2</sub> .....	59
<b>Figure III.2.</b> Spectroscopie Infra Rouge a transformée de Fourier (IRTF) pour (a) MgAl-CO <sub>3</sub> calciné, non calcinée et MgAl-Ni(II)L <sub>1</sub> et du complexe Ni(II)L <sub>1</sub> , (b) MgAl-CO <sub>3</sub> calciné, non calcinée et MgAl-Ni(II)L <sub>2</sub> et du complexe Ni(II)L <sub>2</sub> .....	60
<b>Figure III.3.</b> spectre UV-vis du ligand et du complexe(a) H <sub>2</sub> L <sub>1</sub> , (b) Ni(II) <sub>2</sub> L <sub>1</sub> .....	64
<b>Figure III.4.</b> Spectre UV-vis du ligand et du complexe (a)H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> , (b)Ni(II)L <sub>2</sub> .....	65
<b>Figure III.5.</b> Spectre RMN H1 du complexe Ni(II)L.....	67
<b>Figure III.6.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) des phases MgAlCO <sub>3</sub> (avant calcination, après calcination et après l'intercalation) et du complexe Ni(II)L <sub>1</sub> (b) MgAlCO <sub>3</sub> (avant calcination, après calcination et après l'intercalation) et du complexe Ni(II)L <sub>2</sub> .....	68
<b>Figure III.7.</b> Pourcentages de phases obtenus pour MgAl-CO <sub>3</sub> , MgAl-C et MgAl-C-Ni(II)L <sub>1</sub> .....	71
<b>Figure III.8.</b> Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> sur les MgAl CO <sub>3</sub> non calciné et calciné.....	72
<b>Figure III.9.</b> Méthode BET pour les phases Mg <sub>2</sub> -Al-CO <sub>3</sub> et Mg-Al -cal.....	73
<b>Figure III.10.</b> Thermogramme des phases Mg-Al- CO <sub>3</sub> non calciné, calciné et MgAlC-Ni(II)L.....	75
<b>Figure III.11.</b> Configurations d'équilibre de la molécule du complexe de base de Schiff (Ni(II)L) sur les surfaces d'immobilisation proposées : MgO (100), MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100) et MgAl-CO <sub>3</sub> -LDH (001).....	78

## Liste des figures

---

- Figure III.12.** Image AFM (3-D) de la morphologie de surface de : (a) EPG (non modifier), (b) EPG MgAl-C et (c) EPG-MgAl-C-Ni(II)L.....80
- Figure III.13.** Voltamogrammes cycliques (a) EPG et (b) EPG-MgAl-C-Ni(II)L dans 0.1 M KOH à  $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ .....82
- Figure III.14:** Voltamogrammes cycliques de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L dans 0.1 M KOH, (a)5  $\text{mVs}^{-1}$ , (b)15  $\text{mVs}^{-1}$ , (c)25  $\text{mVs}^{-1}$ , (d)50  $\text{mVs}^{-1}$ , (e)70  $\text{mVs}^{-1}$ , (f)150  $\text{mVs}^{-1}$ , (g)200  $\text{mVs}^{-1}$ , (h)260  $\text{mVs}^{-1}$ , (g)300  $\text{mVs}^{-1}$ .....82
- Figure III.15.** Etude cinétique du comportement électrochimique de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L (A) Evolution des courants anodiques et cathodique  $I_{pa}$  et  $I_{pc}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, (B) Evolution des potentiels anodiques  $E_{pa}$  et cathodiques  $E_{pc}$  en fonction du log  $v$ . ....83
- Figure III.16.** Cycle catalytique de l'HDL-C-Ni(II)L proposé pour l'électro-oxydation du méthanol.....86
- Figure III.17.** (A) Voltamogrammes cycliques sur EPG MgAl-C-Ni(II)L pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol à vitesse de balayage  $15 \text{ mVs}^{-1}$  0.1M KOH avec différentes concentrations allant de 0M à 1M Méthanol. (B) Courant électrocatalytique ( $i_{pa}$ ) en fonction de la concentration du méthanol.....88
- Figure III.18.** Chemin de la réaction d'oxydation du méthanol.....88
- Figure III.19.** Voltamogrammes cycliques de l'EPG MgAl-C-Ni(II)L en présence de 0.1 M de méthanol dans 0.1M KOH à  $v$  : (a) 15, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50, (f) 70, (g) 100, (h) 140  $\text{mVs}^{-1}$  respectivement.....89
- Figure III.20.** courbes chronoampérométriques en absence et en présence de méthanol a différents concentration 20Mm, 50Mm, 0.1M, 0.2M, 0.4M, 0.5M.....90
- Figure III.21.** Courbes EIS de (a) EPG-Mg-AIC-Ni(II)L, sans et avec 0,1M de méthanol. (b) courbe simulée du EPG-Mg-AIC-Ni(II)L, sans méthanol, (c) courbe simulée du EPG-Mg-AIC-Ni(II)L, avec 0,1M de méthanol.....92

## Liste des schémas

---

### Liste des schémas

<b>Schéma I.1.</b> Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	7
<b>Schéma I.2.</b> Illustration de la réaction entre le salicyaldéhyde et une diamine .....	7
<b>Schéma I. 3.</b> Diverses catégories de ligands de base de Schiff .....	8
<b>Schéma I.4.</b> Mécanisme réactionnel de formation des bases de Schiff .....	9
<b>Schéma I. 5.</b> Complexes mononucléaire de Fe (III) et Mn(III) .....	9
<b>Schéma I. 6.</b> Structure des complexes de base de Schiff symétrique du zinc.....	9
<b>Schéma I. 7.</b> Structure de complexes de Ni(II) .....	10
<b>Schéma I.8.</b> Préparation des complexes base de Schiff tétradentates.....	10
<b>Schéma I.9.</b> Oxydation catalytique du cyclohexène.....	25
<b>Schéma I.10.</b> Diagramme de la préparation de l'HDL fonctionnalisé avec MSalen.....	26
<b>Schéma I.11.</b> Oxydation catalytique de l'éthylbenzene.....	29
<b>Schéma I.12.</b> Illustration du processus de fabrication de Pt/NiCo-LDH/NF.....	30
<b>Schéma II.1.</b> Schéma globale de synthèse de ligand H <sub>2</sub> L <sub>1</sub> . .....	45
<b>Schéma II.2.</b> Schéma globale de ligand H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> .....	46
<b>Schéma II.3.</b> Schéma globale de synthèse du complexe (Ni(II)L <sub>1</sub> ). .....	47
<b>Schéma II.4.</b> Schéma globale de synthèse du complexe (Ni(II)L <sub>2</sub> ). .....	47
<b>Schéma II.5.</b> Résumé du protocole de synthèse de l'HDL Mg-Al-CO <sub>3</sub> et Mg-Al- Ni(II)L.....	49

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Les hydroxydes doubles lamillaires (HDL) sont une sorte d'argile anionique naturelle ou fabriquée dans laquelle les anions intercalaires peuvent être facilement échangés et l'espace basal de la couche d'hydroxyde peut être ajusté. La formule typique des HDL est  $[M^{II}_1-xM^{III}_x(OH)_2]^{x+(A^{n-})} x/n, mH_2O$ , où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  sont respectivement des cations divalents et trivalents, la valeur de  $x$  est égale au rapport molaire de  $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ , et  $A$  est l'anion interlamillaire de valence  $n$ . Les HDL ont suscité une attention croissante ces dernières années en raison de leur applicabilité potentielle dans un large éventail de domaines, tels que la catalyse, l'adsorption, l'électrochimie et la remédiation environnementale [1,2]. Leur grande surface spécifique, leur forte capacité d'échange anionique et leurs qualités d'expansion ont suscité leur intérêt et ont été utilisés comme supports d'immobilisation pour une gamme de complexes métalliques [3]. Cependant, en raison de la dispersion inadéquate des sites actifs, des effets d'encombrement stérique et des changements dans le microenvironnement chimique des sites actifs, les catalyseurs hétérogènes ont souvent une activité et une sélectivité inférieures à celles de leurs homologues homogènes. Par conséquent, la création de catalyseurs hétérogènes efficaces, de nouveaux supports et de techniques d'immobilisation sont nécessaires. Les HDL sont des hôtes d'intercalation prometteurs pour les complexes métalliques anioniques en raison de leurs caractéristiques structurelles uniques. Il existe de nombreux types de complexes métalliques, tels que la porphyrine Fe(III) [4], le sulfonato-salen-manganèse(III) chiral [5] et le Cu(II)-base de schiff [6] ...etc, qui ont été efficacement intercalés dans des HDLs et utilisés comme catalyseurs pour différentes réactions comme: l'électrooxydation du méthanol [7], l'époxydation sans solvant de cyclohexène et d'oléfine, et l'hydrogénation énantiosélective de l'acétoacétate de méthyle [8]. De plus, il a été démontré que l'intercalation de complexes métalliques dans les HDLs améliore leur activité catalytique, leur sélectivité et leur stabilité par rapport à leurs homologues homogènes [9].

Le développement de technologies respectueuses de l'environnement a suscité beaucoup d'intérêt pour la catalyse hétérogène, en particulier l'hétérogénéisation des catalyseurs d'oxydation homogène actifs connus [10].

De nombreuses transformations organiques ont utilisé des ligands de base de Schiff produits à partir d'un aldéhyde et d'une amine, ainsi que leurs complexes avec des métaux de transition en raison de leurs diverses caractéristiques, de leur efficacité catalytique et de leur

## Introduction générale

---

sélectivité par rapport à la plupart des processus organiques. L'immobilisation de ces composés dans des supports mésoporeux a été largement étudiée [4,10]. Cependant, il y a eu peu de recherches sur l'intercalation des complexes de métaux de transition à base de Schiff dans les couches d'hydrotalcite. Le développement et l'application de capteurs électrochimiques ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. Les électrodes chimiquement modifiées (CME) sont un type de capteur électrochimique qui est le plus couramment utilisé pour éviter les problèmes de faible sensibilité et sélectivité rencontrés au niveau des électrodes nues en raison du développement de nouveaux matériaux. Ils se distinguent en modifiant volontairement leurs caractéristiques de surface pour afficher de nouvelles qualités pouvant être exploitées à des fins analytiques. En conséquence, l'utilisation de ces électrodes modifiées chimiquement comme outils de synthèse, d'analyse, d'électrocatalyse et de détection de biomolécules s'est avérée attrayante et extrêmement fascinante. L'utilisation de l'HDL pour modifier les électrodes est une nouvelle technique pour catalyser l'oxydation du méthanol. Il a été démontré que les composés HDLs avec des combinaisons de métaux de transition divalents et trivalents dans leur structure sont prometteurs en électrochimie [11]. Plusieurs avantages justifient l'utilisation de ce matériau d'électrode, notamment une fabrication simple et bon marché, une surface non facilement empoisonnée, une surface renouvelable, un prix peu coûteux avec une stabilité appropriée.

Selon Wang et al. [12], NiAl-HDL/AuNPs/GCE a une plus grande activité catalytique pour l'oxydation du méthanol. D'autre part, K. Ghosh, Li et al. [13] ont révélé que les nanoréseaux hiérarchiques de MFe-HDL, c'est-à-dire M = Ni, Co et Li, ont une excellente activité électrocatalytique dans divers processus d'oxydation de petites molécules, y compris l'eau, l'hydrazine, le méthanol et l'éthanol. Les réseaux NiFe-HDL obtenus présentent des performances prometteuses dans la réaction de dégagement d'oxygène (OER). De plus, Vlaidis et al. [14] ont découvert que les NiFe-HDL ont une activité élevée pour l'oxydation du méthanol en raison du rôle de Fe dans le processus électrocatalytique. Récemment en 2018 ; Jagat Singh Kirar et Savita Khare [15] ont publié une étude sur la création d'un catalyseur hétérogène, HDL-[NAPABA-Cr(III)] élaboré par intercalation d'un complexe Cr(III)-base de Schiff dans l'HDL. Ce catalyseur a été employé pour l'oxydation sélective de l'éthylbenzène, atteignant une conversion maximale de 90,7 % et une sélectivité de 99,93 % en acétophénone dans des conditions optimisées. Il a démontré une stabilité remarquable et a pu être réutilisé jusqu'à dix fois sans perte notable de son activité catalytique.

## Introduction générale

---

Dans notre travail, nous avons utilisé une électrode en pâte de graphite modifiée avec un complexe de Ni(II)- base de Schiff homogène par immobilisation dans l'HDL comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol.

Notre travail s'articulera autour de trois chapitres :

Après l'introduction générale, nous présenterons dans le premier chapitre une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur les bases de schiff et leurs complexes, les HDLs et les électrodes modifiées, ainsi qu'un bref résumé des travaux récemment publiés qui abordent et se rapportent à notre travail.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est consacré à la partie expérimentale où nous exposerons la méthode de préparation des HDLs de type [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] et les bases de schiff et leurs complexes, le mécanisme d'intercalation du complexes base de schiff dans un hydroxyde double lamellaire par la méthode de reconstruction, les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisées (l'analyse infrarouge (FTIR), UV visible, RMN, l'analyse thermique, DRX, BET , AFM et la voltamètre cyclique.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion. Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

### Bibliographie de l'introduction générale

- [1] S. Albertazzi, F. Basile, A. Vaccari, (2004). Catalytic properties of layered double hydroxides. In: Wypych, F. (Ed.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 496–547.
- [2] X. Wu ,X. Tan , S. Yang , T. Wen , H. Guo ,X. Wang , A. Xu. Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystallined Mg/Al layered double hydroxides *Water Research* 47 (2013) 4159-4168.
- [3] J. He, H.M. Shi, C.G. Yu. On the structure of layered double hydroxides intercalated with titanium tartrate complex for catalytic asymmetric sulfoxidation. *Journal of Physical Chemistry* (2010). C 114, 17819–17828.
- [4] S. Nakagaki, A. D. F. K. Castro, M. Geani. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Forano and F. Wypych. Anionic Iron(III) Porphyrin Immobilized on/into Exfoliated Macroporous Layered Double Hydroxides as Catalyst for Oxidation Reactions, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 12,( 2014) 2329-2338.
- [5] S. Bhattacharjee and J.A. Anderson. Synthesis and characterization of novel chiral sulfonato–salen–manganese(III) complex in a zinc–aluminium LDH host (2004) 554-555.
- [6] M-Z Wang , Y. Li, J-J. Ji, G-Li. Huang, X. Zhang, S-H. Li, X-J. Yang. Novel hybrids of Cu II ternary complexes of salicylidene-amino acid Schiff base with phenanthroline (or bipyridine) intercalated in Mg/Al-NO -layered double hydroxide 24(2013) 593-596.
- [7] L. Li, Y. Yang, Y. Wang, M. Liang, Y. Huang. Electrochemical activity of layered double hydroxides supported nano Pt clusters toward methanol oxidation reaction in alkaline solutions *J Mater Res Technol.* (2020); 9(3):5463–5473.
- [8] C. Shen, L. Liu, J. Ma ,Jiadong Zhou<sup>1</sup>, S. Zhang, H. Cheng<sup>1</sup>, Y. Ge<sup>1</sup>, T. Zhang<sup>1</sup>, Z. Tong, and B. Zhang. The direct assembly of metalloporphyrin and Mg–Al layered double hydroxides nanosheets: a highly efficient catalyst for the green epoxidation of olefin. *Springer J Mater Sci Polymers & biopolymers* (2020) 55(25).

- [9] A. Marco L. Martínez, J. Ian, Shannon. Tartaric acid–Ni supported catalysts obtained from hydrotalcite-like compounds: Effects of catalyst preparation variables on enantioselectivity. *Applied Catalysis A: General* 435–436 (2012) 123–130.
- [10] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha. Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation *Journal of molecular Catalysis A* 329 (2010) 7–12.
- [11] S. Gamil, W. M. A. El Rouby, M. Antuch and I. T. Zedan. Nanohybrid layered double hydroxide materials as efficient catalysts for methanol electrooxidation *RSC Adv.*,(2019),9,13503 -13514 .
- [12] Y. Wang, Ji, H, W. Peng, L. Liu, F. Gao, M. Li. Gold nanoparticle-coated Ni/Al layered double hydroxides on glassy carbon electrode for enhanced methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* (2012), 37, 9324–9329.
- [13] Z. Li, M. Shao, H. An, Z. Wang, S. Xu, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan. Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions. *Chem. Sci.* (2015), 6, 6624–6631.
- [14] Y. Vlamidis, S.L. Fiorilli, M. Giorgetti, I. Gualandi, E. Scavetta, D. Tonelli. Role of Fe in the oxidation of methanol electrocatalyzed by Ni based layered double hydroxides: X-ray spectroscopic and electrochemical studies. *RSC Adv.* (2016), 6, 110976–110985.
- [15] J.S. Kirar, S. Khare. Cu(II) Schiff base complex intercalated into layered double hydroxide for selective oxidation of ethylbenzene under solvent-free conditions. *RSC Adv.* (2018), 8, 18814–18827.

***Chapitre I :***  
***Rappels bibliographique***

### **I. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs complexes, les HDLs et les HDLs fonctionnalisés par les complexes base de Schiff et les électrodes modifiées.**

Ce premier chapitre aborde quelques rappels bibliographiques sur les HDs, les bases de Schiff, les complexes base de Schiff ainsi que les HDL fonctionnalisés par les complexes bases de Schiff et leurs applications en catalyse, nous décrirons aussi les électrodes en pâte de graphite ainsi que leurs applications.

#### **I.1. Rappels bibliographiques sur les complexes bases de Schiff**

##### **I.1.1 Introduction**

Les complexes base de Schiff de métaux de transition suscitent un vif intérêt dans le milieu de la recherche, en raison de leur polyvalence synthétique, de leur sélectivité et de leur réactivité envers divers métaux. Ces composés sont exploitables dans de nombreux domaines, notamment la catalyse, où ils se révèlent être des catalyseurs efficaces et sélectifs pour un large éventail de réactions organiques. Bien que ces catalyseurs présentent des avantages significatifs en catalyse homogène, leur utilisation en catalyse hétérogène est également avantageuse du fait que les produits de réaction peuvent être facilement séparés par évaporation du solvant à la fin du processus. Les avancées récentes dans le domaine de la catalyse se concentrent principalement sur l'immobilisation de ces complexes sur des supports solides inertes ou fonctionnalisés [1,2]. Ces catalyseurs visent à fusionner les avantages des approches homogène et hétérogène. Par conséquent, ils sont conçus pour atténuer les inconvénients associés à ces deux méthodes, offrant ainsi plusieurs avantages, notamment la possibilité d'isoler le produit synthétisé à partir du mélange réactionnel. Cela augmente la durabilité du catalyseur et permet sa réutilisation dans des réactions ultérieures. [3,4,5]. Par conséquent, de nombreux travaux de recherche ont été entrepris sur les HDLs fonctionnalisés par les complexes de bases de Schiff dans le but de les employer en catalyse. Par la suite, des exemples significatifs seront présentés pour illustrer ces réactions.

##### **I.1.2 Généralités sur les complexes bases de Schiff**

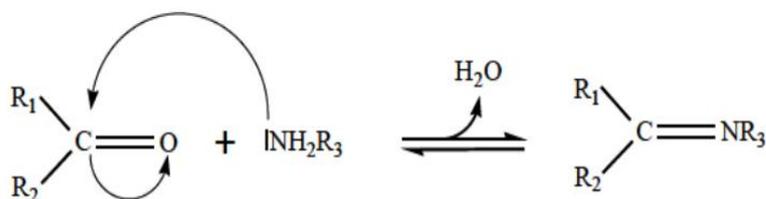
###### **I.1.2.1. Histoire et définition des bases de Schiff**

Les bases de Schiff sont des composés résultant de la condensation d'amines primaires avec des composés carbonyles. Leur caractéristique structurelle principale est le groupe azométhine,

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

représenté par la formule générale  $\text{RHC}=\text{N-R}_1$ , où R et R<sub>1</sub> désignent des groupes alkyles, aryles, cycloalkyles ou hétérocycliques pouvant être substitués de diverses manières. Ces composés sont également connus sous le nom d'imines ou d'azométhines [6] Découvertes en 1864 par le chimiste allemand et lauréat du prix Nobel, Hugo Schiff, les bases de Schiff sont des composés organiques particuliers [7].

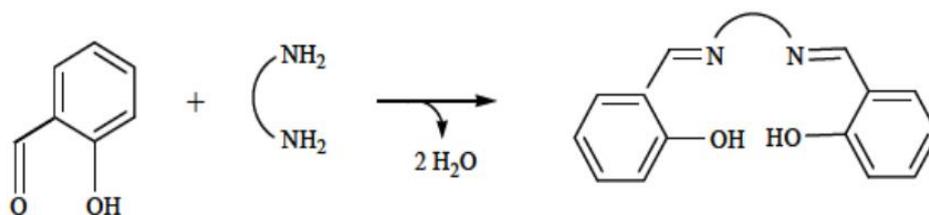
Ces composés sont formés par la réaction entre un agent nucléophile, l'imine primaire, et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone), qui présente un site électrophile sur l'atome de carbone de la fonction carbonyle. Cette étape est suivie par l'élimination d'une molécule d'eau du milieu réactionnel pour favoriser le déplacement de l'équilibre vers la formation de la base de Schiff, comme illustré dans le Schéma I.1[8].



R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>= H, alkyle, aryle. R<sub>3</sub>= alkyle, aryle, OH, NHR, OR.

**Schéma I.1.** Réaction générale de formation d'une base de Schiff [9].

Les bases de Schiff les plus étudiées sont produites par la condensation du salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine, comme démontré dans le schéma I.2 ci-dessous.



**Schéma I.2.** Illustration de la réaction entre le salicylaldéhyde et une diamine [9].

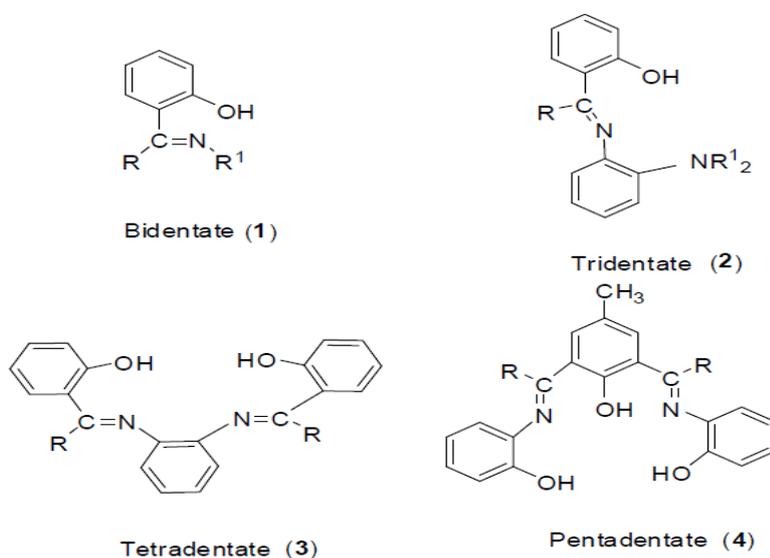
Ces ligands symétriques ont été caractérisés avec divers substituants en position ortho et para des groupes phénol, ainsi qu'avec une variété de connecteurs [10]. Par conséquent, les complexes correspondants sont désignés comme des complexes symétriques, et ils sont réputés pour leur capacité à chélater efficacement les métaux [11,12]. En effet, la déprotonation des deux groupes phénol du ligand produit deux charges négatives, permettant ainsi d'obtenir des complexes neutres à partir de dications. Par ailleurs, les ligands tétradentates de type base de Schiff sont les plus étudiés pour la formation de complexes car ils présentent une grande

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

aptitude à coordonner les ions métalliques, et les structures des complexes ainsi formés contribuent à leur stabilité.

### I.1.2.2 Classification des bases de Schiff

La classification des bases de Schiff repose sur leur capacité à agir en tant que ligands bidentés (1), tridentés (2), tétradentés (3) ou polydentés (4), formant ainsi des complexes extrêmement stables avec les métaux de transition. Leur rôle en tant que ligands de coordination dépend de la présence d'un groupe fonctionnel, généralement l'hydroxyle, situé suffisamment près du site de condensation. Cela permet la formation d'un cycle à cinq ou six chaînons lors de leur interaction avec un ion métallique (**Schéma I.3**) [13].



**Schéma I.3.** Diverses catégories de ligands de base de Schiff [13].

### I.1.2.3 Mécanisme réactionnel

La synthèse des bases de Schiff se déroule en deux étapes, au cours desquelles une amine primaire réagit avec un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) dans des conditions acides ou basiques. Ce processus implique deux phases distinctes : l'addition et l'élimination. Si la réaction est effectuée en milieu acide, l'acide doit être dilué car les amines sont des composés basiques. Ainsi, si les amines deviennent non nucléophiles, la formation de la carbinolamine est compromise. Par conséquent, les conditions idéales pour cette réaction doivent être légèrement acides. Dans la première étape de ce processus, l'amine agit en tant que nucléophile vis-à-vis de l'aldéhyde ou de la cétone, qui agit en tant qu'électrophile, conduisant ainsi à la

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

formation de la carbinolamine. Ensuite, la molécule d'eau est éliminée dans la phase suivante, comme indiqué dans le schéma I.4 [14]

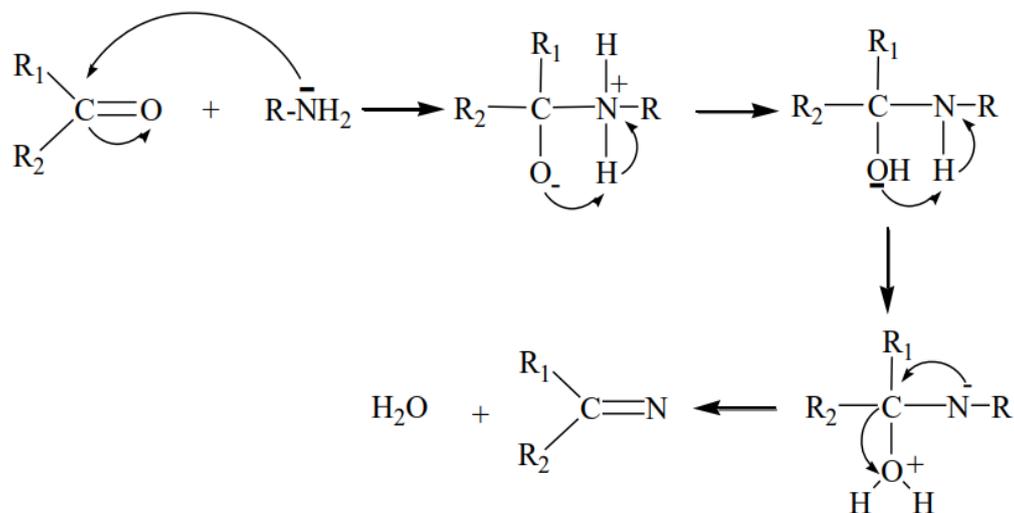


Schéma I.4. Mécanisme réactionnel de formation des bases de Schiff [15].

### I. 1.3. Définition d'un complexe base de Schiff

Un complexe est une structure polyatomique composée d'un cation métallique central, entouré d'ions ou de molécules liés à l'atome central par des liaisons chimiques ou des liaisons de coordination. Le terme "composé de coordination" est également employé pour désigner ces complexes. Certains complexes comprennent un ou plusieurs centres métalliques, comme illustré dans les schémas présentés ci-dessous.

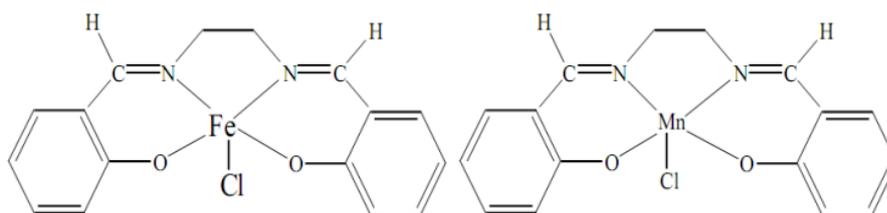


Schéma I. 5. Complexes mononucléaire de Fe (III) et Mn(III) [16].

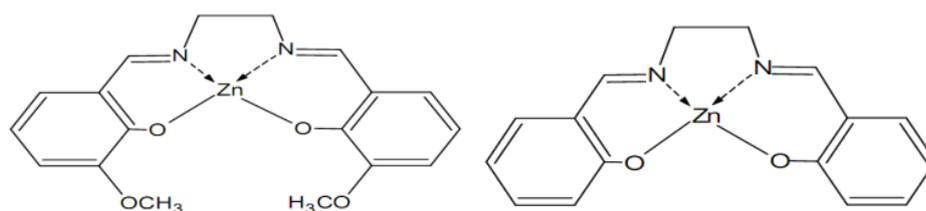
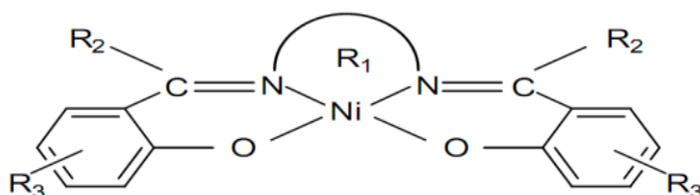


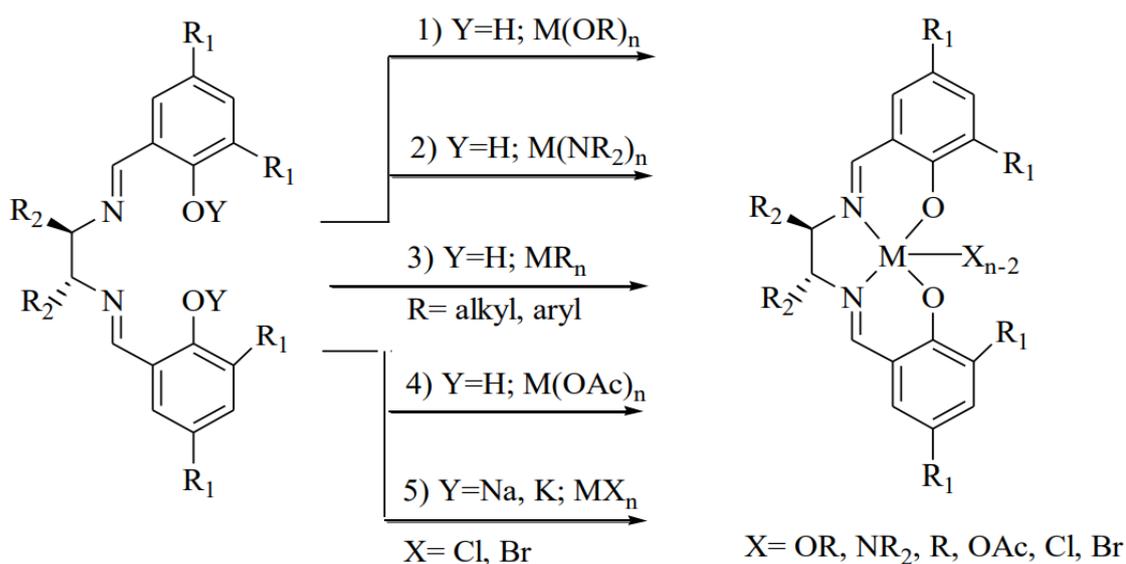
Schéma I. 6. Structure des complexes de base de Schiff symétrique du zinc.



**Schéma I. 7.** Structure de complexes de Ni(II) [17, 18].

Complexe Bases de Schiff	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
- [Ni (salen)]	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H
- [Ni (salpd)]	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H
- [Ni (salbd)]	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H
- [Ni (salph)]	Phényle	H	H
- [Ni (salophCl <sub>2</sub> )]	4,5-Dichlorophenyl	H	H

Les complexes métalliques base de Schiff sont généralement obtenus en traitant les sels de métaux de transition avec les ligands base de Schiff dans des conditions expérimentales appropriées. Toutefois, pour une utilisation catalytique, les complexes de métaux de transition base de Schiff sont préparés selon les directives de Cozzi [19], qui a identifié cinq méthodes de synthèse largement utilisées. Ces méthodes sont représentées dans le schéma I.8 présenté ci-dessous.



**Schéma I.8.** Préparation des complexes base de Schiff tétradentates.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

Le premier chemin implique l'utilisation d'alcoxydes métalliques ( $M(OR)_n$ ). Initialement, les alcoxydes de métaux de transition étaient privilégiés car ils étaient disponibles dans le commerce et faciles à manipuler. Les amides métalliques sont également utilisés comme précurseurs dans la synthèse des complexes à base de Schiff des métaux de transition (chemin 2). D'autres voies de synthèse comprennent le traitement de complexes métalliques d'alkyle avec des bases de Schiff (chemin 3) ou le traitement de la base de Schiff avec l'acétate métallique correspondant sous reflux (chemin 4).

Ces dernières années, de nombreuses études de recherche ont été menées sur les complexes base de Schiff de différentes structures afin de les développer, en les associant aux métaux de transition, afin d'obtenir des produits plus stables et plus efficaces en catalyse.

Khosro Mohammadi et al [20] ont rapporté la synthèse, la caractérisation et l'étude thermodynamique de nouveaux composés de base de Schiff d'acide 3,4-diaminobenzoïque et de leurs complexes. Ils ont décrit la synthèse de ligands base de Schiff tétradentés contenant le groupe donneur  $N_2O_2$ , ainsi que la préparation et la caractérisation de complexes de cuivre, de cobalt, de nickel et de zinc de ces ligands. D'autres études ont été menées par R. Ando et al [21] afin de créer des complexes base de Schiff pentadentés de l'oxovanadium(IV). Les ligands sont issus de salicylaldéhyde avec diverses substitutions et deux types d'amines sont utilisés : l'amine 2,2-bis-(aminoéthyl) et l'amine 3,3-bis-(aminopropyl). Les scientifiques ont examiné l'activité catalytique de ces complexes dans le processus d'oxydation des sulfides et ont démontré que les taux de conversion avec ces complexes sont inférieurs à ceux des complexes tridentés de N-salicylidène 2-aminoéthanolato-oxovanadium (IV) ( $VO(salae)$ ) et tétradentés (N,N-bis(salicylidène) éthylènediaminato) oxovanadium(IV) ( $VO(salen)$ ).

### I.2 Hydroxydes doubles lamellaires HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) font partie d'une catégorie générale appelée minéraux argileux anioniques, pouvant être synthétiques ou naturels, comportent des couches d'hydroxyde métallique de type brucite chargées positivement, avec des anions équilibrants et des molécules d'eau situées de manière interstitielle [22]. L'hydrotalcite est l'exemple le plus connu d'argile HDL naturelle, découvert pour la première fois en Suède vers 1842 [23, 24], est un minéral carbonate naturel avec la formule chimique  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Elle est souvent considérée comme représentative des HDLs, ayant fait l'objet d'études approfondies sur sa structure et ses propriétés. La formule chimique générale des HDLs est  $[M^{II}_{1-x}]$

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

$M^{III}(OH)_2]_{x+(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O}$ , où  $M^{II}$  représente un ion métallique divalent;  $M^{III}$  est un ion métallique trivalent. ; et  $A^{n-}$  est un anion [25 ,26].

Les HDLs se caractérisent par des couches chargées positivement avec des espèces anioniques interlamellaires (d'où leur nom d'argiles anioniques), tandis que les silicates lamellaires présentent une nature exactement opposée (d'où leur appellation d'argiles cationiques). En termes de composition, de géométrie et d'épaisseur de couche, les HDLs diffèrent considérablement des silicates lamellaires.

### I.2.1 Structure des HDLs

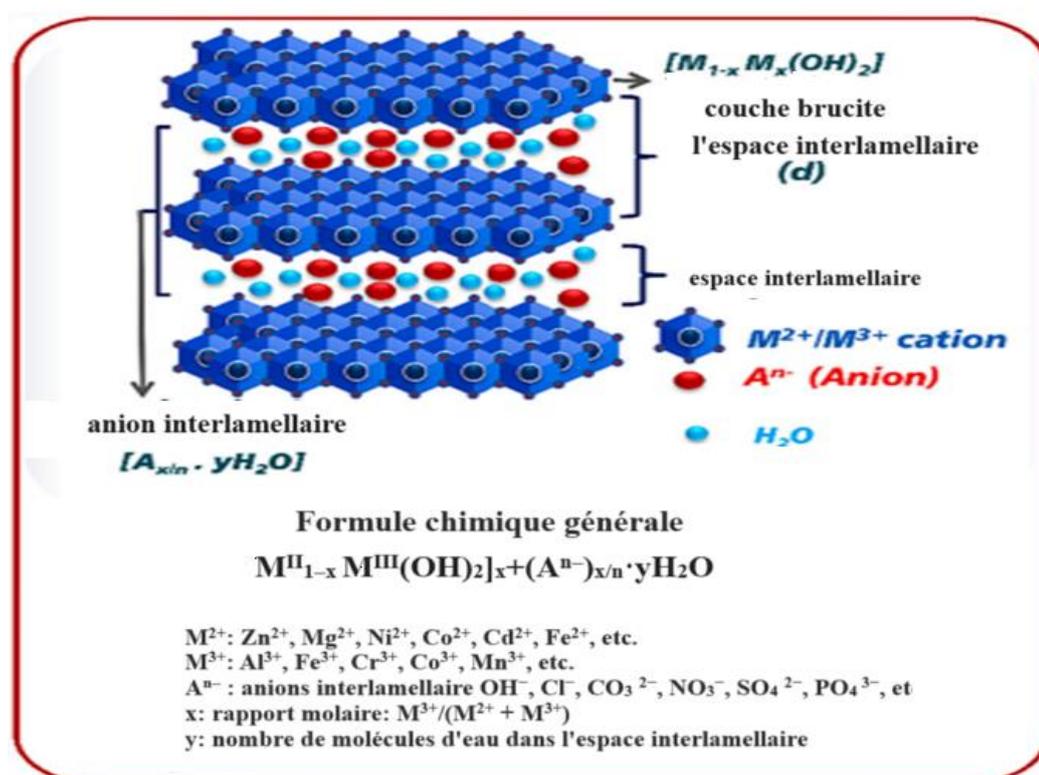
Les HDLs, ou hydroxydes doubles lamellaires, sont un groupe important de matériaux argileux solides à structure lamellaire 2D présentant des similitudes structurelles avec le minéral de l'hydrotalcite [ $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ] [27]. Ils adoptent une structure en forme de sandwich représentée par la formule générale indiquée dans la Fig. I.1. Les cations  $M^{2+}$  représentent des métaux divalents ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , etc.), tandis que les cations  $M^{3+}$  représentent des métaux trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ , etc.). Récemment, de nouvelles combinaisons de HDLs ont été rapportées, composées soit de cations métalliques monovalents ( $M^+ = Li^+$ ) soit de cations métalliques tétravalents ( $M^{4+} = Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ).  $An^-$  représente des anions d'intercalation compensant la charge ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , etc.) et sont présents entre les couches de brucite cationique, généralement avec des molécules d'eau, assurant ainsi la neutralité électrique de toute la structure des HTs/HDLs [27, 28].

Les couches hôtes, chargées positivement, sont composées d'unités octaédriques régulières construites par  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ , et des ions hydroxyde ( $OH^-$ ). Ces octaèdres sont organisés régulièrement dans une structure bidimensionnelle (2D) grâce à des liaisons covalentes et des forces de van der Waals. Les couches invitées, adjacentes aux couches hôtes, sont composées d'anions  $An^-$  et de molécules  $H_2O$ , et sont empilées alternativement avec les couches hôtes par liaison hydrogène, interaction électrostatique, forces de van der Waals, etc. La charge x représente le rapport molaire de [ $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ ] [29] généralement compris entre 0,2 et 0,4, tandis que y représente le nombre de molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire (Figure I. 1).

Le remplacement des cations  $M^{2+}$  par des cations  $M^{3+}$  dans une structure similaire à la brucite produit une charge positive sur la couche, satisfaite par des molécules d'eau et des anions

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

intercalés entre les couches. Les couches semblables à la brucite peuvent être empilées soit de manière hexagonale (symétrie 2H), soit de manière rhomboédrique (symétrie 3R). Ces matériaux argileux structuraux 2D peuvent être préparés par des méthodes respectueuses de l'environnement, conventionnelles et mécaniques, à partir de produits chimiques facilement disponibles et peu coûteux, avec moins d'effluents dangereux. Ils présentent également des avantages tels que la production économique, la stabilité thermique et mécanique, la dispersion uniforme des métaux, la composition de cations métalliques réglable, l'échange d'anions, une grande surface spécifique, des propriétés de diffusion, un effet mémoire/propriété d'auto-cicatrisation, etc. Ces caractéristiques, associées à leur capacité de régénération/recyclabilité, ont récemment suscité l'intérêt de la communauté scientifique [30].



**Figure I.1.** Illustration schématique de la structure des HDLs et formule générale.

### I.2.2 Méthodes de synthèse des HDLs

Il existe différentes méthodes pour synthétiser les HDLs, cependant, toutes ne conviennent pas et ne sont pas également efficaces pour chaque combinaison d'ions métalliques.

### a- Méthode de co-précipitation

La méthode de co-précipitation se présente comme l'une des techniques les plus simples, économiques et efficaces pour la fabrication des HDLs [31,32]. Cette méthode implique la précipitation simultanée d'une paire choisie d'ions métalliques avec un rapport approprié de  $M^{2+}/M^{3+}$ , à partir d'une solution aqueuse mixte, en utilisant du NaOH dilué et/ou une solution de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Le pH du milieu réactionnel est maintenu entre 8 et 10, en fonction de la nature des ions métalliques [33-35]. Plus récemment, Guan hao et al [36] ont fabriqué des hydrotalcites à partir de laitier d'acier par coprécipitation ils ont choisi d'utiliser ce laitier d'acier résiduel en raison de sa richesse en éléments tels que Mg, Ca et Al. Après l'obtention des HDLs, ils les ont soumis à une calcination à différentes températures afin d'étudier l'activité des oxydes mixtes dans la réaction de transestérification du glycérol et du carbonate de diméthyle pour la préparation du carbonate de glycérol.

### b- Méthode de précipitation homogène

La méthode de précipitation homogène utilisant la "hydrolyse de l'urée" produit des HDLs présentant un degré élevé de cristallinité et une distribution restreinte de la taille des particules. Habituellement, une solution aqueuse des ions métalliques souhaités et de l'urée dans un rapport molaire approprié est chauffée dans une plage de température allant de 90°C à la température de reflux pendant 24 à 36 heures. Les molécules d'urée se décomposent en produisant du carbonate d'ammonium, ce qui entraîne finalement la précipitation de HDL contenant  $\text{CO}_3^{2-}$  comme anion intercalant [34].

### c- Méthode d'échange ionique

Dans la méthode d'échange ionique, les anions intercalaires dans les HDLs sont substitués par d'autres espèces anioniques. Grâce à cette méthode, il est possible de synthétiser des HDLs contenant différentes espèces anioniques intercalantes à partir d'une forme spécifique. Cependant, l'affinité des anions pour une telle réaction d'échange dépend de leur charge et de leur taille. En général, l'HDL synthétisé est dispersé dans une solution aqueuse de l'espèce anionique désirée et la dispersion est agitée à température ambiante pendant plusieurs heures [34]. En général, le mécanisme de la réaction d'échange d'anions est exprimé comme suit:



## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

Où A représenté les anions hôtes tandis que X désigne les invités ayant des charges négatives de m et n, respectivement. Il est important de souligner que le processus d'échange d'anions est principalement régi par l'interaction électrostatique entre les feuillets de brucite et les anions à échanger [37].

### d- Méthode de reconstruction

La méthode de reconstruction des HDLs repose principalement sur l'exploitation de l'effet de mémoire de ces derniers [38]. Dans cette approche, la calcination des HDLs est réalisée pour séparer les groupes hydroxyle interlamellaires, les anions et l'eau, ce qui produit des oxydes métalliques mixtes [39]. Ensuite, ces oxydes métalliques mixtes (MMOs) sont réhydratés en les dispersant dans une solution d'anions cibles, ce qui permet de restaurer les HDLs tout en insérant les espèces anioniques dans la partie interlamellaire [40]. La température de calcination est un paramètre clé de cette méthode car une augmentation de celle-ci diminue directement l'effet de mémoire. Il est important de noter que la température de calcination des HDLs ne doit pas dépasser 550°C, sinon la structure des HDLs risque de s'effondrer. Cependant, une température de calcination trop basse affecte la phase cristalline [41].

Les principaux avantages de la méthode de reconstruction sont les suivants :

- Les anions et les espèces neutres peuvent être incorporés dans les HDLs.

Étant donné la possibilité d'éliminer les anions incorporés lors de l'opération de calcination, les HDLs incorporés avec n'importe quel type d'anions peuvent être utilisés comme réactifs d'origine.

Cette aptitude est entre autre utilisé pour intercaler des molécules volumineuses difficile à intercaler par d'autre moyens.

Cependant, la méthode de reconstruction présente certains inconvénients :

- La récupération des HDLs dépend principalement de l'activité des oxydes métalliques calcinés dans les solutions de reconstruction.
- Elle est longue et laborieuse car elle nécessite deux étapes ou plus du processus complet, y compris la calcination en plus de la reconstruction [42].

### e- méthode de cristallisation hydrothermale

Cette méthode consiste en la cristallisation du précurseur amorphe  $M^{III}_2O_3$  en présence d'un  $M^{II}O$  approprié, ce dernier agissant comme agent de cristallisation. Le précurseur  $M^{III}_2O_3$

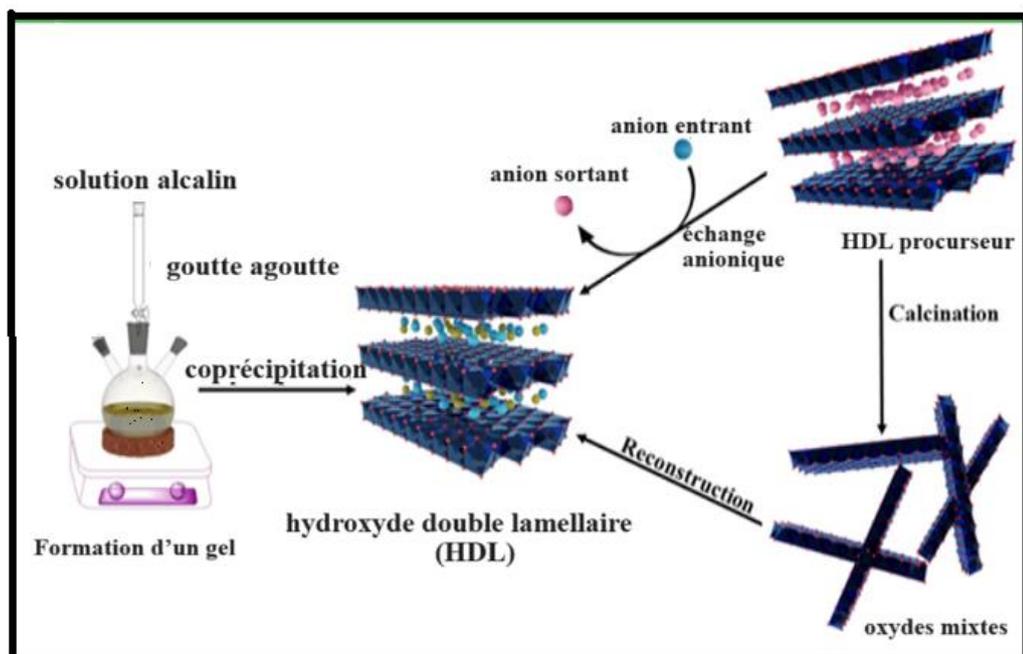
## Chapitre I: Rappels bibliographiques

est un oxyde hydraté amorphe du composant métallique trivalent des HDL, tandis que l'agent de cristallisation  $M^{II}O$  est un oxyde réactif et basique du composant métallique divalent. La synthèse effective se déroule par traitement hydrothermal d'une suspension aqueuse de ces deux oxydes métalliques dans un récipient pressurisé, à une température élevée, pendant plusieurs jours [34]. Il est remarquable que l'approche hydrothermale offre des avantages spécifiques, comme la production de HDLs avec une morphologie cristalline plus prononcée par rapport à celle obtenue par la méthode de co-précipitation, tout en évitant les résidus toxiques qui pourraient avoir un impact néfaste sur les humains et l'environnement (notamment  $Cl^-$ ,  $OH^-$  et  $NO_3^-$ ) [37, 43].

D'autres méthodes de synthèse sont également mentionnées, notamment :

- La méthode sel-oxyde (ou méthode d'hydroxyde)
- La méthode de vieillissement non-équilibré
- La méthode sol-gel
- L'électrosynthèse
- La méthode de "chimie douce" [35].

La figure I.2 représente les trois principales voies de synthèse des HDLs.



**Figure I.2.** Illustration schématique des trois principales voies de préparation des HDLs.

### I.2.3 Applications des HDLs

Les HDL sont utilisés dans diverses applications telles que la catalyse, l'électrocatalyse, les batteries, les cosmétiques, l'adsorption, cellules solaire, les capteurs, la médecine etc. (figure I.3) [44,45] Plus particulièrement, Les diverses combinaisons de  $M^{2+}/M^{3+}$  confèrent aux HDL des capacités de catalyseurs hétérogènes efficaces, avec une forte capacité d'activation du peroxymonosulfate, permettant ainsi de dégrader les résidus organiques toxiques présents dans les milieux aquatiques [46,47].

L'efficacité de ces applications dépend de divers facteurs tels que la structure en couches, la porosité, la surface, la forme et la distribution granulaire des HDLs [48,49].

Dans la figure I.3 on a résumé les différents domaines d'application des HDLs

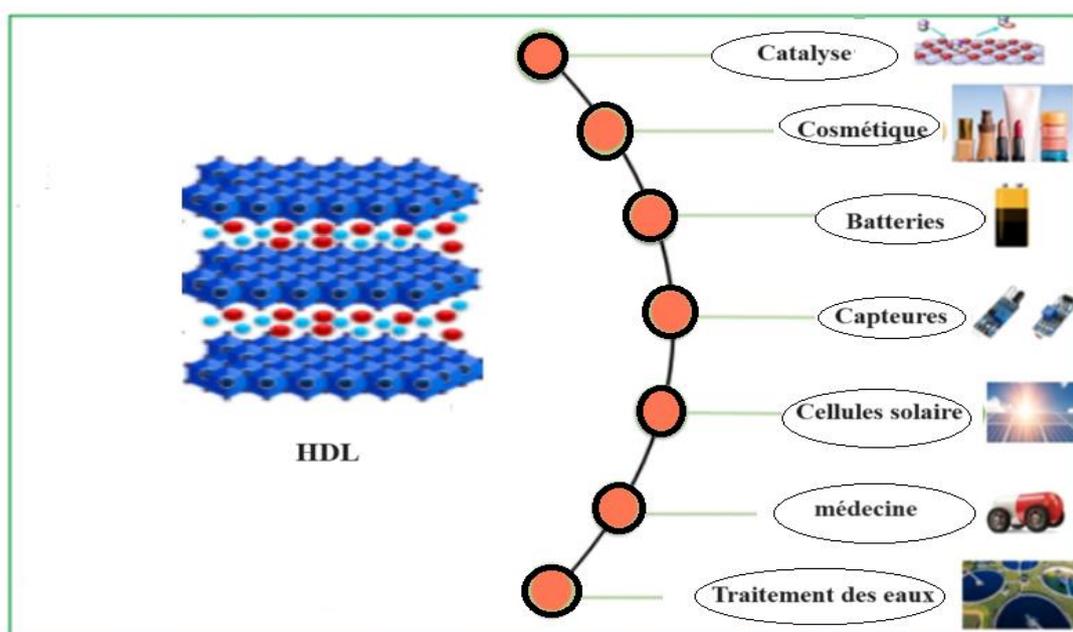


Figure I.3. Domaines d'application des HDLs.

#### I.2.3.1 Applications en catalyse

La composition flexible des HDLs suscite un intérêt croissant pour ces matériaux. Leur synthèse relativement simple en fait une source économique, polyvalente et potentiellement recyclable de supports de catalyseurs divers, de précurseurs de catalyseurs ou même de catalyseurs eux-mêmes. En particulier, les oxydes métalliques mixtes obtenus par décomposition thermique contrôlée des HDLs présentent des caractéristiques telles que de

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

grandes surfaces spécifiques (100–300 m<sup>2</sup>/g), des propriétés basiques, une dispersion homogène et thermiquement stable des composants ioniques métalliques, des effets synergiques entre les éléments, et la possibilité de reconstruction de la structure dans des conditions douces [50].

Plus récemment, Mohamed et al [51] ont exploré la possibilité de développer une nouvelle catégorie de catalyseurs photo-électro-chimiques (PEC) à base d'HDL hautement efficaces, ainsi que de démontrer leurs performances dans la division industrielle de l'eau sous irradiation solaire. Wang et al [52] ont exploré une nouvelle approche pour concevoir et synthétiser des matériaux hautement actifs avec des caractéristiques catalytiques ajustables. Ils ont préparé un hybride de nanotubes de carbone multimétalliques à partir d'un hydroxyde double lamellaire intercalé par un polyoxométalate en utilisant une stratégie de pyrolyse. Ce nouveau matériau s'est avéré être un catalyseur efficace pour la réduction du triiodure et la réduction de l'eau. Lorsqu'ils ont été utilisés en tant que contre-électrode dans les DSSC (cellules solaires à colorant), ces catalyseurs ont montré une conversion de puissance élevée.

Huang et al [53], étudiaient le rôle des architectures des supports dans les catalyseurs métalliques soutenus pour montrer qu'elles sont aussi cruciales que les compositions chimiques et les morphologies des catalyseurs. Leur étude s'est concentrée sur la fabrication de catalyseurs à base de nanoparticules de nickel sur des oxydes mixtes de magnésium et d'aluminium par lyophilisation des précurseurs HDL de Ni-Mg-Al, suivie d'une calcination et la réduction par H<sub>2</sub> pour le reformage à sec du méthane (RDM). Ils ont constaté que les catalyseurs lyophilisés, contrairement aux catalyseurs Ni/Mg-Al-O préparés par séchage au four, conservent une structure unique de plaquettes peu serrées avec une grande macroporosité, ce qui entraîne une dispersion élevée, une activité RDM élevée et une résistance élevée à la désactivation. Lorsqu'il est chauffé à 800 °C, le catalyseur connaît une conversion de CH<sub>4</sub> à l'équilibre de 95 % pendant 100 heures.

### I.2.3.2 Applications en électrochimie

Les HDL et leurs dérivés (oxydes, hybrides) sont largement utilisés comme matériaux d'électrode depuis des décennies, comme en témoigne la littérature récente. Leur application va du stockage d'énergie sous forme de supercondensateurs à l'électrocatalyse pour des réactions telles que l'évolution de l'oxygène (REO) et de l'hydrogène (REH), ainsi qu'en électroanalyse pour la conception de capteurs et de biocapteurs permettant la quantification de biomarqueurs, de composés pharmaceutiques émergents, de pesticides ou de métaux lourds [54]. L'équipe de

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

recherche sur les HDL à Clermont-Ferrand a été parmi les pionniers dans l'application des HDL en électrochimie. En 1994, Mousty et ses collaborateurs [55] ont publié le premier article sur le comportement électrochimique des anions organiques électroactifs intercalés dans les HDL. Par la suite, ils ont étudié les mécanismes de transfert d'électrons et de compensation de charge au sein des HDL contenant des métaux de transition tels que Ni, Co et Mn. Cette équipe a également développé divers capteurs et biocapteurs électrochimiques utilisant ces matériaux inorganiques électroactifs [56-58].

Dans cette section, nous présenterons quelques exemples d'applications électrochimiques des HDLs. Toutes ces applications, qu'elles soient potentielles ou déjà mises en œuvre, dépendent de la composition chimique, de la structure, de la morphologie et des propriétés des phases synthétisées. Le principal défi consiste à améliorer les propriétés électrochimiques de ces HDLs. Trois approches principales sont utilisées pour cela :

- a) L'insertion de cations de métaux de transition aux propriétés redox telles que Ni, Co, Fe et Cu entre les couches de HDL.
- b) L'insertion de molécules électroactives appelées médiateurs redox entre les couches d'HDL, comme la sulfonate d'antraquinone (AQS, AQDS), l'azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS) ou des complexes métalliques tels que les complexes base de Schiff, les porphyrines, les phtalocyanines et les dérivés de ferrocène.
- c) L'élaboration de composites HDL avec des additifs conducteurs tels que les nanotubes de carbone (CNT), les feuilles de graphène (G) et même des oxydes métalliques tels que TiO<sub>2</sub> ou des nanoparticules métalliques (M-NPs).

Les propriétés électrochimiques des HDLs sont attribuables soit à la présence d'espèces métalliques électroactives dans les feuillettes, soit à la présence d'anions organiques électroactifs dans l'espace interlamellaire. Ainsi, les HDLs suscitent un intérêt considérable en électrochimie en tant que matériaux pour les électrodes, les supercondensateurs, les biocapteurs, ou encore en tant qu'électrocatalyseurs, notamment pour les réactions de réduction des protons en dihydrogène, l'oxydation du dihydrogène et l'oxydation des alcools. Nejadi et al [59] ont étudié le comportement électrochimique d'une phase HDL NiFe déposée sur une électrode en carbone vitreux. Les expériences ont révélé que l'électrode en carbone vitreux modifiée par du NiFe HDL présente une excellente activité de réduction électrocatalytique du métronidazole, avec des performances analytiques remarquables, un coût réduit, une préparation pratique et une détection rapide. De plus, il a été observé que les électrodes basées sur un film hybride NiCo

présentent une capacité spécifique élevée de 2682 F/g à une densité de courant actuelle 3A/g et une densité d'énergie considérablement améliorée (77,3 W/kg à 623 W/kg), comparativement à la plupart des électrodes à base d'oxydes/hydroxydes de nickel-cobalt, grâce à leur structure monocristalline en feuillets fortement orientée, leur nature ultra-mince et leur nanostructure poreuse bien définie [60].

### I.3 Electrodes à base de pâte de graphite.

#### I.3.1 Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de graphite (EPGs)

Les électrodes à pâte de graphite (EPGs) sont des électrodes composites formées à partir d'un mélange de divers composés. Adams a donné une première description de cette méthode en 1958 [61]. Les EPGs sont principalement employées afin d'analyser le comportement électrochimique de composés électroactifs qui sont strictement insolubles ou très peu solubles dans les solvants courants. Leur préparation consiste à mélanger de la poudre de graphite avec un liant approprié, comme un liquide non conducteur comme la paraffine liquide ou la graisse de silicone, ou encore un électrolyte ou un polymère conducteur ou non. Ensuite, on forme ce mélange dans un corps d'électrode, comme un tube de verre ou une seringue en plastique. Il est possible d'obtenir une électrode à pâte de graphite modifiée en ajoutant un réactif chimique au mélange [62]. Un léger essuyage permet de renouveler la surface d'une telle électrode.

#### I.3.2. Différents types des EPGs

On peut classer les électrodes en deux types selon la nature du liant :

1. Lorsque le liant n'est pas conducteur, les réactions électrochimiques se déroulent à l'interface entre la pâte de graphite et l'électrolyte externe [63], ne concernant que les espèces présentes à cette interface. Par conséquent, la quantité de composé transformée est faible, ce qui rend ce type d'électrode principalement adapté à la réalisation d'électrodes indicatrices. Les liants les plus couramment utilisés sont le bromonaphtalène et le nujol (huile de paraffine). C'est le type d'électrode que nous avons choisi pour élaborer notre électrode modifiée à base de pâte de graphite.
2. Lorsque le liant est un électrolyte, les réactions électrochimiques se produisent à l'intérieur de la masse de la pâte, et dans certaines conditions opératoires, la transformation totale des composés électroactifs est possible, permettant ainsi la réalisation de dosages colorimétriques [64].

### I.3.3 Caractérisation des électrodes modifiées

La méthode la plus facile pour caractériser les électrodes modifiées est l'analyse électrochimique, en utilisant la voltammétrie cyclique ou la chronoampérométrie. Les voltammogrammes cycliques sont faciles à interpréter d'un point de vue qualitatif. Les autres techniques sont moins directes, mais elles offrent de nombreuses informations quantitatives et qualitatives (comme le MEB, l'EDX, l'AFM, etc...).

### I.3.4. Etude voltammétrique sur une électrode à pâte de graphite

Les électrodes à pâte de graphite sont utilisées pour analyser les voltammogrammes de la matière solide électroactive en utilisant une vitesse de balayage du potentiel faible, en particulier lors de la voltammétrie cyclique. En modifiant les conditions opératoires, comme une faible quantité de matière électroactive et une vitesse de balayage réduite, le processus électrochimique se traduit par une électrolyse presque complète de la matière électroactive dans la pâte, située au niveau des points de contact triple. Quand le liant est non conducteur, la quantité de composé impliqué dans la réaction peut être faible et peu reproductible, tandis qu'avec un liant conducteur, les réactions électrochimiques se déroulent dans la masse de la pâte, comme dans le cas des électrodes composites qui garantissent une dispersion efficace du solide électroactif.

Dans tous les cas, on observe une augmentation du courant sur le voltammogramme aller, qui disparaît lorsque l'électrolyse est terminée. La même tendance est observée pour les produits de la réaction, qui restent complètement dans l'électrode à pâte de graphite pour le balayage retour.

### I.3.5. Exemples sur les applications des complexes bases de Schiff et les HDL fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff en électrocatalyse

#### I.3.5.1. Intérêt, application et actualités sur les EPGs

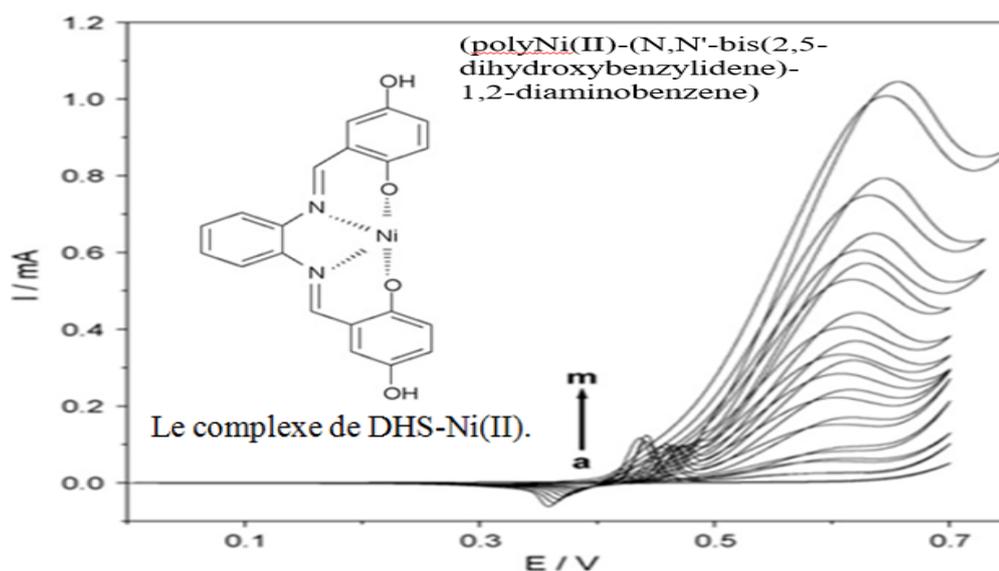
Ce concept d'EPG a été développé par Adams [61]. Ces travaux ont été suivis par Kuwana et French [65], qui ont ajouté de nouveaux matériaux électroactifs à la pâte de carbone pour améliorer les performances électrochimiques de ces électrodes. Au cours des dernières années, le développement et l'utilisation des EPG ont suscité un vif intérêt en raison de leurs nombreux avantages, tels que leur facilité de fabrication, leur régénération plus aisée, leur non-toxicité,

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

leur prix abordable, leur large gamme d'applications, leur surface renouvelable, leur stabilité dans différents solvants et leur durée de vie prolongée [66].

On utilise fréquemment des électrodes à pâte de graphite dans les domaines de la voltammétrie [67], de l'ampérométrie [68] et de la potentiométrie [69]. Au cours des dernières années, les EPGs ont été employées afin de mesurer et de qualifier les différentes espèces organiques et inorganiques en termes de voltamètre. La plupart des recherches dans ce domaine se concentrent sur l'utilisation de la réactivité chimique des agents modifiants dans le cadre de l'électroanalyse [70] (dosages, détection des ions métalliques, etc.), ainsi que de l'électrocatalyse (étude des mécanismes d'oxydoréduction...). Il est indéniable que la transformation des électrodes à pâte de carbone en intégrant des catalyseurs dans la pâte est l'un des domaines les plus prometteurs de l'électrocatalyse [71].

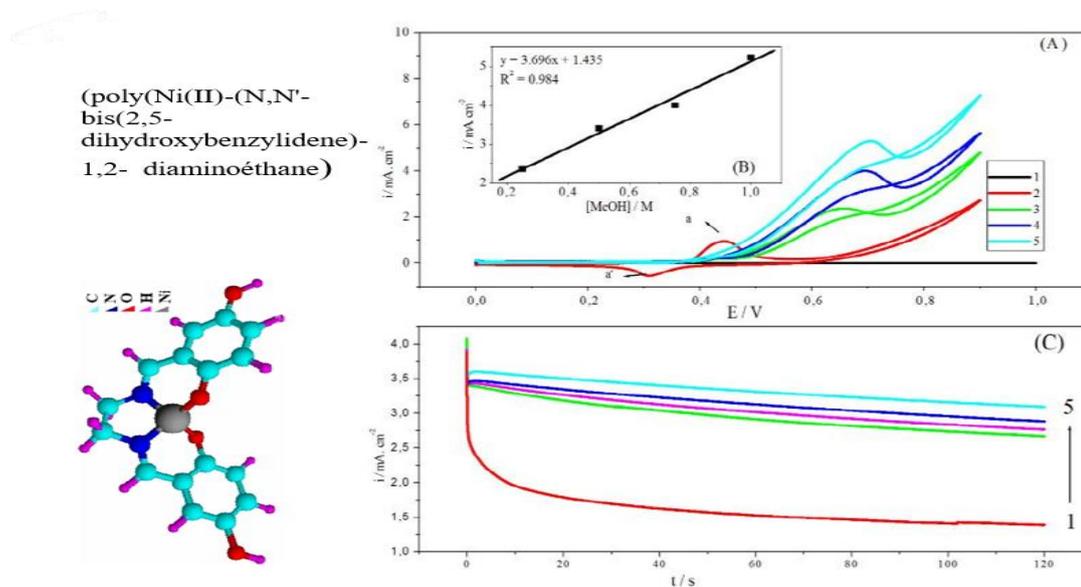
Au cours des dernières années, de nombreuses revues ont exposé les progrès réalisés dans la création des EPGs, nous citerons ici quelques exemples : Revenga-Parra et ses collègues ont développé une nouvelle électrode à pâte de graphite pour détecter les ions Ni (II) [72]. Les films de poly (Ni(II)-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene) dans une solution alcaline ont été employés comme catalyseurs efficaces pour l'oxydation électrocatalytique de méthanol, d'éthanol, de 1-propanol, de 2-propanol et de n-butanol comme catalyseurs. Ils ont démontré que le courant catalytique varie de manière linéaire selon la concentration de méthanol.



**Figure I.4. (A)** Voltamogrammes cycliques sur l'électrode modifiée de poly-[DHS-Ni(II)]/CV dans une solution de 0,1 M de NaOH à 20 mV/s, à différentes concentrations de méthanol: de (a) 0 M à (m) 0.373 M.

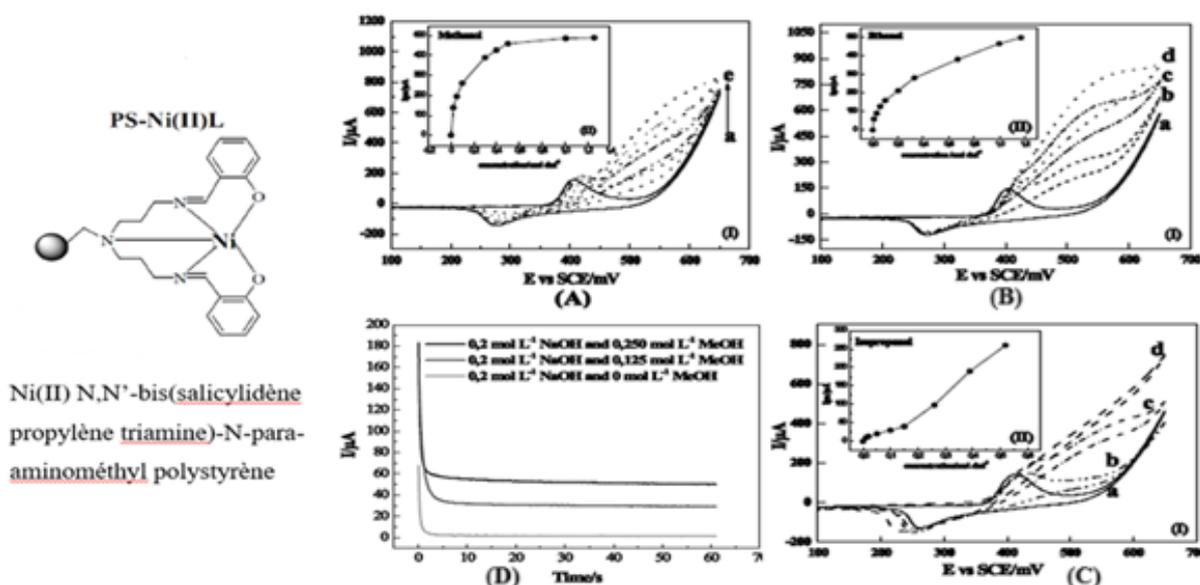
## Chapitre I: Rappels bibliographiques

En 2014, Ourari et coll [73] ont examiné l'oxydation électrocatalytique du méthanol, éthanol, 2-Méthyle-1-propanol et isopropanol dans une solution alcaline sur une électrode modifiée d'oxyde d'indium-étain (ITO) (poly(Ni(II)-(N,N'-bis(2,5 dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoéthane) . Ils ont démontré que le courant catalytique varie de manière linéaire selon la concentration de méthanol. Et que cette électrode est stable vis-à-vis de l'électro-oxydation du méthanol.



**Figure I.5.** (1). Voltamogramme cyclique de l'électrode ITO en présence de 1 M de méthanol (2-5) Voltamogrammes cycliques d'une électrode ITO modifiée avec un film de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -DHS dans 0.1 M NaOH avec une vitesse de balayage 20 mV/s en absence et en présence de méthanol de différents concentration 0.25, 0.50 et 1.00 M. (C) Réponse ampérométrique de l'électrode modifiée à différentes concentrations de méthanol.

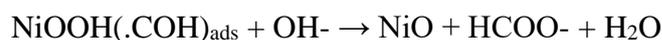
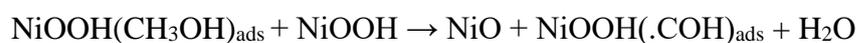
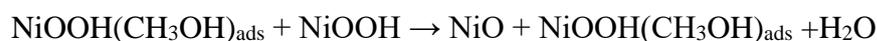
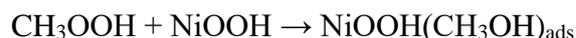
EN 2015, Ourari et coll [74] ont développé une nouvelle électrode à pâte de graphite modifiée par le complexe(Ni(II) bis(salicylidène propylène triamine)-N-para-amino méthyl polystyrène dans une solution alcaline cette électrode a été employés comme catalyseurs efficace pour l'oxydation électrocatalytique de méthanol éthanol et isopropanol. Ils ont démontré que le courant catalytique varie de manière linéaire selon la concentration des 3 alcools. Et que Le courant diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique, Et que cette électrode est stable vis-à-vis de l'électro-oxydation du méthanol comme le montre la figure I.6.



**Figure I.6.** Voltammogrammes cycliques sur EPGPSL-Ni(II) pour l'oxydation électrocatalytique du (A) méthanol, (B) éthanol (C) isopropanol à une vitesse de balayage 15 mVs<sup>-1</sup> avec différents concentration (D) Tracé des courbes chronoampérométrie en absence et en présence de méthanol.

J.B. Raof et al [75] ont proposé une nouvelle méthode de production d'une zéolite ZSM-5, destinée à produire des électrodes à pâte de graphite et à les utiliser dans l'oxydation électrocatalytique du méthanol. Ces zéolites ont fait l'objet d'une caractérisation par microscopie électronique, diffraction de rayon X et FT-IR. La zéolite-Ni(II) a été ajoutée à la matrice de la pâte de carbone pour fabriquer une électrode à pâte de carbone modifiée. L'oxydation électrochimique du méthanol a été évaluée sur la surface de cette électrode à l'aide de la voltammétrie cyclique et de la chronoampérométrie. Selon cette étude, il a été constaté que le méthanol est oxydé par l'hydroxyde de nickel NiOOH, qui se produit lors de l'oxydation électrochimique à la surface de cette électrode, lors du balayage des potentiels anodiques. Certains paramètres tels que la vitesse de balayage du potentiel, la concentration du méthanol et la quantité de zéolite-Ni(II) ont été analysés pour étudier l'effet de cette électrode sur l'oxydation du méthanol.

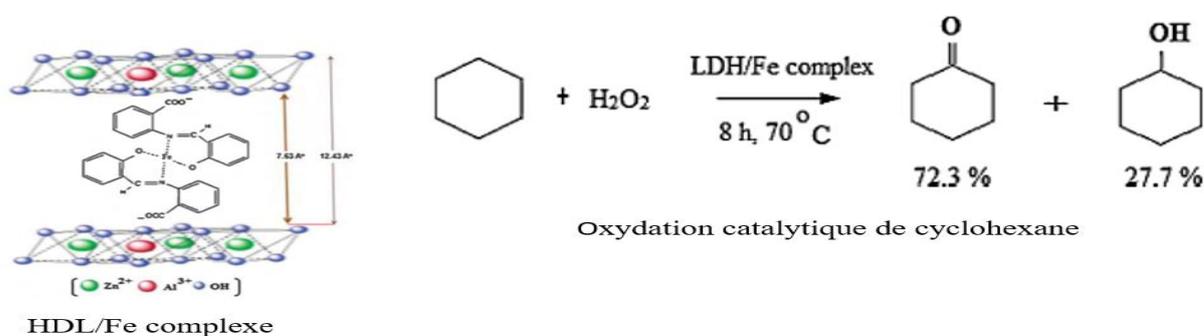
D'après les travaux de A. N. Golikand et al [76], une électrode modifiée a été obtenue à partir d'un complexe de nickel (nickel-diméthylglyoxime). Ce complexe (Ni-DMG) est électrolymérisé sur une électrode en nickel dans un milieu basique de NaOH (0.1 M). Le complexe obtenu possède une forte activité électrocatalytique qui peut oxyder le méthanol. En se référant à ces travaux, ces auteurs ont proposé un processus d'oxydation du méthanol, comme illustré ci-après :



### I.3.5.2. Les HDL fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff dans les réactions d'oxydation électrocatalytique

Au cours des récentes années, les matériaux lamellaires inorganiques ont gagné en popularité dans différents domaines en raison de leurs propriétés avantageuses, telles que leur faible coût, leur grande stabilité thermique et leur activité catalytique adaptée, leur performance peut être considérablement améliorée grâce à des modifications organiques intercalaires. Les récentes publications sur le sujet de cette thèse ont mis en lumière la diversité et le potentiel considérable de l'utilisation de complexes de bases de Schiff intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires en tant que catalyseurs pour l'électroxydation des alcools.

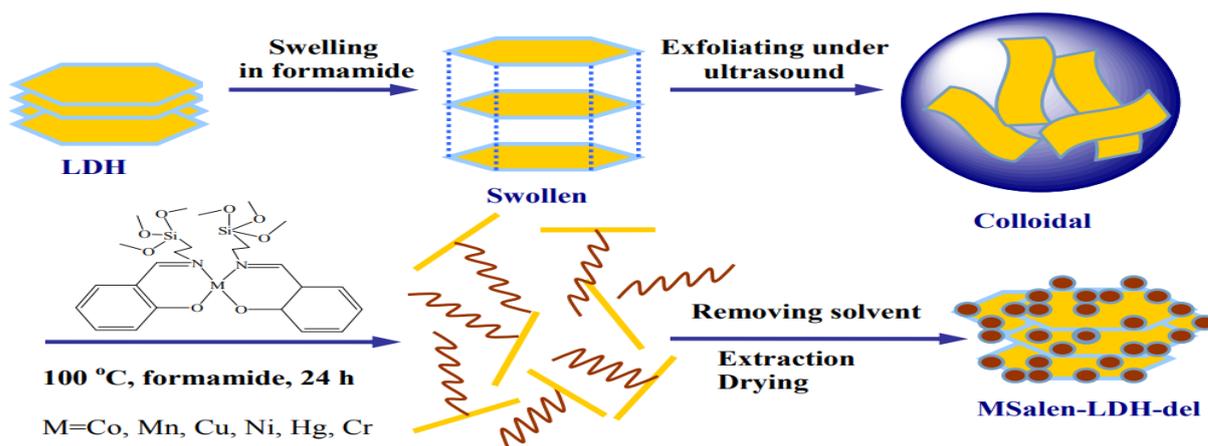
En 2010, K.M. Parida et al [77] ont décrit la synthèse et la caractérisation d'un complexe de base de Schiff de Fe(III) dans un support d'HDL Zn-Al pour l'oxydation du cyclohexane. L'HDL Zn/Al a été préparé par co-précipitation à pH constant, et le complexe de base de Schiff intercalé dans L'HDL a été caractérisé par diverses techniques, dont la DRX, la FT-IR, la spectroscopie UV-Visible et la TGA. Ce complexe s'est avéré être un catalyseur efficace pour l'oxydation du cyclohexane dans des conditions de réaction douces les résultats correspondants sont présentés dans Schéma.I.9 suivante.



**Schéma I.9.** Oxydation catalytique du cyclohexène.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

En 2015, Ningyue Lu et al [78] ont présenté une nouvelle méthode pour la préparation de l'HDL MgAl fonctionnalisé par des bases de Schiff de Co. Cette méthode innovante implique le greffage de bases de Schiff de Co silylées sur les nanofeuillets d'HDL exfoliés, produisant un hybride (Schéma.I.10) présentant une activité catalytique élevée dans la décomposition de  $H_2O_2$  et l'époxydation du styrène avec  $O_2$ .



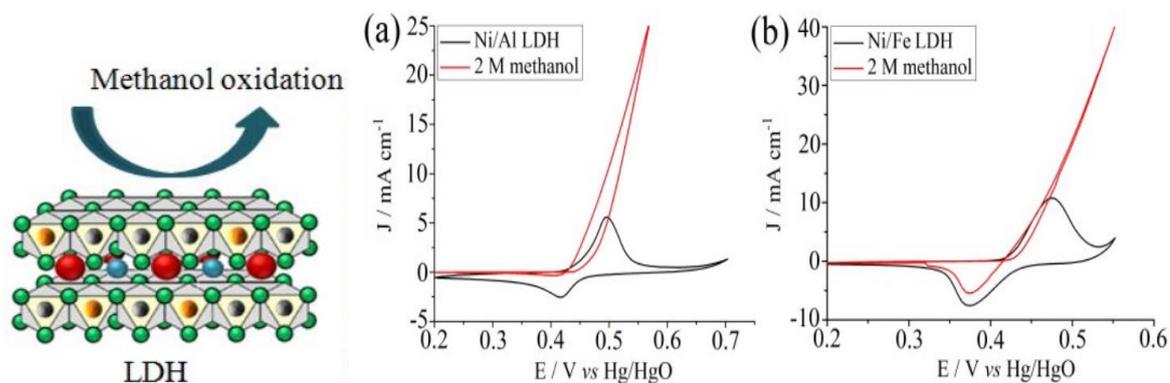
**Schéma I.10.** Diagramme de la préparation de l'HDL fonctionnalisé avec MSalen

En 2016, Xiaoli Wang et al [79] ont étudié l'oxydation sélective sans base du glycérol sur des complexes de métaux de transition hébergés par des HDL. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par diverses techniques et se sont avérés efficaces pour l'oxydation sélective du glycérol en utilisant 3%  $H_2O_2$  comme oxydant.

En 2016, Ylea Vlamidis et al [80] ont synthétisé par électrolyse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Ni/Al et Ni/Fe sur des électrodes de Pt pour les utiliser comme catalyseurs dans les piles à combustible au méthanol. Les caractérisations électrochimiques et l'activité électrocatalytique des deux HDL vis-à-vis de l'oxydation électrochimique du méthanol en conditions alcalines ont été étudiées. Le rôle du Fe sur les propriétés électroniques et structurales des HDL a été examiné par spectroscopies d'absorption des rayons X (XAS) et photoélectroniques des rayons X (XPS). Les matériaux ont été analysés juste après leur synthèse électrolytique et après une oxydation potentiostatique. L'HDL Ni/Fe a montré un pourcentage plus élevé de sites actifs de Ni que l'HDL Ni/Al, ce qui a entraîné une meilleure efficacité catalytique pour l'oxydation du méthanol en termes de courant enregistré à tout potentiel. De plus, l'oxydation du méthanol s'est produite à un potentiel plus bas pour la même densité de courant dans le cas d'HDL Ni/Fe. Ces résultats suggèrent l'existence d'un

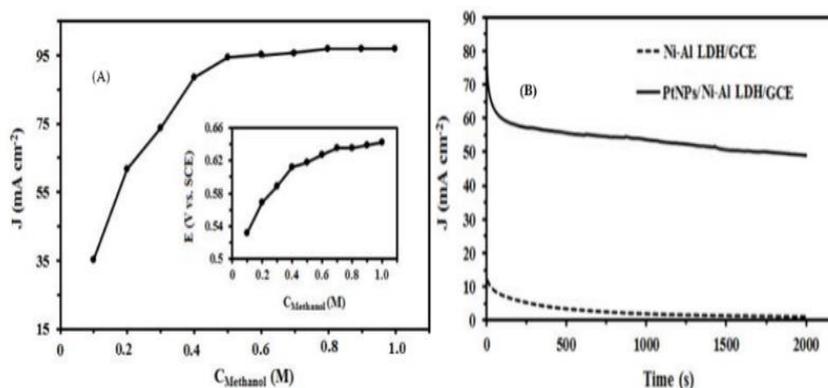
## Chapitre I: Rappels bibliographiques

effet synergique entre les sites Ni et Fe, confirmé par des expériences de XAS et de XPS, les résultats correspondants sont présentés dans la figure.I.7 suivante.



**Figure I.7.** Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur des électrodes de (a) HDL Ni/Al et (b) Ni/Fe dans une solution de 1 M KOH, en absence et en présence de 2 M de méthanol. Vitesse de balayage :  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Selon l'étude menée par Biuck Habibi et Serveh Ghaderi [81], une méthode électrochimique en deux étapes est utilisée pour électrodéposer un composite comprenant des hydroxydes doubles lamellaires Ni-Al (LDH Ni-Al) et des nanoparticules de Pt (PtNPs). Après une étude approfondie de la caractérisation physico-chimique du PtNPs/HDL Ni-Al/GCE, ils ont examiné en détail ses caractéristiques électrocatalytiques et sa stabilité face à l'oxydation du méthanol en milieu alcalin utilisant des techniques de voltammétrie cyclique, de chronoampérométrie et de chronopotentiométrie spécifiques. Le PtNPs/HDL Ni-Al/GCE a démontré une activité électrocatalytique supérieure à celle du PtNPs/GCE et du HDL Ni-Al/GCE, et les chronoampérogrammes obtenus révèlent une stabilité accrue du PtNPs/HDL Ni-Al/GCE, les résultats obtenus sont présentés dans la figure.I.8. Ce travail présente une méthode efficace pour électrodéposer les PtNPs/HDL Ni-Al sur les surfaces de GCE, permettant ainsi de préparer un nanocomposite relativement peu coûteux qui pourrait servir de matériau d'anode potentiel pour les DMFC (Direct Méthanol Fuel Cells) en milieu alcalin.

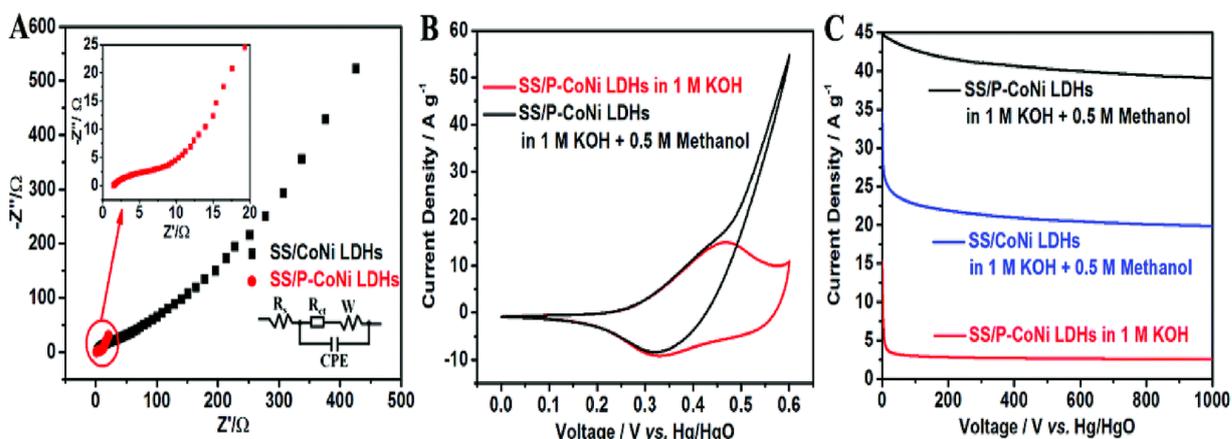


**Figure I.8.** (A) Densité de courant de pic anodique et l'évolution du potentiel du pic anodique sur PtNPs/Ni-Al LDH/GCE pour différentes concentrations de méthanol (B) Courbes chronoampérométriques pour PtNPs/Ni-Al LDH/GCE et Ni-Al LDH/GCE dans une solution de 0,5 M NaOH et 0,25 M méthanol.

En 2017, Shuli Luo et al [82] Ont utilisé l'ingénierie atomique de surface (dopage en phosphore) et l'ingénierie moléculaire de l'interface (couplage avec de l'oxyde de graphène réduit) pour modifier les caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaire de CoNi (HDLs), notamment leur composition chimique, leur structure morphologique, leurs propriétés électroniques et leur activité d'oxydation du méthanol (MOR). Le dopage en phosphore à faible électronégativité a été employé pour améliorer la conductivité et augmenter l'activité de MOR de manière synergique. En combinant les HDLs CoNi dopés au phosphore (P-CoNi HDLs) avec de l'oxyde de graphène réduit (rGO), ils ont créé des structures composites (rGO/P-CoNi HDLs) avec de nouvelles propriétés électroniques et morphologiques, augmentant davantage l'activité de MOR. Les P-CoNi HDLs, de différentes morphologies, et le composite rGO/P-CoNi HDLs ont été préparés par dépôt de voltammétrie cyclique (CV), et peuvent être directement utilisés comme électrodes sans liant pour la MOR. Les HDLs P-CoNi, préparés dans un solvant aqueux avec une morphologie uniforme en forme de baie de bureau, ont montré une activité de MOR plus élevée que ceux préparés dans un électrolyte à base d'alcool-eau, avec une augmentation deux fois supérieure aux HDLs CoNi non dopés. L'introduction de rGO a encore amélioré l'activité et la stabilité de la MOR. Par exemple, les rGO/P-CoNi HDLs en forme de fleur de balle ont présenté une activité de MOR 1,7 fois plus élevée que les P-CoNi HDLs, avec une rétention de densité de courant de 97% après 1000 s à 0,6 V. Bien que la stabilité à long terme doive encore être améliorée, ce rapport ouvre de nouvelles perspectives

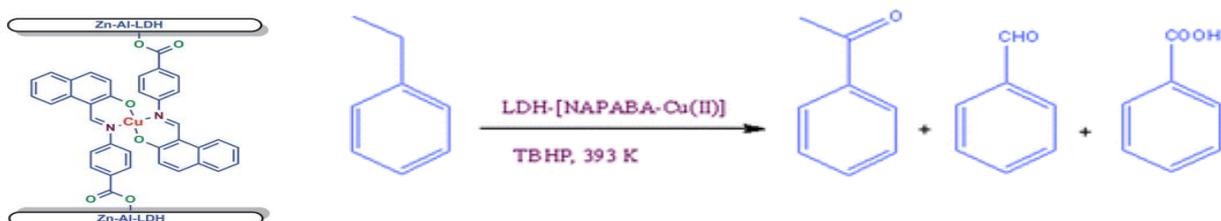
## Chapitre I: Rappels bibliographiques

sur la conception et la préparation de HDLs présentant une haute performance électrochimique, les résultats correspondants sont présentés dans la figure.I.9 suivante.



**Figure I.9.** (A) Graphiques EIS des SS/P-CoNi LDHs et SS/CoNi LDHs dans une solution de 1 M KOH avec 0,5 M de méthanol. (B) Courbes CV des SS/P-CoNi LDHs dans un électrolyte de 1 M KOH en absence et en présence de 0,5 M de méthanol, à une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup>. (C) Courbes chronoampérométriques des SS/P-CoNi LDHs et SS/CoNi LDHs dans une solution de 1 M KOH en absence et en présence de 0,5 M de méthanol à 0,6 V.

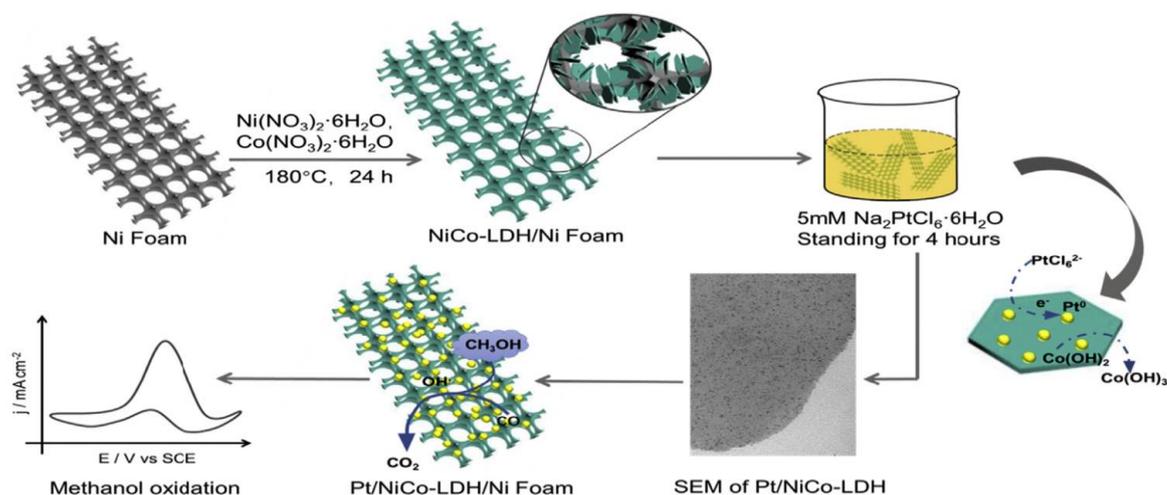
En 2018, Jagat Singh Kirar et Savita Khare [83] ont décrit la fabrication et la caractérisation d'un catalyseur hétérogène nommé HDL-[NAPABA-Cu(II)]. Ce catalyseur, produit par l'insertion d'un complexe de base de Schiff de Cu(II) dans un HDL, a été analysé à travers diverses techniques telles que l'ICP-AES, l'EDX, la SEM, la DRX, la mesure de la surface spécifique BET, la FT-IR, la TGA, l'EPR et les techniques UV-visible. Sous des conditions de réaction optimisées, une conversion maximale de l'éthylbenzène atteignant 90,7% avec une sélectivité de l'acétophénone de 99,93% a été obtenue Schéma 1.11. Le catalyseur s'est avéré être hétérogène et stable, permettant un recyclage jusqu'à dix fois sans perte significative d'activité catalytique.



**Schéma I.11.** Oxydation catalytique de l'éthylbenzene.

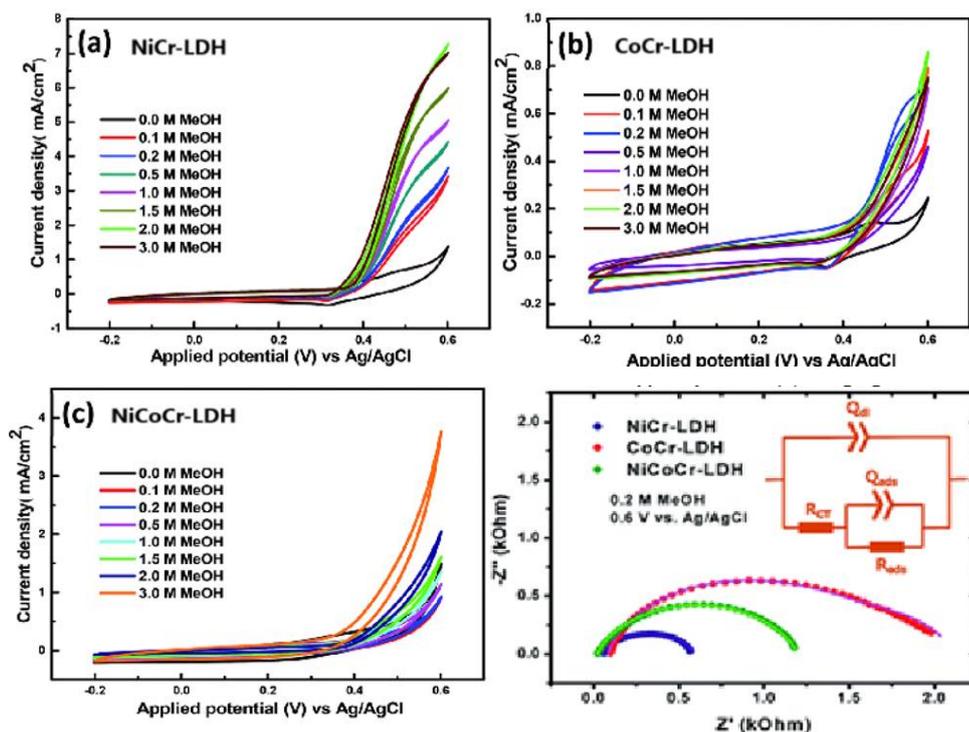
## Chapitre I: Rappels bibliographiques

En 2018, Feifei Zhang et al [84] ont réussi à synthétiser un nouveau composite Pt/NiCo-HDL/NF (schéma I.12), dans lequel des nanoparticules ultrafines de Pt sont hautement dispersées et ancrées sur un réseau de nanostructures d'hydroxyde double lamellaire de nickel-cobalt via un processus de réduction in situ. Comparé au catalyseur commercial Pt/C/NF, ce catalyseur Pt/NiCo-HDL/NF montre une bonne activité et une stabilité à long terme pour l'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin, ce qui suggère que la dispersion uniforme des nanoparticules d'ultrafines de Pt permet une utilisation très efficace du catalyseur. Le réseau de nanostructures NiCo-HDL peut être utilisé comme matériau de support avec une grande surface spécifique, et il a également un effet synergique pour améliorer les performances catalytiques et la tolérance aux espèces intermédiaires. L'originalité de la préparation du catalyseur d'anode dans cette étude présente un grand potentiel d'applications dans les DMFCs.



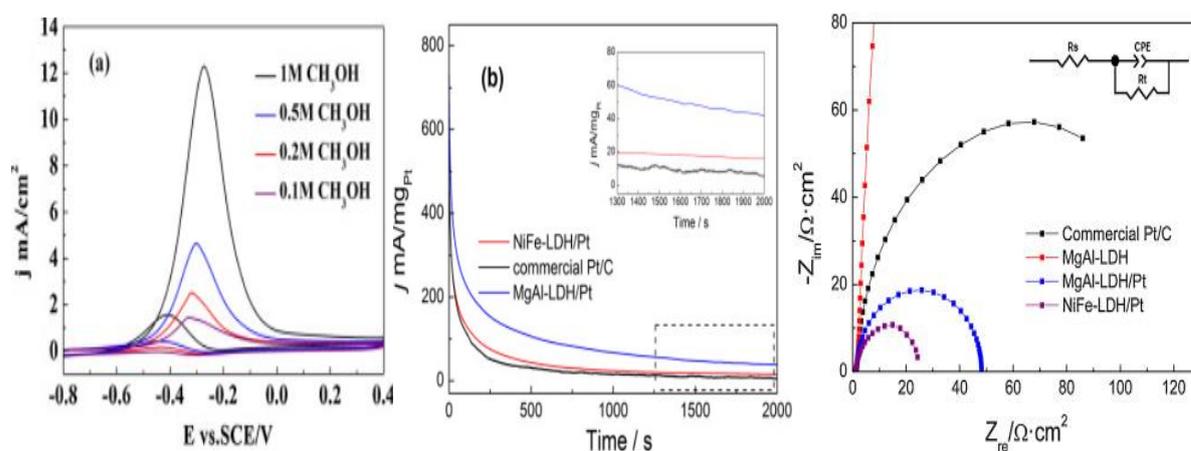
**Schéma I.12.** Illustration du processus de fabrication de Pt/NiCo-LDH/NF.

En 2019, Shimaam Gamil et al [85], ont rapporté la synthèse d'un catalyseur économique offrant de bonnes performances et une stabilité pour les piles à combustible à oxydation de méthanol. Ils ont utilisé la méthode de co-précipitation, trois nanohybrides CoCr-HDL, NiCoCr-HDL et NiCr-HDL ont été synthétisés. Tous présentent une structure mésoporeuse, le NiCr-HDL ayant la plus grande largeur de pores. Des tests optimaux ont été effectués pour déterminer le nanohybride le plus efficace. Les courbes obtenues par CV montrent une activité d'oxydation du méthanol supérieure, avec une meilleure stabilité pour le matériau NiCr-HDL. La densité de courant atteinte avec le NiCr-HDL était de  $7,02 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $60 \text{ mV s}^{-1}$  pour  $3 \text{ M}$  de méthanol. L'analyse cinétique par EIS a révélé que le NiCr-HDL présente la résistance au transfert de charge la plus faible, en cohérence avec la surtension la plus faible observée pour l'oxydation du méthanol, les résultats correspondants sont présentés dans la figure.I.10 suivante.



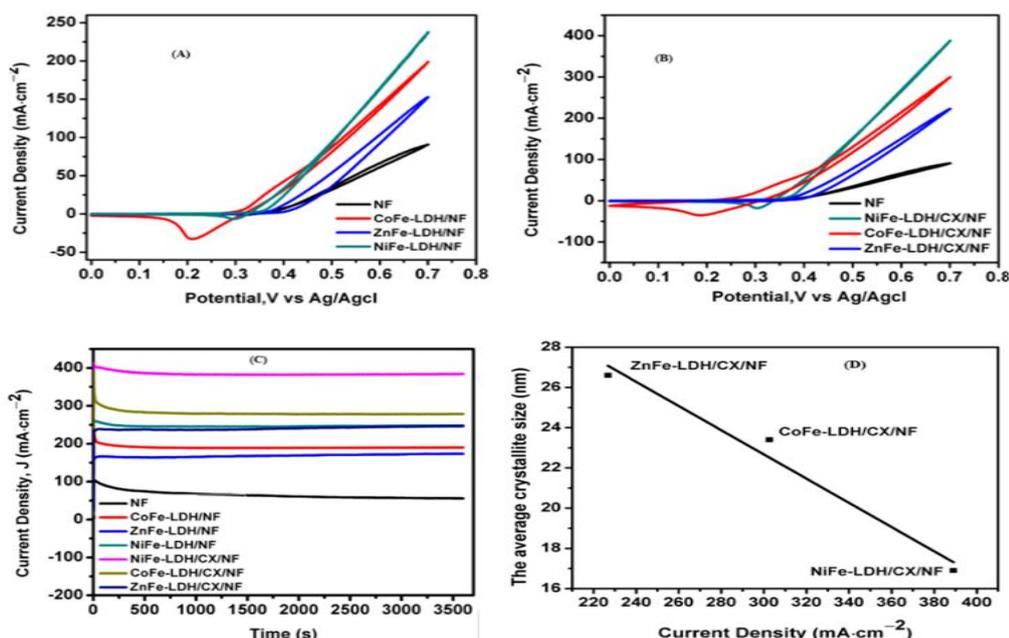
**Figure I.10.** CVs des nanohybrides à différentes concentrations de  $\text{CH}_3\text{OH}$  : (a) NiCr-LDH, (b) CoCr-LDH, (c) NiCoCr-LDH ; (d) Diagrammes de Nyquist utilisant 2 M de méthanol à 0,60 V et le circuit équivalent pour l'oxydation du méthanol sur NiCr-LDH, CoCr-LDH et NiCoCr-LDH.

En 2020, Liang Li et al [86] ont développé un nouveau catalyseur HDL/Pt pour la réaction d'oxydation de méthanol (MOR). Selon leur étude, il a été constaté que 42 et 29 mg/g de Pt étaient répartis de manière homogène avec une épaisseur inférieure à 1 nm dans l'espace intercalaire du MgAl-HDL et du NiFe-HDL, ce qui a conduit à une réduction significative du coût total du nouveau catalyseur. Les résultats des tests de voltamétrie cyclique réalisés dans différentes conditions ont démontré que les préparations de MgAl-HDL/Pt et de NiFe-HDL/Pt ont tous deux une activité élevée pour la réaction de MOR par rapport au catalyseur commercial au taux de 20% Pt/C. En outre, le taux d'HDL/Pt a démontré une grande résistance à l'intoxication par les intermédiaires carbonés, sans doute en raison de la production de radicaux hydroxyle à partir de l'eau adsorbée ou des ions  $\text{OH}^-$  sur les sites actifs d'HDL. Il a été constaté que le MgAl-HDL/Pt était plus sensible au CO que le NiFe-HDL/Pt, car le NiFe-HDL était plus utilisé pour la réaction d'évolution de l'oxygène. Selon l'étude EIS, il a été démontré que l'incorporation de Pt pouvait efficacement réduire la résistance au transfert de charge d'HDL, ce qui a favorisé son activité pour la MOR, les résultats obtenus sont présentés dans la figure.I.11 suivante.



**Figure I.11.** (A) Voltamogrammes cycliques de NiFe-LDH/Pt dans 0,5 M KOH sous différentes concentrations de méthanol. (B) Courbes ampérométriques de NiFe-LDH/Pt avec 1M CH<sub>3</sub>OH, (D) Diagrammes de Nyquist EIS et courbes simulées pour: Pt/Ccommercial (20%), MgAl-LDH, MgAl-LDH/Pt et NiFe-LDH/Pt dans 0.5 M KOH et 1 M CH<sub>3</sub>OH.

Récemment, en 2021, Ghada M. et al [87], ont préparé une série d'hydroxydes doubles lamellaire avec différents cations divalents de Ni, Co et Zn - HDLs de fer avec succès. Tous les électrocatalyseurs présentent une excellente activité pour l'oxydation du méthanol, le NiFe-HDL/NF se distinguant comme le meilleur. L'ajout de xérogel de carbone dans la structure des HDLs améliore considérablement leur activité pour l'électrooxydation du méthanol grâce à la structure 3D du xérogel de carbone, facilitant la diffusion ionique à l'intérieur de la matrice de carbone et augmentant l'adsorption des ions OH<sup>-</sup>. Le NiFe-HDL/CX/NF affiche la meilleure performance pour l'oxydation du méthanol avec une densité de courant de 400 mA·cm<sup>-2</sup> et une excellente stabilité. De plus, la taille des cristallites des électrocatalyseurs influence fortement leur activité d'oxydation du méthanol : plus les cristallites sont petites, plus les densités de courant sont élevées. En outre, le changement de morphologie des électrocatalyseurs avec les cations divalents affecte leur activité pour la MOR. les résultats correspondants sont présentés dans la figure.I.12. Ces résultats suggèrent que les électrocatalyseurs HDLs/CX/NF pourraient être utilisés dans les piles à combustible à membrane d'échange de protons en raison de leur faible coût, de leur haute activité et de leur excellente stabilité.



**Figure I.12.** Voltammogrammes cycliques de (A) LDHs/NF à 10 mV/s, (B) LDHs/CX/NF à 10 mV/s, 1 M KOH et 0.5 M MeOH, (C) Réponse chronoampérométrique des électrocatalyseurs synthétisés dans une solution de 1 M KOH et 0.5 M CH<sub>3</sub>OH à 0.7 V, (D) La taille des cristallites des électrodes modifiées par rapport à leur activité électrochimique.

### Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir brièvement présenté les bases de Schiff et leurs complexes et les matrices d'HDL en mettant l'accent sur leurs méthodes de préparation et leurs caractéristiques physiques, nous avons expliqué différentes caractéristiques d'intérêt en électrochimie, telles que la possibilité d'incorporer des molécules électroactives dans le domaine interlamellaire, le rôle des métaux de transition dans les processus électrocatalytiques, et enfin la possibilité d'intercaler des complexes métalliques à leur surface. Toutes ces caractéristiques peuvent susciter un intérêt pour l'HDL en tant que matériau d'électrode pour l'électrocatalyse, en particulier pour l'électroxydation du méthanol. Le but de notre travail était de créer un catalyseur hétérogène pour la réaction d'oxydation de méthanol en intercalant un complexe de base de Schiff dans un hydroxyde double lamellaire.

Dans ce travail, nous avons rapportés une nouvelle idée pour l'étude de comportement électrochimique d'un complexe base de Schiff tétradentates de nickel supporté par un hydroxyde double lamellaire. Notre HDL fonctionnalisé par le complexe de nickel (MgAlC-Ni(II)L) est utilisé comme agent modificateur dans la pâte de graphite et pour fabriquer des électrodes modifiées (EPG-MgAl-C-Ni(II)L) qui sont appliqué pour l'électrooxydation de méthanol.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

### Bibliographie du Chapitre I

- [1] N.E. Leadbeater, M. Marco; Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis. *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3217-3274.
- [2] S.V. Ley, I.R. Baxendale, R.N. Bream, P.S. Jackson, A.G. Leach, D.A. Lngbottom, M. Nesi, G.S. Scott, I. Storer, S.J. Taylor; Multi-step organic synthesis using solid-supported reagents and scavengers: a new paradigm in chemical library generation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2000) 3815-4195.
- [3] Y.R. De Minguel; Supported catalysts and their applications in synthetic organic chemistry. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2000) 4213-4221.
- [4] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs ; Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations. *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3615-3640.
- [5] W. Al Zoubi; Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works. *International Journal of Organic Chemistry*, 3 (2013) 73-95.
- [6] A. Sharma, M. K. Shah, Synthesis, Characterization and Biological Activity Of Schiff Bases Derived From 3-(4-Substituted)-1-Phenyl-1Hpyrazole- 4-Carbaldehyde And O-Aminophenol. *Chemical Science Transactions*, 2(3) (2013) 871-876.
- [7] K. Małgorzata Brodowska, E. Lodyga-Chruscinska, Schiff bases - Interesting range of applications in various fields of science, Lodz University. *Chemik* 68, 2 (2014) 129–134.
- [8] N. Ramadan Bader, applications of schiff's bases chelates in quantitative analysis: a review. ph.d. Thesis Garyounis University, Benghazi, Libya (2015).
- [9] R.H. Holm, G.W. Everett, A. Chakraborty, Metal Complexes of Schiff Bases and  $\beta$ -Ketoamines, *Prog. Inorg. Chem* 7 (1966) 83–214.
- [10] M.H. Habibi, M. Montazerozohori, K. Barati, R.W. Harrington, W. Clegg, J.-H. Choi. Crystal Structure of *N,N'*-Bis(2-chlorobenzylidene) ethylenediamine. *Analytical Sciences. The Japan Society for Analytical Chemistry*, 23 (2007) 111-112.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

- [11] A.M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M.T. Garland, R. Baggio, A Discrete Dinuclear Cu(II)-Gd(II) Complex Derived from a Schiff Base Ligand, [CuGd(ems)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]Cu(ems) (ems:N,N' – ethylene-bis-5- methoxy salicyalldiimine). *Inorg. Chim. Acta*, 335 (2002) 1-6.
- [12] C.J. Sanders, P.N. O'Shaughnessy, P. Scott. Non-planar manganese Schiff-base complexes; synthesis and molecular structures. *Polyhedron*, 22 (2003)1617-1625.
- [13] A. Ayodeji Nejo. Metal (ii) schiff base complexes and the insulin-mimetic studies on the oxovanadium(iv) complexes. Ph.D. Thesis, University of Zululand 7 (2009).
- [14] M. S. Salga, M. M Yusuf and U. Sabiu Usman. Synthesis and evaluation of the efficacies of some schiff bases for the removal of heavy metals from wastewater science world journal V 13 no 4 (2018) 1597-6343.
- [15] H. Sadeq Suboh. Synthesis, Spectral, DNA Binding Studies of New Family of Copper (II)/Pentadentate SNNNS Schiff's Bases Complexes, These, An Najah National University, Nablus-Palestine (2016).
- [16] G.C. Salomao, M.H.N. Olsen, V. Drago, C. Fernandes, L.C. Filho, O.A.C. Antunes, Oxidation of cyclohexane promoted by [Fe(III)(Salen)Cl] and [Mn(III)(Salen)Cl] Catalysis *Communications*, 8 (2007) 69-72.
- [17] F.Azevedo, C. Freire, B. de Castro. Reductive electrochemical study of Ni(II) complexes with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base complexes and spectroscopic characterisation of the reduced species. Reactivity towards CO. *Polyhedron*, 21 (2002) 1695–1705.
- [18] K. Koyama, K. Iijima, D. Yoo and T. Mori. Transistor properties of salen-type metal complexes. *RSC Adv*, 10 (2020) 29603–29609.
- [19] P.G. Cozzi. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33 (2004) 410-421.
- [20] K. Mohammadi, M. Niad, T. Jafari. New 3,4-diaminobenzoic acid Schiff base compounds and their complexes: Synthesis, characterization and thermodynamics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122 (2014) 179–185.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

- [21] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, T. Yagyū, M. Maeda. Structural characterization of pentadentate salen-type Schiff-base complexes of oxovanadium(IV) and their use in sulfide oxidation *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 1177–1184.
- [22] A. Vaccari. Clays and catalysis: a promising future, *Applied Clay Science*, 14 (1999) 161–198.
- [23] C. Hochstetter, Ü. Untersuchung. Die Zusammensetzung einiger Mineralien. *J. Prakt. Chem*, 27(1842) 375–378.
- [24] S. Caillère. Sur l'hydrotalcite de Snarum (Norvège). *Bull. Soc. Miner*, 67 (1944) 411–419.
- [25] V. Prevot, Y. Tokudome. 3D Hierarchical and Porous Layered Double Hydroxide Structures: An Overview of Synthesis Methods and Applications. *J Mater Sci*, 52 (19) (2017) 11229–11250.
- [26] M. Xu, M. Wei. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications. *Review Advanced Functional Materials*, 28 (47) (2018) 1802943.
- [27] S. Kumari, A. Sharma, S. Kumar, A. Thakur, R. Thakur, S. Kant Bhatia, A. Kumar Sharma. Multifaceted potential applicability of hydrotalcite-type anionic clays from green chemistry to environmental sustainability *Chemosphere*, V 306 (2022) 135464.
- [28] Z. Yang, K. Shi, Z. Jin, Z. Liu, Y. Li, Y. Huang, F. Gao, J. Han. Biodegradable layered double hydroxide/polymer films for efficient oxygen and water vapor barriers. *Ind. Eng. Chem. Res*, 61 (2022) 1367–1374.
- [29] H. Yan, X.J Zhao, Y.Q. Zhu, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, X. The periodic table as a guide to the construction and properties of layered double hydroxides. In: Mingos, D. (Ed.), the *Periodic Table II*, *Struct. Bonding*, 182 (2019) 89–120.
- [30] M. Nocchetti, U. Costantino. *Progress in Layered Double Hydroxides: From Synthesis to New Applications*; Series on Chemistry, Energy and the Environment; World Scientific, Vol. 08 (2022).

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

- [31] N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, V. Zaitsev. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Adv. Colloid Interface Sci*, 245(2017) 62–80.
- [32] S. Mallakpour and M. Hatami. Condensation polymer/layered double hydroxide NCs: preparation, characterization, and utilizations. *Eur. Polym. J.* 90 (2017) 273–300.
- [33] L. Mohapatra and K. Parida. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *J. Mater. Chem, A* 4 (2016) 10744–10766.
- [34] F. Reny Costa, M. Saphiannikova, U. Wagenknecht, G. Heinrich. Layered Double Hydroxide Based Polymer Nanocomposites. *Adv Polym Sci*, 210 (2008) 101–168.
- [35] Vicente Rives. Layered Double Hydroxides: Present Anf Future. Nova Science Publishers, Inc. New York Book review *Applied Clay Science*, 22 (2002) 75 – 76.
- [36] L. Guan hao, Y. Jingyi, X. Xinru. Synthesis of hydrotalcite-type mixed oxide catalysts from waste steel slag for transesterification of glycerol and dimethyl carbonate *Sci. Rep*, 10, (2020) 1–14.
- [37] Ge, L. et al. Layered double hydroxide based materials applied in persulfate based advanced oxidation processes: Property, mechanism, application and perspectives. *J. Hazard. Mater*, 424 (2022) 127612.
- [38] P. S. Jijoe, S.R. Yashas, and H.P. Shivaraju. Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. *Environ. Chem. Lett*, 19 (2021) 2643–2661.
- [39] K-H. Goh, T-T. Lim, and Z. Dong. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Res*, 42 (2008) 1343–1368.
- [40] A.V. Karim, A. Hassani, P. Eghbali and P. Nidheesh. Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

applications in water remediation by advanced oxidation processes. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, 26 (2022) 100965.

[41] F. Xiaofang, L. Runxuan, W. Lingling ; L. Chenchen ; B. Zhongxiang ; L. Xiaobo. A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. *Sep. Purif. Technol*, 284(3) (2022) 120099.

[42] Y.Cao, D. Zheng, F. Zhang, J. Pan and C. Lin. Layered double hydroxide (LDH) for multifunctionalized corrosion protection of metals: A review. *J. Mater. Sci. Technol*, 102(2022) 232–263.

[43] S. Mallakpour and M. Hatami. Condensation polymer/layered double hydroxide NCs: preparation, characterization, and utilizations. *Eur. Polym. J*, 90(2017) 273–300.

[44] R. Ramachandran, T. Sakthivel, M. Li, H. Shan, Z-Xiang Xu, F. Wang. Efficient degradation of organic dye using Ni-MOF derived NiCo-LDH as peroxymonosulfate activator. *Chemosphere*, 271(2021) 128509.

[45] D. Li , J. Ali , A.Shahzad, E. Abdelnasser Gendy , H. Nie, W. Jiang, H. Xiao, Z. Chen, S. Wang. Persulfate coupled with Cu<sup>2+</sup>/LDH-MoS<sub>4</sub>: A novel process for the efficient atrazine abatement, mechanism and degradation pathway. *Chem. Eng. J*, 436(2022) 134933.

[46] N. T. Dung, V. D. Thao, and N. N. Huy. Decomposition of glyphosate in water by peroxymonosulfate activated with CuCoFe-LDH material. *Vietnam J. Chem*, 59(2021), 813–822.

[47] J. Ali, L. Wenli, A. Shahzad, J. Ifthikar ,G. Aregay, I. Ibran Shahib, Z. Elkhelifi, Z. Chen , Z. Chen . Regulating the redox centers of Fe through the enrichment of Mo moiety for persulfate activation: A new strategy to achieve maximum persulfate utilization efficiency. *Water Res*, 181(2020) 115862.

[48] E. Pérez Barrado, Layered Double Hydroxides for Applications in Catalysis and Electroluminescent Devices. Doctoral Thesis, Universitat Rovira I Virgili, Tarragona (2015).

[49] E. M. Abd El-Monaem, H. M. Elshishini , S. Bakr , H.G. El-Aqapa , M. H. , Gangadhar Andaluri , G M. El-Subruiti , A M. Omer and A S. Eltaweil. A comprehensive review on LDH-

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

based catalysts to activate persulfates for the degradation of organic pollutants npj Clean Water, (2023) 34.

[50] F.Li, X.Duan, Applications of Layered Double Hydroxides. Struct Bond, 119 (2006) 193–223.

[51] F. Mohamed, N. Bhnsawy, M. Shaban. Reusability and stability of a novel ternary (Co–Cd–Fe)-LDH/PbI<sub>2</sub> photoelectrocatalyst for solar hydrogen production. Sci. Rep, 11 (2021) 5618.

[52] T. Wang, M. Xu, F. Li, Y. Li, W. Chen. Multimetal-based nitrogen doped carbon nanotubes bifunctional electrocatalysts for triiodide reduction and water-splitting synthesized from polyoxometalate- intercalated layered double hydroxide pyrolysis strategy. Appl. Catal. B Environ, 280 (2021) 119421.

[53] J. Huang, Y. Yan, S. Saqline, W. Liu, B. Liu. High performance Ni catalysts prepared by freeze-drying for efficient dry reforming of methane. Appl. Catal. B Environ, 275 (2020) 119109.

[54] C. Jing, BQ. Dong, YX. Zhang. Chemical Modifications of Layered Double Hydroxides in the Supercapacitor. Energy Environ Mater, 3 (3) (2020) 346-379.

[55] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, JP. Besse. Anion-exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions, J. Electroanal. Chem, 374 (1994) 63-69.

[56] P. Vialat, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, G. Villemure, C. Mousty. Insights into the electrochemistry of (Co<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>)<sub>2</sub>Al–NO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides. Electrochimica Acta, 107 (2013) 599–610.

[57] P. Vialat, P. Rabu, C. Mousty, F. Leroux. Insight of an easy topochemical oxidative reaction in obtaining high performance electrochemical capacitor based on Co<sup>II</sup> Co<sup>III</sup> monometallic cobalt Layered Double Hydroxide. Journal of Power Sources, 293 (2015) 1–10.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

- [58] H. Farhat, J. Célier, C. Forano and C. Mousty. Evaluation of hierarchical glucose oxidase/Co<sub>3</sub>Mn-CO<sub>3</sub> LDH modified electrodes for glucose detection. *Electrochimica Acta*, 376 (2021) 138050.
- [59] K. Nejati, K. Asadpour-Zeynali. Electrochemical Synthesis of Nickel–Iron Layered Double Hydroxide: Application as a Novel Modified Electrode in Electrocatalytic Reduction of Metronidazole. *Materials Science and Engineering: C*, 35 (2014) 179–184.
- [60] Chen Hao, Hu Linfeng, Chen Min, Yan Yan, and Wu Limin. Nickel–Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor Electrode Materials. *Adv. Funct. Mater.*, 01 (2013) 747.
- [61] R. N. Adams. Carbon Paste Electrodes. *Analytical Chemistry*, 30 (1958) 1576.
- [62] K. Ravichandran and R. P. Baldwin. Phenylenediamine-containing chemically modified carbon paste electrodes as catalytic voltammetric sensors. *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [63] M. Lamache et D. Bauer. Etude, par chronoampérométrie, de l'électrode à pate de carbone à liant électrolytique et solide électroactif incorporé. *J Electroanal. Chem.*, 79 (1977) 359-364.
- [64] D. Bauer, Ph. Gaillochet ; Etude du comportement de la pâte de carbone a compose electroactif incorpore *J. Electrochimica Acta*, 19 (1974) 597-606.
- [65] T. Kuwana, W.H. Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. *French, Anal. Chem.*, 36 (1964) 241–242.
- [66] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo. Electrocatalytic oxidation and determination of nitrite on carbon paste electrode modified with oxovanadium(IV)-4-methyl salophen. *J. Electroanal. Chem.*, 614 (2008) 157–165.
- [67] M. Aklilu, M. Tessema, et M. Redi-Abshiro. Indirect voltammetric determination of caffeine content in coffee using 1,4-benzoquinone modified carbon paste electrode. *Talanta*, 76 (2008) 742–746.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

- [68] B. Nalini, S.S. Narayanan. Electrocatalytic oxidation of sulfhydryl compounds at Ruthenium (III) diphenyldithiocarbamate modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 10 (1998) 779-783.
- [69] H. M. Abu- Shawish, and S. M. Saadeh. Chemically modified carbon paste electrode for potentiometric analysis of cyproheptadine hydrochloride in serum and urine. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 52 (2007) 225-232.
- [70] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei. A selective modified carbon paste electrode for determination of cyanide using tetra-3,4-pyridinoporphyrazinatocobalt(II) *Talanta*, 66 (2005) 931–936.
- [71] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh. Electrocatalytic oxidation of Methanol on Carbon Paste Electrode Modified by Nickel Ions Dispersed into Poly(1,5-diaminonaphthalene) Film. *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402–2407.
- [72] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente. Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified with conductive films derived from Ni(II)-(N,N-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene). *Sensors and Actuators B*, 130 (2008) 730–738.
- [73] A. Ourari, B. Ketfi, L. Zerroual. Elaboration of modified poly(Ni II-DHS) films as electrodes by the electropolymerization of Ni(II)-[5, 5'-dihydroxySalen] onto indium tin oxide surface and study of their electrocatalytic behavior towards aliphatic alcohols. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2014) 914-921.
- [74] A. Ourari, N. Hellal, N. Charef, D. Aggoun. Elaboration of new electrodes with carbon paste containing polystyrene functionalized by pentadentate nickel(II)-Schiff base complex – Application to the electrooxidation reaction of methanol and its aliphatic analogs; *J.Electacta*, (2015) 02.154.
- [75] J. B. Raoof, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar, et F. Chekin. Synthesis of ZSM-5 zeolite: Electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Ni (II)-zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 13295-13300.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

- [76] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh, S. Shahrokhian. Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis. *J. Electroanal. Chem*, 588 (2006) 155-160.
- [77] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha. Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation *Journal of molecular Catalysis A*, 329 (2010) 7–12.
- [78] N. Lu ,B. Li , B. Fan , W. Guo , R. Li. A novel method for the preparation of Co Schiff-base functionalized MgAl layered double hydroxides, xxx (2015) 1-6.
- [79] X. Wang, C. Shang, G. Wu, X. Liu and H. Liu. Base-Free Selective Oxidation of Glycerol over LDH Hosted Transition Metal Complexes Using 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as Oxidant Catalysts, **6 (7) (2016)** 101.
- [80] Y. Vlamidis, S. Fiorilli, M. Giorgetti, I. Gualandi, E. Scavetta and D. Tonelli. Role of Fe in the oxidation of methanol electrocatalyzed by Ni based layered double hydroxides: X-rays spectroscopic and electrochemical studies *RSC Adv*, 00 (2016) 1-10.
- [81] B. Habibi, S. Ghaderi. Electrosynthesized Ni-Al Layered Double Hydroxide-Pt Nanoparticles as an Inorganic Nanocomposite and Potentate Anodic Material for Methanol Electrooxidation in Alkaline Media. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12 (1) (2017) 1-13.
- [82] Sh Luo, L. Qian, M. Liao, X. Hu and D. Xiao. Surface and interface engineering of CoNi layered double hydroxides for efficient methanol oxidation reaction. *RSC Adv*, 7 (2017) 45294–45303.
- [83] J. Singh Kirar, S. Khare. Cu(II) Schiff base complex intercalated into layered double hydroxide for selective oxidation of ethylbenzene under solvent-free conditions. *RSC Adv*, 8 (2018) 18814–18827.
- [84] F. Zhang, Z. Wang, K. Qizhou Xu, J. Xia, Q. Liu, Z. Wang. Highly dispersed ultrafine Pt nanoparticles on nickel-cobalt layered double hydroxide nanoarray for enhanced electrocatalytic methanol oxidation *international journal of hydrogen energy*, xxx (2018) 1 – 9.

## Chapitre I: Rappels bibliographiques

---

[85] Sh. Gamil, W. M. A. El Rouby, M. Antuch and I. T. Zedan. Nanohybrid layered double hydroxide materials as efficient catalysts for methanol electrooxidation. *RSC Adv*, 9 (24) (2019) 13503-13514.

[86] L. Li, Y. Yang, Y. Wang, M. Liang, Y. Huang. Electrochemical activity of layered double hydroxides supported nano Pt clusters toward methanol oxidation reaction in alkaline solutions. *J Mater Res Technol*, 9(3) (2020) 5463–5473.

[87] Gh. M. Abdelrazek, M. EL-Deeb, A. Farghali, F. A. Pérez-Cadenas, and A. Abdelwahab. Design of Self-Supported Flexible Nanostars MFe-LDH Carbon Xerogel-Modified Electrode for Methanol Oxidation Materials, 14 (18) (2021) 5271.

***Chapitre II :***  
***Partie expérimentale***

### II. Méthodes et techniques expérimentales

Dans cette partie, nous avons décrit les méthodes de synthèse de l'HDL et les bases de Schiff et leurs complexes ainsi que les différents techniques de caractérisations.

#### II.1 Synthèses

##### II.1.1 Réactifs et solvants

###### II.1.1.1 Réactifs

Les produits utilisés au cœur de ce travail sont :

1,2-diaminopropane (99%, ALDRICH), 2,5-dihydroxybenzaldehyde (99%, JANSSEN), 3,4-diaminobenzoïque acide (99%, ALDRICH), salicylaldehyde (99%, ALDRICH),  $\text{NiCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, PROLABO),  $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, ALDRICH) et de  $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97%, BIOCHIM), NaOH (99%, REATAPUR) et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,5% ALDRICH), KOH (99%, Fluka), graphite, paraffine (SOLVACHIM).

###### II.1.1.2 Solvants utilisés

Les solvants sont utilisés sans purification ultérieure excepté ceux qui sont employés dans des conditions opératoires plus exigeantes comme les réductions par des hydrures métalliques ou les manipulations d'électrochimie. Les réactifs et les solvants sont essentiellement ceux d'ALDRICH: Ethanol (100%,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), (99%, DMF), (99%,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ), Acétone (99%,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), Chloroforme (99%,  $\text{CHCl}_3$ ), (35%, HCl).

##### II.1.2 Synthèse de ligands base de Schiff tétradentate

En ce qui concerne la synthèse de ligand base de Schiff, on a choisi comme mode opératoire celui décrit par M. Sahin [1], A. Ourari et al [2] et K. Mohammadi et al [3]. Cette méthode consiste à mettre en contact une diamine aliphatique avec le 2,5-dihydroxybenzaldehyde pour le premier ligand et un acide 3,4-diaminobenzoïque avec le salicyaldéhyde pour le deuxième ligand, dans une solution d'éthanol absolue à reflux selon les schémas réactionnels (Schéma II.1 et Schéma II.2).

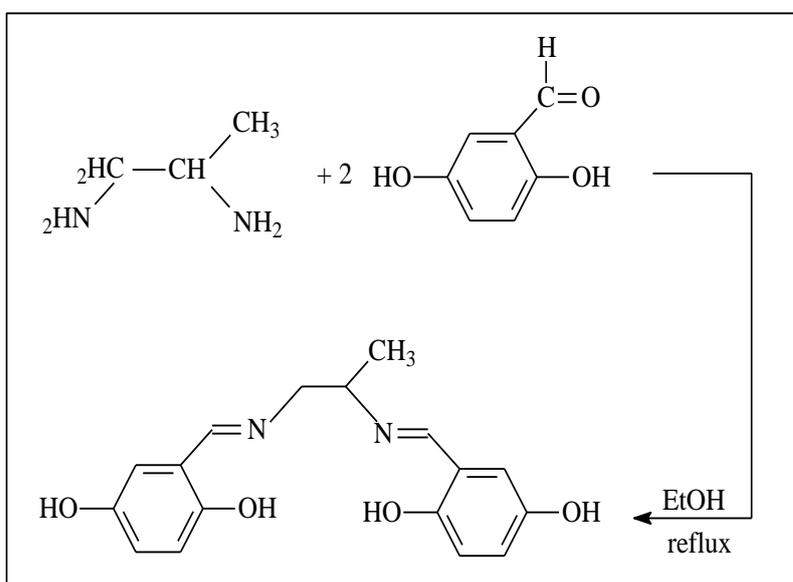
###### II.1.2.1 Mode opératoire

###### Ligand $\text{H}_2\text{L}_1$ : N, N'-bis (2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminopropane,

Le ligand  $\text{H}_2\text{L}_1$  a été préparé selon la méthode de M. Sahin et al [1] et A. Ourari et al [2], dans un ballon de 50 ml, on dissout (0.074g ; 1mmole) de 1,2-diaminopropane dans 12.5 ml

## Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

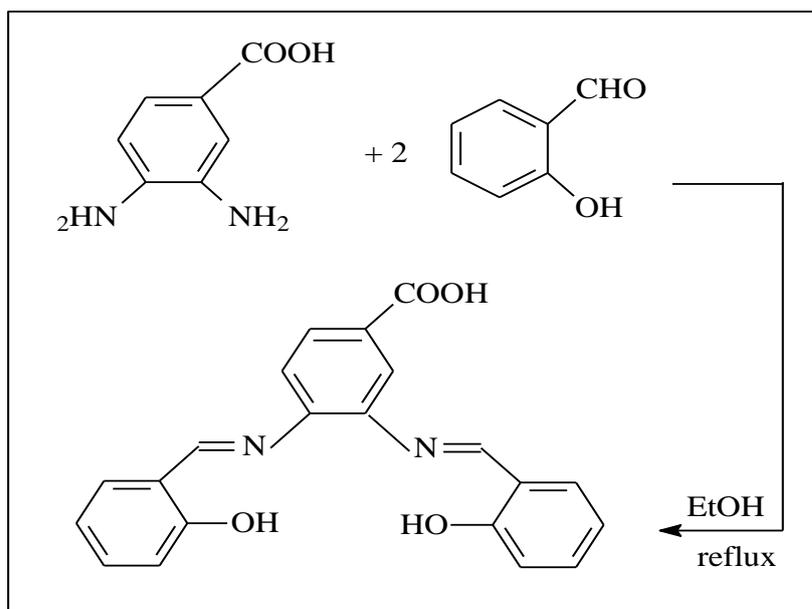
d'éthanol absolue (EtOH), on ajoute goutte à goutte le 2,5-dihydroxybenzaldehyde (0.276g ; 2 mmole) solubilisé dans 10 ml d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation et a reflux pendant deux à trois heures, nous avons testé la formation du ligand par chromatographie couches mince (CCM). Le produit obtenu sous forme d'un précipité solide de couleur marron est récupéré par filtration, lavé deux fois par 10 ml d'éthanol puis précipité dans l'éther diéthylique afin de le faire débarrassé de l'amine de départ ainsi que d'autres impuretés. Ensuite, il est séché sous vide puis conservé dans un dessiccateur, la masse récupérée et de 133mg suivant le schéma II.1.



**Schéma II.1.** Schéma globale de synthèse de ligand H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>.

### Ligand H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> : N,N'-bis(salicylidène)-3,4-diaminobenzoïque

Le ligand H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> a été préparé selon la méthode de K. Mohammadi et al [3], dans un ballon de 50 ml, on dissout (1 mM, 0,152 g) d'acide 3,4-diaminobenzoïque dans 10 mL d'éthanol absolu et 5 mL de NaOH, (1 mM), on ajoute goutte à goutte une solution de salicylaldéhyde (2 mM, 0,244 g) solubilisé dans 15 ml d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 4 heures à 65 °C. Le produit obtenu sous forme d'un précipité solide de couleur grise est récupéré par filtration, lavé deux fois par 10 ml d'éthanol puis précipité dans l'éther diéthylique, nous avons testé la formation du ligand (LH) par chromatographie couches mince (CCM), Ensuite, il est séché sous vide puis conservé dans un dessiccateur, la masse récupérée et de 125mg suivant le schéma II.2.



**Schéma II.2.** Schéma globale de synthèse de ligand  $H_2L_2$ .

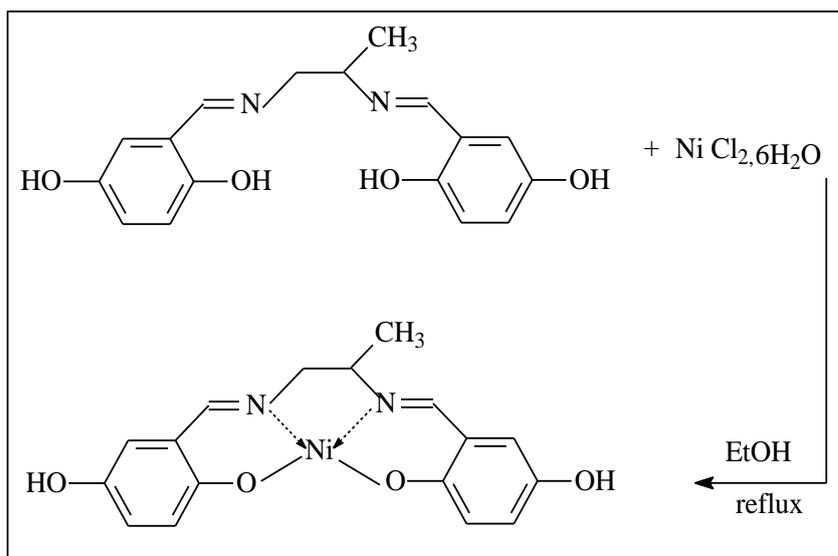
### II.1.3 Synthèse de complexes

Pour la préparation des complexes, nous avons choisi la méthode décrite par A. Ourari et al [3] et K.M Mohammadi et al [4].

#### II.1.3.1 Mode opératoire

##### Complexe Ni(II) -(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminopropane : (Ni(II)L<sub>1</sub>)

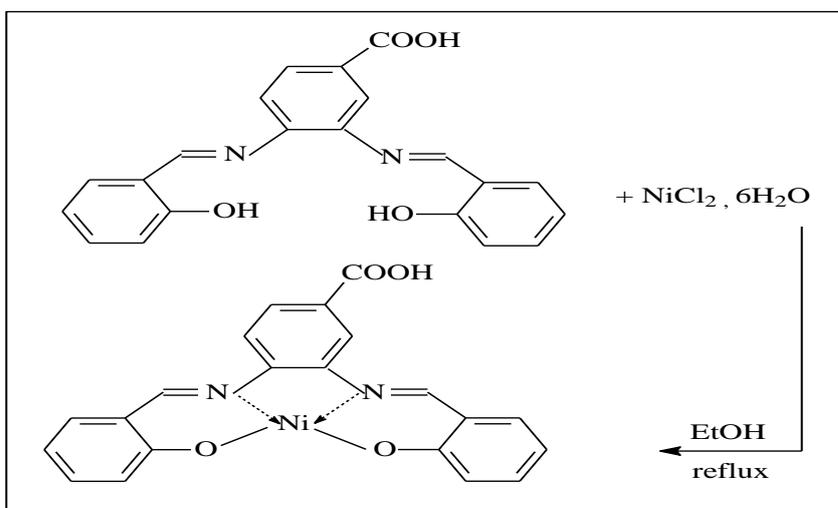
La synthèse de complexe de nickel (Ni(II)L<sub>1</sub>) consiste à dissoudre dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant, du ligand  $H_2L$  (0.1g ; 0.318mmole) 10 ml de l'éthanol pure avec excès de 5% de NaOH dans, puis on ajoute goutte à goutte la solution du sel de métal sous forme de chlorure de nickel hydraté (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) (0.2258g ; 0.302mmole) dissoute dans 7 ml d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux pendant deux heures nous avons testé la formation du complexe par (CCM). Après refroidissement et concentration à l'évaporateur rotatif, on l'ajoute un volume de 30 ml d'éther diéthylique qui provoque la précipitation sous forme d'un solide marron foncé d'une masse de 106 mg. Le précipité ainsi formé est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois par l'éther diéthylique, séché sous vide et conservé dans un dessiccateur [2], voire le schéma II.3 suivant :



**Schéma II.3.** Schéma globale de synthèse du complexe (Ni(II)L<sub>1</sub>).

### Complexe Ni(II) - N,N'-bis(salicylidène)-3,4-diaminobenzoïque (Ni(II)L<sub>2</sub>)

La synthèse du complexe de nickel (Ni(II)L<sub>2</sub>) consiste à dissoudre dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant, du ligand H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (0.1g) dans 10 ml de l'éthanol pure avec excès de 5% de NaOH, puis on ajoute une solution de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,225 g) dans de l'éthanol absolu (5 mL) Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux pendant 4 heures, nous avons testé la formation du complexe par (CCM). Le produit obtenu a été laissé à refroidir, puis le précipité de couleur marron formé a été récupéré par filtration par gravité. Le précipité a été lavé avec de l'éthanol froid (3x10 mL) puis séché, la masse obtenue est de 0,496 g [3], voire le schéma II.4 suivant :



**Schéma II.4.** Schéma globale de synthèse du complexe (Ni(II)L<sub>2</sub>).

### II.2 Préparation de l'HDL

La synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO<sub>3</sub> de rapport (Mg/Al) = 2 a été réalisée à partir des sels métalliques à base des chlorures.

#### II.2.1 Préparation de l'hydrotalcite (Mg-Al-CO<sub>3</sub>)

La synthèse de l'HDL a été réalisée par la méthode de coprécipitation selon la méthode de W.T. Reichle [4] 400 ml de solution de Mg(Cl)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O (99%, ALDRICH) et de Al(Cl)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O (97%, BIOCHIM) la concentration du métal est 1M dont le rapport (Mg/Al=2), ajoutée à une solution basique contenant NaOH (2M, 99%, REATAPUR) et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1M,99,5% ALDRICH) dissous dans 400 ml d'eau distillée. L'addition ne se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température constante de 25°C°. Ensuite, la cristallisation du précipité blanc obtenu est réalisée à 65°C dans un bain marie pendant 18 heures sous agitation contenue, puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin de purifier au maximum le produit. Après purification, l'échantillon a été séché à 80 C°/18 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. L'échantillon obtenu a été calciné avec la même vitesse de chauffe à 500°C pendant 4h sous air l'HDL calciné obtenue est nommé (MgAl-C). L'objectif de cette calcination a pour rôle principal, l'augmentation des propriétés d'échange d'ions, de l'aire spécifique, du volume poreux et des propriétés d'intercalation par élimination des molécules d'eau et des anions CO<sub>3</sub><sup>-</sup> sous forme de CO<sub>2</sub>.

#### II.2.2 Synthèse de l'hydroxyde double lamellaire intercalé par le complexe de nickel Mg-Al-Ni(II)L

Les hydroxydes double lamellaire MgAlC- Ni(II)L<sub>1</sub> et MgAlC- Ni(II)L<sub>2</sub> ont été préparés par reconstruction selon la méthode publiée en littérature [5-7]. A partir de l'HDL calciné (MgAl -C). (0.75 g) a été ajouté à 25 ml d'éthanol sous agitation pendant 1heure, d'autre part une solution de (0.2g, 0.25mmol du complexe Ni(II)L et 1mmol de NaOH) ont été transférée dans la suspension éthanolique de l'HDL. Une réaction par reconstruction de la phase calcinée par les anions du complexe a été réalisée tout en remuant à reflux 80°C avec barbotage par N<sub>2</sub> et sous agitation magnétique pendant 24 heures. Enfin le produit résultant a été séparé par filtration, et intensivement lavé par l'éthanol. Les HDLs obtenus ont été séché à 65°C pendant 18 h.

Dans l'organigramme suivant (**Schéma II.5**), nous avons représenté les différents processus de synthèse de Mg – Al -CO<sub>3</sub> et Mg – Al- Ni(II)L.

## Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

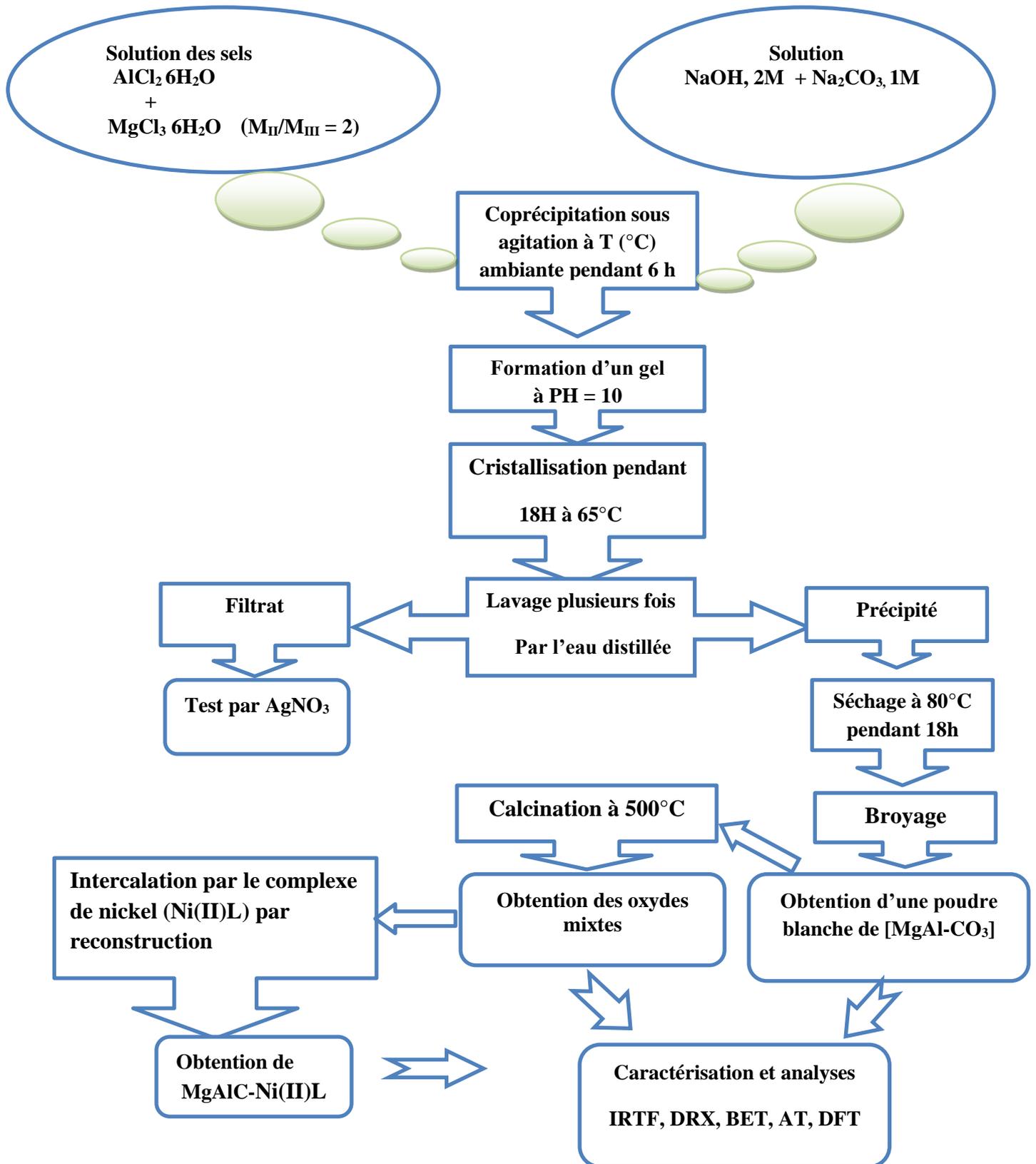


Schéma II. 5. résumé du protocole de synthèse de l'HDL  $\text{MgAl-CO}_3$  et  $\text{MgAlC-Ni(II)L}$

### II. 3 Méthodes de caractérisations

Les produits synthétisés ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir : CCM, IRTF, UV vis, NMR, DRX, BET, AT et le voltammétrie cyclique.

#### II.3.1 Chromatographie Sur Couche Mince (CCM)

La pureté du ligand et du complexe de nickel est contrôlée par chromatographie sur couches minces (CCM), sur des plaques en gel de silice, avec du dichlorométhane comme éluant pour le ligand et un mélange (1/9, v /v) de méthanol et de dichlorométhane pour le complexe, suivi d'une détection avec un UV multi bandes 365 nm modèle VL<sup>-6</sup>. Les produits synthétisés sont solides sous forme de poudre et présentent une très faible solubilité dans les solvants organiques, à l'exception du DMF et du DMSO.

#### II. 3.2 Point de fusion

Le point de fusion a été déterminé à l'aide d'un appareil Banc Kofler.  $T_f$  : indique la température de fusion.

#### II.3.3 Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil de type (SHIMADZU, FTIR) en utilisant des pastilles de KBr, dans laquelle est dispersé le produit à analyser (concentration 1% dans 150 mg de KBr). Les pastilles ont été préparées par pressage en employant une presse allant jusqu'à 10 tonnes/cm<sup>2</sup>.

#### II.3.4 Spectrophotométrie UV

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMSO à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV –300 UNICAM. Relier à un micro-ordinateur, en utilisant le logiciel vision 32 à des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. La concentration des solutions est de  $C = 10^{-4}$  mol/L, placée dans une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.

#### II. 3.5 Résonance Magnétique Nucléaire du Proton RMN 1H

L'analyse RMN 1H a été réalisée dans un Bruker (250 MHz) l'échantillon du composé à analyser est dissout dans le solvant DMSO- d<sub>6</sub> et placé dans un très fort champ magnétique.

### II.3.6 La diffraction des rayons x

Cette technique a été réalisée au sein de laboratoire des Rayons X de l'université de Bejaia. Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro et du rayonnement Cu KR à une vitesse de balayage de  $2^\circ$  /min avec un pas de 0,02 dans la plage de 5 à 80. Cette technique renseigne sur la pureté et l'identification des échantillons, ainsi que sur l'espace interfeuillelet.

### II.3.7 Mesures texturales (méthode BET)

Les mesures de texture ont été réalisées à l'aide d'un appareil BET (CLOTTER SA3100). Dans un premier temps, les échantillons semi un dégazage à  $250^\circ\text{C}$ , puis désorbés à basse pression ( $<10^{-4}$  Torr). Les expériences d'adsorption de  $\text{N}_2$  ont été réalisées à 77 K.

### II. 3.8 Analyse thermique (AT)

L'analyse thermique (AT) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique de la température  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Pour de telles analyses, le gradient de température a été fixé à 20 degrés Celsius par minute et la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudié. La courbe thermique représente ainsi l'évolution de perte de la masse de l'échantillon en fonction de la température [8]. Le but de cette analyse est de déterminer la teneur en eau des hydroxydes doubles lamellaires que nous avons synthétisés. L'expérience a été réalisée à l'aide d'un four de calcination.

Cette technique d'analyse est extrêmement utile pour évaluer les HDLs. En effet, on peut observer les pertes de molécules d'eau issues de la déhydroxylation et de molécules physisorbées dans l'espace interfoliaire et à l'extérieur des feuilletts [9, 10].

### II.3.9 Microscope à force atomique (AFM)

La méthode d'analyse par microscopie à force atomique permet d'étudier le relief d'une surface, de capturer des images de la surface et de cartographier les propriétés électriques et magnétiques de la surface. L'échange entre une pointe de taille nanométrique et la surface de l'échantillon est à l'origine de cette méthode.

### II.3.10 Méthode voltammétrique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule classique à trois compartiments de 10 ml à l'aide d'un radiomètre de type Voltalab PGZ 301-V 10 relié à un micro-ordinateur.

#### II. 3.10.1 Montage de la voltammétrie cyclique

##### Solvants, électrolytes et produits

Nous avons utilisé comme solvants dans toutes les études électrochimiques l'eau distillée, NaOH et le KOH comme électrolyte support (produits Fluka). Graphite et paraffine pour la préparation d'électrode à pâte de graphite.

Le méthanol, produit Sigma Aldrich pour l'électrocatalyse.

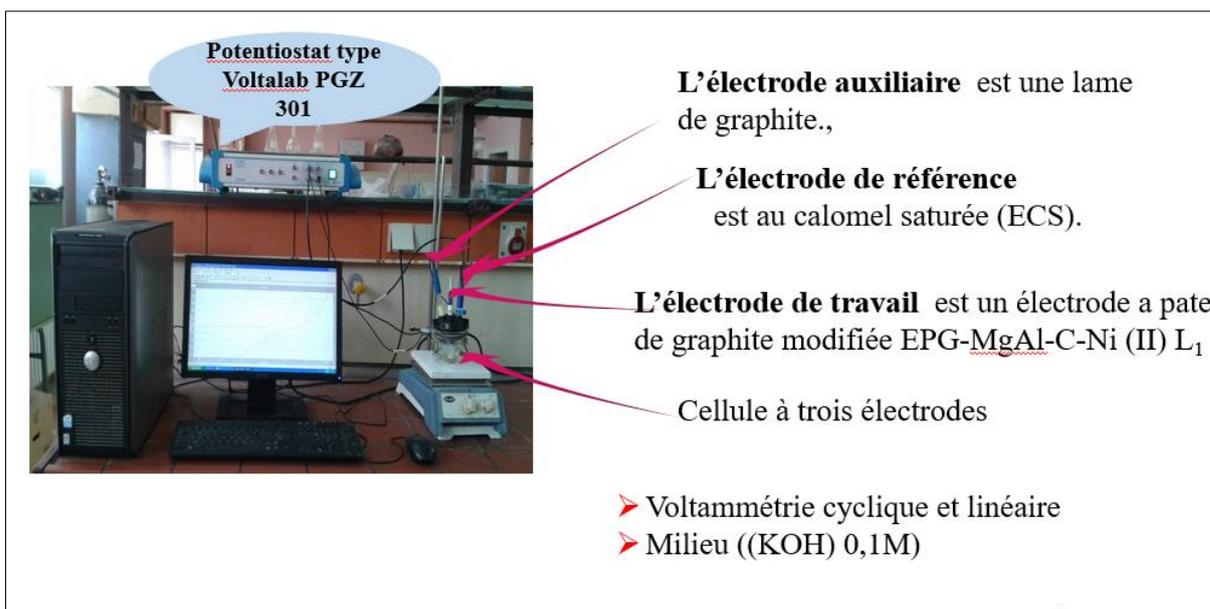
##### Appareillage

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat 301/10 de type PGZ 301- Voltalab 10 (Radiométer)- associé par un micro -ordinateur contenant un logiciel (Voltamaster) qui permet à l'utilisateur de sélectionner la technique de chimie à étudier (Voltammétrie, Chronopotentiométrie,...etc. (**Figure II.1**). Une interface électrochimique type IMT 301 doté d'un logiciel Voltamaster 4.

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

- L'électrode de référence (ER) est une électrode de calomel saturé en KCl ; (Hg/HgCl<sub>2</sub>).
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'une lame de graphite.

L'électrode de travail utilisée pour tracer les courbes de voltammétrie cyclique est une électrode modifiée à pâte de graphite de surface apparente  $3,14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ , élaborés suivant la méthode décrite dans le paragraphe ci-dessous. L'électrode est polie avec feuille blanche lisse. Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est nettoyée, rincée à l'eau distillée, et enfin séchée avec du papier absorbant.



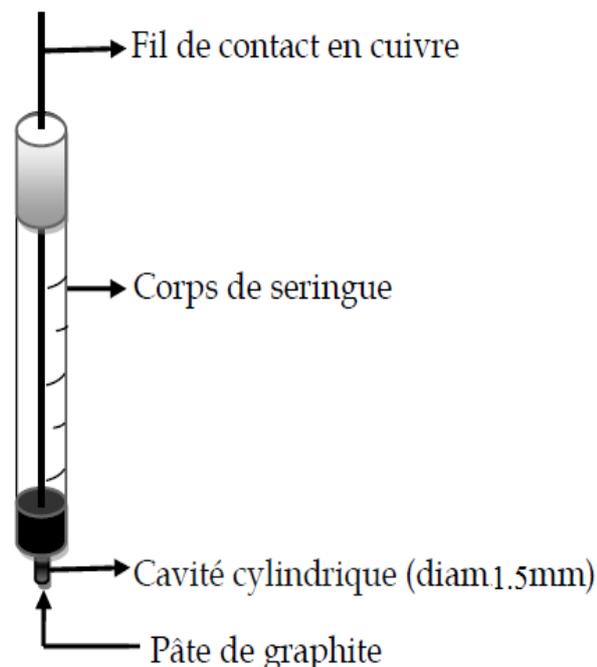
**Figure II.1.** Dispositif expérimental de la voltammétrie cyclique.

L'électrode modifiée est préparé en mélangeant la pâte précédemment préparé avec des portions 80% pâte de graphite, 20% LDH intercalé par le complexe du nickel, le choix de ce rapport est fait après une étude.

### II.3.10.2 Préparation de l'électrode modifiée à pâte de graphite

La procédure générale de préparation de notre électrode est semblable a des travaux de recherche [11-13], l'électrode à pâte de graphite non modifiée est préparée en mélangeant dans un mortier la poudre de graphite pure avec une quantité de (paraffine) (80%, 20%) respectivement [14]. Ces produits sont mélangés à main pendant un temps jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.

La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, qui est dans notre cas une seringue de polyéthylène de 3 ml, découpé dans le bout par une lame avec une profondeur de 2.5 mm et 1.5 mm de diamètre. Une surface lisse est obtenue en appliquant une pression par une broche de même diamètre de l'électrode comme le montre dans la **Figure II.2**. Le contact électrique est fait en fixant un fil de cuivre sur le piston de seringue, en forçant en bas et de l'extrémité de la pâte.



**Figure II.2.** Électrode à pâte de graphite.

L'électrode en pâte de graphite modifiée (EPG-MgAl-C-Ni (II) L<sub>1</sub>) a été préparée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment indiquées, avec l'ajout de MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>. L'électrode a été créée en combinant 20 % d'un mélange homogène de MgAl-C-Ni (II) L<sub>1</sub> (20 mg) avec 80 % de poudre de graphite (80 mg), où la poudre de graphite se composait de 80 % de graphite et de 20 % de paraffine. Les deux combinaisons ont été minutieusement mélangées dans un mortier en agate pour générer une pâte de graphite modifiée uniforme, désignée comme EPG-MgAl-C-Ni (II) L<sub>1</sub>. Pour assembler l'électrode, le composite de MgAl-C-Ni (II) L<sub>1</sub> a été comprimé dans le corps de seringue, une nouvelle surface de l'électrode a été rapidement créée en polissant l'originale sur une feuille de papier blanc jusqu'à ce qu'elle atteigne une apparence brillante.

Dans le chapitre III nous présenterons les résultats et nous discuterons les résultats des caractérisations physicochimiques et électrochimiques.

### Bibliographie du Chapitre II

- [1] M. Sahin, N. Kocak, U. Arslan, O. Sahin & M. Yilmaz. Bis-Schiff Base Derivatives of 2,5Dihydroxybenzaldehyde: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Their Cu(II), Co(II) and Zn(II) Complexes. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 50 (2013) 821–827.
- [2] A. Ourari, B. Ketfi, L. Zerroual. Elaboration of modified poly(Ni II-DHS) films as electrodes by the electropolymerization of Ni(II)-[5, 5'-dihydroxySalen] onto indium tin oxide surface and study of their electrocatalytic behavior towards aliphatic alcohols. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2014) 914-921.
- [3] K. Mohammadi, M. Niad, T. Jafari. New 3,4-diaminobenzoic acid Schiff base compounds and their complexes: Synthesis, characterization and thermodynamics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122 (2014) 179–185.
- [4] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *J. Catal*, 94 (1985) 547–557.
- [5] S-Jie Xia, F-Xian Liu, Z.M. Ni, W. Shi, Ji-Long Xue, P-Ping Qian. Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light. *Applied Catalysis B Environmental*, 144 (2013) 570-579.
- [6] Z. Huang, P. Wu, X. Zhang, X. Wang Jinhua Wu, P. Li. Intercalation of Fe(III) complexes into layered double hydroxides: Synthesis and structural preservation. *Applied Clay Science*, 65–66 (2012) 87–94.
- [7] S. Nakagaki, A. D. F. Kelly. Castro, M. Geani. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Forano and F. Wypych. Anionic Iron(III) Porphyrin Immobilized on/into Exfoliated Macroporous Layered Double Hydroxides as Catalyst for Oxidation Reactions, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25 (2014) 2329-2338.
- [8] C. Vaysse. Thèse de doctorat, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (MO, W) ou acrylate intercalés, Université Bordeauxi, (2001).

## Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

---

- [9] V. Rives (Ed), Layered Double Hydroxides: Present and Future; Book review. Nova Science Publishers, Inc., New York, Applied Clay Science, 22 (2001) 75–76.
- [10] N. Nhlapo, T. Motumi, E. Landman, S. Verryn, W.W. Focke. Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxide. Journal of Material Science, 43 (2008) 1033-1043.
- [11] R. Ojani, J-Bakhsh Raoof and S. Safshekan. Nickel modified ionic liquid/carbon paste electrode for highly efficient electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline medium. J Solid State Electrochem, 16 (2012) 2617–2622.
- [12] R. Ojani, J-Bakhsh Raoof, S. Reza Hosseini, Zavvarmahalleh. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly(1,5-diaminonaphthalene) film. Electrochimica Acta 53 (2008) 2402–2407.
- [13] B. Norouzi and M. Norouzi. Methanol electrooxidation on novel modified carbon paste electrodes with supported poly(isonicotinic acid) (sodium dodecyl sulfate)/Ni-Co electrocatalysts. J Solid State Electrochem, 16 (2012) 3003–3010.
- [14] A. Ourari, N. Hellal, C. Noureddine, D. Aggoun. Elaboration of new electrodes with carbon paste containing polystyrene functionalized by pentadentate nickel(II)-Schiff base complex – Application to the electrooxidation reaction of methanol and its aliphatic analogs; J. Electacta, 170 (2015) 311-320.

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussion***

### III. Résultats et discussions

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes afin de confirmer leurs structures et identifier la présence des composés organiques utilisés pour leurs modifications. Les informations obtenues par caractérisation physicochimiques sont d'une importance capitale pour expliquer les processus observés lors des différentes applications envisagées.

#### III.1 Résultats de Caractérisations

Le ligand  $H_2L_1$  est de couleur marron claire, il est obtenu avec un rendement de 47%, son point de fusion est de 235°C. Le complexe  $Ni(II)L_1$  est de couleur marron foncé ver noir, obtenu avec un rendement de 60%. Son point de fusion est supérieur à 260°C. Le ligand  $H_2L_2$  est de couleur gris et présente un rendement de 38%. Il a un point de fusion de 245 °C (tel que mesuré par le banc Kofler 7779). Le complexe  $Ni(II)L_2$  est marron de rendement de 75% et a un point de fusion supérieur à 260 °C.

##### III.1.1 Infra Rouge

###### a) Analyse IR du ligand et du complexe

La courbe IR du ligand et du complexe  $H_2L_1$  et  $NiL_1$  (figure III.1 (a)) montre l'apparition des bandes d'élongation de la fonction (-OH) situées vers 3265  $cm^{-1}$  [1], correspond à la bande de vibration du  $\nu_{O-H}$  phénolique. Les bandes d'absorption de la fonction imine (CH=N) caractéristique des bases de Schiff [2], apparaissent au voisinage de 1584 et 1630  $cm^{-1}$ . On note également la présence des bandes de vibration caractéristique des éthers  $\nu_{C-O}$  qui sont situées dans le voisinage de 1346  $cm^{-1}$  et une bande autour de 820  $cm^{-1}$ , indiquant la présence de benzènes substitués.

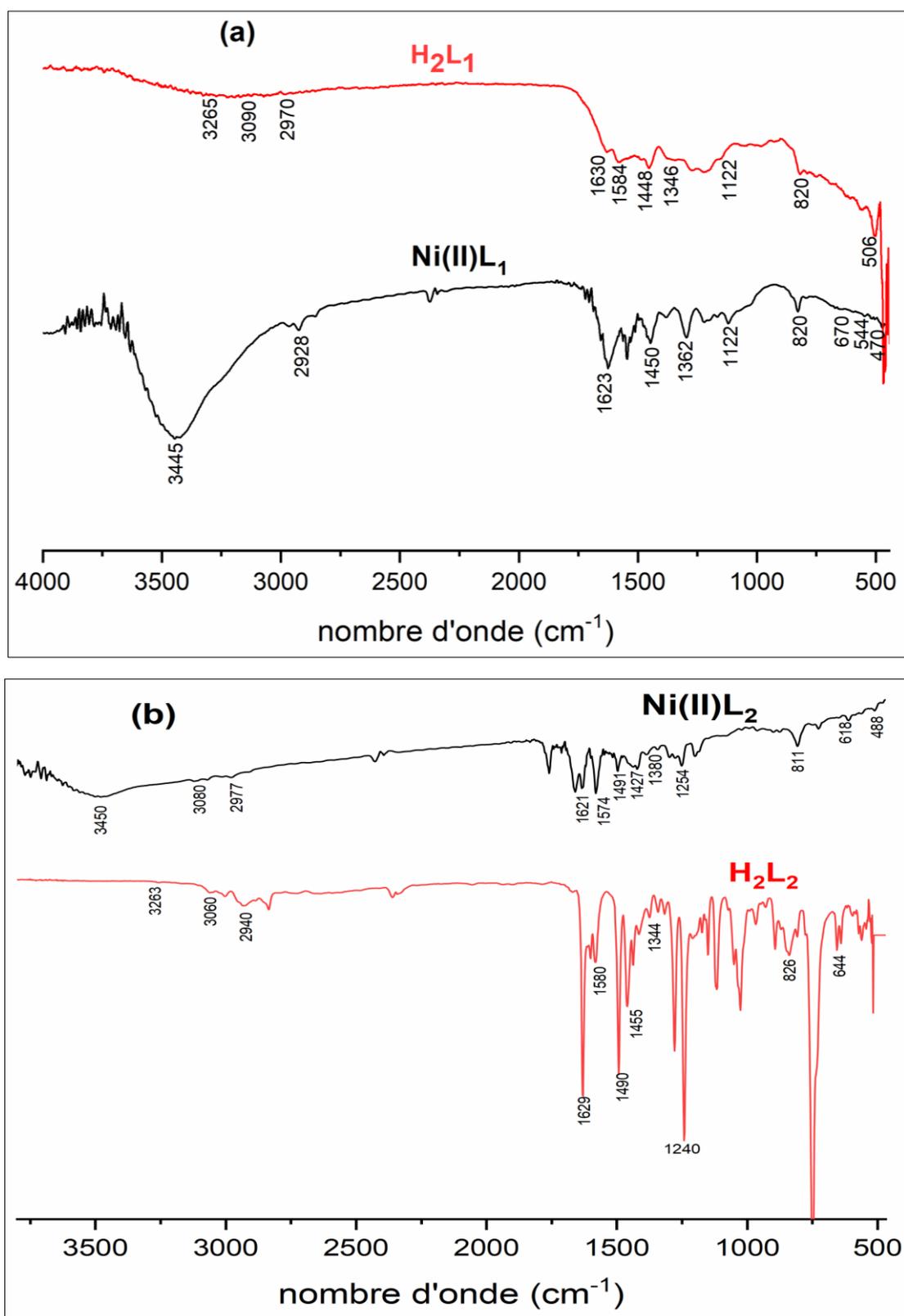
Les bandes d'absorption FT-IR associées au complexe de nickel sont résumées comme suit : (groupe phénolique OH 3445  $cm^{-1}$ ), (aliphatique C-H 2928  $cm^{-1}$ ), (aromatique C-H 820  $cm^{-1}$ ), (imine CH=N 1623  $cm^{-1}$ ), (C-O 1362  $cm^{-1}$ ), (Ni-O 670  $cm^{-1}$ ) et (Ni-N 470  $cm^{-1}$ ). Les principales bandes d'absorption du complexe, ainsi que celles des groupes fonctionnels présents dans la molécule de ligand, sont identifiées. Notamment, la fonction imine (azométhine) dans le complexe obtenu produit des pics différents de ceux observés pour le ligand correspondant :  $\nu_{C=N}$  ( $H_2L_1$  1630  $cm^{-1}$ ,  $Ni(II)L_1$  1623  $cm^{-1}$ ). Cette observation suggère l'implication des atomes d'azote de ces fonctions dans la coordination métallique. La présence de nickel dans  $Ni(II)L_1$

### Chapitre III: Résultats et discussions

est confirmée par l'apparition de nouveaux pics tels que Ni-O et Ni-N. En ce qui concerne les bandes associées aux liaisons C-O, des différences sont évidentes lors de la transition de la forme de ligand à la forme complexe, comme l'indiquent les fréquences suivantes : (C-O) ( $H_2L_1$  1346  $cm^{-1}$ ,  $Ni(II)L_1$  1362  $cm^{-1}$ ), Dans les données spectrales FT-IR (figure III.1 (b)), une bande autour de 1621  $cm^{-1}$  est attribuée à l'azométhine (CH=N), la bande à 1254  $cm^{-1}$  peut être liée aux vibrations du groupe phénolique (C-O). Les bandes observées à 1600-1629  $cm^{-1}$  sont dues aux vibrations du groupe acide (C=O). La bande large apparaissant à 3300-3600  $cm^{-1}$  est attribuée au groupe phénolique (O-H) du complexe. Les vibrations squelettiques de l'anneau (C=C) se situent dans la région de 1430-1500  $cm^{-1}$  [3]. Les bandes observées à 618 et 488  $cm^{-1}$  sont attribuées aux  $\nu$  (Ni-O et Ni-N). Les bandes caractéristiques indiquant la préparation réussie du complexe de base de Schiff d'acide aminé ( $Ni^{II}L_2$ ), à savoir  $\nu(C = N)$ ,  $\nu_{as}(COO^-)$ ,  $\nu_s(COO^-)$ ,  $\nu(Ni-O)$  et  $\nu(Ni-N)$ , étaient toutes présentes dans les spectres FTIR du complexe homogène, et les positions des bandes concordait bien avec les données publiées (Khosro Mohammadi et al) [4]. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Différents résultats obtenues par IR de ligand et de complexe.

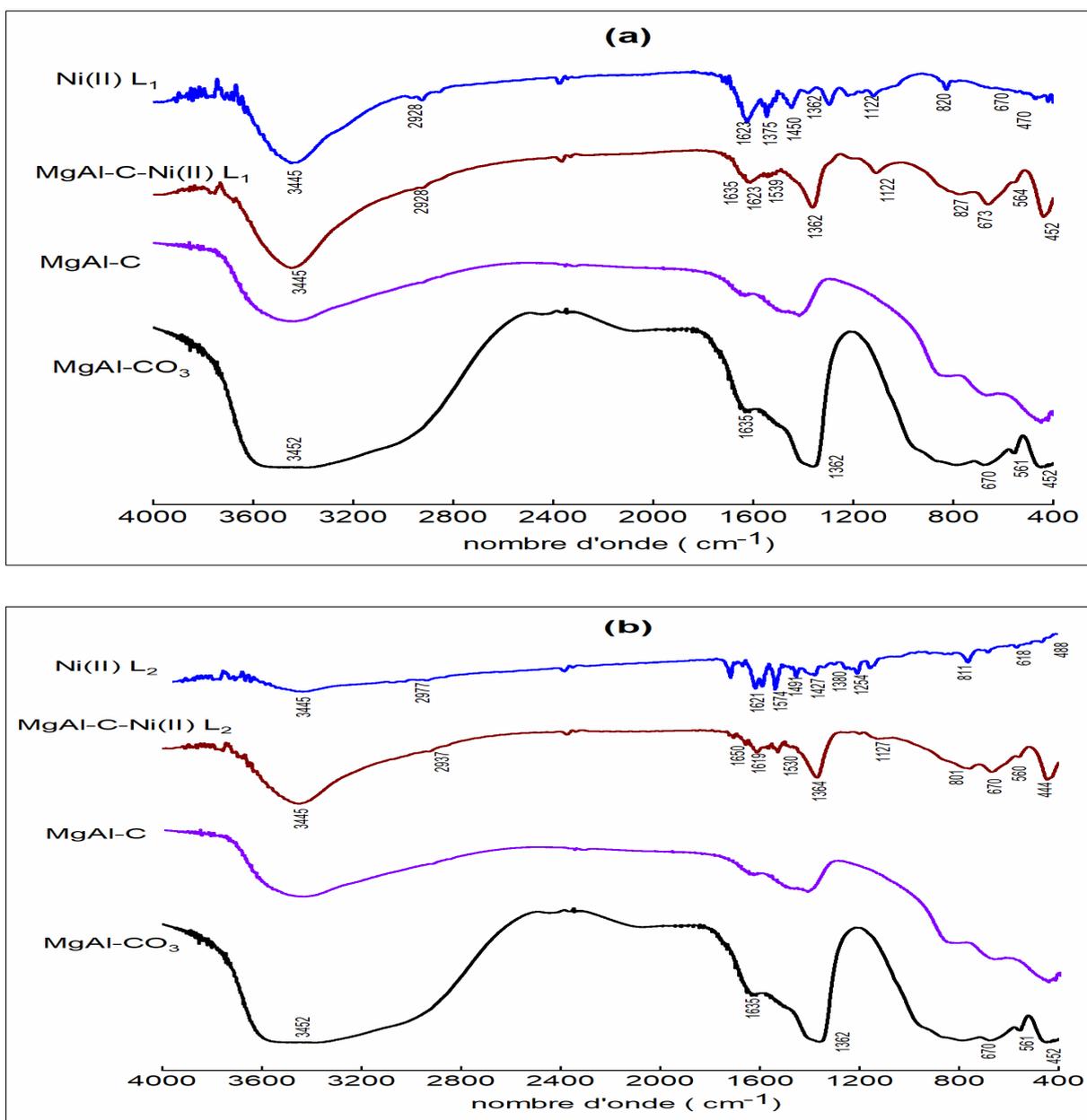
Ligand $H_2L_1$ , $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Ligand $H_2L_2$ $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Complexe $Ni^{II}L_1$ $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Complexe $Ni^{II}L_2$ $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	attribution
3265	3263	3445	3450	$\nu_{OH}$ inter et intramoléculaire
3090	3060	-	3080	$\nu_{CH}$ aromatique
2970	2940	2928	2977	$\nu_{CH}$ aliphatique
1448	1455	1450	1491	$\nu_{C=C}$ aromatique
820	820	826	811	$\nu_{CH}$ aromatique déformation
1630, 1584	1629, 1580	1623	1621	$\nu_{C=N}$
1346	1344	1362	1254	$\nu_{C-O}$
-	-	670	618	$\nu$ (Ni-O)
-	-	470	488	$\nu$ (Ni- N)



**Figure III. 1.** Spectroscopie Infra Rouge a transformée de Fourier (IRTF) pour (a) le ligand  $H_2L_1$  et le complexe  $Ni^{II}L_1$ , (b)  $H_2L_2$  et le complexe  $Ni^{II}L_2$ .

### b) Analyse IR de l'HDL MgAl CO<sub>3</sub> et l'HDL intercalée MgAl-C-Ni(II)L

Les spectres IR (figure III.2) ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de 500 - 4000 cm<sup>-1</sup> à température ambiante. L'allure générale des spectres infrarouges de notre échantillon avant calcination montre des bandes caractéristiques des HDLs avec des anions carbonates compensateurs (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) intercalés dans l'espace interlamellaire, similaires à celles décrites dans la littérature [5,6].



**Figure III. 2.** Spectroscopie Infra Rouge a transformée de Fourier (IRTF) pour (a) MgAl-CO<sub>3</sub> calciné, non calcinée et MgAl-Ni(II)L<sub>1</sub> et du complexe Ni(II)L<sub>1</sub>, (b) MgAl-CO<sub>3</sub> calciné, non calcinée et MgAl-Ni(II)L<sub>2</sub> et du complexe Ni(II)L<sub>2</sub>.

### Chapitre III: Résultats et discussions

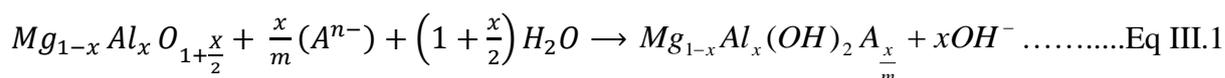
L'interprétation des spectres se fait comme suit :

Avant calcination: une large bande d'absorption centrée à  $3452\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des groupements  $\text{OH}^-$  ( $\nu_{\text{OH}}$ , stretching) des groupes hydroxydes des molécules d'eau liées avec les anions carbonates en présence de cations divalents et trivalents. [7, 8] Cette vibration des  $\text{OH}^-$  dans les HDLs est plus faible que celle dans l'eau libre ( $3600\text{cm}^{-1}$ ), Ceci est dû à la formation de la liaison hydrogène entre les molécules d'eau et les différents anions compensateurs aussi bien avec les groupes hydroxydes des couches lamellaires.

Après calcination, la large bande restante dans le domaine  $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  n'est pas due au mode de vibrations de valence  $\nu_{\text{OH}}$  des molécules d'eau libres, mais aux vibrations des groupements  $\text{OH}^-$  ( $\nu_{\text{OH}}$ , stretching), parce que les groupes hydroxyle ont de fortes interactions avec les liaisons carbonate [5, 9]. De plus, après intercalation par le complexe de nickel la bande devient plus intense.

Dans le domaine de  **$1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$** , Nous voyons deux bandes d'intensité relativement faible. Une faible bande centrale à  $1635\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de déformation vibrationnelle  $\nu_{\text{(H-OH)}}$  des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interfoliaire. L'autre bande centrée vers  $1362\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration des carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [7] pour la phase non calcinée ces deux bandes sont présentes avec. Des intensités relativement élevées. Lorsque l'échantillon est calciné, nous observons que les intensités des pics diminuent et les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  sont convertis en  $\text{CO}_2$  [6,8, 9,10]. Pour l'HDL intercalé par le complexe de nickel, on observe la reconstruction de la phase HDL après intercalation ainsi que les bandes d'adsorption  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_3$  comme dans la phase initiale avant calcination. Cet effet est connu sous le nom d'effet mémoire. Cela a été découvert par DRX.

Dans le domaine  **$450\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$**  apparaissent des bandes de vibration dues à la vibration des groupements métal- oxygène. La formation de ces oxydes est similaire à celle découverte par DRX, confirmant l'hypothèse de Sato et al [11, 12].



Après l'intercalation des complexes avec l'HDL, les bandes deviennent de nouveau plus intenses. De manière similaire à l'HDL brute, les bandes associées à la présence de carbonates et d'eau apparaissent aux environs de  $1362, 1364, 1635$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , avec une intensité

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

relativement faible. La bande centrale de la courbe FTIR, située à environ 1619-1622  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration CH=N de l'imine et est influencée par le mode de déformation  $\nu$  (H-OH) des molécules de l'eau intercalées dans la zone interlamellaire. Par conséquent, la reconstruction et la réapparition de la phase structurée d'HDL pour les deux échantillons MgAl-C-Ni(II)L sont remarquables. L'espace interlamellaire contient des carbonates et de l'eau, mais leur composition diffère de celle de l'échantillon initial MgAl-CO<sub>3</sub>. Dans cette situation, on peut observer la présence du complexe à la surface du deux composites MgAl-C-Ni(II)L grâce à la présence des bandes caractéristiques à 1122, 1623 et 1627  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, les pics à 801 et 827  $\text{cm}^{-1}$  sont plus pertinent pour évaluer la présence de structures aromatiques dans les deux composites MgAl-C-Ni(II)L.

Les bandes de vibration situées entre 450 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont attribuées à la vibration des groupes métal-oxygène, ont été déplacées [7, 9]. Il a également été constaté l'existence de bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence antisymétriques des groupes Ni-O et Ni-N. Un complexe base de Schiff Ni(II)L immobilisé sur HDL se forme, ce qui est en accord avec les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X. Pour la phase MgAl-Ni(II)L<sub>2</sub>, à part les bandes dans les régions de chevauchement du support HDL, la bande  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  est clairement présente à 1619  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant l'immobilisation du complexe homogène sur l'HDL [13].

Dans une solution aqueuse, les deux groupes hydroxyles du complexe préparé sont déprotonés. Les oxydes produits commencent à se réorganiser par le phénomène de mémoire. Il est prévu que de fortes interactions entre l'eau et l'oxyde se produisent, tandis que le complexe Ni(II)L pourrait commencer à s'intégrer dans l'espace interlamellaire d'hydrotalcite. Toutefois, la neutralité d'HDL produit est garantie en comblant le manque de charge par l'adaptation du groupe hydroxyle de l'eau dans le même espace interlamellaire.

Selon ces résultats, nous pouvons voir une forte corrélation entre les valeurs structurales de nos échantillons et les résultats rapportés dans la littérature [10, 14].

Dans le tableau III.2. Nous avons attribué l'ensemble des fréquences des différents modes de vibration aux hydroxydes doubles lamellaires.

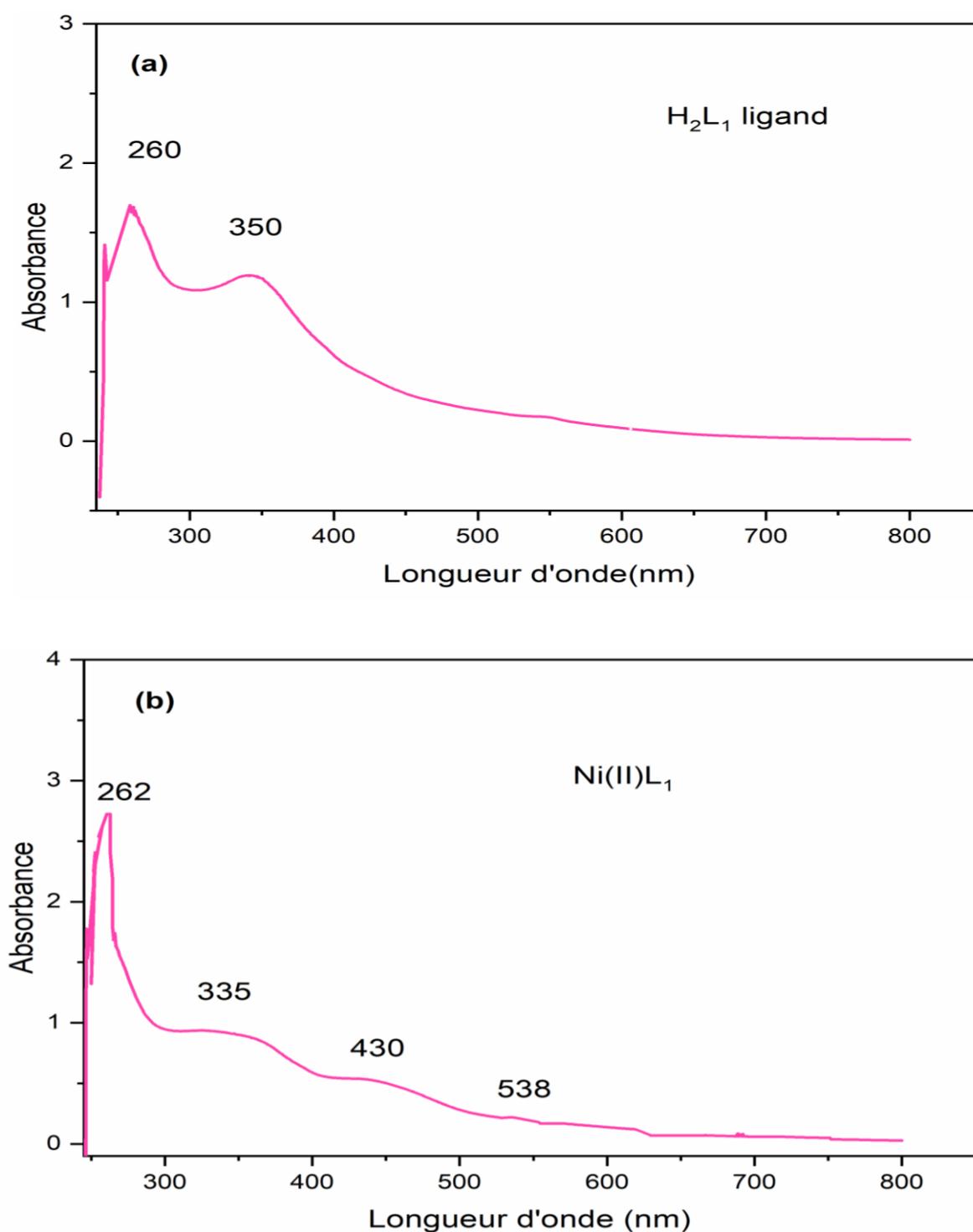
## Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III.2:** Attribution des bandes de vibrations pour les différentes phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> non calcinée et Mg-Al-Ni(II)L.

Domaine	Espèces	MgAl-CO <sub>3</sub>	MgAlC- Ni(II)L <sub>1</sub>	MgAlC- Ni(II)L <sub>2</sub>
2900-3700 (cm <sup>-1</sup> )	vOH-valence Symétrique	3452	3445	3445
1300-1700 (cm <sup>-1</sup> )	vHOH (élongation)	1635	1623- 1635	1619-1650
	v <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	1362	1362	1364
450-1000 (cm <sup>-1</sup> )	v Ni-O	-	673	670
	vM-O (valence)	561	564	560
	Ni- N	-	470	473
	v O-M-O	452	444	-

### III.1.2 Ultra-violet UV vis (DMSO)

Les spectres UV-vis du ligand et du complexe (10<sup>-4</sup>M) sont enregistrés dans le domaine 200-800 nm en milieu diméthylsulfoxyde (DMSO). Le spectre du ligand H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> (figure III.1.a) montre deux bandes d'absorption à 260 nm avec  $\epsilon = 13510$  (cm<sup>-1</sup> Lmole<sup>-1</sup>) et 350 nm,  $\epsilon = 96300$  (cm<sup>-1</sup> Lmole<sup>-1</sup>) sont caractéristiques des transitions électroniques de la fonction imine (C=N) du type  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$  respectivement. Cette dernière bande exprime les transitions électroniques provoquées par la présence d'électrons non liants dans l'atome d'azote du groupement azométhine, comme le montre la figure III.3 ci-dessous :



**Figure III.3.** Spectre UV-vis du ligand et du complexe (a)  $H_2L_1$ , (b)  $Ni(II)L_1$ .

En revanche le complexe de nickel  $Ni(II)L_1$  présente quatre bandes de transition comme le montre la (figure III. 3.b): La première transition  $\lambda_1 = 262$  nm avec  $\epsilon$  ( $cm^{-1} Lmole^{-1}$ ) = 28113, et la seconde transition  $\lambda_2 = 335$  nm avec  $\epsilon$  ( $cm^{-1} Lmole^{-1}$ ) = 13980, impliquant la transition  $\pi - \pi^*$ , la troisième  $\lambda_3$  était à 430 nm avec  $\epsilon$  ( $cm^{-1} Lmole^{-1}$ ) = 10540, cette transition électronique, connue sous le nom de bande de Soret [15], caractérise fondamentalement les

### Chapitre III: Résultats et discussions

complexes porphyriniques y compris les complexes de bases de Schiff tétradentées tels que le complexe de Ni(II)L<sub>1</sub> étudié, cette bande de soret apparait généralement à environ 450 nm et représente la transition des électrons  $\pi - \pi^*$ , la quatrième bande  $\lambda_4 = 538$  nm est simplement imputable à la transition d-d avec  $\epsilon$  (cm<sup>-1</sup> Lmole<sup>-1</sup>) = 5188. Ceci est typique du nickel complexes où de faible transitions électroniques se produisent fréquemment entre 500 et 600nm.

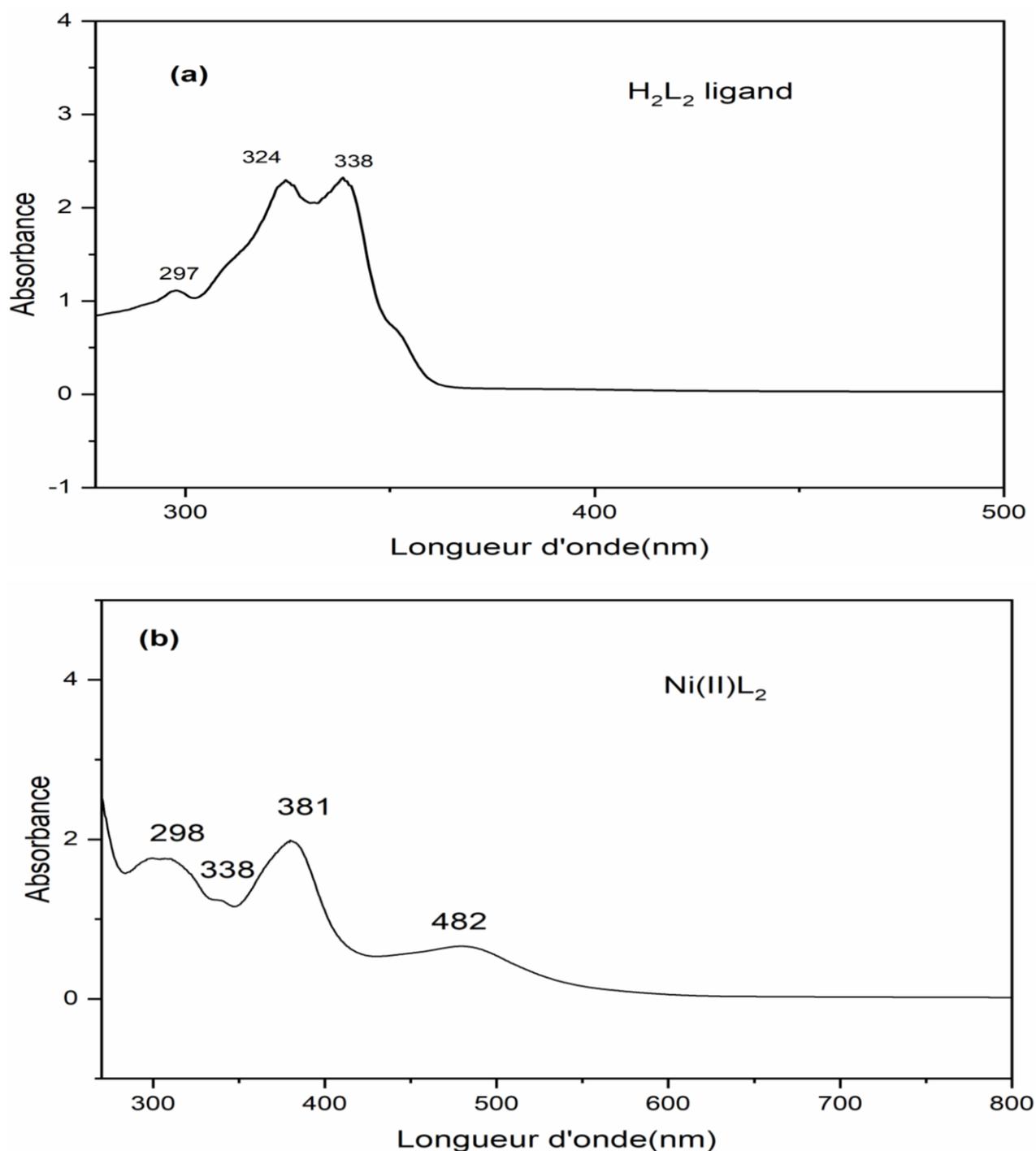


Figure III. 4. Spectre UV-vis du ligand et du complexe (a)H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, (b)Ni(II)L<sub>2</sub>.

## Chapitre III: Résultats et discussions

Les spectres UV-vis du ligand ( $H_2L_2$ ) et du complexe  $Ni(II)L_2$  (figure III.4.a et 4b) montre les bandes d'absorption du ligand à 297 nm, 324 nm et 338 nm, qui sont caractéristiques des transitions électroniques de la fonction imine ( $C=N$ ) de type  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$ . Cette dernière bande exprime les transitions électroniques causées par la présence du groupement azométhine et des atomes d'azote non liants. Les bandes du complexe  $Ni(II)L_2$  sont les suivantes :  $\lambda_1 = 298$  nm transition  $\pi-\pi^*$ ,  $\lambda_3 = 381$  nm transition  $n-\pi^*$ , et  $\lambda_4 = 482$  nm transition d-d. En termes de propriétés spectrophotométriques, l'apparition de deux nouvelles raies par rapport au spectre électronique du ligand qui a donné naissance au complexe de nickel préparé est remarquable. Ces caractéristiques de raies, qui mettent en évidence la coordination de l'atome de nickel avec le ligand de base de Schiff, expriment un transfert de charge métal-ligand. ( $Ni(II)L_1$   $\lambda = 430$  et  $\lambda = 538$ ) et  $Ni(II)L_2$   $\lambda = 381$  et  $\lambda = 482$ ) sont les fréquences associées au complexes.

**Tableau III.3:** Différents résultats obtenues par UV-vis de ligand et de complexe.

Ligand et Complexe transitions	Ligand $H_2L_1$ $\lambda_{max}(nm)$	Ligand $H_2L_2$ $\lambda_{max}(nm)$	Complexe $Ni^{II}L_1$ $\lambda_{max}(nm)$	Complexe $Ni^{II}L_2$ $\lambda_{max}(nm)$
$\pi-\pi^*$ ( $C=N$ )	260	297	262	298
$n-\pi^*$	350	324	335	381
$\pi-\pi^*$ ( $C=C$ )	-	338	430	338
d -d	-	-	538	482

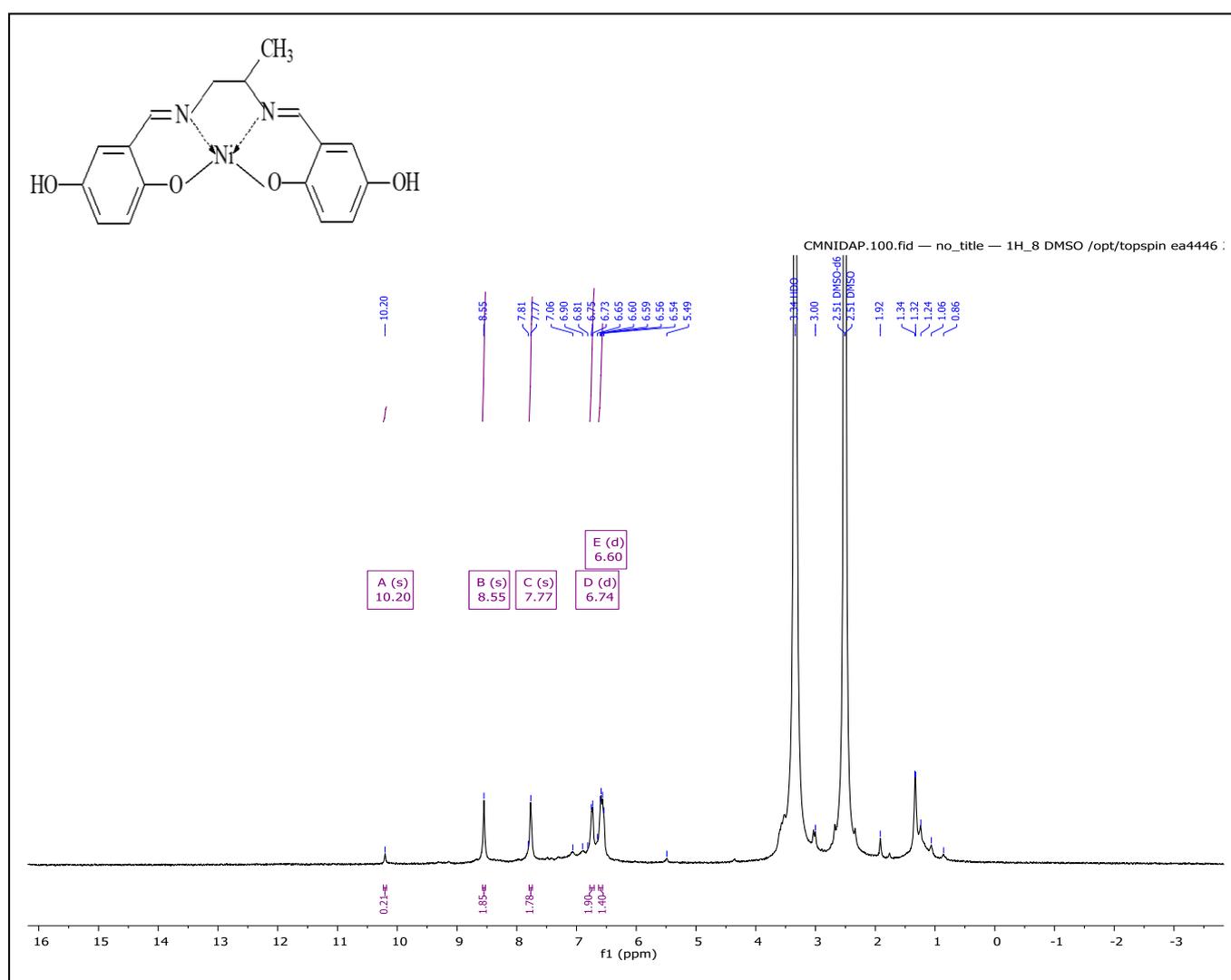
### III.1.3. Résonance Magnétique Nucléaire

Le spectre RMN  $^1H$  du complexe  $Ni(II)L_1$  ( $C_{17}H_{17}O_4N_2Ni$ ) (figure III.5) montre que les protons des groupements azométhines  $N=CH$  sont observés à 7.77 et 8.55 ppm. Ceci confirme donc la formation de la fonction imine qui est la base de Schiff. Les protons des deux fonctions phénoliques sont observés à  $\delta=10.2$  ppm. Tous les protons aromatiques apparaissent entre 6.6 - 6.74 ppm. Les protons aliphatiques sont observés dans la région de 1.34 - 3 ppm. Il est à noter que le signal du solvant DMSO ( $\delta=2.5$ ppm) est mélangé à ceux des protons de notre complexe, les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

## Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III.4:** Différents résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  pour le complexe Ni(II)L<sub>1</sub>.

Composé	H (OH) (ppm)	H (CH=N) (ppm)	H (Aromatique) (ppm)	H (Aliphatique) (ppm)
Ni(II)L <sub>1</sub>	10.2	8.55 et 7.77	6.6 - 6.74	1.32- 3

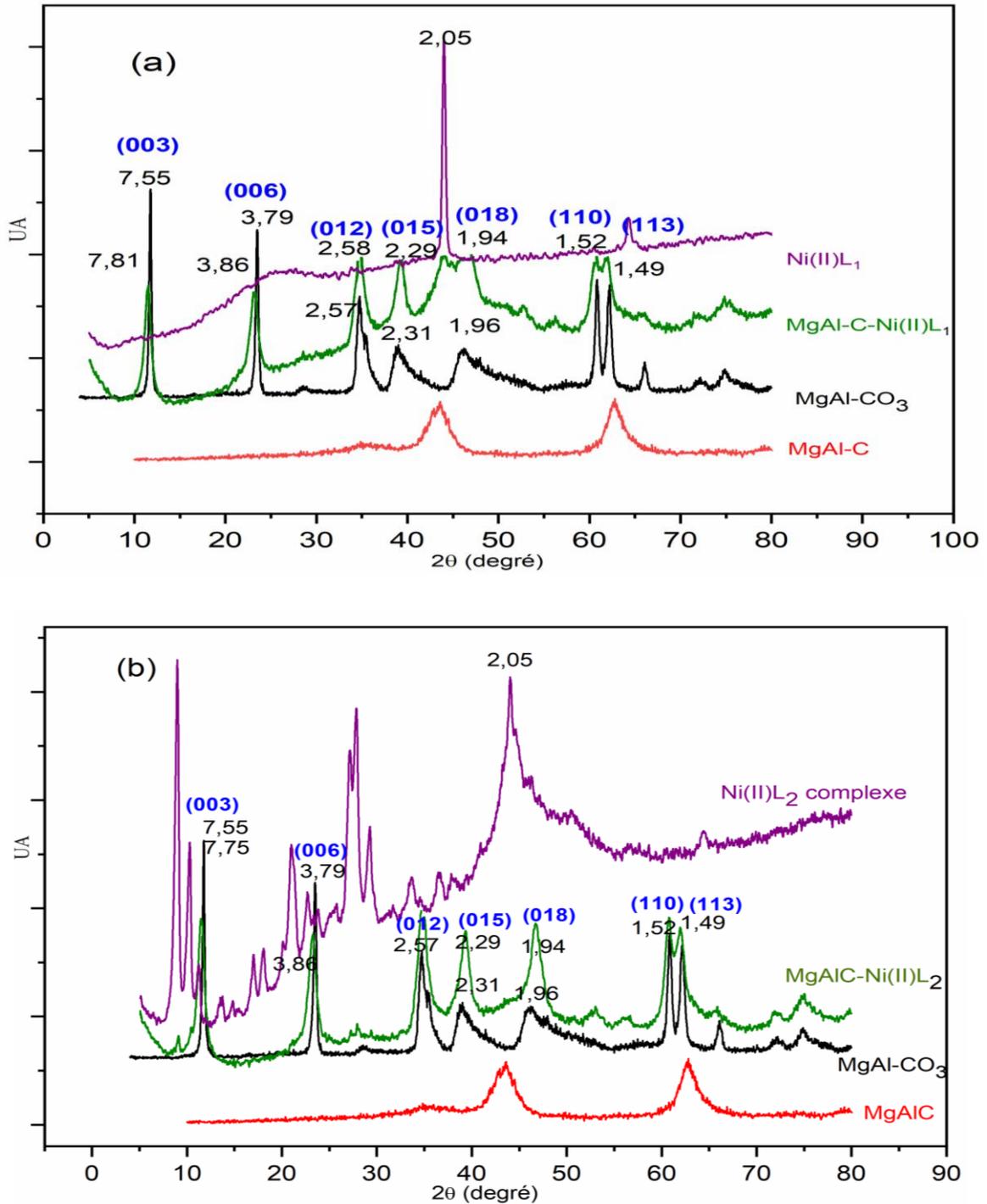


**Figure III.5.** Spectre RMN H1 du complexe Ni(II)L<sub>1</sub>.

Les résultats des diverses méthodes d'analyses spectroscopiques :IR, UV-vis, RMN du proton nous permettent, lorsqu'ils sont conjugués, de confirmer les structures moléculaires du complexe synthétisé.

### III.1.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X de l'HDL calciné, non calciné et intercalé par le complexe et celui du complexe sont représentés sur la figure III.6 suivante :



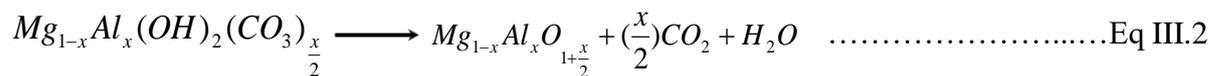
**Figure III.6.** Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) des phases  $MgAlCO_3$  (avant calcination, après calcination et après l'intercalation) et du complexe  $Ni(II)L_1$  (b)  $MgAlCO_3$  (avant calcination, après calcination et après l'intercalation) et du complexe  $Ni(II)L_2$ .

### Chapitre III: Résultats et discussions

A partir des spectres nous avons déterminé les différents paramètres cristallins. Les valeurs des distances interréticulaires sont résumées dans le tableau III.5. Le logiciel Highscore Plus, utilisant le raffinement Rietveld, a permis d'identifier les phases correspondantes plausibles et leurs pourcentages. Le diffractogramme MgAl-CO<sub>3</sub> révèle des pics de réflexion à 003, 006, 012, 015, 018, 110 et 113, qui sont caractéristiques de la structure cristalline de l'hydrotalcite rhomboédrique Hydroxyde de Magnésium Aluminium Carbonate Hydraté (carte JPCDS 01-089-0460). La courbe de diffraction du MgAl-CO<sub>3</sub> montre un degré de cristallinité modéré. La phase HDL coexiste avec une proportion significative de la phase carbonate de magnésium rhomboédrique MgCO<sub>3</sub> (Figure III.7 et Tableau A.III.6). Cette situation peut être due à l'utilisation d'une quantité importante de carbonate lors de la co-précipitation des sels métalliques.

D'après ces résultats, on peut constater un très bon accord entre les valeurs structurales et de distance interfoliaire  $d_{003}$  obtenues pour MgAl-CO<sub>3</sub> (7,55 Å) et celles trouvées dans la littérature (7.5 – 7.94) [4,8, 9], indiquant une bonne cristallinité des phases, avec une structure lamellaire bien ordonnée. Ceci confirme que ces échantillons font partie de la famille des HDLs.

Après traitement thermique à 500°C, Le spectre de la phase calcinée montre la disparition de certaines raies caractéristiques et la modification de structure cristalline de l'HDL. Ces changements structurels sont dus probablement à la déshydratation et à la décarbonisation [16], L'oxydation partielle de l'HDL conduit à la formation de phases d'oxyde métallique simple et de phases d'oxyde mixte de type spinelle avec une grande amorphosité. L'échantillon MgAl-C a montré la présence de phases cristallines avec un contenu élevé en MgO (carte JPCDS 01-075-1525) (80,3%) ainsi que la présence de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (carte JPCDS 01-075-0712) (19,7%). Ces nouvelles phases obtenues sont dues à la formation de solutions solides de métaux (oxydes mixtes MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) suivant l'équation de la réaction suivante [17,18].



Pour les complexe Ni (II) L<sub>1</sub> et Ni(II)L<sub>2</sub>, les longueurs de liaison Ni-O et Ni-N dans la structure cristalline dimerique actuelle du nickel sont mesurées à 2,05 Å. Cette valeur correspond étroitement à celles rapportées pour des complexes de nickel similaires [19].

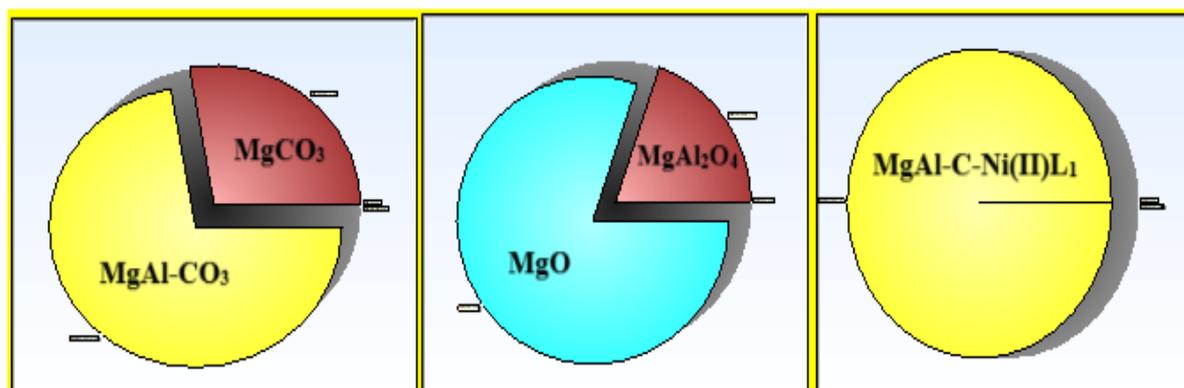
### Chapitre III: Résultats et discussions

De plus, lors du contact des complexes avec le MgAl-C, nous avons observé la reconstruction de l'échantillon d'oxyde en une phase HDL pure pour les deux composites MgAl-C-Ni(II)L [20]. En effet nous retrouvons tous les pics caractéristiques de l'HDL. Par ailleurs, on remarque que les intensités des pics après l'interaction entre le complexe de base de Schiff et l'oxyde changent complètement.

Les pics de diffraction du composite MgAl-C-Ni(II)L montrent une intensité élevée. Aucune phase correspondant au complexe de base de Schiff n'a été détectée, ce qui confirme probablement le degré élevé d'empilement des matériaux réempilés par rapport au MgAl-CO<sub>3</sub> préparé initialement. Cela indique un caractère cristallin plus marqué et que le complexe est intercalé dans l'espace interlamellaire d'HDL. Le plan HDL initial est décalé vers des angles plus bas et les distances interlamellaires ( $d_{hkl}$ ) restent inchangées par rapport à celles observées dans l'échantillon HDL initial non calciné. Les paramètres de maille sont ainsi étendus par l'intercalation parallèle du complexe organique. Les résultats de cette étude cristallographique concordent parfaitement avec les données structurales, y compris la distance interfeuillelet ( $d_{003}$ ) obtenue pour MgAl-CO<sub>3</sub> (7,55 Å), MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> (7,81 Å) et MgAl-C-Ni(II)L<sub>2</sub> (7,73 Å) rapportées dans la littérature [21- 23]. Il a été démontré que les molécules organiques à longues chaînes carbonées et au caractère hydrophobe sont accommodées parallèlement dans l'espace interlamellaire d'HDL, permettant la formation de petits angles de contact [24].

**Tableau III.5:** Distances interréticulaires calculées et théoriques de l'HDL non calciné et l'HDL intercalée par le complexe Ni(II)L.

hkl		003	006	012	015	018	110	113
$d_{hkl}$ (Å°) calculées	MgAl CO <sub>3</sub> non calciné	7.55	3.79	2.57	2.31	1.96	1.52	1.49
	MgAlC-Ni(II)L <sub>1</sub>	7,81	3,86	2,58	2,29	1,94	1,52	1,49
	MgAlC-Ni(II)L <sub>2</sub>	7.73	3,83	2,57	2,29	1,94	1,52	1,49
$D_{hkl}$ [21-23]		7.5 -7.95	3.80 - 3.97	2.56- 2.6	2.29- 2.32	1.9- 1.97	1.51- 1.54	1.49- 1.5



**Figure III.7.** Pourcentages de phases obtenus pour MgAl-CO<sub>3</sub>, MgAl-C et MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>.

**Tableau A.III.6.** Pourcentages de phases obtenus pour les différentes préparations basées sur l'HDL.

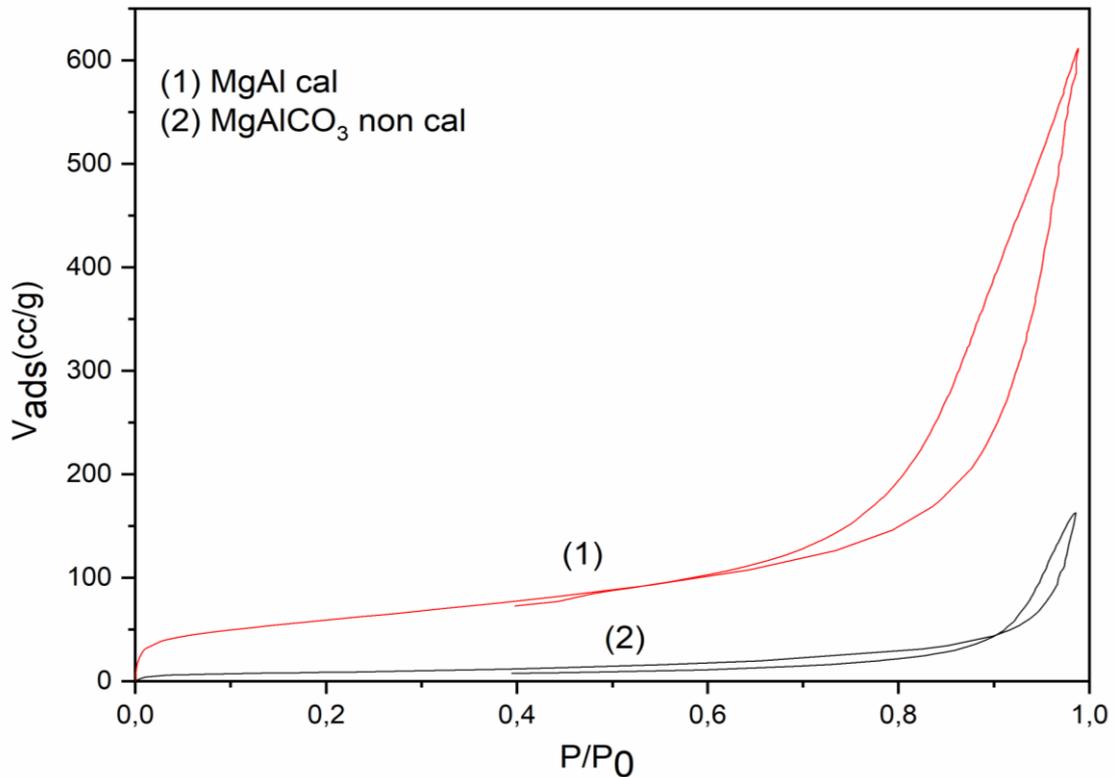
Echantillon	MgCO <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	Hydrotalcite LDH (%)
MgAl-CO <sub>3</sub>	27.7			72.3
MgAl-C		80.3	19.7	
MgAl-C-Ni(II)L <sub>1</sub>				100

### III.1.5. Mesures texturales (méthode BET)

Les résultats obtenus, tel que la surface BET ( $S_{BET}$ ) en m<sup>2</sup>/g, la surface spécifique des mésopores  $S_{mésop}$ (m<sup>2</sup>/g), la surface spécifique des micro-pores d'une seule molécule d'azote  $S_{\mu p}$ (m<sup>2</sup>/g) sont résumés dans le tableau III.7.

Les isothermes d'adsorption et désorption de N<sub>2</sub> à 77K sur les échantillons d'hydrotalcite calcinée et non calcinée sont représentés sur la figure III.8. Les isothermes d'adsorption sont de type IV de la classification BDET (Brunauer, Deming, Emmet et Teller). Et présente également des hystérésis de type H4 dans la classification de l'IUPAC [25]. Les isothermes montrent que tous les échantillons possèdent des mésopores.

Les surfaces BET ont été calculées dans le domaine (0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.35). Nous avons trouvé que la surface BET de l'HDL calciné est plus grande que celle de l'LDH non calciné. Cette augmentation de la surface spécifique a été favorisée par le traitement thermique (calcination à 500°C pendant 4 h).



**Figure III.8.** Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> sur les MgAl CO<sub>3</sub> non calciné et calciné.

Les surfaces BET (représenté sur la figure III.9) ont été calculées en traçant l'évolution de la fonction BET ( $\frac{P}{V(P_0-P)}$ ) en fonction de la pression relative ( $\frac{P}{P_0}$ ).

Selon la figure III.9, nous voyons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,3 domaine de validité de l'équation BET. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons calculé les valeurs  $V_m$  des monocouches et les constantes C de l'équation BET de l'échantillon calciné et non calciné.

Les surfaces externes  $a(t)$  ont été obtenues en représentant les quantités adsorbées en ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée  $t$  (en nm) selon la méthode (t-plot) de De Boer dans le domaine allant de 0,35 à 0,5.

Dans le tableau III.7, nous avons consigné tous les résultats, indiquant : la nature de l'échantillon, la température de traitement, la surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ) en ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), le volume des pores en ( $\text{m}^3/\text{g}$ ), la surface spécifique externe ( $S_{\text{ext}}$ ) en ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), la surface spécifique des micropores ( $S_{\mu\text{p}}$ ) en ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), le pourcentage des surfaces spécifiques des mésopores ( $S_{\text{mésop}}$ ) en (%), la distance interlamellaire  $d_{003}$  en ( $\text{Å}$ ) et le diamètre des pores  $D_p$  en (nm).

### Chapitre III: Résultats et discussions

Les résultats du tableau III.7 montrent que la surface BET de la phase calciné est supérieure à celle de la phase non calcinée de MgAl-CO<sub>3</sub>. Ceci est dû au traitement thermique de l'échantillon à 500°C [6].

En effet, nous passons de 31,8 m<sup>2</sup>/g pour l'échantillon non calciné à 209,8 m<sup>2</sup>/g pour l'échantillon calciné, ce qui est similaire à celui rapporté dans la littérature [5, 18, 26].

Sur la base de ces résultats, nous notons que le traitement thermique à 500 °C favorise l'augmentation des aires spécifiques, probablement en raison de la déshydroxylation et de la décarbonatation de l'HDL calciné. Nous constatons que le volume de la monocouche et la valeur de C augmentent avec le traitement thermique de l'échantillon MgAl-CO<sub>3</sub>.

D'après la méthode (t-plot), on constate que : les surfaces externes a (t) obtenues est supérieur à celles trouvées par la méthode BET. Cela indique que les aires spécifiques résultent de la contribution des mésopores.

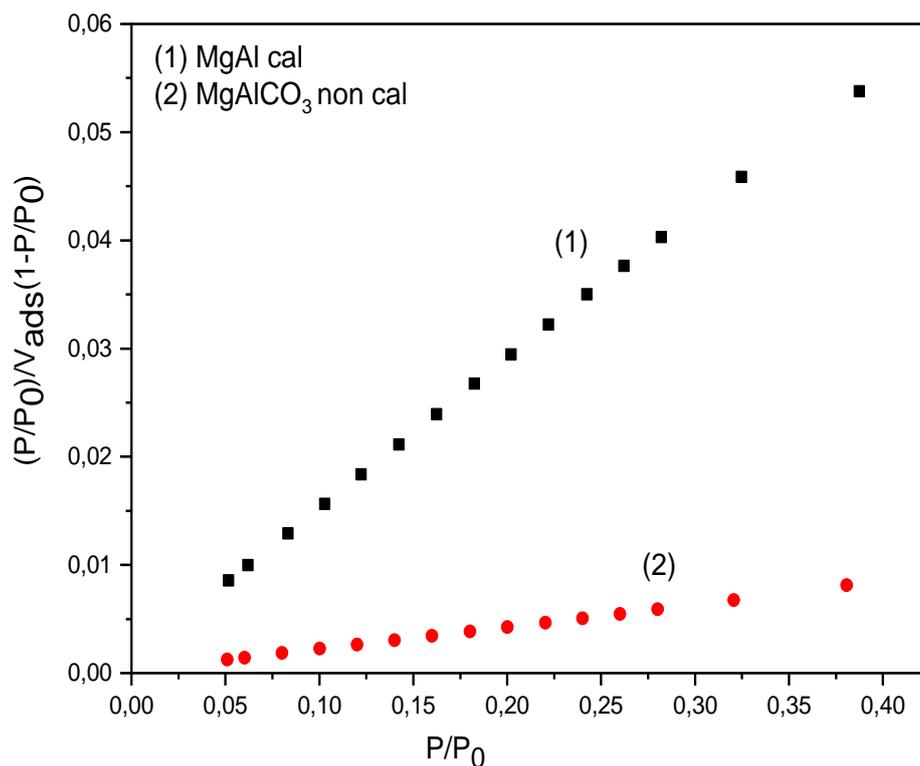


Figure III.9. Méthode BET pour les phases Mg<sub>2</sub>-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al -cal.

## Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III.7:** Résultats expérimentaux de l'adsorption de N<sub>2</sub> sur l'HDL calciné et non calciné.

M <sup>II</sup> -M <sup>III</sup> -HDLs	Mg-Al Non cal.	Mg-Al Cal.
T cal (°C)	500	500
M <sup>III</sup> /M <sup>II</sup>	2	2
V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	7,2	48,2
C	90,8	132,1
E <sub>1</sub> (kJ/mol)	8,5	8,7
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	31,3	209,8
S <sub>ext</sub> (t-plot) (m <sup>2</sup> /g)	31,8	214,4
S <sub>μp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0	0
S <sub>més</sub> (%)	100	100
d <sub>003</sub>	7,55	-
D <sub>p</sub> (nm)	13,7	1,9

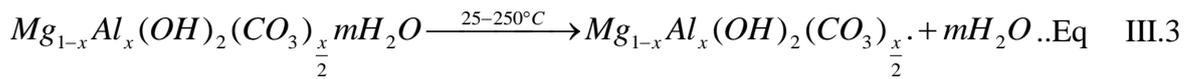
### III.1.6 Analyse thermique (AT)

L'analyse thermique (AT) consiste à mesurer le changement de masse d'un échantillon traité thermiquement de la température ambiante jusqu'à 700 °C à travers un four de calcination avec une vitesse de montée en température constante de 5 °C /min.

Le but de cette caractérisation est de déterminer la teneur en eau de divers échantillons synthétisés, la courbe thermique décrit donc l'évolution de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. En général, on observe quatre étapes dans l'évolution thermique de l'HDL: Désorption de l'eau adsorbée physiquement, élimination de l'eau structurale interfolier, déhydroxylation des feuilles de brucite et décomposition des anions interlamellaire [27].

Le comportement thermique des phases Mg-AL a été étudié par (AT). Les courbes d'AT des échantillons non calcinée, calcinée, et MgAlC- Ni(II)L<sub>2</sub> sont présentées sur la figure III.10, à partir de ces thermogrammes, nous pouvons voir qu'il y a deux étapes de perte, la première étape commence de la température ambiante jusqu'à 250 °C, correspondant à la déshydratation de toute l'eau de surface et l'eau intercalée (eau interlamellaire) et peut être exprimée par l'équation suivante :

### Chapitre III: Résultats et discussions

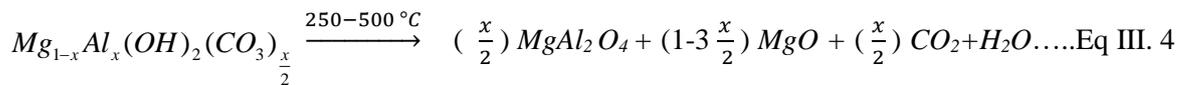


Au-delà de cette température la perte de masse peut être expliquée par deux phénomènes simultanés :

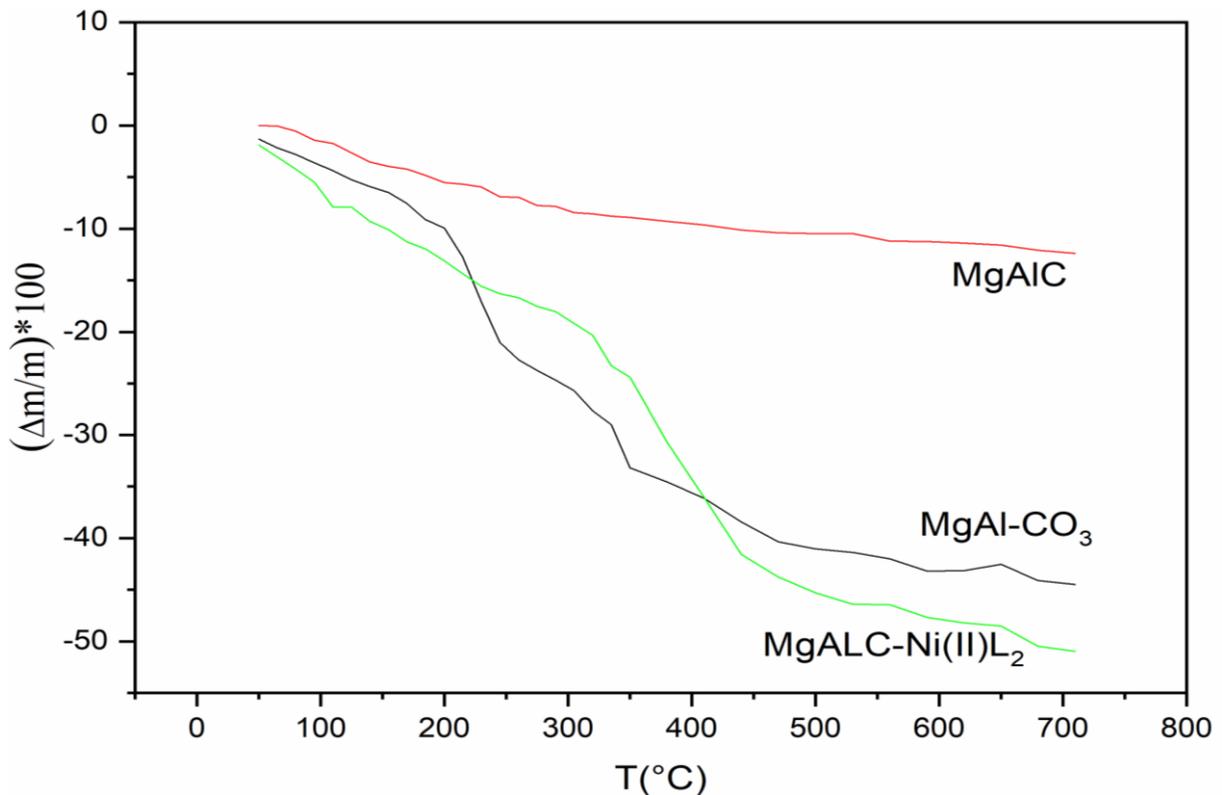
- Une déshydroxylation des feuillets et libération des anions interfoliaires ( $CO_3^{2-}$ ).

Une décomposition de ces anions jusqu'à 500 °C indiquant la fin de la déshydroxylation des matériaux (destruction de la structure lamellaire) [28], au-delà de 500°C jusqu'à 700°C, la formation des oxydes mixtes. Ceci est confirmé par DRX.

Ces phénomènes peuvent être exprimés à l'aide de l'équation suivante :



D'après ces thermogrammes, il est remarquable de constater que la perte de masse de la phase calcinée est significativement plus faible que celle de la phase non calcinée et intercalée par le complexe dans tout le domaine de température étudié. La perte de masse est causée par l'hydratation de l'échantillon pendant le stockage. Les différents pourcentages et la nature de la perte de masse sont regroupés dans le tableau III.8.



**Figure.III.10.** Thermogramme des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> non calcinée, calcinée et MgAlC-Ni(II)L<sub>2</sub>.

## Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III.8:** Résultats expérimentaux des pertes de masse de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> non calciné, calciné et MgAlC-Ni(II)L<sub>2</sub>.

Mg-Al CO <sub>3</sub>	50-250 °C	250-500 °C	500-700 °C
Non calciné	19%	23%	4.3%
Calciné	6%	3.5%	1%
MgAlC- Ni(II)L <sub>2</sub>	16%	29%	5%
Phénomènes observés	Déshydratation (eau de surface et eau intercalée)	Déshydroxylation des feuillets	Formation des oxydes mixtes

### III.1.7 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et Simulations

Des calculs de premiers principes ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant un logiciel d'adsorption basé sur la théorie de Monte-Carlo et Gaussian 9.5W. L'optimisation géométrique de la molécule du complexe base de Schiff a été effectuée avec la théorie DFT, en appliquant la méthode hybride de corrélation à trois paramètres de Beck (B3LYP) associée à la base 6-31G (d, p). Le programme Vamp a été utilisé pour ces calculs, en tenant compte des critères de convergence standard et des critères précis.

#### III.1.7.1 Méthode de calcul

Pour explorer la structure du composite synthétisé et évaluer les interactions entre le complexe base de Schiff et la couche HDL dans l'espace interlamellaire, des simulations DFT ont été réalisées en tenant compte des observations et propositions précédentes. La configuration de greffage du complexe Ni(II)L<sub>1</sub> sur les plans MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) et MgAl-CO<sub>3</sub>-HDL (001) a été modélisée à l'aide d'un logiciel d'adsorption basé sur la théorie de Monte Carlo. L'optimisation géométrique du complexe base de Schiff a d'abord été effectuée par DFT avec le programme Vamp, en utilisant des critères de convergence standard et précis.

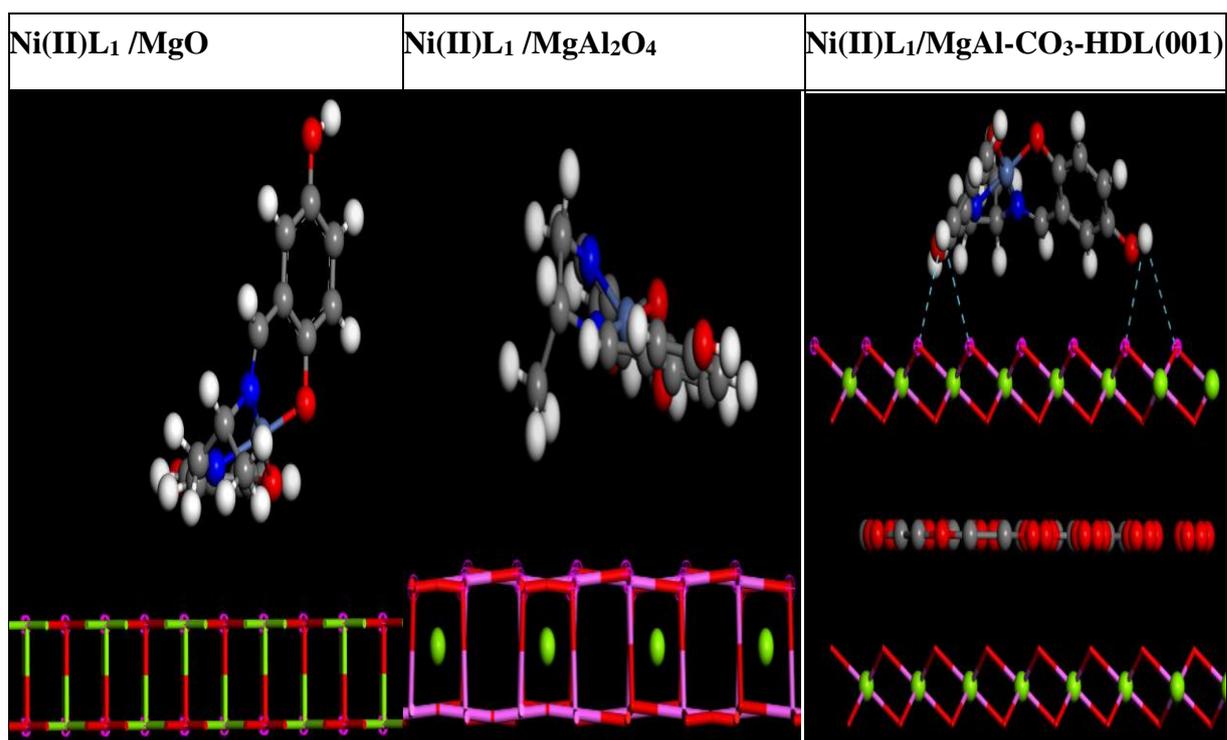
La structure de l'hydrotalcite a été élaborée à partir des données cristallographiques publiées dans la base de données ouverte de cristallographie (fichier CIF COD 2102792) [29]. Une supercellule 4×4 avec deux couches inorganiques a été tracée dans la direction (001), et l'espace interlamellaire a été ajusté selon les résultats expérimentaux. La phase HDL a été

reconstruite, et l'immobilisation du complexe dans l'espace interlamellaire a été validée par des techniques de caractérisation. Les structures de MgO et de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été extraites des bases de données du logiciel Materials Studio 7.0 et du Materials Project (fichier CIF mp-3536) respectivement. Les interactions avec les surfaces MgO et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été étudiées dans des supercellules de 3x3 et 2x2 avec cinq couches atomiques, fendue dans la direction (001).

Les structures de cristallites utilisées ont été obtenues directement des expériences sans optimisation supplémentaire. Les dimensions sont suffisantes pour accueillir le complexe base de Schiff. La capacité d'immobilisation et les interactions ont été modélisées par simulation dynamique moléculaire canonique (MDS), en utilisant les mêmes paramètres de calcul que dans nos travaux antérieurs sur l'immobilisation de molécules à longues chaînes sur des surfaces rigides [30-33].

### III.1.7.2 Configurations d'équilibre

La MDS permet de déterminer les configurations les plus stables des molécules du complexe base de Schiff comme adsorbats, ainsi que des modèles de surface support proposés, tels que MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) et MgAl-CO<sub>3</sub>-HDL (001) pour le composite formé. Les configurations d'équilibre ont été obtenues par minimisation de l'énergie d'interaction pour chaque site. Les configurations les plus stables sont présentées dans la Figure III.11. Les sites affectés par le processus de greffage sont marqués en violet. Sur les surfaces de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de l'HDL, une conformation presque longitudinale a été observée, tandis que sur la surface de l'oxyde MgO, la molécule du complexe base de Schiff est inclinée de manière à ce que le cycle aromatique soit parallèle à la surface. De plus, pour les surfaces MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgO, tous les ponts hydrogène ont été prédits lorsque la distance interfaciale était supérieure à 3,5 Å. Toutefois, à une distance donneur-acceptateur de 3,2 Å, quatre ponts hydrogène de type O-H...H ont été prédits entre le groupe hydroxyle du complexe base de Schiff comme donneur et l'oxygène de la surface HDL comme accepteur. À une distance d'environ 3,5 Å, les liaisons covalentes entre la molécule greffée et les surfaces d'oxygène sont peu probables.



**Figure III.11.** Configurations d'équilibre de la molécule du complexe de base de Schiff (Ni(II)L<sub>1</sub>) sur les surfaces d'immobilisation proposées : MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) et MgAl-CO<sub>3</sub>-HDL (001).

Le **tableau III.9** présente les énergies d'interaction initiales, incluant les énergies totales et de greffage fixe, les énergies de déformation, ainsi que  $dE_{ads}/dNi$  [34,35], en utilisant les surfaces liées comme référence pour le calcul de la consommation d'énergie. D'après ce tableau, on observe que l'énergie de liaison est négative et inférieure à 20 kcal.mol<sup>-1</sup> pour la surface MgO, tandis qu'elle se situe entre 20 et 40 kcal.mol<sup>-1</sup> pour les deux autres phases proposées. Cela indique que le processus d'immobilisation spontanée est principalement dominé par la physisorption pour MgO et par une physisorption/chimiosorption mixte pour les autres phases. De plus, une énergie de déformation plus faible pour toutes les phases proposées suggère que le complexe base de Schiff est fortement incliné lors de son immobilisation, et que le processus de greffage se déroule en présence de forces importantes. Pour la phase MgO, l'analyse des configurations d'équilibre révèle une affinité notable du complexe base de Schiff pour les surfaces proposées de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(100) et de HDL hydrotalcite (001).

## Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III.9:** Énergies calculées (en kcal.mol<sup>-1</sup>) pour le greffage de la molécule du complexe de base de Schiff (Ni(II)L<sub>1</sub>) sur les surfaces d'immobilisation proposées : MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) et MgAl-CO<sub>3</sub>-HDL (001).

Echantillon	Énergie totale (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Énergie d'adsorption (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Énergie d'adsorption rigide (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Énergie de déformation (kcal.mol <sup>-1</sup> )	dEa/dNi (kcal.mol <sup>-1</sup> )
Ni(II)L <sub>1</sub> /MgO	35.66	-16.88	-16.95	0.070	-16.88
Ni(II)L <sub>1</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15.17	-37.37	-41.61	4.242	-37.37
Ni(II)L <sub>1</sub> /lamellaire	14.25	-38.30	-40.84	2.544	-38.30

La nature physique du processus de greffage est confirmée pour l'oxyde simple MgO par les énergies d'interaction calculées et la largeur minimale de l'interface d'environ 3,5 Å. En revanche, pour l'HDL hydrotalcite et le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les interactions intermoléculaires, van der Waals et électrostatiques prédominent dans le processus de greffage.

Les résultats théoriques confirment la possibilité d'intercalation du complexe de Ni dans l'espace interlamellaire d'HDL par un positionnement horizontal et suggèrent la formation de diverses interactions entre le complexe Ni(II)L<sub>1</sub>. Cependant, la présence séparée du complexe et la possibilité d'un mélange physique distinct ne peuvent pas être écartées, comme le montrent les paramètres énergétiques calculés pour la phase MgO.

### III.2. Résultats de l'étude électrochimique

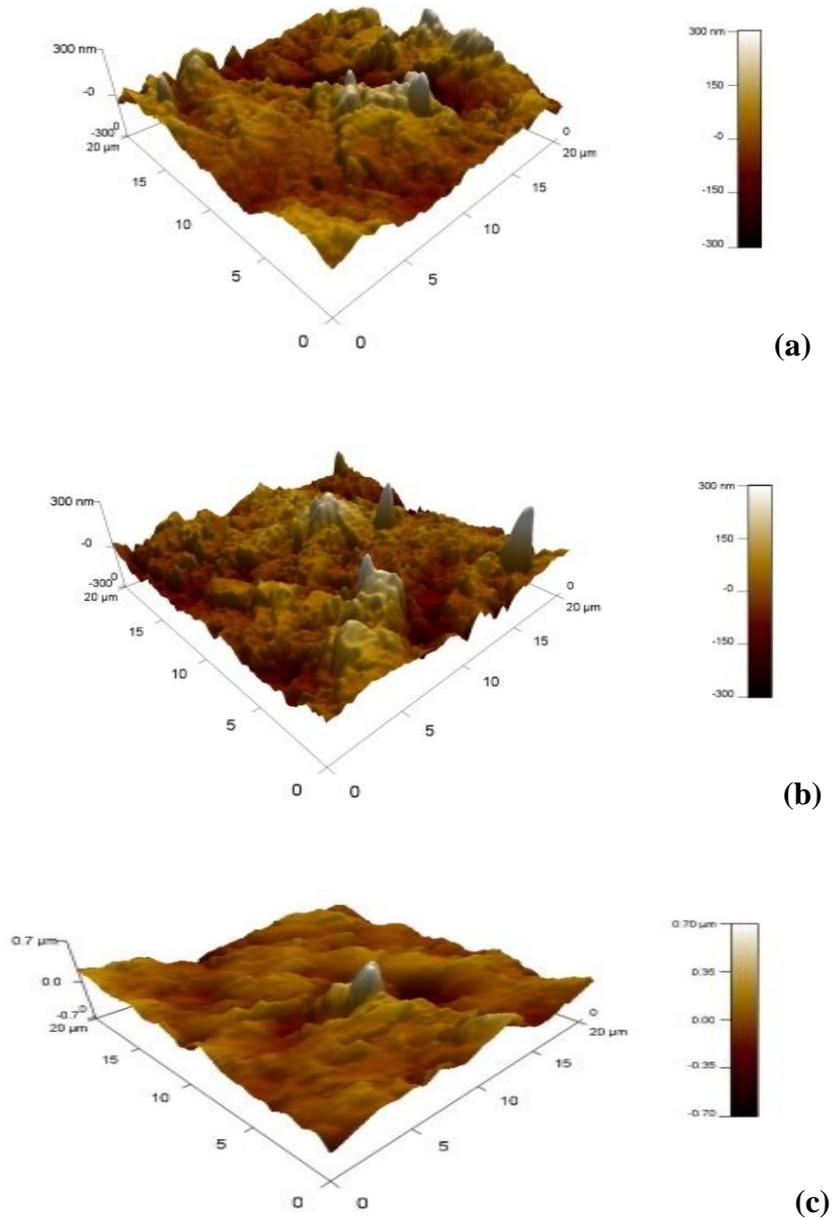
#### III.2.1 Caractérisation de l'électrode modifiée EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> par AFM

La microscopie à force atomique a été utilisée pour fournir des informations concernant la morphologie de l'HDL. Les valeurs de la rugosité moyenne de l'électrode à pâte de graphite non modifié et de l'électrode modifiée sont présentées dans le tableau III.10.

## Chapitre III: Résultats et discussions

Ces résultats montrent une augmentation de la rugosité, la différence de rugosité moyenne montrée dans la figure III. 12 (A, B et C).

Les résultats obtenus montrent l'augmentation de la rugosité moyenne pour l'électrode modifiée **MgAl-C-Ni(II)L** donc l'augmentation de la rugosité moyenne indique que la modification de l'électrode modifiée par **MgAl-C-Ni(II)L** a transformé la surface la rendant plus rugueuse par rapport à l'EPG Non modifié et l'EPG modifier par **MgAl-C**



**Figure III. 12.** Image AFM (3-D) de la morphologie de surface de : (a) EPG (non modifié), (b) EPG MgAl-C et (c) EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>.

**Tableau III.10:** Rugosité moyenne de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>.

Rugosité	RMS (nm)
EPG (non modifier)	75.468
EPG modifier par MgAl-C	66.584
EPG modifier par MgAl-C-Ni(II)L <sub>1</sub>	101.561

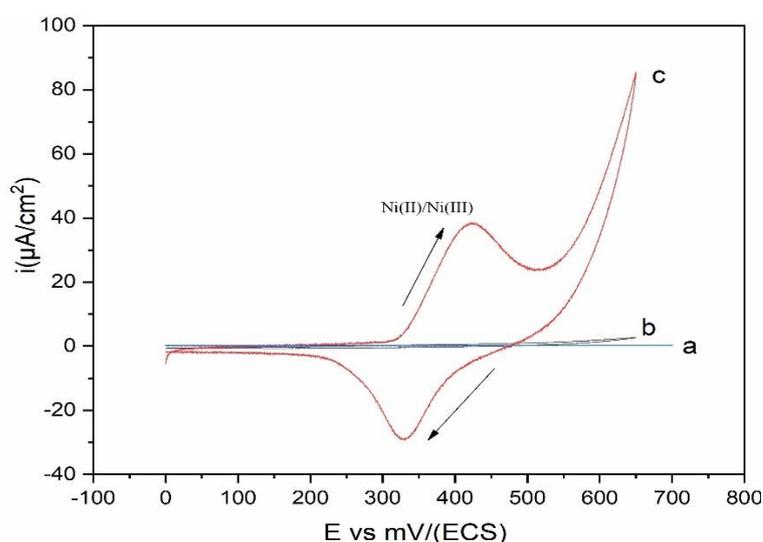
### III.2.2 Etude électrochimique de l'EPG modifiée par MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>

Les voltammogrammes de l'EPG-non modifier et de l'EPG-MgAl-C (Fig.III.13.a et b), enregistrés dans une solution de KOH 0.1 M avec une vitesse de balayage 15 mVs<sup>-1</sup> dans le domaine de potentiel allant de 0 à +650 mV, montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique. Cependant, l'électrode à pâte de graphite préparée par l'HDL intercalé par le complexe (EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>), nous a permis d'observer une réponse du couple rédox Ni(III)/Ni(II) présentant les caractéristiques suivantes I<sub>pa</sub>=+38.4 μA, I<sub>pc</sub>= 29 μA, et E<sub>pa</sub>=424mV, E<sub>pc</sub>= 327mV avec un grand ΔE<sub>p</sub>= 97 mV. Nous constatons également une forte augmentation du courant anodique à des potentiels de l'ordre de 550 mV/ECS, ce qui correspond à notre compréhension de l'oxydation électrocatalytique de l'eau du milieu réactionnel et le dégagement de l'oxygène sur notre électrode EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>.

Ces résultats indiquent que les pics anodique et cathodique observées sont dues au couple rédox Ni(III)/Ni(II), en accord avec les données rapportées dans la littérature [36-39].

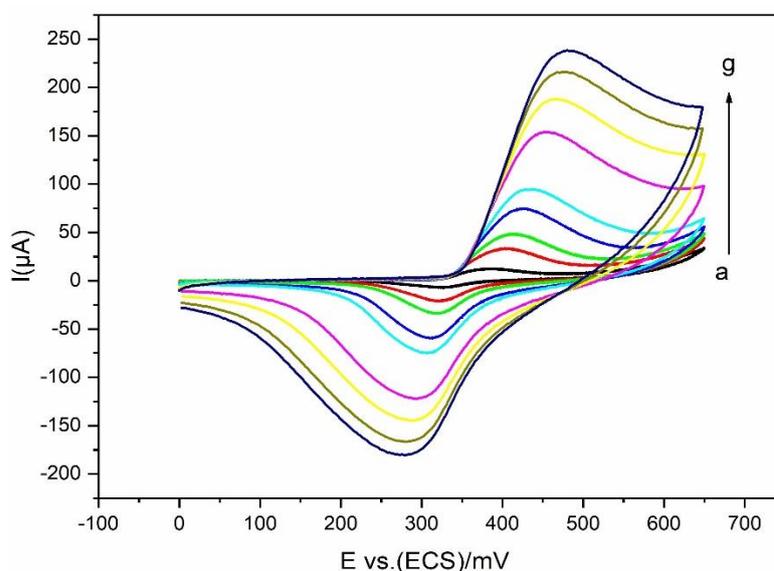
La réaction électrochimique est donnée ci-après :





**Figure III.13.** Voltamogrammes cycliques (a) **EPG** (b) **EPG-MgAl-C** et (c) **EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** dans 0.1 M KOH à  $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ .

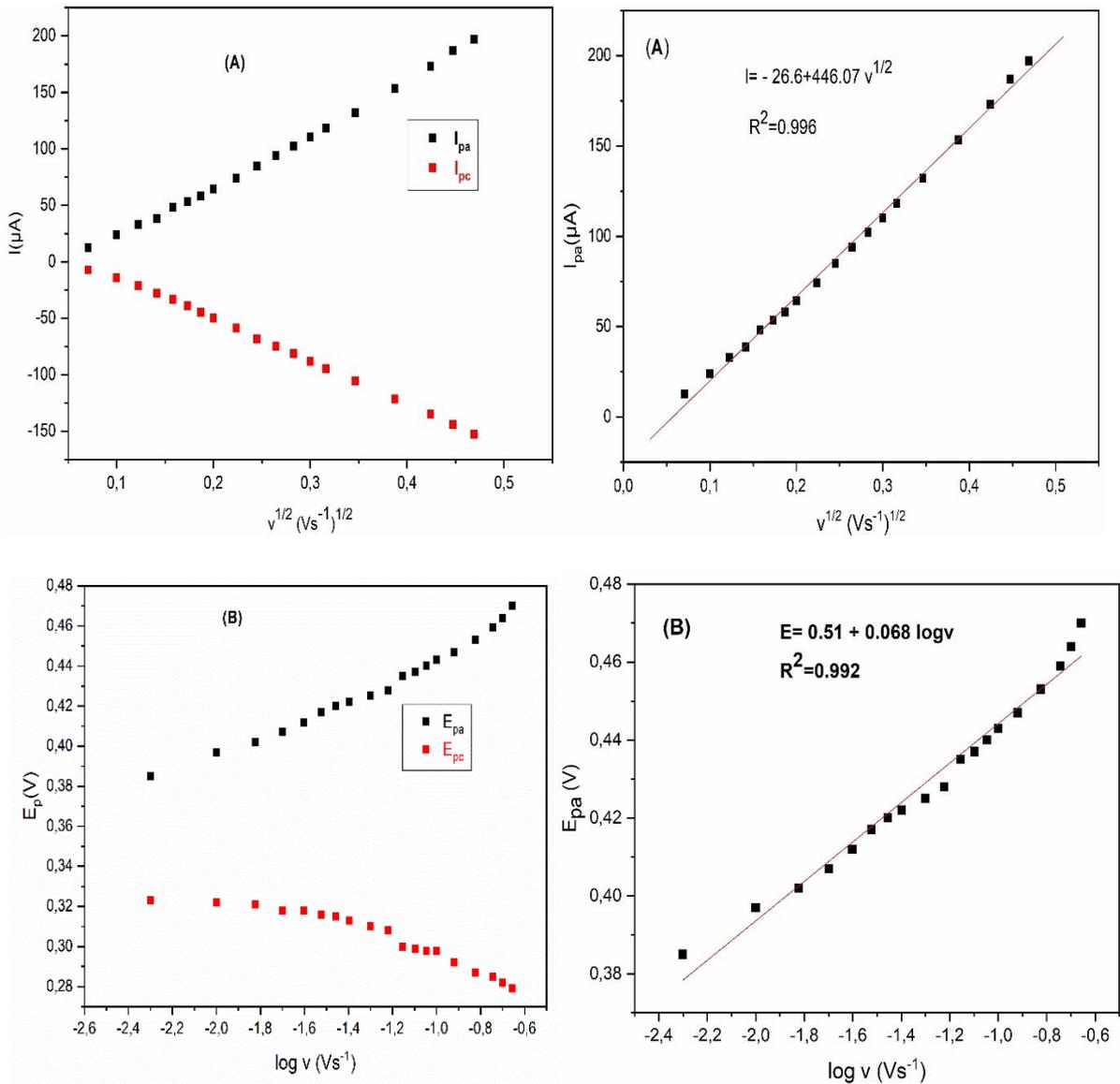
On a également étudié l'influence de vitesse de balayage  $v$  dans l'intervalle de 5 à 300  $\text{mVs}^{-1}$  sur le comportement électrochimique de l'**EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>**, d'après les résultats obtenus, on observe que la valeur d' $I_{pa}$  augmente progressivement avec l'augmentation de la vitesse de balayage comme le montre la figure III.14.



**Figure III.14.** Voltamogrammes cycliques de l'**EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** dans 0.1 M KOH, (a)  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , (b)  $15 \text{ mVs}^{-1}$ , (c)  $25 \text{ mVs}^{-1}$ , (d)  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , (e)  $70 \text{ mVs}^{-1}$ , (f)  $150 \text{ mVs}^{-1}$ , (g)  $200 \text{ mVs}^{-1}$ , (h)  $260 \text{ mVs}^{-1}$ , (g)  $300 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Chapitre III: Résultats et discussions

La cinétique du comportement électrochimique de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> a été aussi étudiée. Les propriétés électrochimiques obtenues à partir des voltamogrammes représentés sur la figure III.15 sont résumées dans le Tableau III.11). On constate sur ce tableau que les valeurs de  $\Delta E_p$  augmentent avec l'augmentation de la vitesse et que les rapports  $I_{pc}/I_{pa}$  sont également inférieurs à l'unité. Ces résultats nous permettent de conclure que le système redox Ni(III)/Ni(II) correspond à un système quasi réversible.



**Figure III.15.** Etude cinétique du comportement électrochimique de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> (A) Evolution des courants anodiques et cathodique  $I_{pa}$  et  $I_{pc}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, (B) Evolution des potentiels anodiques  $E_{pa}$  et cathodiques  $E_{pc}$  en fonction du  $\log v$ .

### Chapitre III: Résultats et discussions

Le courant de pic anodique varie linéairement en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine (fig. III.15. A), ce qui prouve que le processus est gouverné par un régime diffusionnel, qui a reflété la diffusion des ions  $\text{OH}^-$  à la surface de l'électrode [37,38, 40].

Les potentiels des pics anodiques  $E_{pa}$  étaient proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage ( $v$ ) et ils se sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus anodiques (Fig.III.15. B). Selon la littérature [41-43]; Ceci peut être dû à la résistance de diffusion des  $\text{OH}^-$  suggérant que le système est quasi réversible et que le processus est limité par la cinétique de transfert de charge.

Le coefficient de transfert  $\alpha$  a été déterminé en traçant la courbe  $E_{pa}$  en fonction de  $(\text{Log}v)$ , pour les hautes valeurs de vitesse de balayage la dépendance devient linéaire (Fig.III.15. B) suivant l'équation :

$$E_p = 0.51 + 0.068 \text{ Log } v \dots\dots\dots \text{Eq III.6}$$

La pente de cette droite est de 0.068V/décade, selon la théorie de Laviron [40] et à une vitesse de balayage supérieur à 70 mV/s, la pente peut être égale à  $2.303RT/2nF(1-\alpha)$  avec

R : constante des gaz parfait,

T: température ambiante 298K,

F : nombre de faraday 96500 C/mole,

n : nombre d'électron échangé égale à 1, donc  $\alpha$  après calculé égale à 0.581.

La constante de transfert  $K_s$  peut être calculée par l'équation III.7

$$K_s = nF\alpha v/RT \dots\dots\dots \text{Eq.III.7}$$

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

La vitesse  $v$  correspondante est  $0.25 \text{ V s}^{-1}$  et  $K_s$  égale à  $5,88 \text{ s}^{-1}$  [40].

La charge de la vague anodique intégrée à une faible vitesse de balayage de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  produit une quantité de charge de  $2.22 \text{ mC cm}^{-2}$ , ce qui équivaut à une charge superficielle de site actif de  $2,3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ . En fait, cette valeur ne représente que la moyenne en raison de l'hétérogénéité du matériau composite de l'électrode.

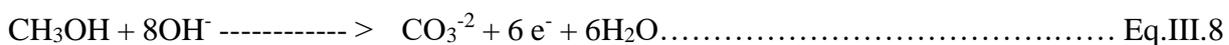
## Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III.11:** Caractéristiques électrochimiques de l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> à différentes vitesses de balayage.

v (V/s)	v <sup>1/2</sup> (V/s) <sup>1/2</sup>	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> /I <sub>pa</sub>	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pc</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔE <sub>P</sub> (mV)
5	0,07071	12,7	7,15	0.56	385	323	354	62
15	0,12247	33	21,3	0.64	402	321	361.5	81
30	0,17321	53,6	38,9	0.72	417	316	366.5	101
50	0,22361	74,2	58,7	0.79	425	310	367.5	115
70	0,26458	94	74,7	0.79	435	300	367.5	135
100	0,31623	118,3	94,5	0.79	443	298	370.5	145
120	0,34641	132,2	105,6	0.79	447	292	369.5	155
150	0,3873	153,4	121,6	0.79	453	287	370	166
180	0,42426	173	135	0.78	459	285	372	174
300	0.547	237.2	180	0.76	481	275	378	206

### III.2.3. Oxydation électrocatalytique de méthanol sur l'EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>

Le méthanol peut s'oxyder sur des électrodes modifiées contenant des ions de nickel dans un milieu alcalin. Ce milieu stabilise le Ni(III) qui amorce la réaction d'oxydation de méthanol. Dans ce contexte, notre objectif est de réaliser l'oxydation électrochimique de méthanol sur des électrodes en pâte de graphite modifiée en utilisant l'HDL fonctionnalisé par le complexe base de Schiff tétradentate du nickel (EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>) dans un milieu alcalin 0.1 M KOH. L'oxydation de méthanol en milieu basique se fait selon la réaction suivante :



## Chapitre III: Résultats et discussions

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

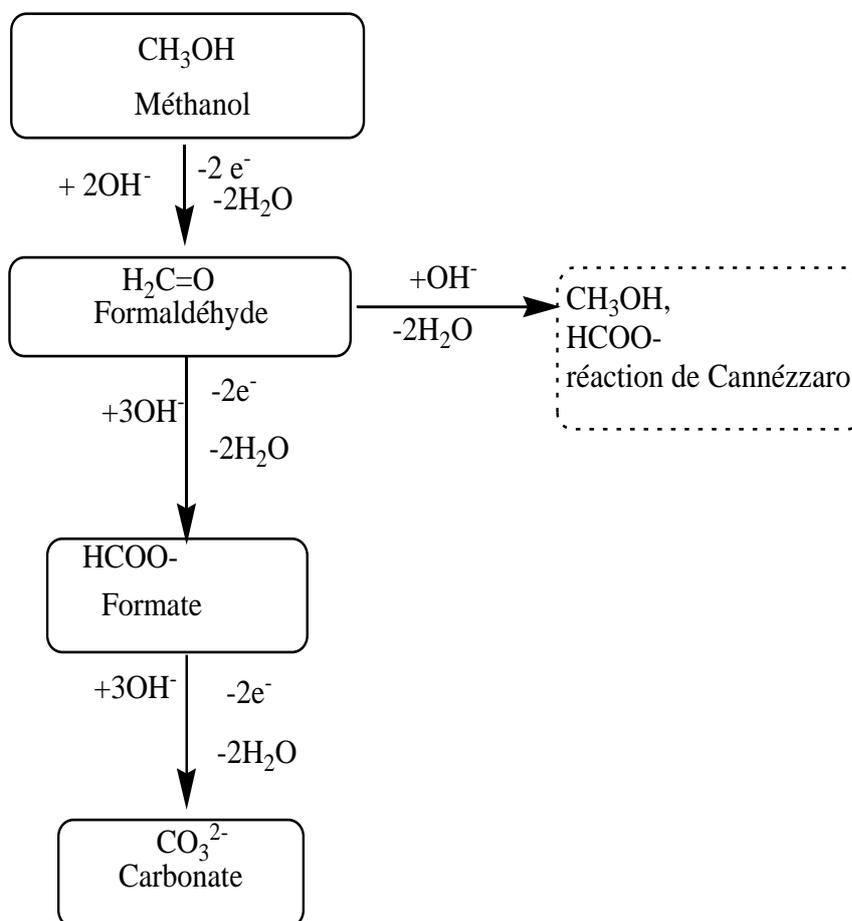


Figure III.16. Chemin de la réaction d'oxydation du méthanol.

### III.2.4. Etude de l'électrocatalyse par voltammétrie cyclique

#### III.2.4.1. Effet de concentration du méthanol sur le courant de pic d'oxydation

Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation du méthanol sur l'électrode modifiée (EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> : préparée avec l'HDL fonctionnalisé par le complexe) par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de KOH 0.1 M à une vitesse de balayage de  $15 \text{ mVs}^{-1}$  en absence et en présence de méthanol. Les résultats spécifiques obtenus pour un balayage de potentiel allant de 0 à +650 mV/ECS sont représentés dans la figure III.17.

La figure III.17 représente la réponse électrochimique de notre électrode modifiée en absence et en présence de méthanol à différentes concentrations allant de 0.0625 M à 1 M avec

### Chapitre III: Résultats et discussions

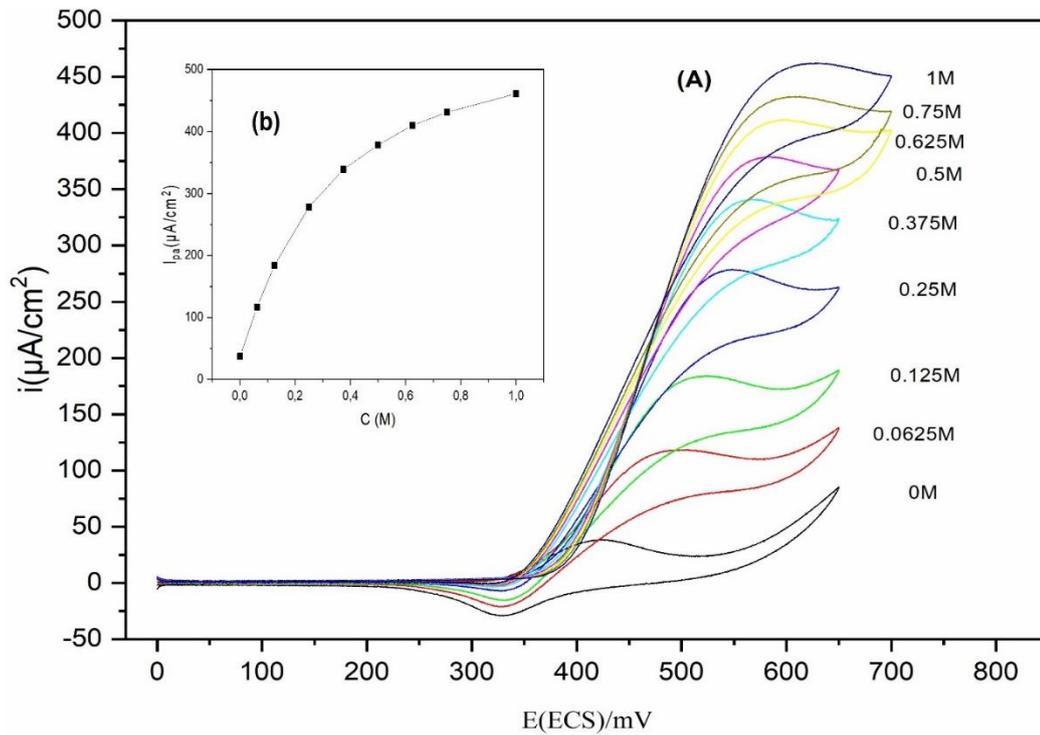
---

une vitesse de balayage de  $15\text{mVs}^{-1}$ . Ceci indique un pic anodique (**Ipa**), qui est attribué au système Ni(III)/Ni(II) en présence de méthanol, avec un léger décalage vers les potentiels anodiques dû à l'adsorption du méthanol à la surface de l'électrode. Les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature [38,42-44]. L'addition de 0.0625 M de méthanol dans la solution alcaline de 0.1 M KOH, montre un pic anodique à +486 mV/ECS et un pic cathodique à +325 mV/ECS formant un couple rédox Ni(III)/Ni(II).

Sur la figure III.17, on observe qu'à faibles concentrations de l'alcool, on a l'apparition d'une vague de potentiel (Epa). Au fur et à mesure que la concentration de l'alcool augmente, on observe un déplacement progressif du potentiel du pic (Ipa) vers les valeurs anodiques conduisant à une augmentation linéaire de l'intensité du courant catalytique.

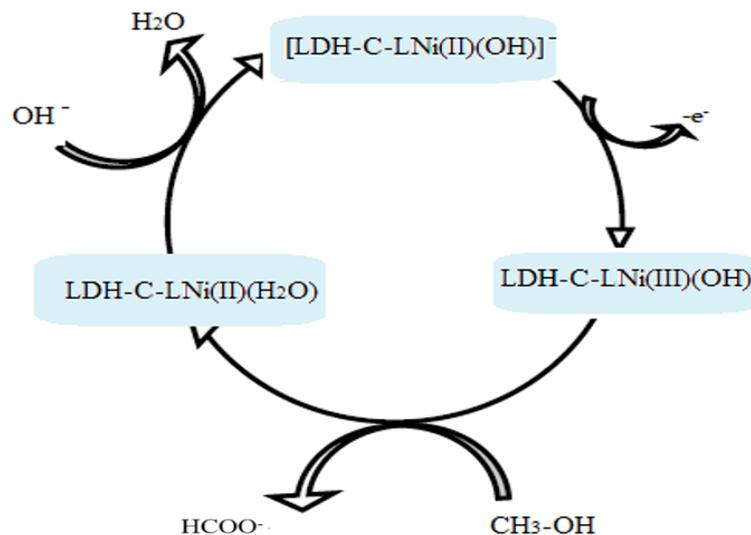
Pour des concentrations élevées en méthanol, l'augmentation du courant catalytique devient moins importante, et le courant catalytique atteint son maximum au voisinage de 1 M, cependant, l'intensité du courant de pic cathodique du couple redox diminue jusqu'à sa disparition. Cela peut être justifié par le fait qu'il y a suffisamment de sites catalytiques vacants à faibles concentrations d'alcool. Lorsqu'on augmente la concentration de méthanol le nombre de molécules d'alcool diffusées en surface augment suffisamment pour atteindre la saturation, c'est à dire que toutes les sites catalytiques vont être occupés par les molécules d'alcool adsorbées, limitant le courant catalytique à sa valeur maximale.

Il est à noter qu'aux faibles concentrations en méthanol, la vitesse de la réaction chimique de réduction des espèces Ni(III) formées dans le balayage aller, et dans le premier stade de balayage retour par l'adsorbant n'est pas suffisamment rapide pour réduire toutes les espèces Ni(III) en espèces Ni(II), ce qui justifie l'apparitions de pic cathodique du système Ni(III)/Ni(II), mais dès que la concentration en méthanol atteint une valeur significative, il y a une réduction chimique quasi totale des ions Ni(III) se qui reflète la diminution des courant des pics cathodiques jusqu'à sa disparition totale.



**Figure III.17.** (A) Voltamogrammes cycliques sur **EPG MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol à vitesse de balayage  $15 \text{ mVs}^{-1}$  0.1M KOH avec différentes concentrations allant de 0M à 1M Méthanol. (B) Courant électrocatalytique ( $i_{pa}$ ) en fonction de la concentration du méthanol.

On peut résumer le chemin réactionnel de l'oxydation de méthanol sur l'**EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** selon le cycle catalytique dans la figure III.18 suivante :



**Figure III.18.** Cycle catalytique de l'**HDL-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** proposé pour l'électro-oxydation du méthanol.

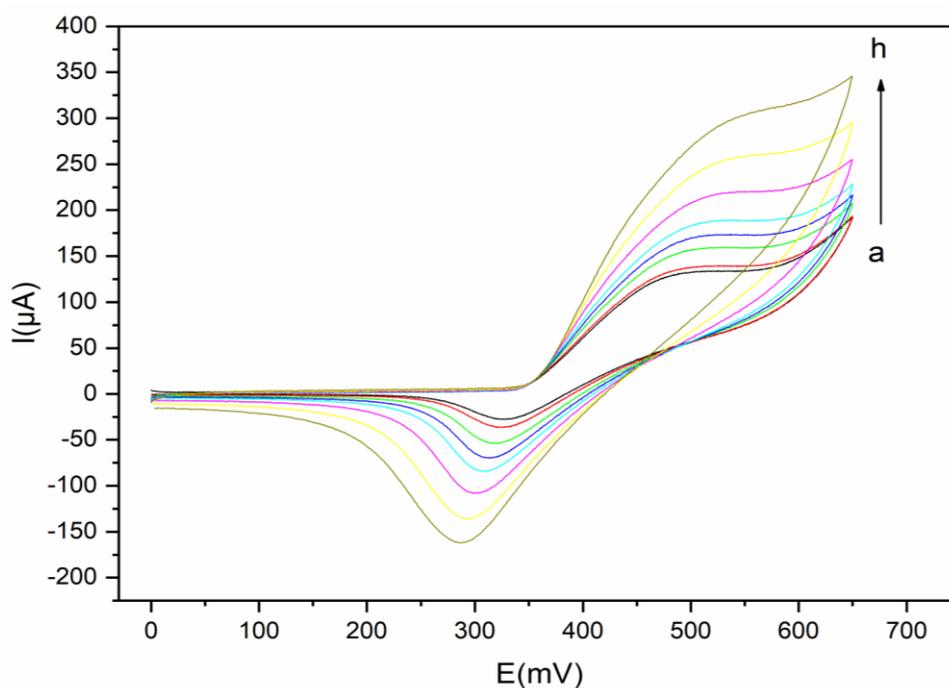
## Chapitre III: Résultats et discussions

Les différentes réactions électrochimiques qui ont eu lieu à la surface de l'électrode modifiée sont les suivantes



### III.2.4.2. Effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique

Pour mieux comprendre le mécanisme et le régime qui gouverne les différentes réactions sur l'électrode, nous avons enregistré les voltamogrammes cycliques sur notre électrode modifiée l'**EPG MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** en présence de méthanol 0.1 M à différentes vitesses de balayage (figure III.19 suivante) :



**Figure III. 19.** Voltamogrammes cycliques de l'**EPG MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** en présence de 0.1 M de méthanol dans 0.1M KOH à v: (a) 15, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50, (f) 70, (g) 100, (h) 140 mVs<sup>-1</sup> respectivement.

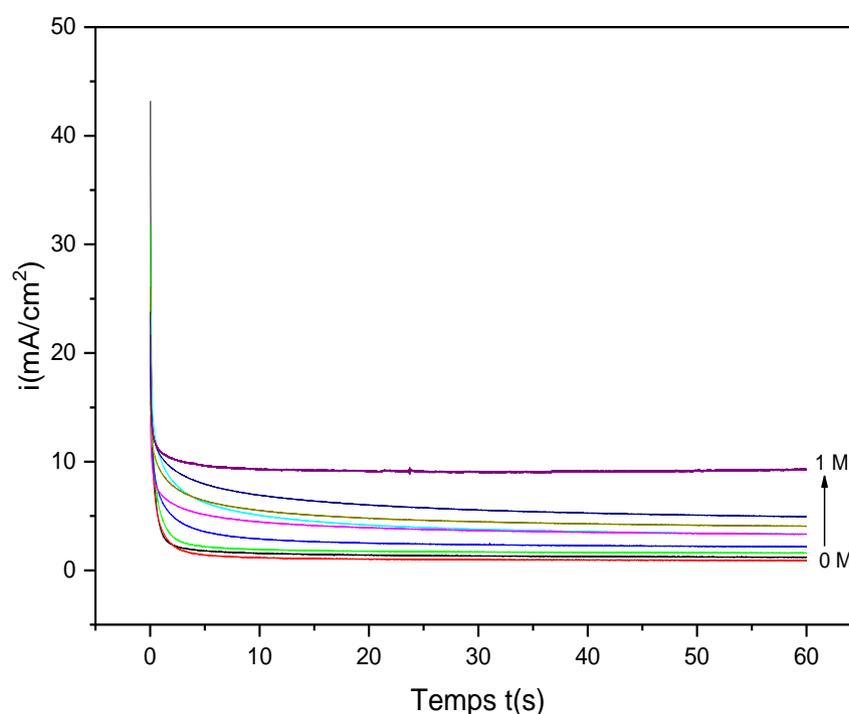
D'après cette figure, on observe que le potentiel d'oxydation de Ni(II) en Ni(III) augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, tandis que le potentiel d'oxydation catalytique du méthanol se déplace vers des valeurs de potentiels plus anodiques. Ceci peut

s'expliquer par une limitation cinétique de la réaction chimique entre les sites catalytiques à la surface de l'électrode et les molécules de méthanol lorsque les vitesses de balayage deviennent élevées. Ceci indique que l'oxydation hétérogène du méthanol sur l'EPG MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> est une réaction lente. De plus, on remarque que le courant anodique du couple rédox Ni(III)/Ni(II) augmente avec l'augmentation des vitesses de balayage. En effet, à des vitesses de balayage élevées, le processus d'oxydation des molécules de méthanol n'a pas suffisamment du temps pour se produire, ce qui rend cette réaction extrêmement limitée [38, 43-45].

### III.2.5 Etude de l'électrocatalyse de méthanol par chronoampérométrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

#### III.2.5.1. Etude chronoampérométrique à différente concentration de méthanol

Les résultats obtenus de la chronoampérométrie en absence et en présence du méthanol, en utilisant l'électrode modifiée EPG MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> sont illustrés dans la figure III.20. Cette technique est utilisée pour l'évaluation de la vitesse de la réaction chimique entre les sites catalytiques du complexe et de l'alcool.

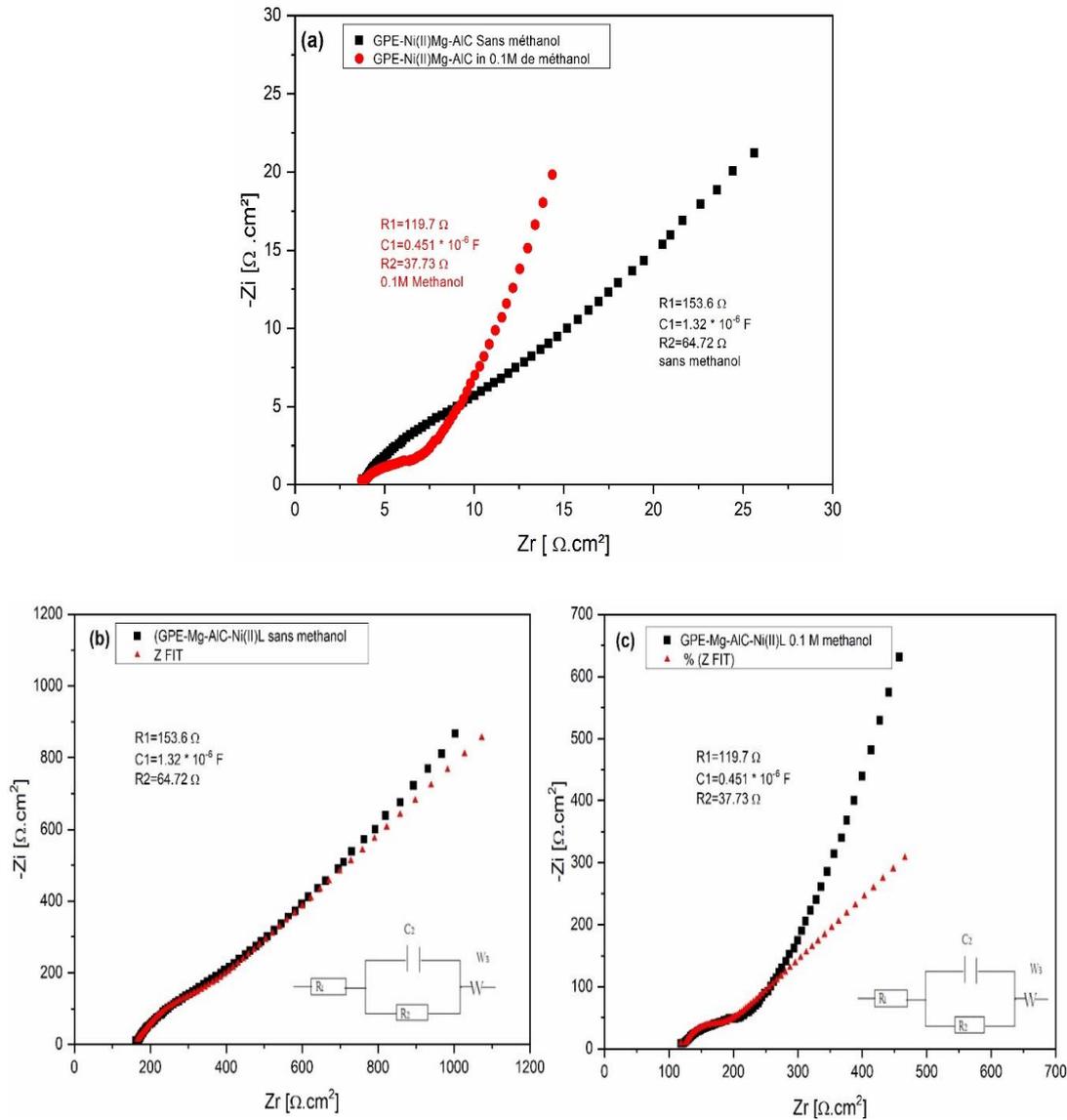


**Figure III.20.** Courbes chronoampérométriques en absence et en présence de méthanol à différents concentration 20mM, 50mM, 0.1M, 0.2M, 0.4M, 0.5M et 1M

Selon les résultats de la Figure III.20, la réponse du capteur ampérométrique est moyennement rapide, car il faut moins de 3 minutes pour obtenir un courant permanent après l'ajout de méthanol [46, 47]. Il est clair que la densité de courant d'électro-oxydation du méthanol la plus élevée est observée à la concentration 1M, nettement supérieure à celles observées pour des concentrations plus faibles. Ce résultat est en accord avec le comportement électrocatalytique évalué à l'aide des mesures de voltammétrie cyclique. De plus, le plateau de courant constant pour l'électrode à différentes concentrations indique la stabilité de notre électrode vis-à-vis de l'électro-oxydation du méthanol [38, 45, 48,49].

### III.2.5.2. Mesures de l'activité électrocatalytique de l'EPG-Mg-AlC-Ni(II)L<sub>1</sub> par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le EPG- Mg-AlC-Ni(II)L<sub>1</sub> est directement utilisé comme électrode de travail sans liant pour évaluer l'activité électrocatalytique en milieu alcalin par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les électrodes de Pt et Ag/AgCl ont été utilisées comme contre-électrode et électrode de référence. Une solution de KOH 1 M sans et avec 0,1 M de méthanol a été utilisé comme électrolyte. Les mesures EIS ont été enregistrées au potentiel de circuit ouvert dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 MHz. L'EIS est une méthode utile pour examiner les caractéristiques de différentes surfaces d'électrodes modifiées. La figure III.21 présente les diagrammes de Nyquist (diagrammes) et les courbes simulées pour (EPG- Mg-AlC-Ni(II)L<sub>1</sub> sans méthanol) et (EPG- Mg-AlC-Ni(II)L<sub>1</sub> dans 0,1M de méthanol). L'axe des abscisses ( $Z_r$ ) représente la partie réelle de la résistance complexe totale, et l'axe des ordonnées ( $Z_i$ ) représente les composantes imaginaires dérivées de la réactance et de la résistance du condensateur, respectivement. Le logiciel Zview a été utilisé pour ajuster les données expérimentales à un circuit équivalent, comme indiqué dans l'encart des figures III.21.b et 21.c, afin de déterminer les courbes simulées. En général,  $R_s$ ,  $R_t$  et  $C$  représentent respectivement la résistance de la solution, la résistance du transfert de charge et la capacité de la double couche. En particulier, il existe une corrélation directe entre  $R_t$  et les conditions de surface, le potentiel de l'électrode et la cinétique des réactions chimiques. Par conséquent,  $R_t$  peut être utilisé pour caractériser les caractéristiques de l'interface de l'électrode. Sa valeur change lorsque diverses substances sont adsorbées à la surface de l'électrode [36].



**Figure III.21.** Courbes EIS de (a) EPG-Mg-AIC-Ni(II)L<sub>1</sub>, sans et avec 0,1M de méthanol. (b) courbe simulée de l'EPG-Mg-AIC-Ni(II)L<sub>1</sub>, sans méthanol, (c) courbe simulée de l'EPG-Mg-AIC-Ni(II)L<sub>1</sub>, avec 0,1M de méthanol.

Selon les résultats de la simulation présentés dans la Figure III.21.B, le EPG- Mg-AIC-Ni(II)L<sub>1</sub> dans 0,1M de méthanol présente la faible valeur de résistance de transfert de charge  $R_t$  de 119,7 ohm. Ce résultat suggère que le EPG-Mg-AIC-Ni(II)L<sub>1</sub> a une conductivité élevée en présence de méthanol, ce qui peut accélérer le transfert d'électrons pendant le processus de réaction d'oxydation du méthanol et augmenter l'activité électrochimique [49, 50], indiquant un taux de réaction plus rapide de l'oxydation du méthanol et une activité électrochimique plus élevée.

## Chapitre III: Résultats et discussions

### III.2.5.3. Comparaison des performances des électrodes modifiées

Les performances du système d'électrode EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub> ont été évaluées en comparant l'oxydation du méthanol sur sa surface avec d'autres systèmes d'électrodes. Les conditions de fonctionnement, la densité de courant ainsi que les potentiels des pics anodique et cathodique (E<sub>pa</sub> et E<sub>pc</sub>) pour l'électrooxydation du méthanol sur différentes électrodes sont résumés dans le Tableau III.12. Les résultats obtenus indiquent que les électrodes modifiées dans cette étude présentent des performances comparables à celles des autres électrodes.

**Tableau III.12:** Comparaisons des performances de certaines électrodes de Nickel dans l'électrocatalyse de l'oxydation de méthanol.

Catalyseur	Densité du courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Electrolyte	Concentration de méthanol (M)	vitesse (mV/s)	Domaine de potentiel (mV)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	Référence
Notre EPG-MgAl-C-Ni(II)L	14	0.1M KOH	[0.0625-1]	15	[0-650]	0.33	0.62	Notre travail
NiCr-HDL	7.02	1M KOH	[0.1-3]	60	[-200-600]	0.42	0.55	[51]
CoCr-HDL	0.7			60		0.38	0.57	
NiCoCr-HDL	3			60		0.35	-	
NiAl and NiFeHDL	6 12	1M KOH	2	10 10	[200-600]	0.37 0.42	0.56 0.55	[52]
Nisalbn/ LTA/GCE	9	0.1M NaOH	[0.02-2]	10	0-800	0.49	0.64	[43]
CPE/PINA(SDS)/Ni	26.5	0.1M NaOH	[0.02-0.8]	20		0.33	0.6	[44]
CPE/PINA(SDS)/Ni80Co20	27.8			20	[0-800]	0.27	0.59	
CPE/PINA(SDS)/Ni50Co50	3.3			20		0.26	0.55	
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37.8	1M KOH	0.5	50		0.18	0.38	[45]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CX	98			50	[[0-600]	0.25	0.29	
CPE/Poly(aniline)/Ni	18	0.1M NaOH	[0.1-1]	25	0-1000	0.30	0.65	[53]
GPE/ PS Ni(II)L	0.8	0.1M NaOH	[0.02-1.26]	15	100-650	0.28	0.57	[40]
Ni <sup>II</sup> -DHS /ITO	5.5	0.1M NaOH	[0.25-1]	15	0-1000	0.32	0.65	[47]
CPE/1,5-diaminonaphthalene/Ni	1.6	0.1M NaOH	[0.02-0.84]	10	0-800	0.38	0.67	[54]
GC/bis(1,2-phenylenediamine)-Ni	25.5	1M NaOH	[0.008- 0.5 ]	20	0-700	0.35	0.60	[55]

### Bibliographie du Chapitre III

- [1] M. Revenga-para, E. Lorenzo, F. Pariente. Synthesis and electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine of a new family of hydroquinone salophen derivatives: application to construction of hydrazine sensors. *SENSORS and Actuators Chemical B*, 107 (2005) 678-687.
- [2] M. Stanly Kagwanja, J. Christopher Jones, Jon A. Mc Cleverty. Trimetallic complexes containing nickel or palladium and two molybdenum nitrosyl groups. *Polyhedron*, 9 (1997) 1439-1446.
- [3] G. G. Mohamed, Z. H. Abd El-Wahab. Mixed ligand complexes of bis (phenylimine) Schiff base ligands incorporating pyridinium moiety: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005) 1059–1068.
- [4] Kh. Mohammadi, M. Niad, T. Jafari. New 3,4-diaminobenzoic acid Schiff base compounds and their complexes: Synthesis, characterization and thermodynamics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122 (2014) 179–185.
- [5] N.K. Lazardis, D.D. Asouhidou. Kinetics of sorption removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite, *Water Research*, 37 (2003) 2875-2882.
- [6] Y.W. You, H.T. Zhao, G.F. Vance. Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro -2- methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 21 (2002) 17-226.
- [7] Y-J. Lin, D-Q. Li, D. G. Evans, X. Duan. Modulating effect of MgAlCO<sub>3</sub> layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin *Polymer Dégradation and Stability*, 88 (2005). 286-293.
- [8] J.T. Klopogge, and R.L. Frosi. Infrared emission spectroscopie study of the thermal transformation of Mg-, Ni, and Co-hydrotalcite cataysts. *Appl Catal A: General*, 184 (1999) 61-71
- [9] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost. Synthesis and spectroscopie Characterisation of deuterated hydrotalcite. *J.Mater. Sci.Lett*, 21 (2002) 603-605

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

- [10] F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare. Time- resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite-like compounds, *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1713- 1720.
- [11] T. Kameda, T. Yoshioka, T. Hoshi, M. Uchida, T. Okuwaki. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium aluminium oxide, *Separation and Purification Technology*, 42 (2005) 25-29.
- [12] J.T Klopogge, D. Warton, L. Hickey and R.L. Frost. Infrared and Raman study of interlayer anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$  in Mg/Al Hydrotalcite. *American Mineralogist*, 87 (2002) 623-629.
- [13] K. Parida, M. Sahoo, S. Singha. A Novel Approach towards Solvent-free Epoxidation of Cyclohexene by Ti(IV)–Schiff Base Complex-intercalated LDH Using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as Oxidant. *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 161-169.
- [14] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed.; John Wiley & Sons: New York, (1986).
- [15] J.P. Collman et al., *Metal Ions in Biology*, Vol. 2, T.G. Spiro Ed., Wiley, NY, 1 (1980).
- [16] B.V Iara, J. Inés. Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile. *Coll. Surf. A*, 290 (2006) 106–111.
- [17] W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, *J. Catal.* 101 (1986) 352–359.
- [18] L. Châtelet, J.Y. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem. Competition between monovalent and trivalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites, *Colloids Surf. A*, 111 (1996) 167-175.
- [19] S.K. Tadavi, A.A. Yadav, R.S. Bendre. Synthesis and characterization of a novel schiff base of 1,2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes: Single crystal structures and biological activities, *Journal of Molecular Structure*, 1152 (2017) 223-231.

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

- [20] R. Rojas Delgado, M. Arandigoyen Vidaurre, C.P.D e Pauli, M.A. Ulibarri , M .J. Avena. Surface-charging behavior of Zn–Cr layered double hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 431–441.
- [21] Y.W.You, H.T. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro –2- methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide, 21 (2002) 17-226.
- [22] F. Millange, R.I. Walton, D. O’Hare. Time- resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite-like compounds, *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1713- 1720.
- [23] T. Kameda, T. Yoshioka, T. Hoshi, M. Uchida, T. Okuwaki. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium aluminium oxide, *Separation and Purification Technology*, 42 (2005) 25-29.
- [24] H.N. Tran, C.-C. Lin, H.-P. Chao. Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions, *Separation and Purification Technology*, 192 (2018) 36–45.
- [25] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. rouquerol. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Technique de l’ingénieur, traité analyse et caractérisation (2003)*.
- [26] Y.W.You, H.T.Zhao, G.F. Vance, Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays, *Env. Tech*, 22 (2001) 1447-1457.
- [27] V. Rives (Ed), *Layered Double Hydroxides: Present and Future; Book review*. Nova Science Publishers, Inc., New York, *Applied Clay Science*, 22 (2001) 75–76.
- [28] M. Mureşeanu, I. Georgescu, L.E. Bibire, G. Cârjă.  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Ala})/\text{MgAlLDH}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Phen})/\text{MgAlLDH}$  as novel catalytic systems for cyclohexene oxidation by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Catalysis Communications* 54 (2014) 39-44.

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

- [29] A. V. Radha, P. V. Kamath and C. Shivakumara “Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach” *Acta Cryst B*, 63 (2007) 243-250.
- [30] D. Sid, M. Baitiche, R. Bourzami, R. Merir, F. Djerboua, A. Gil, M. Boutahala. Experimental and theoretical studies of the interaction of ketoprofen in halloysite nanotubes *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627 (2021) 127136.
- [31] A. Benhouria, H. Zeghouane Boudiaf, R. Bourzami, F. Djerboua, B.H. Hameed, M. Boutahala. Cross-linked chitosan-epichlorohydrin/ bentonite composite for reactive orange 16 dye removal: Experimental study and molecular dynamic simulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242 (2023) 124786.
- [32] D. Sid, M. Baitiche, L. Arrar, F. Djerboua, R. Bourzami, P. Alcouffe, M. Boutahala, A. Gil, Laurent David, M Le Borgne. Improved biological performance of ketoprofen using novel modified halloysite clay nanotubes. *Applied Clay Science*, 216 (2022) 106341.
- [33] M. Kebir; R. Bourzami; N. Nasrallah ; Seif El I. Lebouachera; F. Dergal ; R. Ladji ; M. Trari ; H. Ben Harharah ; A.el Jery; A. Azzaz ; L. Khezami. Pharmaceutical pollutants adsorption onto activated carbon: isotherm, kinetic investigations and DFT modeling approaches. *Comptes Rendus. Chimie*, 25 (2022) 9-25.
- [34] D. Sid, M. Baitiche, R. Bourzami, F. Djerboua, M. Boutahala, Experimental and theoretical studies of interaction of ketoprofen in halloysite nanotubes, *Colloids. Surf. A*, 627 (2021) 127136-127145.
- [35] L. Ouksel, R. Bourzami, S. Chafaa, N. Chafai. Solvent and catalyst-free synthesis, corrosion protection, thermodynamic, MDS and DFT calculation of two environmentally friendly bis-phosphonic acids, *J. Mol. Struct*, 1222 (2020) 128813-128825.
- [36] R. Ojani, J. Bakhsh Raof, S. Safshekan. Nickel modified ionic liquid/carbon paste electrode for highly efficient electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline medium. *J Solid State Electrochem*, 16 (2012) 2617–2622.

- [37] L. Zheng, et J.F. Song; Nickel(II)–baicalein complex modified multiwall carbon nanotube paste electrode and its electrocatalytic oxidation toward glycine. *Analytical Biochemistry*, 391 (2009) 56–63.
- [38] Y. Wang, D. Zhang, W.Peng, L. Liu, M.Li. Electrocatalytic oxidation of methanol at Ni–Al layered double hydroxide film modified electrode in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5754–5758.
- [39] Sh. Jiun. Liu; Kinetics of methanol oxidation on poly (Ni<sup>II</sup>-tetramethyl dibenzotetraaza annulene) - modified electrodes. *Elec. Acta*, 49 (2004) 3235–3241.
- [40] A. Ourari, N. Hellal, N. Charef, D. Aggoun. Elaboration of new electrodes with carbon paste containing polystyrene functionalized by pentadentate nickel(II)-Schiff base complex – Application to the electrooxidation reaction of methanol and its aliphatic analogs; *J.Electacta*, 170 (2015) 311-320.
- [41] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified withconductive films derived from II Ni -(N,N-bis(2,5-dihydroxybenzylidene) -1,2-diaminobenzene). *Sensors and Actuators B*, 130 (2008) 730–738.
- [42] E. Laviron; General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem*, 101 (1) (1979) 19–28.
- [43] W. Wang, R. Li, B. Fan, J. Ma, R. Zhang. Mesoporous zeolite LTA-encapsulated Ni(II)-Schiff base complex: an efficient heterogeneous catalyst for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media. *Springer- Ionics*, 21 (9) (2015) 2591-2602.
- [44] B. Norouzi, M. Norouzi. Methanol electrooxidation on novel modified carbon paste electrodes with supported poly(isonicotinic acid) (sodium dodecyl sulfate)/Ni-Co electrocatalysts. *J Solid State Electrochem*, 16 (2012) 3003–3010.
- [45] M. M. EL-Deeb, W.M.A. El Rouby, A. Abdelwahab, A. A. Farghali. Effect of pore geometry on the electrocatalytic performance of nickel cobaltite / carbon xerogel nanocomposite for methanol oxidation. *J.Elect Acta*, 259 (2017) 77-85.

- [46] G.M. Abdelrazek, M. M. EL-Deeb, A. A. Farghali, F. Agustín. P. Cadenas and A. Abdelwahab. Design of Self-Supported Flexible Nanostars MFe-LDH Carbon Xerogel-Modified Electrode for Methanol Oxidation. *Materials*, 14 (2021) 5271.
- [47] A. Ourari, B. Ketfi, L. Zerroual. Elaboration of modified poly(Ni II-DHS) films as electrodes by the electropolymerization of Ni(II)-[5, 5'-dihydroxySalen] onto indium tin oxide surface and study of their electrocatalytic behavior towards aliphatic alcohols. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2014) 914-921.
- [48] A. ul-Haq, A. Shah, N. Yasmeen, G. Rahman, S. Bilal. High Electrocatalytic Behaviour of Ni Impregnated Conducting Polymer Coated Platinum and Graphite Electrodes for Electrooxidation of Methanol. *J.Electacta*, 224 (2016) 468-474.
- [49] Sh. Luo, L. Qian, M. Liao, X. Hu and D. Xiao. Surface and interface engineering of CoNi layered double hydroxides for efficient methanol oxidation reaction. *Royal Society of Chemistry RSC Adv*, 7 (2017) 45294-45303.
- [50] L.Li, Y. Yang, Y. Wang, M. Liang, Y.Huang. Electrochemical activity of layered double hydroxides supported nano Pt clusters toward methanol oxidation reaction in alkaline solutions. *J Mater Res Technol*, 9(3) (2020) 5463-5473.
- [51] Sh. Gamil, M. A. Waleed El Rouby, M. Antuch and I. T. Zedan. Nanohybrid layered double hydroxide materials as efficient catalysts for methanol electrooxidation *RSC Adv*, 9 (2019)13503 -13514.
- [52] Y. Vlamidis, S.L. Fiorilli, M. Giorgetti, I. Gualandi, E. Scavetta, D. Tonelli. Role of Fe in the oxidation of methanol electrocatalyzed by Ni based layered double hydroxides: X-ray spectroscopic and electrochemical studies. *RSC Adv*, 6 (2016) 110976–110985.
- [53] KL. Nagashree, MF. Ahmed. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni modified polyaniline electrode in alkaline medium. *J Solid State Electrochem*, 14 (2010) 2307–2320.
- [54] R. Ojani, J-B. Raoof, S. Reza, H. Zavvarmahalleh. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly(1,5-diaminonaphthalene) film. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2402–2407.

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

[55] A. Nozad, SM. Golabi, M. Ghannadi Maragheh, L. Irannejad, M. Asgari. Electrocatalytic Oxidation of Methanol on a Glassy Carbon Modified Electrode by Bis(1,2-phenylenediamine) Nickel(II) Complex. J Iran Chem Soc, 4 (2007) 304 –309.

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans ce travail, deux types de complexes bases de Schiff tétradentates de nickel asymétriques ont été synthétisés avec d'excellent rendement, et deux catalyseurs composites **MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** et **MgAl-C-Ni(II)L<sub>2</sub>** ont été préparés par intercalation des deux complexes de Ni(II) obtenus, par l'hydroxyde double lamellaire calciné (MgAlC) par la méthode de reconstruction. La pureté des produits de synthèse a été démontrée par les différentes techniques spectroscopiques et les analyses spectrales IR, UV/Vis, et RMN du proton nous ont permis de caractériser et de confirmer les structures des ligands et des complexes obtenus.

Les analyses IR, DRX et DFT nous ont permis de caractériser et de confirmer l'intercalation du complexe de Nickel dans l'espace interlamellaire de l'hydroxyde double lamellaire par un positionnement horizontal et suggèrent la formation de diverses interactions entre le complexe Ni(II)L<sub>1</sub> et l'HDL.

Le composite **MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** est appliqué sur l'électrode de graphite pour former un film stable. Cette nouvelle électrode modifiée en pâte de graphite (**EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>**) a présenté un bon comportement électrochimique et une puissante activité electrocatalytique vis-à-vis de l'électrooxydation du méthanol. Ceci est dû à la réactivité électrochimique du nickel vis-à-vis de l'oxydation du méthanol.

- Les résultats de l'investigation théorique obtenus par DFT confirment le potentiel d'intercalation du complexe Ni(II)L<sub>1</sub> dans l'espace interlamellaire d'HDL via alignement horizontal.
- Le processus de transformation de Ni(II)/Ni(III) est plus rapide que celui de l'oxydation du méthanol
- À de faibles concentrations de méthanol, le processus catalytique était principalement contrôlé par diffusion tandis qu'à des vitesses de balayage et des concentrations de méthanol élevées, la réaction était régie par une réaction catalytique se produisant entre le méthanol et les sites Ni(III) à des concentrations plus élevée.
- Les espèces Ni(III) formées à la surface de l'électrode **EPG-MgAl-C-Ni(II)L<sub>1</sub>** pendant l'oxydation dans un milieu alcalin se sont révélées comme un catalyseur efficace pour l'oxydation du méthanol. Le méthanol s'oxyde principalement en HCOOH qui présente le produit majeur de l'oxydation.

## Conclusion générale

---

- Par chronoampérométrie on a confirmé que la vitesse de la réaction chimique de méthanol est plus élevée et que notre électrode est stable vis-à-vis de l'électro-oxydation du méthanol.
- Selon les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), le EPG-Mg-AlC-Ni(II)L<sub>1</sub> a une conductivité élevée en présence de méthanol, ce qui peut accélérer le transfert d'électrons pendant le processus de réaction d'oxydation du méthanol et augmenter l'activité électrochimique.

### Perspectives

- Étudier l'intercalation d'autres complexes métalliques pour diversifier les applications catalytiques.
- Etude des paramètres influençant l'activité catalytique: température pH concentration, nature de l'électrolyte
- Explorer l'utilisation de ces matériaux dans des domaines émergents, tels que la conversion et le stockage de l'énergie (piles à combustible, batteries avancées).
- Étendre leur usage à des réactions électrochimiques complexes, telles que l'évolution de l'hydrogène (HER) ou de l'oxygène (OER).
- Collaborer avec des industries pour intégrer ces matériaux dans des dispositifs pratiques, tels que des capteurs portables ou des catalyseurs industriels.

*Production  
Scientifique*

### Articles

#### Publication N° 1

**Reconstructed MgAl hydrotalcite, LDH-immobilized Ni(II)Schiff base complex composite for the electrooxidation of methanol.** Benaidja Yasmina, Bounoukta Charf Eddine, Fenni Manel, Sid Dounia, Bezzi Hamza, Ourari Ali, Bourzami Riadh, Boutahala Mokhtar. Journal of Molecular Structure. 1320 (2025) 139581.

#### Présentation par affiche

- **CIM 2008, Sétif Algérie** 18-19 février 2008

Synthèse et caractérisation physico-chimique des hydroxydes doubles lamellaires échangés par  $MnO_4$ , Y. Benaidja, M. Boutahala.

- **SAC'2009, Bejaia Algérie** 26,27 et 28 Mai 2009

Synthèse et caractérisation physico-chimique des hydroxydes doubles lamellaires de type  $ZnCr-Co_3$  intercalés par les anions  $MnO_4$  par la méthode de reconstruction: Etude des propriétés red-ox Y. Benaidja, M. Boutahala.

- **XII<sup>ème</sup> JAC'2013 Sétif Algérie** 11, 12 décembre 2013.

Synthèses et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires de type  $ZnCr-Co_3$  de différents rapports molaires : étude de l'intercalation des anions  $MnO_4$  Y. Benaidja, M. Boutahala.

- **IWCE 2017 Sétif Algérie** 02, 03 décembre 2017.

Etude de l'intercalation des hydroxydes doubles lamellaires de type  $MgAl CO_3$  par les anions  $MnO_4^-$  synthèses et caractérisations. Y. Benaidja, M. Boutahala.

- **IWEE 2019 Sétif Algérie** 16, 17 Novembre 2019.

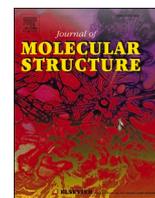
Étude de la libération des acides aminés à partir des HDL-Acides aminés. Yasmina. Benaidja, Wafa. Zaibet et M. Boutahala.

- **SNAMPD 2022, M'Sila Algérie** 13,14 décembre 2022.

Analyse phytochimique et évaluation du potentiel antioxydant de l'extrait des graines de *Negella sativa L.* Yasmina. Benaidja, Wafa. Zaibet et Houda Sara Nacef.

- **IWEE 2022 Sétif Algérie** 3, 4 Décembre 2022.

Intercalation and Complexation of Ni (II) by Schiff Base Ligands Incorporated in Mg-Al Layered Double Hydroxides. Yasmina Benaidja, Mokhtar Boutahala, Ali Ourari.



# Reconstructed MgAl hydrotalcite, LDH-immobilized Ni(II)Schiff base complex composite for the electrooxidation of methanol

Benaidja Yasmina<sup>a</sup>, Bounoukta Charf Eddine<sup>a,b</sup>, Fenni Manel<sup>a</sup>, Sid Dounia<sup>a</sup>, Bezzi Hamza<sup>c</sup>, Ourari Ali<sup>c</sup>, Bourzami Riadh<sup>d</sup>, Boutahala Mokhtar<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Génie des Procédés, Département de Génie des Procédés, Université Ferhat ABBAS-Sétif 1, Sétif, Algeria

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, 41092, Sevilla, Spain

<sup>c</sup> Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département de Génie des Procédés, Université Ferhat ABBAS- Sétif 1, Sétif, Algeria

<sup>d</sup> Emerged material unit, university of Setif, Setif, 19000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Schiff base complex  
LDHs  
Composite  
Modified electrode  
Methanol oxidation  
Dynamic simulation

## ABSTRACT

A novel heterogeneous catalyst, designated mgal-c-ni(ii)], was prepared by the immobilization of ni(ii) schiff base complex, derived from the condensation of 1,2-diaminopropane with 2,5-dihydroxybenzaldehyde, in the reconstituted oxide mgal-c. The behavior of the composite catalyst was tested in the electrooxidation reaction of methanol. The Electrochemical process was followed by cyclic voltammetry experiments in a 1 M KOH solution. The physicochemical characterization revealed the formation of Ni(II) Schiff base complex and their immobilization on the LDH interlayer. Structural-textural properties were explored and the possible complex insertion setting, as well as the formed interaction in the LDH interlamellar space were also investigated by density functional theory (DFT) based simulations. The MgAl-C-Ni(II)L catalyst has been combined with graphite powder to form a modified electrode for further improvement of the electrocatalytic performance. Significant enhancements in peak currents (I<sub>pa</sub>) with increasing methanol concentration were observed in the electrochemical process. The modified electrode exhibited high electrocatalytic oxidation activity and stability in an alkaline medium. It induced electrocatalytic oxidation peaks at low potentials with higher current densities. A systematic study was carried out to investigate the effect of parameters such as scanning rate and methanol concentration on the electrooxidation reaction. The results obtained highlight the promising potential of MgAl-C-Ni(II)L composite as an efficient and potentially suitable catalyst for recent advanced electrochemical applications.

## 1. Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) are a class of anionic clays found in natural deposits and synthetically produced materials. They are characterized by a unique ability to readily exchange interlayer anions and by the adaptation of basal spacing between the hydroxide layers. The general formula for LDHs is represented by  $[M_1^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/m} \cdot mH_2O$  where M<sup>II</sup> and M<sup>III</sup> are the divalent and trivalent cations, respectively. The parameter x denotes the molar ratio of M<sup>III</sup> / (M<sup>II</sup> + M<sup>III</sup>), and A denotes the interlayer anion with a valence of n [1].

In recent years, layered double hydroxides (LDHs) have attracted considerable attention due to their potential applications in various fields, including catalysis [2,3], adsorption [4], electrochemistry [5,6], and environmental remediation [7,8]. Their remarkable properties have

sparked interest in their use as supports for the heterogenization and immobilization of various coordination reaction-derived metal complexes, such as high surface area, robust anion exchange capacity, and expandable swelling properties [9].

Indeed, insufficient dispersion of the active site, steric hindrance effects, and changes in the chemical environment of the active site often reduce the efficiency of heterogeneous catalytic processes. Compared to homogeneous catalytic processes, this results in lower activity and selectivity. There is a need to develop efficient heterogeneous catalysts, novel supports and control the immobilization process of such homogeneous catalysts. Layered double hydroxides (LDHs) appears as promising hosts for the intercalation of anionic metal complexes. Several transition metal complexes, Fe(III) porphyrin [10], Ti(IV) Schiff base [11], chiral sulfonato-salen manganese(III) [12], Cu(II) Schiff base

\* Corresponding author.

E-mail address: [Mokhtar.Boutahala@univ-setif.dz](mailto:Mokhtar.Boutahala@univ-setif.dz) (B. Mokhtar).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139581>

Received 23 April 2024; Received in revised form 15 July 2024; Accepted 5 August 2024

Available online 8 August 2024

0022-2860/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

[13], and Co(II) Schiff base [14], have also been successfully intercalated into LDHs. The prepared LDH composite materials have been used in several oxidation reactions, such as the electrooxidation of methanol [15,16], low chain aliphatic alcohols (methanol, ethanol, and isopropanol) [17], solvent less epoxidation of cyclohexane and olefins, and enantioselective hydrogenation of methylacetoacetate. [11,18,19].

This broad and diverse research demonstrates the potential of LDH-immobilized metal complexes effective catalysts for a wide variety of catalytic reactions in advanced electrooxidation processes. The intercalation of metal complexes into LDHs has demonstrated significant improvements in their heterogeneous catalytic activity, selectivity and stability compared to their homogeneous catalytic counterparts [20]. The growing emphasis on green technologies has led to considerable interest in heterogeneous catalysis. Specifically, the immobilization and grafting of known active homogeneous oxidation catalysts to heterogeneous systems [21]. This transition represents an important step towards sustainable and environmentally benign catalysis.

Alternatively, Schiff base ligands derived from the condensation of aldehydes and primary amines, have been extensively studied in numerous organic transformations. Because of their diverse properties, catalytic efficiency and selectivity's, shifting bases, together with their transition metal complexes, have been widely used for electrochemical purposes. The immobilization of such complexes within the interfacial space of supporting materials has been extensively studied and documented in the literature [10,11,22]. There has been a notable gap in the research on the intercalation of Schiff base transition metal complexes into hydrotalcite LDH layers. This particular avenue promises to broaden the understanding of the potential applications of these compounds and their catalytic behavior within the unique framework of hydrotalcite.

On the other side; recently there has been a considerable focus on the development and application of electrochemical sensors. Chemically modified electrodes (CMEs) are often used in order to overcome the problems of low sensitivity and low selectivity that are associated with bare electrodes. Very often CMEs reflect progress made in developing new materials. Modifying surface properties, CMEs reveal new properties suitable for analytical uses. For synthesis, analysis, electrocatalysis and detection of biomolecules, CMEs have proven to be attractive and exciting tools [23]. A new technique for the catalytic oxidation of methanol and its aliphatic alcohol homologues is the use of layered double hydroxides (LDHs) as electrode modifiers. LDH compounds with highly arranged layers containing divalent, trivalent metal and oxygen lattice with the presence of interlamellar space are identified as promising materials in electrochemistry [24]. The LDHs materials offer the advantages of a simple and inexpensive synthesis, resistance for poisoning, appropriate recyclability with long-term stability. In particular, LDHs has a key feature that simplifies purification of the resulting reaction product. Solvent is removed by simple evaporation during electrooxidation.

In the published work of Wang et al [25], it was found that NiAl-LDH/AuNPs/GCE exhibited superior catalytic activity for methanol oxidation. Similarly, hierarchical nanoarrays of MFe-LDH (M = Ni, Co, and Li) were found to exhibit excellent electrocatalytic activity in various small molecule oxidation processes by Li et al [26]. In particular, NiFe-LDH arrays show promising performance in the oxygen evolution reaction (OER). As well, Vlaidis et al [27] highlighted that the improved catalytic activity of NiFe-LDH for methanol oxidation is attributed to the role of Fe within the electrocatalytic process. Furthermore, the synthesis of a heterogeneous catalyst, LDH-[NAPABA-Cu(II)], by intercalation of a Cu(II) Schiff base complex into LDH for the selective oxidation of ethylbenzene has been reported in Kirar and Khare [28] publication works. Under optimum conditions, the catalyst showed a maximum conversion of ethylbenzene (80.5%) with 99.60% acetophenone selectivity. The catalyst was found to be heterogeneous and stable. It could be recycled up to seven times without significant loss of catalytic activity.

From all the above mentioned, in the present work, a graphite paste electrode modified with a MgAl-LDH/Ni(II)L complex hybrid composite has been investigated for the electrochemical oxidation of methanol. The mobilization of Ni(II)-(1,2-dihydroxybenzylidene)-1, 2-diaminopropane complex (Ni(II)L) on the interlamellar space of reconstituted MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH was investigated. The prepared materials have been identified and characterized by means of FT-IR, UV-Vis and NMR spectroscopies, XRD and BET characterization techniques. Further, in order to obtain a more complete insight into the chemical bands formed and to understand the mechanisms of intercalation of the Ni complex throughout the LDH interlayer space, DFT calculations were also carried out. Furthermore, different electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy were used to evaluate the electrochemical methanol oxidation activity of the obtained modified electrode (GPE-MgAl-C-Ni(II)L) in alkaline media. This study demonstrates the potential utility of LDH-immobilized Schiff base complex composites for advanced electrooxidation of alcohol derivatives.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The solvents, including dimethylformamide (DMF (99%)), dimethylsulphoxide (DMSO (99%)), absolute ethanol (100%), and dichloromethane (99%), were sourced from Fluka. Additionally, 1,2-diaminopropane (99%) and 2,5-dihydroxybenzaldehyde (99%) were procured from Sigma Aldrich. The chemicals Mg(Cl)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99 %, ALDRICH), Ni(Cl)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 99 %, ALDRICH), Al(Cl)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 97 %, BIO-CHEM), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99.5 %, ALDRICH) and NaOH, 99 %, RECTAPUR) were also obtained from specified suppliers. Methanol was employed without further purification in the experimental procedures.

### 2.2. Synthesis of MgAl-CO<sub>3</sub>

MgAl-CO<sub>3</sub> hydrotalcite LDH was synthesized by co-precipitation of Mg<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> salts (Mg/Al molar ratio 2) using a basic solution of NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, according to the method described elsewhere [29]. Typically, a solution containing 100 mL MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.66 M) and AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.33 M) was slowly added dropwise to a solution containing 100 mL NaOH (2 M) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 M), (NaOH/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> molar ratio 2). The stirring process was carried out for 6 hours at room temperature and a pH of 10 was maintained. For further crystallization, the resulting white amorphous precipitate was heated at 65°C with continuous stirring for 18 hours. The resulting precipitate was then washed several times with distilled water to remove chloride ions and sodium content. The desired compound was then recovered and dried at 65°C for 24 hours to obtain a homogeneous white powder denoted MgAl-CO<sub>3</sub>. Afterwards, for the thermal decomposition of the LDH interlamellar space, the powder underwent calcination in an oven at 500°C for 4 hours. The resulting oxide catalyst was designated as MgAl-C.

### 2.3. Synthesis of N, N'-bis (2, 5-dihydroxybenzylidene)-1, 2-diaminopropane (H<sub>2</sub>L)

N, N'-bis (2, 5-dihydroxybenzylidene)-1, 2-diaminopropane was synthesized following literature procedures [30-32]. Initially 0.0074 g (1 mmol) of 1,2-diaminopropane was dissolved in 12.5 mL of absolute ethanol. Further; to this ethanolic solution, 0.275 g (2 mmol) of 2, 5-dihydroxybenzaldehyde was added, and the resulting mixture was kept under reflux for three hours. A light brown solid was obtained by filtration, followed by thorough rinsing using small portions of cold ethanol. The suspension was then filtered and washed by ethanol and dried under vacuum, yielding 133 mg, as depicted in **Scheme supplementary materials SM1**. The physical characteristics of the resulting

compound (denoted as H<sub>2</sub>L) are as follows: FT-IR (KBr) peaks at  $\nu_{\text{CH}=\text{N}}$  1623 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C-O}}$  1375 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=C}}$  1456 cm<sup>-1</sup>, and  $\nu_{\text{O-H}}$  3445 cm<sup>-1</sup>. In Dimethylsulfoxide (DMSO), UV-Vis analysis exhibited  $\lambda_{\text{max}}$  at 260 nm ( $D_0 = 1.845$ ,  $\epsilon = 13,510$  L cm<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup>) and  $\lambda_{\text{max}2}$  at 350 nm ( $D_0 = 1.403$ ,  $\epsilon = 96,300$  L cm<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup>).

#### 2.4. Synthesis of Ni(II)-(1, 2-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminopropane complex (Ni(II)L)

The synthesis of this complex followed literature procedures [31,32]. Initially, 100 mg (0.318 mmol) of the ligand H<sub>2</sub>L was dissolved in 10 ml of absolute ethanol. Simultaneously, 74.7 mg (0.302 mmol) of hexahydrate nickel chloride (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) was dissolved in 7 ml of absolute ethanol and then added to the former solution. The resulting mixture underwent reflux for 3 hours, yielding a dark brown precipitate. This precipitate was collected by filtration, extensively rinsed with small portions of cold ethanol, and subsequently dried under vacuum. The crude sample obtained amounted to 106 mg, as depicted in **Scheme SM2**. The physical characteristics of the resulting compound are as follows: IR (KBr):  $\nu_{\text{C=N}}$  1623 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=C}}$  1450 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{O-H}}$  3445 cm<sup>-1</sup>; Ni-O 670 cm<sup>-1</sup>, Ni-N 470 cm<sup>-1</sup>, UV-Vis in dimethylsulfoxide (DMSO),  $\lambda_{\text{max}}$ : 262 nm ( $D_0=2.837$ ,  $\epsilon_{\text{max}}=28,113$ ); 335 nm ( $D_0=1$ ,  $\epsilon_{\text{max}}=13,980$ ); 430 nm ( $D_0=0.67$ ,  $\epsilon_{\text{max}}=10,540$ ) 538 nm ( $D_0=0.431$ ,  $\epsilon_{\text{max}}=5188$ ). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni) (DMSO):  $\delta = 8.55$  (CH=N, s, 2H),  $\delta = 7.77$  (OH, broad: s, 2H);  $\delta = 6.74$  (CH=CH, s, 2H),  $\delta = 6.6$  (CH=CH, s, 4H),  $\delta = 3$  and 2.5 (CH<sub>2</sub>CH, d, t, 3H),  $\delta = 1.34$  (-CH<sub>3</sub>, s, 3H). This compound is denoted Ni(II)L.

#### 2.5. Synthesis of MgAl-C-Ni(II)L

The synthesis of MgAl-C-Ni(II)L composite was conducted by the use of reconstruction method route of the mild calcined LDH MgAl-C [33, 34]. Initially, 0.75 g of MgAl-C sample was dissolved in 25 ml of ethanol and kept stirring for 1 hour. Subsequently, 0.25 mmol (0.2 g) of the Ni (II)L complex was added to the suspension. The reaction mixture was then heated at 80°C under reflux with continuous stirring for duration of 24 hours. Following completion of the reaction, the resulting matter was filtered, washed with ethanol, and subsequently dried under vacuum at 65°C overnight. The desired composite MgAl-C-Ni(II)L was formed on which the LDH structure with interlamellar Ni(II)L complex is explored again.

#### 2.6. Production of electrodes

##### 2.6.1. Preparation of the non modified graphite paste electrode

The general experimental approach for the preparation of the electrode material closely follows methods outlined in prior studies [17, 35-38]. The graphite powder and paraffin were combined in an Agate mortar in a ratio of 80% to 20%, and mixed continuously until a homogeneous graphite paste is observed. The non modified graphite paste electrode is labeled (GPE).

##### 2.6.2. Modified graphite paste electrode

The modified graphite paste electrode (GPE) was prepared under the same experimental conditions as previously indicated, with the addition of MgAl-C-Ni(II)L. The electrode was created by the physical mixing of 75% of a MgAl-C-Ni(II)L mixture (20 mg) with 25% of graphite powder (80 mg). Both combinations were meticulously mixed in an Agate mortar to generate a uniform modified graphite paste, denoted as GPE-MgAl-C-Ni(II)L. To assemble the electrode, the MgAl-C-Ni(II)L composite was compressed into the body of a 3 ml polyethylene syringe, forming a needle's side with a depth of 2.5 mm and a diameter of 2 mm. Electrical contact was established by inserting a copper wire into the piston side, as illustrated in **Scheme SM3**. A fresh electrode surface was swiftly created by buffing the original one on a white sheet of paper until it attained a bright appearance.

#### 2.7. Physico-chemical characterization

The infrared spectra of all samples were acquired using a Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR -8400S Shimadzu, Japan) in KBr pellets, covering an analytical range from 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>.

UV-Vis spectra were recorded in 1.0 cm quartz cells using the Unicam 300 and Vision 32 software, with wavelengths ranging from 200 to 800 nm.

<sup>1</sup>H NMR spectra were obtained using a Bruker instrument operating at 250 MHz

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were registered on a Panalytical X'Pert Pro diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation, scanning at a speed of 2° (2 $\theta$ )/min with a step size of 0.02 in the 2–80 range. Bragg's law, defined as  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , was applied to calculate interlamellar distances (d) for the studied clay samples.

First-principles calculations were conducted with Density Functional Theory (DFT) using adsorption locator software based on Monte-Carlo theory and Gaussian 9.5 W. The geometrical optimization of the Schiff base complex molecule was computed by DFT theory with Beck's three parameter hybrid exchange Lee-Yang-Parr correlation (B3LYP) in conjunction with 6–31 G (d, p) basis, using Vamp program considering for the calculation standard scheme convergence and fine criteria.

Textural measurements were conducted using a BET device (CLOUTER SA3100) at 77 K. The samples were initially placed under vacuum, degassed at 250°C for 3 hours, and previously desorbed at reduced pressure (< 10<sup>-4</sup> Torr). The BET method was utilized to calculate specific surface areas at different relative pressures ranging from 0.05 to 0.35 [39]. The total pore volume (V<sub>pore</sub>) was directly calculated from nitrogen adsorption at P/P<sub>0</sub>=0.98.

Electrochemical tests were carried out in a standard cell of 10 ml with three compartments using a Volta lab PGZ 301-V 10 radiometer, a PC workstation, and an IMT 301 electrochemical interface with the Volta Master 4 software. The saturated calomel (SCE) reference electrode was used to reference potentials, and a graphite wire served as the auxiliary electrode. The graphite paste electrode modified with MgAl-C-Ni(II)L was employed as the working electrode. All electrochemical experiments were conducted with 0.1 M potassium hydroxide as the background electrolyte.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization techniques

The synthesized materials were obtained in their solid state, presenting a powdered form. The powder exhibits very low solubility in organic solvents, except for dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO). The compounds were identified and characterized using techniques such as FTIR, UV-Vis, NMR, as well as, XRD, and N<sub>2</sub>-physisorption.

The purity of the ligand H<sub>2</sub>L and its nickel Ni complex (Ni(II) L) was verified through TLC chromatography using silica plates and a mixture of dichloromethane/methanol (1/9, v/v) as the eluent. The ligand H<sub>2</sub>L was obtained with a yield of 47%, calculated using the following formula: (Mole number of H<sub>2</sub>L / Mole number of reagents) \* 100. It appears as a light brown compound with a melting point of 235°C (measured by Kofler bench 7779).

On the other hand, its corresponding Ni(II) L complex appears dark brown and was obtained with a yield of 60%, calculated by using the same previously mentioned method. The melting point of the Ni complex was found to be greater than 260°C.

##### 3.1.1. FT-IR spectra

**Fig. 1** presents the FT-IR spectra of the five studied samples, H<sub>2</sub>L ligand and its nickel complex Ni(II)L, MgAl-CO<sub>3</sub>, MgAl-C and MgAl-C-Ni(II)L. Curve spectra of the H<sub>2</sub>L ligand show the presence of slightly broadened bands corresponding to hydroxyl groups (-OH) at around

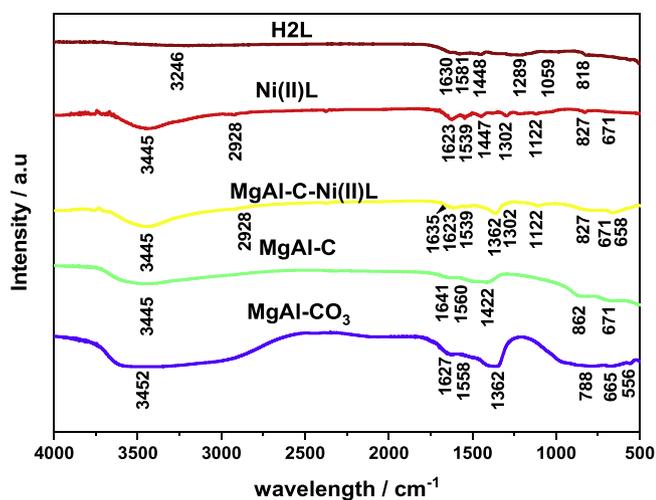


Fig. 1. Infrared spectroscopy (IRTF) of the ligand  $H_2L$ ,  $Ni(II)$  L complex,  $MgAl-CO_3$ ,  $MgAl-C$  and  $MgAl-C-Ni(II)L$ .

$3265\text{ cm}^{-1}$  [30]. These are associated with the vibration of phenolic groups ( $\nu O-H$ ). The presence of the imine function ( $C=N$ ), characteristic of Schiff bases, is indicated by absorption bands at  $1630\text{ cm}^{-1}$  [38]. The appearance of vibrational bands at  $1584$  and  $1448\text{ cm}^{-1}$  respectively indicates the presence of ( $C=C$ ) of the aromatic ring and ( $C-C$ ) of the aliphatic ring. In addition, distinct vibrational bands corresponding to the ( $C-N$ ) and ( $C-O$ ) functions were observed at  $1346\text{ cm}^{-1}$  and  $1122\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The  $H_2L$  ligand also shows a band at around  $820\text{ cm}^{-1}$  indicating the presence of substituted benzenes.

The FTIR absorption bands associated with the nickel complex could be summarized as follows: ( $OH$  phenolic group  $3445\text{ cm}^{-1}$ ), ( $C-H$  aliphatic  $2928\text{ cm}^{-1}$ ), ( $C-H$  aromatic  $820\text{ cm}^{-1}$ ), ( $CH=N$  imine  $1623\text{ cm}^{-1}$ ), ( $C-N$   $1362\text{ cm}^{-1}$ ), ( $C-O$   $1122\text{ cm}^{-1}$ ), ( $Ni-O$   $670\text{ cm}^{-1}$ ) and ( $Ni-N$   $470\text{ cm}^{-1}$ ). The primary absorption bands of the complex, along with those of the functional groups present in the ligand molecule, are discerned. Notably, the imine (azomethine) function in the obtained complex yields peaks different from those observed for the starting ligand:  $\nu C=N$  ( $H_2L$   $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $Ni(II)$  L  $1623\text{ cm}^{-1}$ ). This observation suggests the involvement of nitrogen atoms from these functions in metal coordination. The presence of  $Ni$  metal in  $Ni(II)$  L is further confirmed by the emergence of non-well discerned new peaks between  $500-700\text{ cm}^{-1}$  such as of  $Ni-O$  and  $Ni-N$ . Regarding the bands associated with  $C-N$  and  $C-O$  bonds and  $C=C$  of aromatic rings, differences are evident during the transition from the ligand form to the complex form, as indicated by the observed changes in frequencies and intensities.

For the LDH based samples, the overall infrared spectra profile of the non-heat treated  $MgAl-CO_3$  sample reveals LDH-like bands with carbonate compensator anions ( $CO_3^{2-}$ ) intercalated in the interlamellar region, in accordance with findings reported in the literature [40,41]. The interpretation of spectra could be outlined as follows, a broad absorption band centered at  $3452\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the intra and intermolecular hydrogen bond vibrations of  $OH-$  ( $\nu(OH)$ , stretching), associated with water molecules linked with carbonate anions in the presence of divalent and trivalent cations [42,43]. The  $OH$  vibrations in the LDH material are lower than those for free water molecules ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ). This is attributed to the formation of hydrogen bonds of water molecules with various compensator anions, as well as the hydroxyl groups arising from the lamellar layers.

During thermal decomposition of LDH, the suppressed broad bands persisting in the range of  $3000-3700\text{ cm}^{-1}$  are not solely. The absorbance region is assigned to the stretching vibrations mode of  $\nu(OH)$  of free water molecules but also to of  $OH-$  interacted with another functional groups ( $OH$ ). This is because hydroxyl groups presented on the initial LDH network are subject to strong interactions with the stable carbonate

bonds [40,44]. On the other hand, the bands situated respectively near to  $1546$  and  $1368\text{ cm}^{-1}$  and attributed to the carbonate vibration mode ( $CO_3^{2-}$ ) was relatively decreased, presented low intensities with important detected shift to high frequencies values. This is suggested that ( $CO_3^{2-}$ ) are converted to  $CO_2$  during calcination. It is worthy to mention that after heat treatment, both physically existed water and carbonate are completely released.

However, after interaction with the  $Ni(II)$  L Schiff base complex, this bands becomes more intense once again. Similarly to the raw LDH, the two bands related to the presence of carbonates and water are present at around  $1362$  and  $1635\text{ cm}^{-1}$  and have a relatively low intensity. The central band of the FTIR curve, at around  $1622\text{ cm}^{-1}$ , corresponds to the  $CH=N$  imine vibration and is contributed by the deformation mode  $\nu(H-OH)$  of the water molecules intercalated in the interlamellar region. [41, 43-45]. Thus, the reconstruction and reappearance of the structured layered LDH phase for the  $MgAl-C-Ni(II)L$  sample are remarkable. Carbonates and  $H_2O$  exist in the interlamellar space, but with a different composition compared to the original hydrotalcite LDH sample  $MgAl-CO_3$ . Here, the presence of the  $Ni$  complex in the surface of the  $MgAl-C-Ni(II)L$  composite is evidenced by the presence of characteristic bands for  $MgAl-C-Ni(II)L$  at  $1122$  and  $1623\text{ cm}^{-1}$  and the peak at  $827\text{ cm}^{-1}$  is indeed more informative about the presence of aromatic structures in the  $MgAl-C-Ni(II)L$  composite. The vibrational bands in the  $500-1000\text{ cm}^{-1}$  range, attributed to the vibration of the metal-oxygen groups, were shifted [42,44]. Absorption bands that correspond to the antisymmetric valence vibrations of the  $Ni-O$  and  $Ni-N$  groups were also observed. The formation of LDH-immobilized  $Ni(II)L$  Schiff base complex agrees with the XRD characterization results obtained below and confirms the reaction proposed by Sato et al [46,47].

In an aqueous solution, the hydroxyl groups of the prepared complex are deprotonated from both sides. The formed oxides start to rearrange through the so-called memory. Important interactions between water and oxide should take place, while the  $Ni(II)L$  complex could start to incorporate towards the LDH interlayer. However, the neutrality of the LDH formed is ensured by compensating for the lack of charge by accommodating the water hydroxyl group in the same interlayer.

Indeed, there is a strong correlation between the structural properties of our samples and the results reported in the literature [45,48].

### 3.1.2. Electronic spectra (UV-Vis)

The electronic spectra (UV-Vis) of the ligand  $H_2L$  and its nickel complex  $Ni(II)L$  ( $10^{-4}\text{ M}$ ) were recorded in the  $200-800\text{ nm}$  range using  $10^{-4}\text{ M}$  solutions of dimethylsulfoxide (DMSO) as the solvent. The ligand spectra, shown in Fig. 2.a, exhibits two absorption bands. The first appears at  $260\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13,510\text{ L cm}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ), and the second at  $350\text{ nm}$  ( $\epsilon = 96,300\text{ L cm}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ). These electronic transitions arise from the azomethine function ( $C=N$ ), involving the transfer of  $\pi$ -electrons from  $\pi$  to  $\pi^*$  and  $n$  to  $\pi^*$ , respectively. The second band reflects electronic transitions. These transitions are influenced by the presence of anti-bonding electrons from nitrogen atoms in the azomethine group.

On the other hand, the nickel complex  $Ni(II)$  L displays four transition bands, as illustrated in Fig. 2.b. The first is observed at  $262\text{ nm}$ , involving the transition of electrons from  $\pi$  to  $\pi^*$  with  $\epsilon$  ( $\text{L cm}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) =  $28,113$ . The second is seen at  $335\text{ nm}$ , resembling the  $\pi-\pi^*$  transition mentioned earlier, with  $\epsilon$  ( $\text{L cm}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) =  $13,980$ . The third is located at  $430\text{ nm}$ , commonly known as the sorlet band [49], characteristics of porphyrinic complexes. The band expresses the transition of  $\pi$ -electrons from  $\pi$  to  $\pi^*$  with a high intensity  $\epsilon$  ( $\text{L cm}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) =  $10,540$ . The fourth absorbance region is observed at  $538\text{ nm}$ , generally attributed to the d-d transition, with  $\epsilon$  ( $\text{L cm}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) =  $5188$ . The d-d transition is typical for nickel complexes, showing weak electronic transitions in the range of  $500-600\text{ nm}$ . In terms of the spectrophotometric properties of the synthesized nickel complex  $Ni(II)$  L, the appearance of two new bands compared to the electronic spectrum of the ligand (HL) is noteworthy.

The appearances of the new bands indicate metal-ligand charge transfer, affirming that the nickel ion is effectively coordinated to the

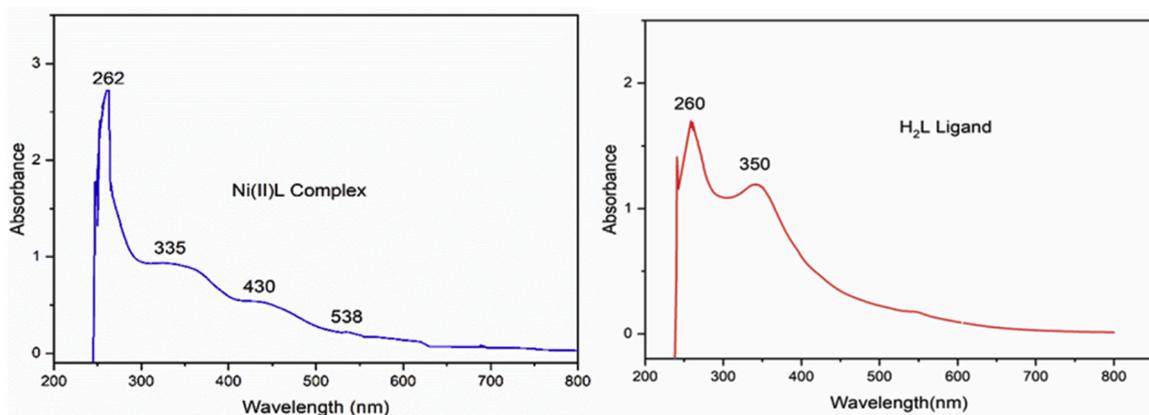


Fig. 2. UV-vis spectrum of (a) H<sub>2</sub>L ligand, (b) Ni(II)L complex.

Schiff base ligand (H<sub>2</sub>L) with both nitrogen and oxygen heteroatoms.

### 3.1.3. Nuclear magnetic resonance (NMR)

Fig. 3 illustrates the proton spectrum of the Ni(II)L complex (C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni). The spectrum reveals a singlet (2H) at  $\delta = 8.55$  ppm, indicating the presence of two protons associated with the azomethine groups N=CH (represented as H1 in Fig. 3). This confirms the formation of the Schiff base imine function. The protons of the two phenolic functions (H3) appear as a singlet (2H) at  $\delta = 7.77$  ppm. A singlet (2H) centered at  $\delta = 6.74$  ppm is assigned to the H2 environment while another singlet (4H), centered at  $\delta = 6.6$  ppm, is attributed to the protonic environments H4 and H5. The protons of CH<sub>2</sub>-CH (3H) are observed as a doublet  $\delta = 3$  ppm (6H) and a triplet at 2.5 ppm (7H), and the protons of CH<sub>3</sub> (3H) with 8H environment are located at  $\delta = 1.34$  ppm in the <sup>1</sup>H NMR spectrum. The validity of the synthesized molecular structure was supported and demonstrated by the results of various spectroscopic analyses, including FTIR, UV-Vis and proton NMR.

### 3.1.4. X-Rays diffraction (XRD)

The qualitative and quantitative X-ray diffraction analysis of the prepared samples is shown in Fig. 4 and Table SM1. Highscore Plus software, using Rietveld refinement fitting, was used to identify the plausible corresponding phases and their percentages. The MgAl-CO<sub>3</sub>

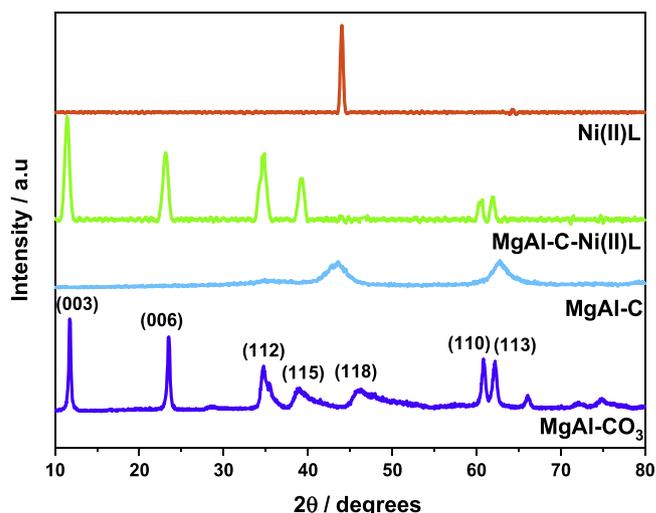


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of Ni(II) L, MgAl-CO<sub>3</sub> phases before and after calcination and after Ni(II) L complex intercalation.

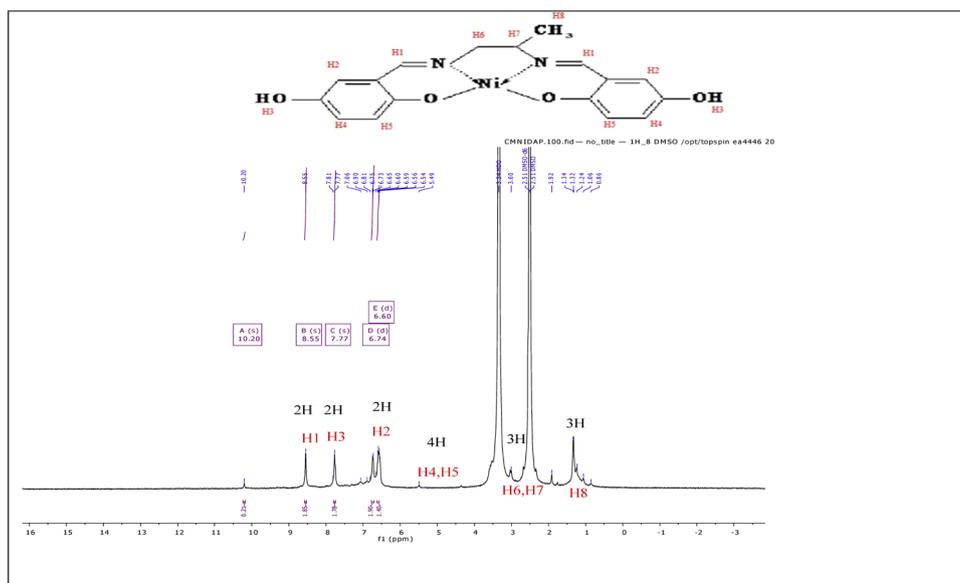


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of Ni(II) L complex.

diffraction pattern shows reflection peaks 003, 006, 012, 015, 018, 110 and 113, which are indicative of the crystallite structure of rhombohedral hydroxalite LDH Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate (JPCDS card 01-089-0460). The MgAl-CO<sub>3</sub> diffraction curve present moderate crystallinity degree. The LDH phase formed coexists with a significant proportion of the rhombohedral magnesium carbonate MgCO<sub>3</sub> phase (Table SM1). This could be caused by the use of a high amount of carbonate during the co-precipitation of the metal salts. The calculated d-spacing for the initial LDH sample is about 7.55 Å. This is consistent with several previous studies showing the presence of carbonates in the vertical setting up to the exposed surface planes. After thermal decomposition, the diffraction pattern of the mild calcined LDH, MgAl-CO<sub>3</sub> clearly shows the disappearance of the peak situated at around  $2\theta = 10-13^\circ$ , characteristic of hydroxalite phase. This indicates a change in the crystalline structure of the precursor material after the heat treatment at 500°C. This structural modification is the result of dehydration and decarbonization of the interlamellar space [50]. Partial oxidation of LDH contributes to the formation of single metal oxide and spinel-like mixed oxide phases with high amorphousness. The MgAl-C sample showed the presence of crystalline phases with high MgO (JPCDS card 01-075-1525) contents (80.3%), together with the presence of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel (JPCDS card 01-075-0712) (19.7%).

As for the Ni(II)L complex, the bond lengths of Ni-O and Ni-N in the current nickel dimer crystal structure are measured to be 2.05 Å. This value is in good agreement with those reported for related nickel complexes [51]. Further, upon contact of the Ni complex with the MgAl-C in aqueous solution, we first observed the reconstruction of the oxide sample to a pure LDH phase for the formed composite MgAl-C-Ni(II)L [52]. The characteristic peaks obtained by X-ray diffraction were completely changed after the Schiff base complex and oxide interaction.

The diffraction peaks for the MgAl-C-Ni(II)L composite show a high intensity. There is no evidence for the presence of phases corresponding to the Schiff base complex. This potentially confirms the high degree of stacking of the restacked materials in comparison to the MgAl-CO<sub>3</sub> that was originally prepared. This indicates a higher crystalline character and that the Ni complex is intercalated in the LDH interlamellar space. The initial LDH plan is shifted to the lower angles and the interlamellar distances (dhkl) do not change significantly. They remain in the same order as observed in the non-calcined initial LDH sample. Thus, the lattice parameters are extended by the parallel intercalation of the organic complex. The results of this crystallographic study are in excellent agreement with structural data, including the interlayer distance (d 003) obtained for MgAl-CO<sub>3</sub> (7.55 Å) and MgAl-C-Ni(II)L (7.81 Å) reported in the literature [41,45,46]. It has been demonstrated that organic molecules with long carbon chains and hydrophobic character are parallel accommodated in the LDH interlayer with the possibility of forming small contact angles [53].

The results finding suggests that the Ni(II)L Schiff base complex is immobilized in the interlamellar space of the LDH surface, but the possibility of grafting over possibly separated monolayer oxide phases cannot be neglected. (K.M Parida et al, 2010 and Ningyue Lu et al, 2015) [14,21].

### 3.1.5 Textural measurements (BET method)

The isotherms curves of N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements at 77 K over MgAl-CO<sub>3</sub> and MgAl-C samples are shown in Fig. 6. The observed isotherms are of type II with H3 hysteresis loops, according to the IUPAC recommendations [54]. The presence of H3 hysteresis loops indicates capillary condensation in a non-rigid texture rather than a defined mesoporosity. This is typically observed when the adsorbent forms aggregates [55]. The specific surface area (S<sub>BET</sub>), pore volume (V<sub>pore</sub>), pore and diameter (d<sub>p</sub>) values for the MgAl-CO<sub>3</sub> are 31.3 m<sup>2</sup>/g, 7.2 cm<sup>3</sup>/g and 13.7 nm, respectively. After heat treatment, the measured values for MgAl-C are significantly higher, (S<sub>BET</sub> of 209.8 m<sup>2</sup>/g, V<sub>pore</sub> = 48.2 cm<sup>3</sup>/g, and d<sub>p</sub> = 1.9 nm). The textural properties improvement is attributed to thermal decomposition of LDH, consistent with findings in

the literature [41]. The high pore volume and mean diameter promotes the Schiff base complex to diffuse within the internal surface during reconstruction.

## 3.2. Density functional theory DFT simulations

### 3.2.1 Calculation method

Considering the above observed and proposed, the obtained phases for the LDH based samples were computed by a series of DFT simulations in order to explore the structural of the synthesized composite and to evaluate the formed interactions between the Schiff base complex and with the LDH layer in the interlamellar space. The grafting configuration of the studied Ni(II)L complex on the MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) and MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH (001) planes as proposed supports was modelled by means of an adsorption locator software based on the Monte Carlo theory. First, the geometric optimization of the Schiff base complex was calculated by DFT using the Vamp program. For the calculation, standard scheme convergence and fine criteria were considered.

The structure of the hydroxalite has been designed by using the crystallographic data published in the open database of crystallography (COD cif file 2102792) [56]. A 4 × 4 supercell and two inorganic layers were plotted in the direction (001). The interlamellar space was fixed according to the experimental results. The LDH phase has been reconstructed and the complex immobilization have been carried out on the interlamellar space of LDH. This has been demonstrated by characterization techniques. The structure of MgO was taken from the materials studio 7.0 software database and the structure of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was taken from the materials project database (CIF file mp-3536). The proposed interaction with MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surfaces were performed in a supercell of 3 × 3 and 2 × 2 and five atomic layers respectively, cleaved in the (001) direction.

All crystallite structures used have been taken from experiments without further optimization. The dimensions given are sufficient to accommodate a Schiff-base complex. The immobilization ability and the various interactions were modelled by a canonical molecular dynamics simulation (MDS), using the same calculation parameters as in our previous work on the immobilisation of long-chain molecules on rigid surfaces [57-60].

### 3.2.2 Equilibrium configurations

MDS helps to determine the most stable configurations of the studied Schiff base complex molecules as adsorbate and MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) and MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH (001) as proposed supporting surface models of the formed composite. The equilibrium configurations were obtained by the minimization of the interaction energy for each site. The most equilibrium configurations are shown in Fig. 5. The sites that are affected by the grafting process are shown in purple. On the surface of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LDH, an almost longitudinal conformation has been observed, while on the surface of MgO oxide, the Schiff base complex molecule is tilted in such a way that the aromatic ring is parallel to the surface. In addition, for the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgO surfaces, all hydrogen bonds were predicted when the width of the interfacial distance was greater than 3.5 Å. However, at a donor-acceptor distance of 3.2 Å, four hydrogen bonds of the type O-H...H were predicted between the hydroxyl group of the Schiff base complex as donor and the oxygen of the LDH surface as acceptor. At a distance of around 3.5 Å, the covalent bonds between the grafted molecule and the oxygen surfaces are unlikely.

Table SM2 lists the initial interaction energies including total and fixed grafting, deformation energies and dE<sub>ads</sub>/dNi [61,62], by the use of the bonded surfaces as the reference for the calculation of the energy consumption. We observe that the bond energy formed is negative and lower than 20 kcal.mol<sup>-1</sup> for the MgO surface and between 20 and 40 kcal.mol<sup>-1</sup> for the other two proposed phases. This indicates that the spontaneous immobilization process is dominated by physisorption and mixed chime/physisorption, respectively. In addition, the lower

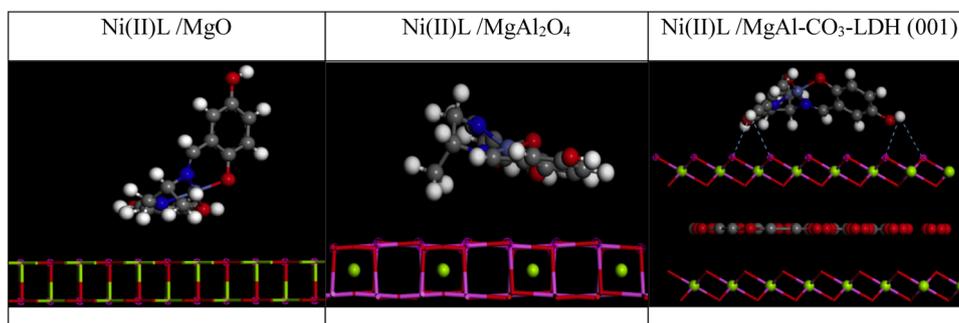


Fig. 5. Equilibrium configurations of Schiff base complex molecule (Ni(II)L) on MgO (100), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) and MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH (001) proposed immobilized surface models.

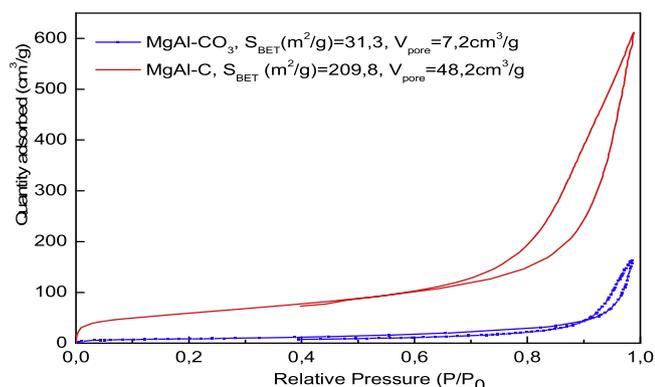


Fig. 6. Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> on uncalcined and calcined MgAl-CO<sub>3</sub>.

deformation energy for all the proposed phases suggests that the Schiff bases complex is highly tilted when they are immobilized and that the grafting process takes place in the presence of significant forces. With respect to the MgO phase, equilibrium configuration analysis indicates an important grafting affinity of the studied Schiff base complex over MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(100) and hydrotalcite LDH (001) phased as proposed supports surface models.

The physical rather than chemical nature of the grafting process is confirmed and manifested for the single oxide MgO by the calculated interaction energies and the minimum width of the interface around 3.5 Å. However, intermolecular, van der Waals and electrostatic interactions dominate the grafting process for the hydrotalcite LDH and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. The results of the theoretical investigation confirm the possibility of the intercalation of the Ni complex via the interlamellar space of the LDH by means of horizontal setting and suggest the formation of various interactions between the Ni(II)L complex. However, the presence of the complex separately and the possibility of a separate physical mixture could not be disregarded as observed in the calculated energy parameters for of MgO phase.

### 3.3. Electrochemical studies of GPE, GPE-MgAl-C and GPE-MgAl-C-Ni (II)L

Fig. 7 a, b and c show the voltamograms of the non modified electrode GPE, GPE-MgAl-C and GPE-MgAl-C-Ni(II)L respectively.

A complete absence of any electrochemical response is observed in the voltamograms of GPE only and GPE-MgAl-C. The presence of a transition metal is necessary and required for such electrochemical processes to facilitate the exchange of electrons and the formation of chemical coordination bonds. The graphite paste electrode prepared with (GPE-MgAl-C-Ni(II)L) composite allows the generation of a redox cycle with the following characteristics  $I_{pa} = +38.4$  A and  $I_{pc} = -29$  A, with  $\Delta E_p = 95$  mV. This indicates that the redox system is quasi-

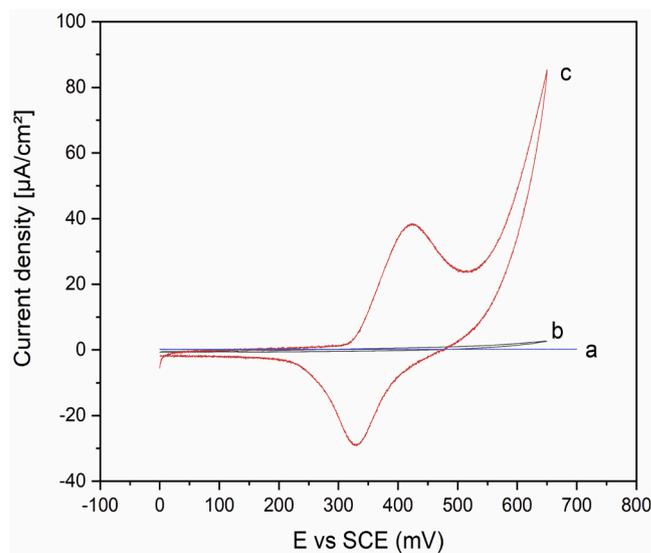


Fig.7. Cyclic voltamograms of (a) GPE only, (b) GPE-MgAl-C and (c) GPE-MgAl-C -Ni(II) Lin 0.1 M KOH at  $v = 15$  mVs<sup>-1</sup>.

reversible. A significant increase in the anodic current is observed for potentials up to 550 mV/ECS. This corresponds to redox oxidation and oxygen release on the GPE-MgAl-C-Ni(II)L electrode. In agreement with previous studies, these results suggest that the distinct anodic and cathodic peaks are driven by the Ni(III)/Ni(II) redox couple [63-66].

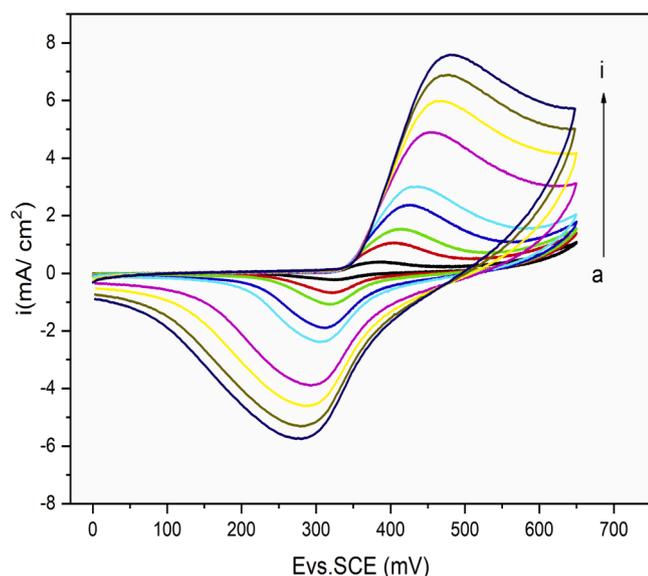
The effect of scanning speed (V) in the range of 5 to 300 mVs<sup>-1</sup> on the electrochemical behavior of the GPE-MgAl-C-Ni (IIa)L was also studied (Fig. 8).

The results show that the value of the  $I_{pa}$  increases gradually as the scanning speed is increased. The current of the anodic peak changes linearly as a function of the scan rate and forms an axis bisector (Fig. 9. A). The process is governed by a diffusion regime in which OH<sup>-</sup> ions are supplied to the electrode surface [17,64-65]. The anodic peak potentials ( $E_{pa}$ ) were found to be proportional to the logarithm of the scanning velocity (V). This results in a shift towards more anodic potentials (Fig. 9.B). This is probably due to the resistance to OH<sup>-</sup> groups diffusion. This suggests that the process is limited by the kinetics of charge transfer [66-69].

The transfer coefficient  $\alpha$  was determined by plotting the curve  $E_{pa}$  as a function of (Log v) for high values of scan rate. The resulting curve becomes linear (Fig. 9.B) according to the following equation:

$$E_p = 0.51 + 0.068 \text{Log}v \quad (2)$$

The slope of this line is 0.068 V/decade, according to Laviron's theory, for a scan rate greater than 65 mV.s<sup>-1</sup>. The slope can be equal to  $2.303RT/2(1 - \alpha)$  with R: constant supply of perfect gas; T: ambient



**Fig. 8.** Cyclic voltages of GPE-MgAl-C-Ni(II)L in 0.1 M KOH, (a)5 mVs<sup>-1</sup>, (b)15 mVs<sup>-1</sup>, (c)25 mVs<sup>-1</sup>, (d)50 mVs<sup>-1</sup>, (e)70 mVs<sup>-1</sup>, (f)150 mVs<sup>-1</sup>, (g)200 mVs<sup>-1</sup>, (h) 260 mVs<sup>-1</sup>, (i)300 mVs<sup>-1</sup>.

temperature 298 K, F: Faraday number 96,500 C/mole, n: number of electrons exchanged equal to 1. Hence, after calculation,  $\alpha$  is found to be equal to 0.565.

The transfer constant (Ks) can be determined via Eq. 3.

$$Ks = nFav/RT \quad (3)$$

With a scan rate corresponding to  $\Delta E_{pa} = 200 \text{ mV/n}$  (n equal to 1), the corresponding speed is 0.1 V/s, and Ks is equal to 2.51 s<sup>-1</sup>.

#### 3.4. Methanol electrocatalytic oxidation over GPE-MgAl-C-Ni(II)L

Methanol can be oxidized on both modified and unmodified electrodes in an alkaline medium. In such a medium, Ni(III) ions are stabilized, thereby slowing down the oxidation reaction of alcohols. Our aim is to use an immobilized nickel complex Schiff base tetradentate (GPE-MgAl-C-Ni(II)L) in a 0.1 M KOH alkaline solution to achieve the elec-

trochemical oxidation of methanol on the surface of a modified graphite electrode. The reaction path of the oxidation of methanol on our modified electrode, in accordance with the catalytic cycle, can be summarized in the Scheme SM4. The following general reaction (Eq. 4) takes place during the oxidation of methanol in a basic medium.



This reaction represents the complete mineralization of methanol in an alkaline medium with an exchange of six electrons. However, as shown in diagram SM 5, this exchange takes place in successive steps, each of which consumes two electrons.

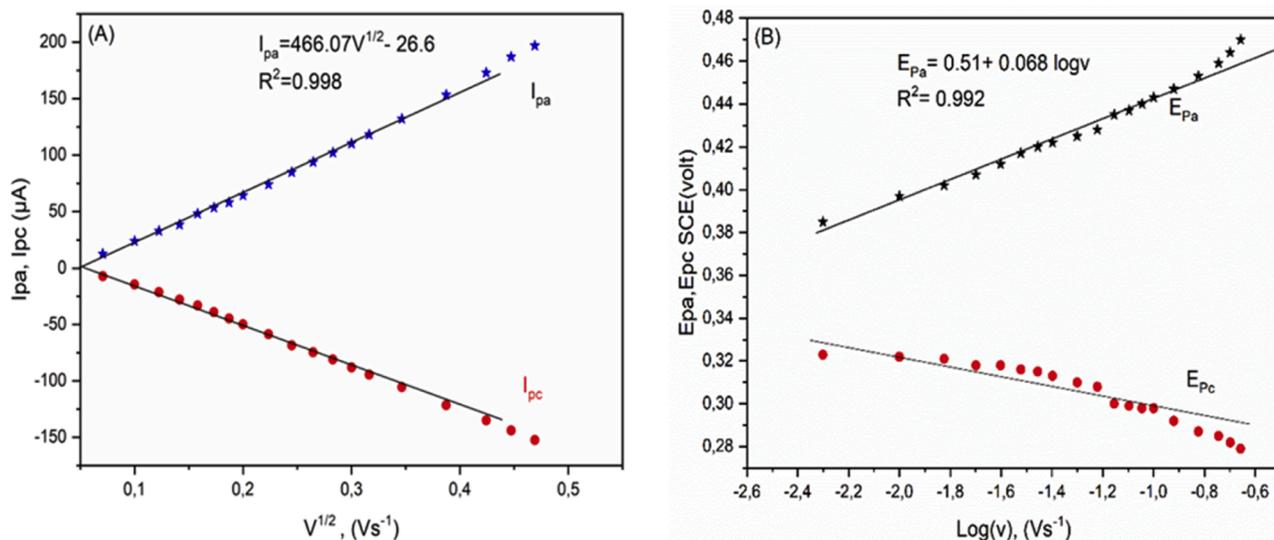
##### 3.4.1. Electrocatalysis study using cyclic voltammetry

The oxidation of methanol over the modified electrode (GPE-MgAl-C-Ni(II)L), in the presence or absence of methanol, was carried out by means of cyclic voltammetry in different potential scans ranging from 0 to +650 mV/ECS (Fig. 10).

##### 3.3.2. The effect of methanol concentration towards the oxidation peak current

The effect of the concentration of methanol on the current of the oxidation peak is shown in Fig. 10. Several cyclic voltammograms were recorded with the modified electrode (GPE-MgAl-C-Ni(II)L) as the methanol concentration was gradually increased. The figure shows that when methanol is omitted, a potential wave (E<sub>pa</sub>) appears. However, the addition of 0.0625 M methanol to the alkaline solution of 0.1 M KOH results in an anodic peak at +486 mV/ECS and a cathodic peak at +325 mV/ECS. This is due to the excitation of the Ni(III)/Ni(II) redox couple. In the presence of methanol, the potential wave shows a slight shift towards anodic potentials. This is due to the adsorption of methanol on the electrode surface. There is also a gradual shift towards more anodic potentials with increasing alcohol concentration. This causes a peak current (I<sub>pa</sub>) to form, which leads to total dissolution, resulting in the electrocatalytic current increasing linearly.

However, at high methanol concentrations, the increase in the electrocatalytic current becomes less significant. The electrocatalytic current reaches its maximum around 1 M. The intensity of the peak cathodic current (I<sub>pc</sub>) of the redox pair decreases until it disappears completely. This can be explained by the fact that, at low concentrations of alcohol, there are a sufficient number of unoccupied catalytic active sites. As the alcohol concentration increases, the number of alcohol



**Fig. 9.** A kinetic study of the electrochemical behavior of GPE-MgAl-C-Ni(II)L (A) Evolution of anodic and cathodic currents I<sub>pa</sub> and I<sub>pc</sub> as a function of the square root of the balayage speed V<sup>1/2</sup>, (B) Evolution of anodic and cathodic potentials E<sub>pa</sub> and E<sub>pc</sub> as a function of log v (Vs<sup>-1</sup>).

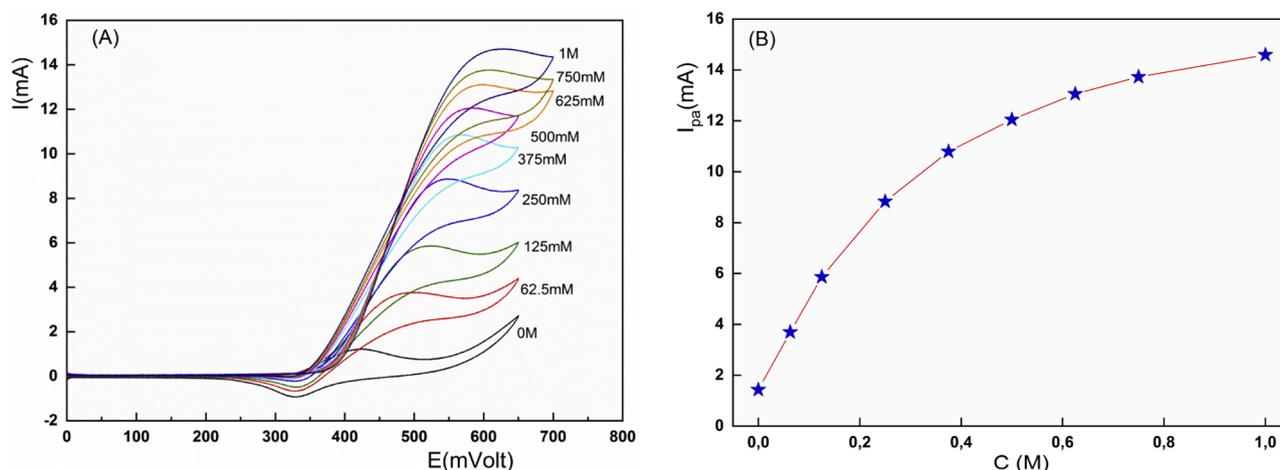
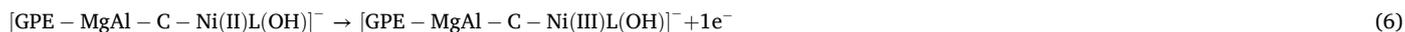
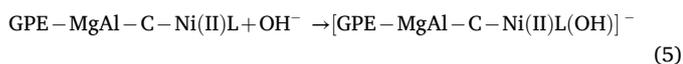


Fig. 10. (A) Cyclic voltammograms on GPE-MgAl-C-Ni(II)L for electrocatalytic methanol oxidation at balayage speeds of  $15 \text{ mVs}^{-1}$  0.1 M KOH with concentrations ranging from 62.5 mM to 1 M Methanol. (B) Electrocatalytic potential ( $i_{pa}$ ) curve versus methanol concentration.

molecules dispersed on the electrode surface increases sufficiently to reach a saturated state. This means: All catalytic sites are occupied by the adsorbed molecules. This prevents the large diffusion of hydroxyl groups to the surface and provides the redox cycling. Therefore, the regeneration of the catalytic sites was prevented and the electrocatalytic current reached its maximum values.

It should be noted that at low methanol concentrations, the rate of the chemical reduction reaction of the Ni(III) species formed during the forward scan and in the first stage of the reverse scan by the adsorbate is inadequate. This suggests that the cathodic peaks of the Ni(III)/Ni(II) system occur with increasing methanol concentration. However, as soon as the methanol concentration reaches a significant value, the oxidation of the same species to Ni(II) becomes limited again by the difficulty of diffusing the hydroxyl group to the electrode surface. The electrochemical reactions can be expressed as follows:



### 3.4.3. Effect of the scan rate on the anodic peak current

To gain further insight into the mechanism and dominant regime of the different interactions occurring on the electrode surface, cyclic voltammograms were recorded with the new modified electrode (GPE-MgAl-C-Ni(II)L) at different scan rates (Fig. 11). According to the curves obtained, the potential required for the oxidation of Ni(II) to Ni(III) species increases with increasing scan rate. At the same time, the potential for methanol oxidation under electrocatalytic conditions shifts significantly towards more anodic potentials. This can be explained by a kinetic constraint involved in the chemical reaction between the catalytic sites of Ni(III) dispersed on the surface of the composite modified electrode. Thus, when the scanning rate becomes sufficiently high, it suggests that methanol molecules are involved in the oxidation reaction governed by heterogeneous catalysis. This induces a slow reaction on our new modified electrode (GPE-MgAl-C-Ni(II)L).

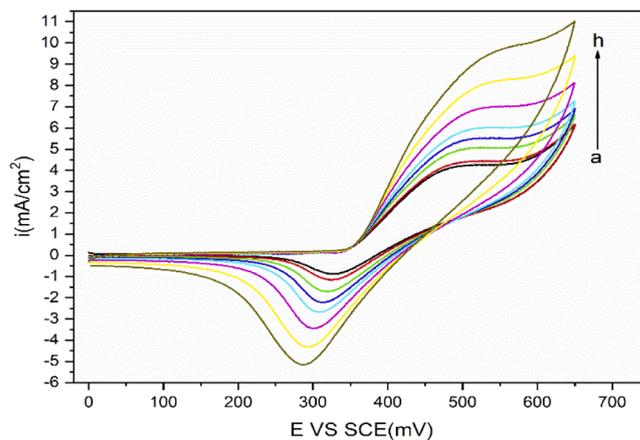
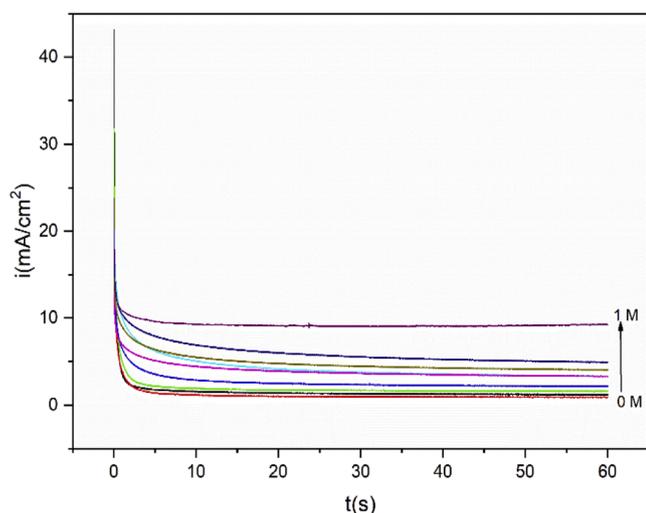


Fig. 11. Cyclic voltammograms of GPE-Mg-Al-C-Ni(II)L in the presence of 0.1 M of methanol in 0.1 M KOH at v: (a) 15, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50, (f) 70, (g) 100 (h) 140  $\text{mVs}^{-1}$  respectively.

Furthermore, with increasing scan rate, the anodic peak current of the Ni(III)/Ni(II) redox pair increases. At high scan rates, the oxidation process of the methanol molecules does not have enough time to occur. Consequently, the reaction is very limited [65,69-71].

### 3.5. Chronoamperometry of methanol electrocatalysis with different concentrations

The results of the chronoamperometric study indicate the speed of the chemical reaction between the catalytic sites of the nickel complex (as a transition metal) and the methanol molecules during electro-oxidation. The response of the amperometric sensor is relatively fast, taking less than 3 minutes to generate a steady current after the addition of methanol, as shown in Fig. 12. This suggests that at a concentration of 1 M, the highest current density is observed for the electro-oxidation of



**Fig. 12.** Chronoamperometry curves of GPE-MgAl-C-Ni(II)L in the absence and presence of methanol at various concentrations (0 M, 20Mm, 50Mm, 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M, 0.5 M and 1 M).

methanol. The current density at this concentration is significantly higher than at lower substrate concentrations. This observation is in good agreement with the behavior of the electrocatalytic activity as studied by means of cyclic voltammetry measurements. Furthermore, the constant current plateau observed for this new modified electrode at different concentrations is an indication of the stability of the electrode with respect to methanol oxidation [15,32,65,70,72,73].

### 3.6. Electrocatalytic activity measurements of GPE- MgAl-C-Ni(II)L by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The electrocatalytic activity of GPE-MgAl-C-Ni(II)L as a binder-free working electrode in alkaline media was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Pt and Ag/AgCl electrodes were used as counter and reference electrodes, respectively.

Figure 13.as hows Nyquist plots and simulated curves for GPE-MgAl-

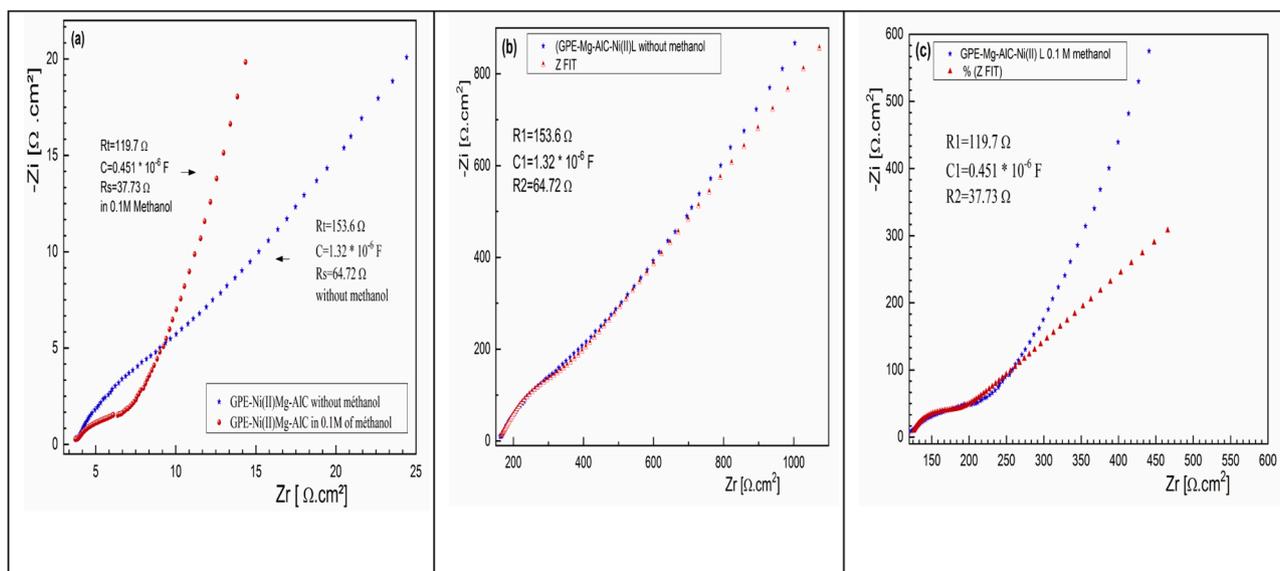
C-Ni(II)L. The x-axis ( $Z_r$ ) represents the real part of the total complex resistance, while the y-axis ( $Z_i$ ) represents the imaginary components derived from capacitor reactance and resistance. The simulated curves were obtained by fitting the experimental data with an equivalent circuit, as shown in the insets of Fig. 13.b and 13.c, using the Z-View software.

The Nyquist plot typically shows a semi circle at higher frequencies, corresponding to electron transfer limited, and a linear part at lower frequencies, representing diffusion limited. In general terms,  $R_t$ ,  $R_s$  and  $C$  represent the charge transfer resistance, the solution resistance and the double layer capacitance, respectively.  $R_t$  can be used to characterize the interfacial properties of the electrode. Its value changes with different substances adsorbed on the electrode surface.

Based on the simulation results, GPE-MgAl-C-Ni(II)L in 0.1 M methanol showed lower charge transfer resistance and solution resistance values (119.7 Ohm and 37.73 Ohm, respectively) than GPE-MgAl-C-Ni(II)L without methanol (153.6 Ohm and 64.72 Ohm, respectively). The capacitance values also increased from  $0.45 \times 10^{-6}$  F to  $1.32 \times 10^{-6}$  F. This suggests that GPE-MgAl-C-Ni(II)L has a high conductivity in the presence of methanol, which facilitates the electron transfer during the methanol oxidation reaction and enhances the electrochemical activity [74,75].

The catalytic performance of the GPE-MgAl-C-Ni(II)L modified electrode for the electrooxidation of methanol has been compared with other recently studied electrocatalysts (Table SM.3). The electrochemical efficiency is compared as a function of the electrolyte used, the  $E_p$  obtained and the current densities achieved. It is clear that our composite modified electrode shows an excellent response. It is comparable and even superior to other catalysts reported in the literature with a lower alkali concentration.

The comparative study highlights the role of complexation of Ni with ligands that provide a large electrochemically active surface area. The interlamellar structure favors the diffusion of both hydroxyl groups and methanol. The water molecule present between the layers could participate in the electrochemical process. Therefore, the electro-oxidation efficiency of LDH immobilized Ni(II) L Schiff base complex is important.



**Fig. 13.** EIS curves of (a) GPE-MgAl-C-Ni (II) L, without and with 0.1 M methanol, (b) Simulated curve of GPE-MgAl-C-Ni (II)L, without methanol, (c) simulated curve of GPE-MgAl-C-Ni(II)L, with 0.1 M methanol.

#### 4. Conclusion

In this study, a novel heterogeneous catalyst was synthesized by interaction immobilization of Ni(II)L Schiff base complex derived from 1,2-diaminopropane and 2,5-dihydroxybenzaldehyde with Mg-Al layered double hydroxide (MgAl-C-Ni(II)L). The resulting reconstructed (GPE-LDH-C-Ni(II)L) LDH was immobilized by memory effect catalysts, MgAl-C-Ni(II)L, modified with a graphite electrode to form a stable layer. The molecular structures of the syntheses were confirmed by different spectroscopy including FT-IR, UV-Vis, proton-NMR, and XRD and BET.

The results of the theoretical investigation obtained by DFT confirm the potential for intercalating the Ni(II)L complex into the LDH interlamellar space via horizontal alignment. This suggests the formation of various interactions between the Ni complex and the LDH. However, the possibility of the Ni complex existing separately and forming a physical mixture cannot be completely ruled out.

The modified graphite paste electrode (GPE-LDH-C-Ni(II)L) confirmed the expected electrochemical behaviour of the nickel complex (Ni(II)L) previously incorporated into the LDH material, highlighting its robust electrocatalytic activity and stability in the methanol electrooxidation reaction. This behavior results from the Ox/Red reactions of nickel as transition metal catalyst for methanol oxidation reactions. Especially at low substrate concentrations, the conversion process from Ni(II) to Ni(III) species appears to be faster than the simple oxidation reaction of methanol. The catalytic process is dominated by a diffusion phenomenon at low methanol concentrations. Conversely, the reaction is catalyzed by interactions between methanol and Ni(III) sites at elevated concentrations at higher scan speeds and methanol concentrations. The formation of Ni(III) ions on the surface of the GPE-MgAl-C-Ni(II)L electrode during oxidation in an alkaline medium was the efficient catalytic reaction observed in the conversion of methanol to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). However, in view of its instability under these experimental conditions, the methanol molecules undergo partial oxidation to formic acid (HCOOH), an intermediate with low stability, which ultimately leads to the rapid formation of more stable small molecules such as CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. It is worth noting that CO<sub>2</sub> is considered to be a toxic compound for this catalyst. This leads to the non-regeneration of catalytic sites. This leads to a significant decrease in the intensity of the peak current (ipa). This means the rapid extinction of the electrocatalytic activity or the total loss of the catalysis process. Chronoamperometric experiments further confirmed that when the working electrode remains stable in the presence of methanol as a substrate, the chemical oxidation reaction of methanol is faster.

#### CRedit authorship contribution statement

**Benaïdja Yasmina:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Methodology, Investigation, Conceptualization. **Bounoukta Charf Eddine:** Supervision, Visualization, Writing – review & editing. **Fenni Manel:** Visualization, Supervision, Investigation. **Sid Dounia:** Investigation, Formal analysis, Data curation. **Bezzi Hamza:** Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Ourari Ali:** Writing – review & editing, Supervision, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Bourzami Riadh:** Formal analysis, Software, Visualization. **Boutahala Mokhtar:** Writing – original draft, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgement

The authors would like to thank the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for its research support, and the LGPC laboratory at Ferhat Abbas University, Setif 1 for the financial support for this research.

#### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2024.139581.

#### Références

- [1] S. Albertazzi, F. Basile, A. Vaccari, Catalytic properties of layered double hydroxides, in: F. Wypych (Ed.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp. 496–547.
- [2] S. Albertazzi, F. Basile, P. Benito, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari, Effect of silicates on the structure of Ni-containing catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors, *Catal. Today* 128 (2007) 258–263.
- [3] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, A. Vaccari, Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production, *Appl. Clay. Sci.* 48 (2010) 250–259.
- [4] El Mostafa Moujahid, Jerome Inacio, Jean-Pierre Besse, Fabrice Leroux, Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (2003) 37–46.
- [5] Xu Chen, Chenglin Fu, Yi Wang, Wensheng Yang, David G Evans, Direct electrochemistry and electrocatalysis based on a film of horseradish peroxidase intercalated into Ni–Al layered double hydroxide nanosheets, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2008) 356–361.
- [6] H. Chen, C. Mousty, S. Cosnier, C. Silveira, J.J.G. Moura, M.G. Almeida, Highly sensitive nitrite biosensor based on the electrical wiring of nitrite reductase by [ZnCr–AQS] LDH, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2240–2245.
- [7] Forano Claude, *Remédiation environnementale impliquant des hydroxydes doubles en couches*. Science et technologie des interfaces, 2004.
- [8] Wu Xilin, Tan Xiaoli, Yang Shitong, Wen Tao, Guo Hongli, Wang Xiangke, Xu. Anwu, Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides, *Water. Res.* 47 (2013) 4159–4168.
- [9] J. He, H.M. Shi, C.G. Yu, On the structure of layered double hydroxides intercalated with titanium tartrate complex for catalytic asymmetric sulfoxidation, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17819–17828.
- [10] Shirley Nakagaki, Kelly A.D.F. Castro, Geani M. Ucoski, Vanessa Prévot MatilteHalma, Claude Forano, Wypych Fernando, Anionic Iron(III) Porphyrin Immobilized on/into Exfoliated Macroporous Layered Double Hydroxides as Catalyst for Oxidation Reactions, *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (12) (2014) 2329–2338.
- [11] K.M. Parida, SudarshanSingha MitaraniSahoo, A novel approach towards solvent-free epoxidation of cyclohexene by Ti(IV)–Schiff base complex-intercalated LDH using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant, *J. Catal.* 276 (2010) 161–169.
- [12] Samiran Bhattacharjee and James A. Anderson. Synthesis and characterization of novel chiral sulfonato–salen–manganese(III) complex in a zinc–aluminium LDH host. (2004) 554–555.
- [13] Ming-Zhao Wang, Ying Li, Jin-Jin Ji, Gai-Ling Huang, Xin Zhang, Si-Hui Li, Xiao-Jing Yang. Novel hybrids of Cu II ternary complexes of salicylidene-amino acid Schiff base with phenanthroline (or bipyridine) intercalated in Mg/Al-NO-layered double hydroxide. 24(2013) 593–596.
- [14] N. Lu, B. Li, B. Fan, W. Guo, A novel method for the preparation of Co Schiff-base functionalized MgAl layered double hydroxides, *Mater. Chem. Phys.* 167 (2015) 219–224.
- [15] Shuli Luo, Lei Qian, Menglong Liao, Hu Xiaorong, Dan Xiao, Surface and interface engineering of CoN-layered double hydroxides for efficient methanol oxidation reaction, *R. Soc. Chem. RSC Adv.* 7 (2017) 45294–45303.
- [16] Li Liang, Yang Ya, Wang Yaowei, Liang Manli, Huang Yuanxing, Electrochemical activity of layered double hydroxides supported nano Pt clusters toward methanol oxidation reaction in alkaline solutions, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (3) (2020) 5463–5473.
- [17] Ourari Ali, Nora Hellal, Noureddine Charef, Djouhra Aggoun, Elaboration of new electrodes with carbon paste containing polystyrene functionalized by pentadentate nickel(II)-Schiff base complex – Application to the electrooxidation reaction of methanol and its aliphatic analogs, *J. Electacta* (2015), 02.154.
- [18] James A. Anderson Samiran Bhattacharjee, Comparison of the epoxidation of cyclohexene, dicyclopentadiene and 1,5-cyclooctadiene over LDH hosted Fe and Mn sulfonato-salen complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 249 (2006) 103–110.
- [19] Chen Shen, Lin Liu, Jiadong Zhou JuanjuanMa, Shusu Zhang, Han Cheng, Yuting Ge, Tianlin Zhang, Zhiwei Tong, Bin Zhang, The direct assembly of

- metalloporphyrin and Mg–Al layered double hydroxides nanosheets: a highly efficient catalyst for the green epoxidation of olefin, *Springer J. Mater. Sci. Polym. Biopolym.* 55 (25) (2020).
- [20] Marco-A. López-Martínez, Ian J. Shannon, Tartaric acid–Ni supported catalysts obtained from hydrotalcite-like compounds: Effects of catalyst preparation variables on enantioselectivity, *Appl. Catal. A: General* 435–436 (2012) 123–130.
- [21] K.M. Parida, SudarshanSingha MitaraniSahoo, Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation, *J. Mol. Catal. A* 329 (2010) 7–12.
- [22] E.A.Prasetyanto Sujandi, D.-S. Han, S.-C. Lee, S.-E. Park, Immobilization of Co(III) using tethered cyclam ligand on SBA-15 mesoporous silica for aerial oxidation of ethylbenzene, *Catal. Today* 141 (2009) 374–377.
- [23] A. Merz, *Top. Curr. Chem.*, in: E. Steckhan (Ed.), *Electrochemistry IV*, Vol. 152, (1990), p. 49.
- [24] Shimaa Gamil, M.A. Waleed, El Roubay, Manuel Antuch, I.T. Zedan, Nanohybrid layered double hydroxide materials as efficient catalysts for enhanced methanol electrooxidation, *RSC. Adv.* 9 (2019) 13503–13514.
- [25] Y. Wang, H. Ji, W. Peng, L. Liu, F. Gao, M. Li, Gold nanoparticle-coated Ni/Al layered double hydroxides on glassy carbon electrode for enhanced methanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 9324–9329.
- [26] Z. Li, M. Shao, H. An, Z. Wang, S. Xu, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Fast electro-synthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions, *Chem. Sci.* 6 (2015) 6624–6631.
- [27] Y. Vlamidis, S.L. Fiorilli, M. Giorgetti, I. Gualandi, E. Scavetta, D. Tonelli, Role of Fe in the oxidation of methanol electrocatalyzed by Ni based layered double hydroxides: X-ray spectroscopic and electrochemical studies, *RSC. Adv.* 6 (2016) 110976–110985.
- [28] Jagat Singh Kirar, Savita Khare, Cu(II) Schiff base complex intercalated into layered double hydroxide for selective oxidation of ethylbenzene under solvent-free conditions, *RSC. Adv.* 8 (2018) 18814–18827.
- [29] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *J. Catal.* 94 (1985) 547–557.
- [30] M. Revenga-para, Encamacion Lorenzo, Félix Pariente, Synthesis and electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine of a new family of hydroquinone salophen derivatives: application to construction of hydrazine sensors, *Sens. Actuators Chem. B* 107 (2005) 678–687.
- [31] M. Sahina, N. Kocak, U. Arslan, O. Sahin, M. Yilmaz, Bis-Schiff Base Derivatives of 2,5-Dihydroxybenzaldehyde: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Their Cu(II), Co(II) and Zn(II) Complexes, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 50 (2013) 821–827.
- [32] Ali Ourari, Bouzid Ketfi, Larbi Zerroual, Elaboration of modified poly(Ni II-DHS) films as electrodes by the electropolymerization of Ni(II)-[5, 5'-dihydroxySalen] onto indium tin oxide surface and study of their electrocatalytic behavior towards aliphatic alcohols, *Arab. J. Chem.* (2014) 1429.
- [33] Sheng-Jie Xia, Feng-Xian Liu, Zhe-Ming Ni, Wei Shi, Ji-Long Xue, Ping-Ping Qian. Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light, *Appl. Catal. B* (2013), 07.060.
- [34] Zujian Huang, Pingxiao Wu, Xing Zhang, Xiaorong Wang, Jinhua Wu, Ping Li, Intercalation of Fe(III) complexes into layered double hydroxides: Synthesis and structural preservation, *Appl. Clay. Sci.* 65–66 (2012) 87–94.
- [35] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raouf, Sayed Reza Hosseini Zavvarmahalleh, Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film, *ElectrochimicaActa* 53 (2008) 2402–2407.
- [36] M.A. Kamyabi, F. Aghajanoloo, J.Electrocatalytic oxidation and determination of nitrite on carbon paste electrode modified with oxovanadium(IV)-4-methyl salophen, *Electroanal. Chem.* 614 (2008) 157–165.
- [37] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib, Carbon-paste electrode modified with cobalt-5-nitrosalophen as a sensitive voltammetric sensor for detection of captopril, *Sens. Actuators B Chem.* 109 (2005) 278–284.
- [38] M.Stanly Kagwanja, J.Christopher Jones, Jon A. McCleverty, Trimetallic complexes containing nickel or palladium and two molybdenum nitrosyl groups, *Polyhedron.* 9 (1997) 1439–1446.
- [39] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, in: *Pore Size and Density. Particle Technology Series*, 16, Springer, Dordrecht, 2004, p. 59.
- [40] D.D.Asouhidou N.K.Lazardis, Kinetics of sorption removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>hydrotalcite, *Water. Res.* 37 (2003) 2875–2882.
- [41] Y.W. You, H.T. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro -2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217–226.
- [42] Y.-J. Lin, D.-Q. Li, D.G. Evans, X. Duan, Modulating effect of Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 286–293.
- [43] J.T. Klopogge, R.L. & Frosi, Infrared emission spectroscopy study of the thermal transformation of Mg-, Ni, and Co-hydrotalcite catalysts, *ApplCatalA: General* 184 (1999) 61–71.
- [44] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, Synthesis and spectroscopy characterisation of deuterated hydrotalcite, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 603–605.
- [45] F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, Time-resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite-like compounds, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1713–1720.
- [46] T. Kameda, T. Yoshioka, T. Hoshi, M. Uchida, T. Okuwaki, The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium aluminium oxide, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 25–29.
- [47] J.T. Klopogge, D. Warton, L. Hickey, R.L. Frost, Infrared and Raman study of interlayer anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl O<sub>4</sub><sup>-</sup> in Mg/Al Hydrotalcite, *Amer. Miner.* 87 (2002) 623–629.
- [48] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [49] J.P. Collman, et al., in: T.G.Spiro Ed. 2, *NY Wiley (Eds.), Metal Ions in Biol.* (1980) 1.
- [50] B.V. Iara, J. Inés, Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile, *Coll. Surf. A* 290 (2006) 106–111.
- [51] S.K. Tadavi, A.A. Yadav, R.S. Bendre, Synthesis and characterization of a novel Schiff base of 1,2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes: Single crystal structures and biological activities, *J. Mol. Struct.* (2017), 09.112.
- [52] R.Rojas Delgado, M.ArandigoyenVidaurre b, C.P.D e P auli, M.J.Avena M.A. Ulibarria, Surface-charging behavior of Zn–Cr layered double hydroxide, *J. Colloid. Interface Sci.* 280 (2004) 431–441.
- [53] H.N. Tran, C.-C. Lin, H.-P. Chao, Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions, *Sep. Purif. Technol.* 192 (2018) 36–45.
- [54] Françoise Rouquerol., Laurent Luciani, Philip Lewellyn, Renaud Denoyel, Jean rouquerol. *Texture des matériaux poreux ou poreux, Technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation* (2003).
- [55] S.J. Gregg, S.W K, Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage*, Academic Press, London, 1982, 303 Seiten.
- [56] A.V. Radha, P.V. Kamath, C. Shivakumara, Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach", *ActaCryst B63* (2007) 243–250, <https://doi.org/10.1107/S010876810700122X>.
- [57] Dounia Sid, RiadhBourzami MiladBaitiche, FerhatDjrboua RoufaidaMerir, Antonio Gil, Mokhtar Boutahala, Experimental and theoretical studies of the interaction of ketoprofen in halloysite nanotubes, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 627 (2021) 127136, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127136>.
- [58] Assia Benhouria, H Zeghouane Boudiaf, Riadh Bourzami, Ferhat Djerboua, B. H. Hameed, Mokhtar Boutahala, Cross-linked chitosan-epichlorohydrin/bentonite composite for reactive orange 16 dye removal: Experimental study and molecular dynamic simulation, *Int. J. Biol. Macromol* 242 (1) (2023) 124786, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124786>. Part 2.
- [59] Dounia Sid, LekhmiciArrar MiladBaitiche, RiadhBourzami FerhatDjrboua, Pierre Alcouffe, Mokhtar Boutahala, Antonio Gil, Laurent David, Marc Le Borgne, Improved biological performance of ketoprofen using novel modified halloysite clay nanotubes, *Appl. Clay. Sci.* 216 (2022) 106341, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106341>.
- [60] Mohammed Kebir, Riadh Bourzami, Nouredine Nasrallah, Seif El Islam Lebouchera, Fayçal Dergal, Riad Ladji, Mohamed Trari, Hamed Ben Harharah, Atef el Jery, Ahmed Amine Azzaz, Lotfik hezami, Pharmaceutical pollutants adsorption onto activated carbon: isotherm, kinetic investigations and DFT modeling approaches, *ComptesRendus. Chimie* 25 (2022) 9–25, <https://doi.org/10.5802/crchim.161>. S2.
- [61] D. Sid, M. Baitiche, R. Bourzami, F. Djerboua, M. Boutahala, Experimental and theoretical studies of interaction of ketoprofen in halloysite nanotubes, *Colloids. Surf. A.* 627 (2021) 127136–127145, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127136>.
- [62] L. Ouksef, R. Bourzami, S. Chafaa, N. Chafai, Solvent and catalyst-free synthesis, corrosion protection, thermodynamic, MDS and DFT calculation of two environmentally friendly bis-phosphonic acids, *J. Mol. Struct.* 1222 (2020) 128813–128825, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128813>.
- [63] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raouf, Saeid Safshekan, Nickel modified ionic liquid/ carbon paste electrode for highly efficient electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline medium, *J. Solid. State Electrochem.* 16 (2012) 2617–2622.
- [64] L. Zheng, et J.F. Song, Nickel(II)-baicalein complex modified multiwall carbon nanotube paste electrode and its electrocatalytic oxidation toward glycine, *Anal. Biochem.* 391 (2009) 56–63.
- [65] Yin ling Wang, Dandan Zhang, Wei Peng, Lin Liu, Maoguo Li, Electrocatalytic oxidation of methanol at Ni–Al layered double hydroxide film modified electrode in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5754–5758.
- [66] Jiun. Liu, Kinetics of methanol oxidation on poly(Ni<sup>II</sup>-tetramethylidibenzotetraazaannulene)-modified electrodes, *Elec. Acta* 49 (2004) 3235–3241.
- [67] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente, Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified with conductive films derived from Ni<sup>II</sup>-(N,N-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene), *Sens. Actuators B* 130 (2008) 730–738.

- [68] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1) (1979) 19–28.
- [69] Wenyang Wang, Ruifeng Li, Binbin Fan, Jinghong Ma, Rong Zhang, Mesoporous zeolite LTA-encapsulated Ni(II)-Schiff base complex: an efficient heterogeneous catalyst for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media, *Springer-Ionics* 21 (9) (2015) 2591–2602.
- [70] Banafsheh Norouzi, Mehdi Norouzi, Methanol electrooxidation on novel modified carbon paste electrodes with supported poly (isonicotinic acid) (sodium dodecyl sulfate)/Ni-Co electrocatalysts, *J. Solid. State Electrochem.* 16 (2012) 3003–3010.
- [71] Mohamed M. EL-Deeb, Waleed M.A.El Roubay, Ahmed A. Farghali AbdallaAbdelwahab, Effect of pore geometry on the electrocatalytic performance of nickel cobaltite/carbon xerogel nanocomposite for methanol oxidation, *J. Elect. Acta.* (2017), 10.152.
- [72] Ghada M. Abdelrazek, Mohamed M. EL-Deeb, Ahmed A. Farghali, F Agustín, Pérez-cadenas and abdallaabdelwahab. design of self-supported flexible nanostarsmfldh@ carbon xerogel-modified electrode for methanol oxidation, *Materials* 14 (2021) 5271.
- [73] Anwar-ul-Haq Ali Shah Nabila Yasmeen Gul Rahman Salma Bilal. High electrocatalyticbehaviour of ni impregnated conducting polymer coated platinum and graphite electrodes for electrooxidation of methanol. *J. Electacta.* (2016).12.085.
- [74] Shuli Luo, Lei Qian, Menglong Liao, Xiaorong Hu, Dan Xiao, Surface and interface engineering of CoNi layered double hydroxides for efficient methanol oxidation reaction, *R. Soc. Chem. Adv* 7 (2017) 45294–45303.
- [75] Liang Li, Ya Yang, Yaowei Wang, Manli Liang, Yuanxing Huang, Electrochemical activity of layered double hydroxides supported nano Pt clusters toward methanol oxidation reaction in alkaline solutions, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (3) (2020) 5463–5473.

# Résumé

---

## Résumé

Deux nouveaux catalyseurs hétérogènes, désignés sous les noms de (MgAl-C-Ni(II) L<sub>1</sub> et MgAl-C-Ni(II) L<sub>2</sub>), ont été synthétisés par l'intercalation d'un complexe de base de Schiff Ni(II) dérivé de la condensation de 1,2-diaminopropane sur 2,5-dihydroxybenzaldéhyde et de l'acide 3,4-diaminobenzoïque sur le salicylaldéhyde dans un hydroxyde double lamellaire calciné (MgAl-C) par la méthode de reconstruction. Ce catalyseur a été appliqué pour la réaction d'électro-oxydation du méthanol, et son comportement électrochimique a été étudié par des expériences de voltammétrie cyclique dans une solution de KOH 1M. La caractérisation physicochimique a démontré l'immobilisation du complexe Ni(II) base de Schiff sur l'espace interfoliaire de l'hydroxyde double lamellaire, ainsi que sa production. Des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisées pour étudier l'interaction formée dans l'espace interlamellaire d'HDL, ainsi que les caractéristiques structurales et texturales et les conditions potentielles d'insertion du complexe. Le (MgAl-C-Ni(II) L) obtenu a été combiné avec de la poudre de graphite, créant une électrode modifiée pour étudier les réactions d'électro-oxydation avec le méthanol. La réaction d'oxydation du méthanol a montré des améliorations significatives des courants de pic (ipa) avec l'augmentation de la concentration de méthanol. L'électrode modifiée a démontré une haute activité électrocatalytique et une stabilité dans un milieu alcalin, induisant des pics d'oxydation électrocatalytique à de faibles potentiels avec des densités de courant plus élevées. L'impact de paramètres tels que les vitesses de balayage et la concentration de méthanol sur la réaction d'électro-oxydation a été systématiquement examiné. Les résultats soulignent le potentiel prometteur de (MgAl-C-Ni(II) L) en tant que catalyseur efficace pour la réaction d'électro-oxydation, suggérant des applications pratiques dans les systèmes électrochimiques.

**Mots-clés :** complexe de base de Schiff, HDLs, intercalation-coordination, électrode modifiée, oxydation du méthanol.

## Abstract

Two new heterogeneous catalyst, designated as (MgAl-C-Ni(II) L<sub>1</sub> and MgAl-C-Ni(II) L<sub>2</sub>), were synthesized by the intercalation of a Ni(II)-Schiff base complex derived from the condensation of 1,2-diaminopropane with 2,5-dihydroxybenzaldehyde and from 3,4-diaminobenzoic acid with salicylaldehyde into calcined layered double hydroxide (MgAl-C) by reconstruction method. This catalyst was applied for electro-oxidation reaction of methanol, and its electrochemical behavior was investigated through cyclic voltammetry experiments in a 1M KOH solution. The physicochemical characterization demonstrated the immobilization of the Ni(II) Schiff base complex on the LDH interlayer as well as its production. Density functional theory (DFT) based simulations were used to study the formed interaction in the LDH interlamellar space, as well as the structural-textural features and potential complex insertion setting. The (MgAl-C-Ni (II) L<sub>1</sub>) catalyst was mixed with graphite powder, creating a modified electrode designed to improve electrocatalytic performance. The Methanol oxidation reaction demonstrated significant enhancements in peak currents (ipa) with increasing methanol concentration. The modified electrode exhibited high electrocatalytic activity and stability in an alkaline medium, inducing electrocatalytic oxidation peaks at low potentials with higher current densities. The impact of parameters such as scan rates and methanol concentration on electro-oxidation reaction was systematically examined. The findings highlight the promising potential of (MgAl-C-Ni (II) L<sub>1</sub>) as an efficient catalyst for electro-oxidation reaction, suggesting practical applications in electrochemical systems.

**Keywords:** Schiff base complex, LDHs, Intercalation-coordination, Modified electrode, methanol oxidation.

## ملخص

تم تحضير محفزين جديدين غير متجانسين ، يُرمز لهما بـ (MgAl-C-Ni(II) L<sub>1</sub>) و (MgAl-C-Ni(II) L<sub>2</sub>) من خلال التداخل مع مركب النيكل (2) - قاعدة شيف المستخلص من تكاثف 1,2-ثنائي أمينو بروبان مع 2,5-ديهيدروكسي بنزالدهيد ومن حمض 3,4-ثنائي أمينو بنزويك على ساليسيل ألدهيد في هيدروكسيد مزدوج الطبقات المكلس (MgAl-C) عن طريق اعادة البناء تم تطبيق المحفز الاول في تفاعل الأكسدة الكهربية للميثانول، وتم التحقيق في سلوكه الكهربي الكيمائي من خلال تجارب الفولتمترية الدورية في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز 1مول/أظهرت الخصائص الفيزيائية و الكيميائية تشكل معقد النيكل-قاعدة شيف و تثبيته في الفراغ البيني للهيدروكسيل مزدوج الطبقات كما تم استخدام محاكاة تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لدراسة التفاعل المتشكل في الفراغ البيني لطبقات الهيدروكسيل (HDL) و كذلك الخصائص الهيكلية و النسيجية و الظروف المحتملة لادراج المعقد في الهيدروكسيل.

لتحسين الخصائص التحفيزية الكهربية، تم دمج المركب المتجصل عليه مع مسحوق الجرافيت، مما أدى إلى إنشاء قطب معدل لدراسة تفاعلات الأكسدة الكهربية مع الميثانول. أظهرت تفاعل أكسدة الميثانول تحسينات كبيرة في تيارات الذروة مع زيادة تركيز الميثانول. أظهر القطب المعدل نشاطاً تحفيزياً كهربائياً عالياً وثباتاً في وسط قلوي، مما أدى إلى تحفيز قمع الأكسدة الكهربية عند جهود منخفضة مع كثافات تيار أعلى. تم فحص تأثير العوامل مثل معدلات المسح وتركيز الميثانول على تفاعل الأكسدة الكهربية بشكل منهجي. تُبرز النتائج الإمكانيات الواعدة للمركب كمحفز فعال لتفاعل الأكسدة الكهربية، مما يشير إلى تطبيقات عملية في الأنظمة الكهروكيميائية.

**الكلمات المفتاحية:** الغضار الايوني، مركب قاعدة شيف، الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات، التداخل-التنسيق، القطب المعدل، أكسدة الميثانول.