

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE Ferhat ABBAS, SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des Polymères

Par

BEZZA Abdeslam

THEME

Synthèse d'un nouveau matériau polymérique à base de poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) modifié par un complexe base de Schiff de nickel : étude thermique et électrochimique et application à l'électro-oxydation de l'éthanol.

Soutenue le : 24 /04 /2019

Devant le jury d'examen, composé de :

BOUNEKHEL Mahmoud
BOUZERAFA Brahim
BENGHANEM Fatiha
HELLATI Abdelhak
TABTI Salima
BAHLOUL Ahmed

Pr., Université Ferhat ABBAS, Sétif-1
Pr., Université Ferhat ABBAS, Sétif-1
Pr., Université Ferhat ABBAS, Sétif-1
M.C.A., Université M. E. EL IBRAHIMI, BBA,
M.C.A., Université M. E. EL IBRAHIMI, BBA
M.C.A., Université M. E. EL IBRAHIMI, BBA

Président
Directeur
Examinatrice
Examinateur
Examinatrice
Examinateur

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer en premier lieu mes remerciements les plus sincères au professeur Brahim BOUZERAFA, mon directeur de thèse, pour le soutien qu'il m'a apporté lors de la préparation de cette thèse, pour ses conseils précieux dans le plan du travail expérimental après les difficultés auxquelles nous nous sommes confrontées et son orientation judicieuse qui nous a permis de mener à bien et finaliser ce projet de thèse de doctorat.

J'exprime aussi ma profonde reconnaissance à monsieur le Pr. Ali OURARI, en premier lieu de m'avoir accepté dans son laboratoire, d'avoir mis à ma disposition tous les équipements et produits chimiques dont j'avais besoin pour mes différentes synthèses. Et en second lieu, pour ses conseils avisés et précieux qui m'ont permis de s'accommoder à l'axe de recherche qu'il a supervisé depuis plusieurs décennies, et surtout en particulier avec l'une de ses équipes de recherche, dirigée par Madame Pr. OUENNOUGH YASMINA et sans oublier l'aide précieuse de sa collègue Dr. AGGOUN Djouhra., dans la partie électrochimique de ma thèse.

Je ne saurais oublier mon collègue et ami, BEZZI Hamza, pour son aide efficace pour l'une des parties expérimentales originale et surtout son expérience aguerrie dans le domaine électrochimique de chronoampérométrie, surtout lors de ces deux dernières années.

Je remercie vivement Docteurs García González MARTA et Daniel LÓPEZ, directeur de l'ICTP (SCIC) de l'université de Madrid, d'avoir pris en charge toutes les analyses de mes échantillons dans un temps record, de manière professionnelle et très précise et pour leur aide dans l'interprétation de quelques caractérisations physiques d'EDX et de MEB des échantillons mis au point.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. BOUNEKHEL Mahmoud, professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 de me faire l'honneur de présider le jury de la soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail, en les citant comme suit :

- Mr. Dr. BAHLOUL Ahmed, Maître de conférences à l'université Bachir EL IBRAHIMI Bordj Bou- Arreridj,
- Mademoiselle Professeur BEN GHANEM Fatiha de l'université Ferhat ABBAS Sétif-1,
- Mr. Dr. HELLATI Abdelhak, Maître de conférences à l'université Bachir EL IBRAHIMI Bordj Bou- Arreridj,
- Et enfin Mademoiselle Dr. THABTI Salima, Maître de conférences à l'université Bachir EL IBRAHIMI Bordj Bou- Arreridj.

Dédicaces

*Je
dédie
ce modeste
travail au fond
du cœur à ma femme
qui m'a encouragé avec toutes
ces forces et aidé durant la préparation de
cette thèse. Je la remercie pour sa
présence, sa bienveillance, sa
patience, et pour
tout L'aide
qu'elle m'a
apporté.
kh.*

Liste des schémas

<u>Schéma 1</u> : Différentes structures de vinylpyridines. (a) : 2-vinylpyridine, (b) : 4-vinylpyridine et (c) : 2-vinyl-6-méthyl-pyridine.....	6
<u>Schéma 2</u> : Réaction de polymérisation du 4-vinylpyridine par les molécules acides.	8
<u>Schéma 3</u> : Réaction de polymérisation des sels de 4-vinylpyridine dans les systèmes dilués....	9
<u>Schéma 4</u> : Schéma réactionnel pour l'obtention du PVP supporté par le dichromate d'argent (I) et son utilisation dans l'oxydation des : (a) : Alcools, (b) : Oximes, (c) : Thiols et (d) : Hydrocarbures aromatiques.....	12
<u>Schéma 5</u> : Schéma réactionnel pour l'obtention du poly(N-butyl-4-vinylpyridinium) periodate, iodate, bromate (II) et leur utilisation dans l'oxydation des : (a) : Alcools, (b) : Glycols (c) : Oximes, (d) : Hydroquinones et (e) : Thiols.....	13
<u>Schéma 6</u> : Schéma réactionnel de synthèse du pol(vinylpyridine) supporté par le peroxodisulphate (III) et son utilisation dans : (a) : Para-iodination et (b) : Para-bromination chimiosélectif des composés aromatiques.....	14
<u>Schéma 7</u> : Schéma d'électro-oxydation des alcools en utilisant le produit (V) , généré et recyclé in situ.....	14
<u>Schéma 8</u> : Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	15
<u>Schéma 9</u> : Séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.....	16
<u>Schéma 10</u> : Différents types de ligand base de Schiff.....	16
<u>Schéma 11</u> : Réaction entre le salicyaldéhyde et une diamine pour l'obtention d'une base de Schiff tétradentate.....	17
<u>Schéma 12</u> : Réaction de formation d'une base de Schiff bidentate.....	18
<u>Schéma 13</u> : Illustration de la catalyse hétérogène.....	23
<u>Schéma 14</u> : Illustration de la catalyse homogène.....	23

<u>Schéma 15</u> : Oxydation de l'alcool benzylique par le complexe polypyridyl ruthénium-oxo....	24
<u>Schéma 16</u> : Structure de quelques ligands utilisés dans l'électro-oxydation des alcools. (a) : α , α' -NC ₅ H ₄ C(H)=N(C ₆ H ₄) _n NH ₂ ; (b) : Bis(2-pyridyl)pyrazol ; (c) : 3,6-di-(4- méthylpyrid-2-yl)pyridazine ; (d) : N, N-bis(2-pyridyl)ethylamine.....	25
<u>Schéma 17</u> : Voie réactionnelle pour l'obtention de ligand HL.....	46
<u>Schéma 18</u> : Voie réactionnelle pour l'obtention du complexe base de Schiff Ni(II)L ₂	47
<u>Schéma 19</u> : Voie réactionnelle pour l'obtention du poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) quaternisé par le complexe base de Schiff Ni(II)L ₂	48
<u>Schéma 20</u> : Schéma de l'électrode (PVP-DVB)-Ni(II)L ₂ -CBE élaborée.....	56
<u>Schéma 21</u> : Allure générale d'une courbe chronoampérométrique courant-temps.....	72

Liste des tableaux

<u>Tableau 1</u> : Résultats de l'analyse élémentaire.....	50
---	----

Liste des Figures

Fig. 1 : Dispositif d'une pile à combustible à alcool direct. (1) : Membrane échangeuse de protons ; (2) et (3) : Couches de catalyseur ; (4) : Couches de distribution de gaz; (5) : Plaques de graphite collecteuses de courant ; (6) : Dispositif d'étanchéité.....	28
Fig. 2 : Dispositif d'une pile à combustible alcaline à alcool direct. (1) : Membrane échangeuse d'anions ; (2) et (3) : Couches de catalyseur ; (4) : Couches de distribution de gaz; (5) : Plaques de graphite collecteuses de courant ; (6) : Dispositif d'étanchéité.....	29
Fig. 3 : Spectres infrarouge de (a) : PVP-co-DVB, (b) : Ni(II)L ₂ , (c) : PVP-co-DVB-Ni(II)L ₂ ..	49
Fig. 4 : Thermogramme TG du poly (4-vinylpyridine-co-divinyl benzène) non modifié obtenu à 10°C/min sous atmosphère d'azote.....	51
Fig. 5 : Thermogrammes (TG/DTG) du complexe Ni(II)L ₂ , obtenus à 10°C/min sous atmosphère d'azote.....	52
Fig. 6 : Thermogramme TG du poly (4-vinylpyridine-co-divinyl benzène) modifié par le complexe Ni(II)L ₂ , obtenu à 10°C/min sous atmosphère d'azote.....	53
Fig. 7 : Diffractogrammes obtenus du PVP-co-DVB et du PVP-co-DVB- Ni(II)L ₂	53
Fig. 8 : Images SEM pour l'électrode mise au point à base de PVP-co-DVB-Ni(II)-L ₂ -CBE à différents agrandissements (A) : 1.0 µm, (B) : 10 µm, (C) : 50 µm, (D) : 500 µm.....	58
Fig. 9 : Electrons secondaires (SE) des atomes de C à 200 pour l'électrode mise au point à base de PVP-co-DVB-Ni(II)-L ₂ -CBE.....	59
Fig. 10 : Electrons secondaires (SE) à 200 µm pour l'électrode mise au point à base de PVP-co-DVB-Ni(II)-L ₂ -CBE des atomes de nickel.....	60
Fig. 11 : Spectre EDX de l'électrode mise au point à base de (PVP-co-DVB)-Ni(II)-L ₂ -CBE..	60
Fig. 12 : Voltamogramme cyclique de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE, obtenu dans 0,1 M de NaOH à 15 mV/s.....	61

Fig. 13 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE, obtenus dans 0,1 M de NaOH à différentes vitesses de balayage.....	62
Fig. 14 : Etude cinétique du comportement électrochimique de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE : (c) : Potentiel anodique E _{pa} en fonction de log v, (d) : Courant anodique I _{pa} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	63
Fig. 15 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE, obtenus dans différentes concentrations de NaOH à 15 mV/s.....	15
Fig. 16 : Cyclovoltamogrammes obtenus pour l'électrode modifiée PVP-co-DVB-Ni(II)-L ₂ -CBE mise au point, enregistrés à la vitesse de balayage de 15 mV.s ⁻¹ sans éthanol et avec [0,1 M] d'éthanol.....	68
Fig. 17 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE, obtenus à 15 mV/s, dans 0,5 M de NaOH et dans différentes concentrations d'éthanol.....	69
Fig. 18 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE, obtenus dans 0,5 M de NaOH et 1 M d'éthanol à différentes vitesses de balayage.....	70
Fig. 19 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL ₂]-CBE, obtenus à 15 mV/s dans 0,1 M d'éthanol et différentes concentrations de NaOH.....	71
Fig. 20 : Chronoampérogrammes obtenus à 550 mV dans 0,5 M NaOH avec différentes concentrations d'éthanol : (a) : 0 M, (b) : 0,02 M, (c) : 0,1 M, (d) : 0,2 M, (e) : 0,5 M, (f) : 1 M.....	73
Fig. 21 : Chronoampérogrammes obtenus à 550 mV dans 1 M d'éthanol avec différentes concentrations de NaOH : (a) : 0,5 M, (b) : 0,7 M, (c) : 0,8 M, (d) : 1 M.....	74
Fig. 22 : Tracé de (I _c /I) en fonction de t ^{1/2} pour 0,02 M d'éthanol.....	75
Fig. 23 : (a) : Chronoampérogramme obtenu à 550 mV dans l'éthanol/NaOH (mole/mole) pour une période de 50 min, (b) : Ajustement linéaire.....	76

Liste des abréviations

GF : Groupe fonctionnel.

DVB : Divinylbenzène.

AZBN : Azobisisobutyronitrile.

DHBP : 2,2'-dihydroxybiphenyl.

NMO : N-methylmorphine-N-Oxide.

DAFC : Pile à combustible à alcool direct.

PEMFC : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

PEM : Membrane échangeuse de protons.

AEM : Membrane échangeuse d'anions.

GDL : Couches de distribution de gaz.

DEFC : Piles à combustibles à éthanol direct.

ROE : Réaction d'oxydation de l'éthanol.

RRE : Réaction de réduction de l'oxygène.

HL₂ : Ligand base de Schiff bidentate (2-{(E)-[3-bromopropyl]imino }methyl}phenol).

Ni(II)L₂ : Complexe de nickel du ligand base de Schiff HL.

PVP-co-DVB : Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène).

CBE : Electrode de noir de carbone.

Table des matières

Introduction	1
I. Rappels bibliographiques sur le poly(vinylpyridine) et son utilisation comme support de réactifs en catalyse, les bases de Schiff et leur complexes de métaux de transition et l'électro-oxydation catalytique d'éthanol dans les piles à combustibles à alcool direct (DAFC).....	6
I.1 Cas du poly(vinylpyridine) et son utilisation comme support en catalyse	6
I.1.1 Les monomères vinylpyridines.....	6
I.1.2 Polymérisation des vinyles pyridines.....	6
I.1.3 Polymérisation radicalaire.....	6
I.1.3.1 Polymérisation anionique.....	7
I.1.3.1.1 Polymérisation initiée par les composés des métaux alcalins	7
I.1.3.1.2 Polymérisation initiée par les composés des métaux alcalino-terreux.....	7
I.1.3.1.3 Polymérisation initiée par les composés des métaux de transitions alkylés.....	8
I.1.3.1.4 Polymérisation des monomères activés.....	8
I.1.4 Copolymérisation des vinylpyridines	9
I.1.4.1 Copolymères statistiques.....	9
I.1.4.2 Copolymères alternés.....	9
I.1.4.3 Copolymères en block et copolymères greffés.....	9
I.1.5 PVPs utilisés comme support de réactifs et leur utilisation en catalyse	10
I.1.5.1 Introduction	10
I.1.5.2 Poly(vinylpyridine) et polystyrène réticulé.....	10
I.1.5.3 Complexes de poly(vinylpyridine) dans les réactions d'oxydation.....	11
I.2 Cas des ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions.....	15
I.2.1 Bases de Schiff	15
I.2.1.1 Synthèse de bases de Schiff	15
I.2.1.2 Classification des bases de Schiff.....	15
I.2.1.2.1 Bases de Schiff monodentates	17
I.2.1.2.2 Bases de Schiff bidentates	17
I.2.1.2.3 Bases de Schiff tridentates.....	17
I.2.1.2.4 Bases de Schiff tétradentates	17
I.2.1.2.5 Bases de Schiff à base de salicylaldéhyde.....	17
I.2.2 Complexes bases de Schiff de métaux de transition.....	18

I.2.2.1	Affinité des complexes bases de Schiff vis-à-vis de l'oxygène	18
I.2.2.2	Utilisation des complexes base de Schiff.....	19
I.2.2.3	Utilisation des complexes base de Schiff en catalyse.....	19
I.2.2.3.1	Catalyse des réactions de polymérisation.....	19
I.2.2.3.2	Catalyse des réactions de réduction de chlorure de thionyle	20
I.2.2.3.3	Catalyse des réactions d'oxydation des composés organiques	20
I.2.2.3.4	Catalyse des réactions de réduction des cétones.....	21
I.2.2.3.5	Catalyse de la réaction d'aldol.....	21
I.2.3	Utilisation des complexes comme électro-catalyseurs dans les réactions d'oxydation	21
I.2.3.1	Introduction	21
I.2.3.2	Principe général de l'électro-catalyse	22
I.2.3.2.1	Electro-catalyse hétérogène	22
I.2.3.2.2	Electro-catalyse homogène	23
I.2.3.3	Electrooxydation des alcools.....	24
I.2.3.3.1	Complexes de Ruthénium.....	24
I.2.3.3.2	Complexes de nickel	26
I.3	Cas des piles à combustibles à alcool direct (DAFC) et l'Electrooxydation catalytique de l'éthanol	27
I.3.1	Piles à combustibles à alcool direct (DAFC)	27
I.3.1.1	Introduction	27
I.3.1.2	Thermodynamique de l'oxydation des alcools.....	28
I.3.1.3	Structure d'une pile à combustible à alcool direct (DAFC).....	28
I.3.1.4	Structure d'une pile à combustible alcaline à alcool direct (ADAFc)	29
I.3.2	Piles à combustibles à éthanol direct (DEFC).....	30
I.3.2.1	Introduction	30
I.3.3	Pile à combustible à éthanol direct de type acide	31
I.3.4	Pile à combustible à éthanol direct de type alcalin.....	32
I.3.4.1	Catalyseurs pour la pile à combustible à éthanol direct.....	32
I.3.4.1.1	Réaction d'oxydation d'éthanol (EOR) sur le platine et ses alliages	33
I.3.4.1.2	Réaction d'oxydation d'éthanol (EOR) sur le Palladium et ses alliages.....	35
I.3.4.1.3	Comparaison entre le Pt et le Pd	35
II.	Synthèse et Caractérisation du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) quaternisé par le complexe base de Schiff de nickel.....	46

II.1	Synthèse des différents produits.....	46
II.1.1	Synthèse du ligand base de Schiff bidentate (HL) : (2-{(E)-[3-bromopropyl]imino [methyl}phenol)	46
II.1.2	Synthèse du complexe de nickel Ni(II)L ₂ du ligand base de Schiff obtenu	46
II.1.3	Synthèse du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) (PVP-co-DVB) quaternisé par le complexe base de Schiff Ni(II)L ₂ obtenu	47
II.2	Caractérisation	48
II.2.1	Spectroscopie infrarouge	48
II.2.2	Analyse élémentaire	50
II.2.3	Analyse thermogravimétrique (TG/ DTG)	51
II.2.4	Analyse WAXS	52
III.	Etude électrochimique de l'électrode à pate de carbone modifié par le poly(4- vinylpyridine-co-divinylbenzène) contenant le complexe de nickel Ni(II)L₂.	55
III.1	Introduction.....	55
III.2	Appareillage, Solvants et Réactifs	55
III.3	Electrode de travail.....	55
III.3.1	Caractérisation de l'électrode élaborée	56
III.4	Etude électrochimique	61
III.4.1	Influence de la vitesse de balayage	62
III.4.2	Influence de la concentration de NaOH	64
IV.	Application de l'électrode modifiée : [poly(vinylpyridine-co-divinylbenzène)-NiL₂]- CBE à l'oxydation électro-catalytique hétérogène de l'éthanol.	67
IV.1	Introduction.....	67
IV.2	Etude de l'électro-oxydation par voltamétrie cyclique	67
IV.2.1	Effet de la concentration de l'éthanol.....	68
IV.2.2	Effet de la vitesse de balayage	69
IV.2.3	Effet de la concentration de NaOH	70
IV.3	Etude de l'électro-oxydation par chronoampérométrie	71
IV.3.1	Introduction.....	71
IV.3.2	Etude chronoampérométrique à différentes concentrations d'éthanol	73
IV.3.3	Stabilité de l'électrode	75
IV.4	Mécanisme réactionnel	77
Conclusion		85

Introduction

De nos jours, les besoins spécifiques de matériaux polymères changent constamment et leurs applications ne cessent de croître de plus en plus. De ce fait, une partie importante de la chimie moléculaire est consacrée à la modification des polymères dans le but d'obtenir des nouvelles structures.

Dans l'axe de la catalyse, les polymères utilisés comme support de réactifs sont devenus un sujet d'intérêt considérable et continu, comme des matériaux insolubles utilisés dans les réactions chimiques [1-3]. Parmi les différents polymères utilisés, ceux qui contiennent l'azote comme hétéroatome ont été largement utilisés pour générer des complexes contenant des ions de métaux de transition dans lesquels cet atome est lié par coordination avec les ions métalliques [4].

D'autre- part, la classe des complexes bases de Schiff constitue un grand intérêt comme des molécules ayant la capacité de faciliter les réactions chimiques en catalyse homogène ou hétérogène [5,6]. Par la suite et en raison de la formation des liaisons de coordination entre les complexes de métaux de transition et la structure polymérique, ces polymères peuvent être utilisés comme support d'immobilisation de matériaux dans la catalyse hétérogène [7,8]. Ce type de catalyse a pour objectif de combiner les avantages de la catalyse homogène et la catalyse hétérogène en minimisant les inconvénients de ces deux types [9,10].

Dans certains cas, les macromolécules immobilisant les complexes bases de Schiff sont susceptibles d'être utilisées comme des conducteurs d'ions ou comme des membranes échangeuses d'ions dans la séparation des biomolécules et dans les piles à combustible avec membranes échangeuses d'ions et la majorité de ces polymères sont utiles pour la catalyse des réactions d'hydrogénation et d'oxydation [11,12].

Plusieurs systèmes catalytiques ont été considérés en bibliographie dans le but de réaliser des réactions d'oxydation avec le faible coût possible. Pour cela, un effort considérable a été fait récemment dans le but de développer des catalyseurs efficaces pour l'électro-oxydation des petites molécules (méthanol, éthanol, formaldéhyde, l'éthylène glycol, glycérol ...) [13-15].

Avec une masse moléculaire supérieure à celle du méthanol, l'éthanol a suscité beaucoup d'attention des chercheurs comme un nouveau combustible en raison de sa faible toxicité, son faible coût et son aptitude à être un carburant renouvelable. A ce propos, des études détaillées ont été reportées dans les dernières années en utilisant les deux axes de la catalyse, homogène et hétérogène [16-18].

Parmi les différents systèmes étudiés, les complexes de nickel ont été montrés d'une valeur considérable pour l'électro-oxydation des alcools en milieu alcalin [19-21]. En outre, il a été montré que les espèces NiOOH sont les entités responsables de l'activité catalytique [22,23]. En revanche, plusieurs études ont été menées sur différents supports polymériques sur lesquels des complexes base de Schiff ont été greffés pour élaborer des systèmes catalytiques hétérogènes insolubles [24,25]. Par exemple le polystyrène fonctionnalisé par un complexe base de Schiff pentadentates de nickel a été utilisé dans l'électro-oxydation catalytique du méthanol, de l'éthanol et du formaldéhyde [26]. Le complexe de cobalt immobilisé sur le poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) a été utilisé aussi comme catalyseur hétérogène dans l'oxydation du cyclohexane et du toluène [27]. Cependant, les complexes de cuivre supportés par le même polymère ont montré leur efficacité comme catalyseurs de Biginelli [28].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la quaternisation partielle du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène 2%) par un complexe base de Schiff de nickel, élaboré à partir d'un ligand base de Schiff bidentate contenant une fonction halogène (C-Br) dans sa structure. Le polymère résultant est utilisé comme catalyseur hétérogène dans la réaction d'oxydation électrochimique de l'éthanol en l'incorporant dans une pâte de noire de carbone constituée de particules d'ordre nanométrique. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la compréhension du mécanisme général de la réaction de catalyse d'électro-oxydation de l'éthanol en utilisant un nouveau catalyseur immobilisé sur un support polymérique insoluble.

Le présent manuscrit est réparti en quatre chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, nous allons donner des rappels bibliographiques sur les trois points suivants : **(1)-** le poly(vinylpyridine) et son utilisation comme support de réactifs en catalyse, **(2)-** les ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition et **(3)-** les piles à combustibles à alcool direct (DAFC) et l'électro-oxydation catalytique de l'éthanol.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse du ligand base de Schiff bidentate et son complexe respectif de nickel ainsi qu'à la réaction de quaternisation partielle du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) par le complexe base de Schiff de nickel synthétisé. Dans ce chapitre nous allons aussi présenter les différentes caractérisations effectuées sur les produits synthétisés.

Une étude électrochimique complète dans le milieu alcalin, par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie, a été présentée dans le troisième chapitre. L'étude sert aussi à mettre en évidence l'influence de la concentration de NaOH et l'effet de la vitesse de balayage sur la

réponse électrochimique de l'électrode modifiée, élaborée à base d'une pâte de noire de carbone (CBE).

Le quatrième chapitre se focalise sur l'étude de la catalyse de la réaction électrochimique d'oxydation de l'éthanol. Dans cette étude nous utilisons l'électrode élaborée comme électrocatalyseur en milieu alcalin pour l'oxydation de l'éthanol. L'effet de la concentration de NaOH, de la vitesse de balayage ainsi que l'effet de la concentration de substrat sont aussi étudiés en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Les mécanismes réactionnels des processus cinétiques ont été proposés à la fin de ce chapitre.

Enfin, nous donnons une conclusion générale résumant les points saillants issus de l'étude menée dans cette thèse. Des perspectives de recherche sur le même thème sont aussi proposées.

Références de l'introduction :

- [1] Heerbeek R. V., Kamer P. C. J., Van Leeuwen P., Reek J. N. H., Dendrimers as support for recoverable catalysts and reagents, *Chem. Rev.*, 102, 3717-3756, (2002).
- [2] Ley S. V., Baxendale I. R., Bream R. N., Jackson P. S., Leach A. G., Longbottom D. A., Nesi M., Scott J. S., Storer R. I., Taylor S. J., Multi-step organic synthesis using solid-supported reagents and scavengers: A new paradigm in chemical library generation, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3815-4195, (2000).
- [3] Kirschning A., Monenschein H., Wittenberg R., Functionalized polymers-emerging versatile tools for solution-phase chemistry and automated parallel synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 650-679, (2001).
- [4] Wu K.H., Wang Y.R., Hwu W.H., *Polym. Degrad. Stabil.*, 79, 195, (2003).
- [5] Lehwiss-Litzmann A., Neumann P., Parthier C., Lüdtkke S., Golbik R., Ficner R., Tittmann K., *Nat. Chem. Biol.*, 7, 678-684, (2011).
- [6] Gong D., Wang B., Jia X., Zhang X., *Dalton Trans.* 43, 4169-4178, (2014).
- [7] Jin C., Wang X., Ji W., Pan Y., van der Knaap T., van der Stoel R., Au C.T., *Catal. Lett.*, 129, 303, (2009).
- [8] Xu L. X., He C.H., Zhu M.Q., Fang S., *Catal. Lett.*, 114, 202, (2007).
- [9] De Vos D. E., Dams M., Sels B.F., Jacobs P.A., *Chem. Rev.*, 102, 3615, (2002).
- [10] Monfared H. H., Amouei Z. J., *Mol. Catal. A: Chem.*, 217, 161-164, (2004).
- [11] Kulkarni S., Alurkar M., Kumar A., *Appl. Catal., A* 142, 243, (1996).
- [12] Drelinkiewicz A., Hasik M., Quillard S., Paluszkiewicz C., *J. Mol. Struct.*, 511, 205, (1999).
- [13] Burstein G. T., Barnett C. J., Kucernak A. R., Williams K. R., *Catal. Today*, 38, 425, (1997).
- [14] Tripkovic A. V., Popovic K., Momcilovic J. D., Drazic D. M., *Electrochim. Acta*, 44, 1135, (1998).
- [15] El-Shafei A. A., *J. Electroanal. Chem.*, 471, 89, (1999).
- [16] Rodriguez Varela F. J., Savadogo O., Catalytic activity of carbon-support electrocatalysts for direct ethanol fuel cell applications., *J. Electr. Soc.*, 155:B, 618-B624, (2008).

- [17] Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy C., On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and Pt-Sn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, *J. Electroanal. Chem.*, 563:81-89, (2004).
- [18] Rodriguez Varela F .J., Savadogo O., Ethanol-tolerant Pt-alloy cathodes for direct ethanol fuel cell (DEFC) applications, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4:17-24, (2009).
- [19] Revenga-Parra M., Garcia T., Lorenzo E., Pariente F., *Sens. Actuators B Chem.*, 130, 730, (2008).
- [20] Golikand A. N., Shahrokhian S., Asgari M., Ghannadi Maragheh M., Irannejad L., Khanchi A., *J. Power Sources*, 144, 21, (2005).
- [21] Ciszewski A., Milczarek G., *J. Electroanal. Chem.*, 413, 137, (1996).
- [22] Roslonek G., Taraszewska J., *J. Electroanal. Chem.*, 325, 285, (1992).
- [23] Jafarian M., Babaee M., Gobal F., Mahjani M. G., *J. Electroanal. Chem.*, 652, 8, (2011).
- [24] Ourari A., Hellal N., Charef N., Aggoun D., *Electrochim. Acta*, 170, 311, (2015).
- [25] Karuehanon W., Sirathanyarote C., Pattarawarapan M., *Tetrahedron*, 68, 9423, (2012).
- [26] Thèse de doctorat, N. Hellal, Univerisité Ferhat Abbas Sétif-1, (2017).
- [27] Arevic L., Cupic Z., *Mater. Sci. Forum*, 494, 363, (2005).
- [28] Yarapathi R.V., Kurva S., Tammishetti S., *Catal. Commun.*, 5, 511, (2004).

I. Rappels bibliographiques sur le, poly(vinylpyridine) et son utilisation comme support de réactifs en catalyse, les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition et l'électro-oxydation catalytique d'éthanol dans les piles à combustibles à alcool direct (DAFC).

I.1 Cas du poly(vinylpyridine) et son utilisation comme support en catalyse

Malgré la grande variété des dérivés de vinylpyridines, seulement trois monomères sont devenus importants en marché (a, b et c de schéma 1) [1-3]. Les poly(vinylpyridines) sont d'un intérêt particulier parce qu'ils peuvent agir comme des électrolytes et aussi peuvent former des complexes par l'azote de l'hétérocycle pyridine.

I.1.1 Les monomères vinylpyridines

Les vinylpyridines sont de nature basique, ils ont une odeur intensive et ils se dissolvent dans les solvants organiques usuels. Comme ils ont une grande tendance de se polymériser, ils doivent être stabilisés avant stockage et transportation. Les stabilisants typiques utilisés sont les amines, les phénols, les thiols et les polysulfures. Leur pureté est généralement déterminée par les moyens d'analyses de la double liaison [4], la polarographie [5], UV visible [6] et la chromatographie en phase gazeuse [7].

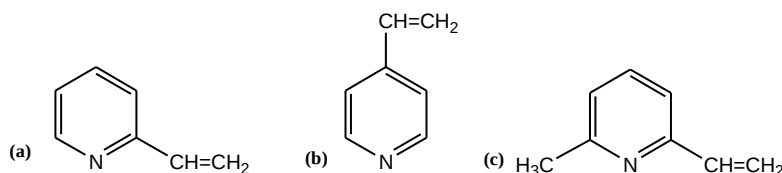


Schéma 1 : Différentes structures de vinylpyridines. **(a)** : 2-vinylpyridine, **(b)** : 4-vinylpyridine et **(c)** : 2-vinyl-6-méthyl-pyridine.

I.1.2 Polymérisation des vinyles pyridines

I.1.3 Polymérisation radicalaire

Le vinylpyridine montre une tendance similaire à celle observée pour le styrène. La cinétique de la polymérisation initiée par les peroxydes ou les azo-composés ne suit pas l'équation classique :

$$\frac{-dM}{dt} = k[T]^{1/2}[M]^n \quad (I.1)$$

Avec le coefficient $n = 1,3$ à $1,5$ [8] au lieu de 1 ; comme aussi $n=2$ est observé dans certains cas [9]. Dans certaines études, utilisant des initiateurs marqués par le ^{14}C , ont montré que la terminaison par dismutation est favorisée [10]. En plus des initiateurs radicalaires conventionnels, les sels cupriques peuvent être utilisés comme initiateurs [11-13]. Un radical cation résultant de la formation d'un complexe entre le monomère et le sel cuprique est considéré comme l'espèce initiatrice menant au transfert d'électron du monomère vers le cuivre [13].

La polymérisation radicalaire du vinylpyridine par émulsion a été aussi décrite [17-18]. Au contraire de l'émulsion classique dans laquelle les micelles sont les seuls sites de propagation, les monomères ayant un caractère hydrophile comme les vinylpyridines, la phase aqueuse est importante comme étant une phase où la polymérisation est lieu.

Récemment, il a été reporté que le 4-vinylpyridine ait subi une polymérisation radicalaire contrôlée dans la présence de 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO). Avec des expériences calorimétriques, un comportement similaire à celui observé pour la polymérisation vivante contrôlée du styrène a été établi. En outre, les polymères résultants montrent une faible polydispersion comparée aux polymères obtenus par une polymérisation radicalaire libre [19].

I.1.3.1 Polymérisation anionique

L'électronégativité de l'atome d'azote, active le monomère vis-à-vis d'attaque par des carbanions. La polymérisation peut être initiée par des carbanions [18], par des initiateurs à transfert d'électrons [20], électrochimiquement [21], par le sodium dans l'ammoniaque liquide [22], par les réactifs de Grignard [23], par les composés de magnésium, de béryllium et lithium [24], ou par les composés allyles des métaux de transitions [25].

I.1.3.1.1 Polymérisation initiée par les composés des métaux alcalins

La polymérisation de 4-vinylpyridine avec n-butyl lithium dans l'heptane ou le toluène à -30°C aboutie à un polymère de couleur orange foncé qui est stable jusqu'à plusieurs mois si l'humidité ou d'autres impuretés polaires sont évitées [18]. La polymérisation de 2-vinyl pyridine initiée par le diphenyle de sodium donne des polymères avec une polydispersion étroite [26].

I.1.3.1.2 Polymérisation initiée par les composés des métaux alcalino-terreux

Cette classe d'initiateurs est importante pour la synthèse des poly(2-vinylpyridine) cristallins avec une isotacticité de 90% [27-28]. Les résultats similaires ne sont pas atteints pour

le poly(4-vinylpyridine). Bien que ces initiateurs soient insolubles dans le toluène, ils peuvent être solubles par addition de monomère, indiquant la formation des complexes avec le monomère et ensuite le polymère respectivement [29].

I.1.3.1.3 Polymérisation initiée par les composés des métaux de transitions alkylés

Les dérivés d'alkyl de chrome, molybdène et tungstène ont été utilisés comme initiateurs pour la polymérisation de 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine. Le changement dans les paramètres de réaction comme la température et la polarité du solvant donne lieu à une variété de structures polymériques [25].

I.1.3.1.4 Polymérisation des monomères activés

Les molécules acides peuvent initier la polymérisation du vinylpyridine selon le schéma 2 et le schéma 3, dont RX peut être un halogénure d'alkyl [30-32], diméthyl sulfate [31-33] ou un acide protonique [34]. Cette technique de polymérisation a été élargie à l'utilisation des polyacides comme activateurs [35-36]. La polymérisation de 4-vinylpyridine dans l'eau avec les acides polyacryliques [35-36], le polystyrène sulfurique acide [37] et les polyphosphoriques acide [38] ont été utilisés pour ce type de polymérisation (polymérisation matrice).

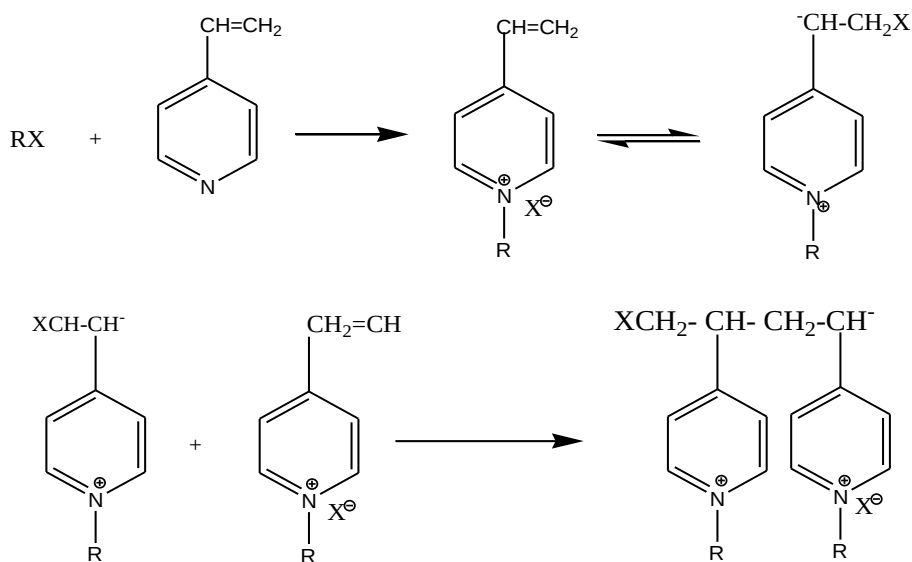


Schéma 2 : Réaction de polymérisation du 4-vinylpyridine par les molécules acides.

Les sels de 4-vinylpyridine (X = nitrate, perchlorate et sulfate d'hydrogène) se polymérisent en solution spontanément sans l'addition de l'initiateur. Dans les systèmes dilués la réaction suivante a été observée :

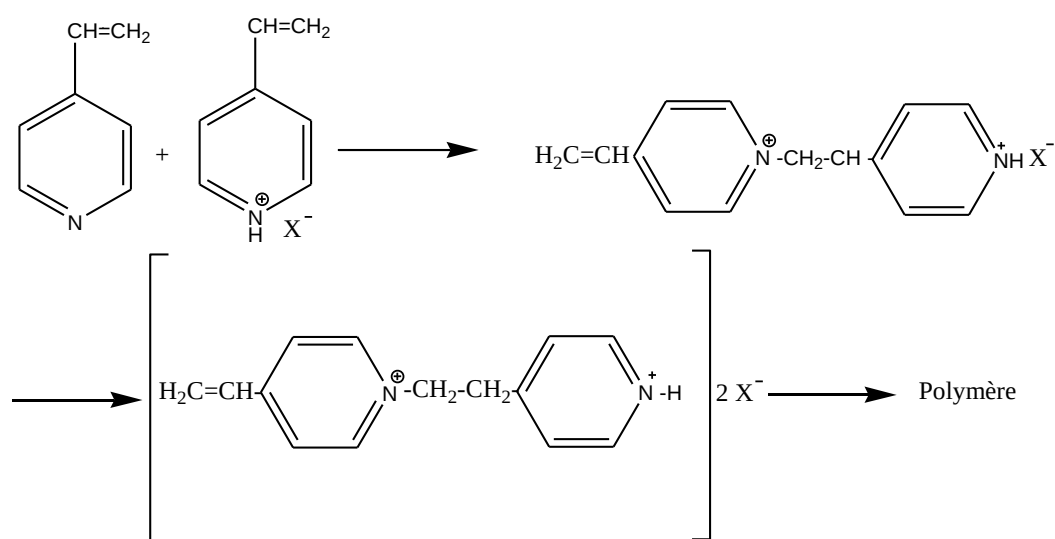


Schéma 3 : Réaction de polymérisation des sels 4-vinylpyridine dans les systèmes dilués [39].

I.1.4 Copolymérisation des vinylpyridines

I.1.4.1 Copolymères statistiques

Le vinylpyridine peut être copolymérisé par voie radicalaire avec plusieurs monomères dans laquelle il est utilisé avec seulement des petites quantités. Le copolymère le plus important de point de vue technique est le ter-polymère à base de 1,3-butadiène (70% à 80% en masse), styrène (10% à 15%) et le vinylpyridine (10% à 15%) [40]. Les copolymères d'esters méthacryliques contenant des chaînes longues d'alcools et de vinylpyridines ont été utilisés comme additif d'huile et dans autres applications citées dans la littérature [41].

I.1.4.2 Copolymères alternés

Les copolymères alternés sont le résultat de la copolymérisation de 2-vinylpyridine avec le butyle vinyle éther en présence d'acide acétique par un rapport de 1:1,3 [42]. Un autre exemple de copolymères alternés est l'acétate de vinyle, copolymérisée en présence d'acide acétique et d'acrylonitrile [43] ou d'amide acrylique, en utilisant le $K_2S_2O_8$ comme initiateur de complexation [44].

I.1.4.3 Copolymères en block et copolymères greffés

La polymérisation anionique vivante peut être utilisée pour la synthèse des copolymères en block AB pour laquelle le vinylpyridine est ajouté à la chaîne vive du comonomère. Cette

procédure est limitée en raison de la faible réactivité du bout de la chaîne formée de 2-vinylpyridine ou de 4-vinylpyridine [45]. Les copolymères en block ABA sont le résultat de la polymérisation du butadiène (B) avec un initiateur bi-fonctionnel suivie par l'addition de 2-vinylpyridine ou de 4-vinylpyridine (A) [46]. Les copolymères en block AB à partir du styrène et le 2-vinylpyridine sont synthétisés avec différentes méthodes [47-50]. Le copolymère en block ABA à base de 2-vinylpyridine et du styrène peut être obtenu par l'utilisation des sels dipotassium de α -méthylestyrène comme initiateur bi-fonctionnel [51]. Les copolymères tri-block ABC à base de styrène, de 1,3-butadiène et de 4-vinylpyridine sont obtenus par polymérisation séquentiel. Les copolymères tri-blocks à base d'isoprène, de styrène et de 2-vinylpyridine sont aussi polymérisés par la même méthode [52].

I.1.5 Poly(vinylpyridines) utilisés comme support de réactifs et leur utilisation en catalyse

I.1.5.1 Introduction

Les polymères fonctionnalisés sont des macromolécules sur lesquels sont attachés des groupes fonctionnels (GF) soit par adsorption physique ou par liaison chimique. L'attachement chimique peut être réalisé par deux différentes stratégies [53], l'une des ces stratégies est de fixer le GF via des forces électrostatiques qui sont des interactions coordinatrices ou ioniques. Dans le mode d'interaction coordinatrice (attachement par chélation), une partie du polymère support, par exemple un groupe pendent, joue le rôle d'un ligand. Le mode d'interaction ionique se trouve essentiellement dans les résines échangeuses d'ions qui est un domaine hautement attractive. Dans la deuxième stratégie, l'attachement se fait par des liaisons covalentes. Les avantages de ces polymères par rapport à ces contreparties monomériques sont cités comme suit [54-55] :

- La séparation facile du mélange réactionnel par filtration.
- La possibilité d'utiliser un excès pour un meilleur rendement.
- Réutilisation du support après régénération.
- Toxicité et odeur réduite par rapport aux simples molécules.
- Stabilité et sélectivité améliorées.

I.1.5.2 Poly(vinylpyridine) et polystyrène réticulé

Le polymère support le plus utilisé en catalyse est le polystyrène réticulé [53,56-57]. D'autres supports polymériques de différentes nature et polarité ont prouvé leur utilité dans plusieurs réactions de transformation et parmi-les, le poly(vinylpyridine) réticulé a montré un grand succès dans plusieurs méthodologies de synthèse organique. Le poly(vinylpyridine)

réticulé est un polymère insoluble ayant des propriétés remarquables qui attiraient beaucoup d'attention en raison de :

- 1- Facilité de fonctionnalisation.
- 2- Large proportion de groupes fonctionnels avec une bonne accessibilité.
- 3- Non hygroscopique.
- 4- Disponible.
- 5- Simple à filtrer.
- 6- Gonflement dans plusieurs solvants.

Le poly(4-vinylpyridine) réticulé par 2% de divinylbenzène (DVB) est le plus utilisé en raison de sa disponibilité, sa stabilité, sa haute capacité de chargement, ses bonnes caractéristiques de gonflement et sa structure physicochimique.

Le Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) (PVP-co-DVB) est généralement préparé par une polymérisation en émulsion en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur et de 1 à 5 % de divinylbenzène en utilisant différentes combinaisons de solvant et surfactants pour aider à la formation des grains poreux [58].

Le poly(vinylpyridine) avait deux isomères commercialement disponibles ; le poly(4-vinylpyridine) et le poly(2-vinylpyridine). Les deux isomères montrent des différences dans leurs comportements et propriétés [59-63]. Le poly(2-vinylpyridine) peut être synthétisé avec différentes tacticités qui montrent un comportement physicochimique intéressant. La fonctionnalisation du poly(4-vinylpyridine) est la plus effective et à l'exception de quelques réactifs faits à partir de poly(2-vinylpyridine), la plus part des réactifs sont faits à base de poly(4-vinylpyridine) ; ceci est due à la localisation centralisée des espèces fonctionnalisant sur un côté qui offre moins d'encombrement stérique pour entrer en réaction avec le substrat.

I.1.5.3 Complexes de poly(vinylpyridine) dans les réactions d'oxydation

Les agents d'oxydation se fixent sur le poly(vinylpyridine) via des forces électrostatiques qui peuvent être un échange d'ion ou une chélation. Par exemple, Le Poly(4-vinylpyridinium chlorochromate) et le Poly(4-vinylpyridinium dichromate) ont été reportés comme échangeur d'ion par Frechet et coll. [64-68]. Les deux agents oxydants sont efficaces et régénérables pour l'oxydation des alcools. Le poly(4-vinylpyridine) chélaté par l'osmium tétraoxyde est reporté comme agent d'oxydation pour l'hydroxylation et le clivage des oléfines en présence d'un co-oxydant comme le triméthylamine N-oxyde et tert-butyl hydroperoxyde [69-70].

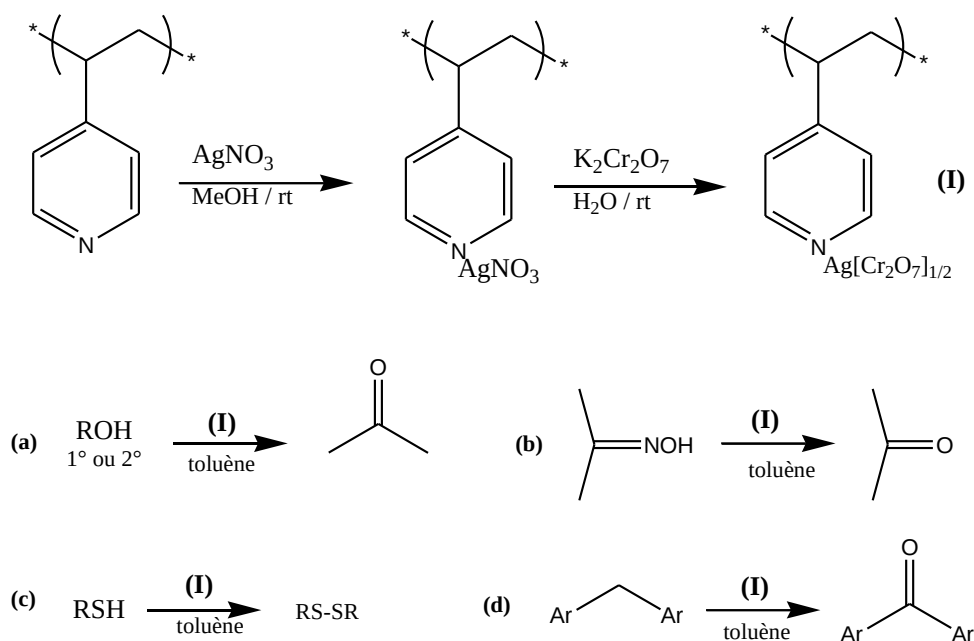


Schéma 4 : Schéma réactionnel pour l'obtention du poly(vinylpyridine) supporté par le dichromate d'argent (I) et son utilisation dans l'oxydation des : (a) : Alcools, (b) : Oximes, (c) : Thiols et (d) : Hydrocarbures aromatiques.

Tamami et coll. ont reporté la complexation de poly(2-vinylpyridine) et poly(4-vinylpyridine) non réticulé et réticulé par le dichromate d'argent. Ce fin marron poudre réactif est stable pour plusieurs mois et il est utilisé en quantité équimolaire pour l'oxydation de différents composés hydroxyles à leur composés carbonyles correspondant dans des solvants aprotiques. Les oximes, les thiols et les hydrocarbures aromatiques peuvent aussi être oxydés par cet agent [71-72]. Ils ont aussi reporté la complexation du poly(vinylpyridine) par le zinc et le dichromate ferreux comme agents oxydants. L'acidité de ces deux réactifs est faible en la comparant avec d'autres réactifs comme le chlorochromate pyridinium et donc ils peuvent être utilisés comme des composés pour un pH acide [73]. Comme ils ont reporté la synthèse de Poly(n-butyl-4-vinylpyridinium)periodate, iodate et bromate. Ces réactifs polymériques sont capables d'oxyder différents composés, comme, les alcools primaires et secondaires et alcools benzyliques à leurs aldéhydes et cétones correspondants, les thiols aux disulphides, les hydroquinones aux quinones et les acyloins, les oximes, les alcools allyliques et diols à leurs composés carbonylés correspondants dans un milieu non aqueux. Ces réactifs polymériques

peuvent être préparés facilement par la réaction de poly(vinylpyridine) réticulé avec un excès de n-BuBr suivie par une réaction d'échange avec le NaIO₄, le NaIO₃ ou le NaBrO₃ [74].

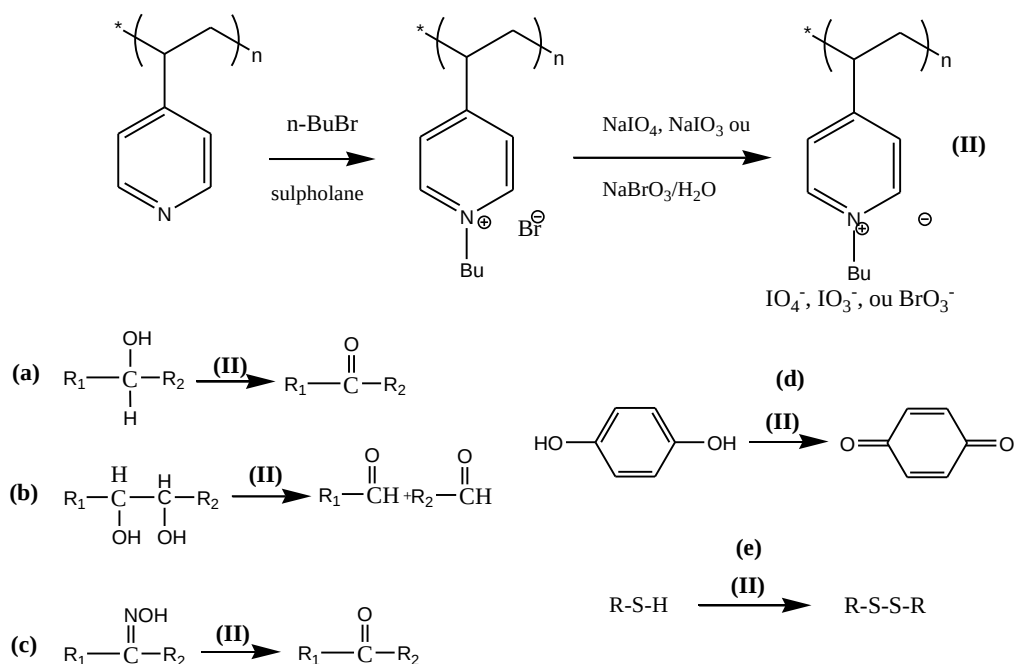


Schéma 5 : Schéma réactionnel pour l'obtention du poly(N-butyl-4-vinylpyridinium) periodate, iodate, bromate (II) et leur utilisation dans l'oxydation des : (a) : Alcools, (b) : Glycols (c) : Oximes, (d) : Hydroquinones et (e) Thiols.

Récemment, il est reporté que le poly(vinylpyridine peroxodisulphate) peut agir comme un oxydant en présence d'iode et de bromure de potassium pour l'iodisation et la bromination chimiosélective des composés aromatiques [75-76]. Ce catalyseur se prépare par la réaction de poly(vinylpyridine) réticulé avec un excès de potassium peroxodisulphate dans l'eau distillée et l'acide chlorhydrique à la température ambiante. Il est bien noté que le peroxodisulphate supporté est un oxydant en le comparant avec celui non-supporté. Comme aussi, il est moins coûteux et il se prépare facilement.

L'utilité de réactions électrochimiques indirectes qui utilisent le transfert d'électrons est bien connu dans la synthèse organique [77]. L'utilisation de transfert d'électrons donne la possibilité de faire une oxydation à des faibles potentiels que ceux requis pour la réaction anodique directe. Malgré la diversité des porteurs d'électrons organiques qui ont été employés, un récent développement de porteurs d'électrons polymériques a ouvert un aspect intrigant pour les réactions électrochimiques indirectes. Les réactifs polymériques à base de

poly(vinylpyridine) ont été reportés comme des porteurs d'électrons polymériques pour l'oxydation des alkyl benzènes, alcools, oléfines et sulphides [78-81]. Par exemple, le poly(vinylpyridine) réticulé hydrobromé est un excellent précurseur de réactifs polymériques dans cet axe. Le schéma 7 montre l'électro-oxydation des alcools en utilisant ce réactif polymérique (V) qui est généré électrochimiquement et recyclé in situ [82].

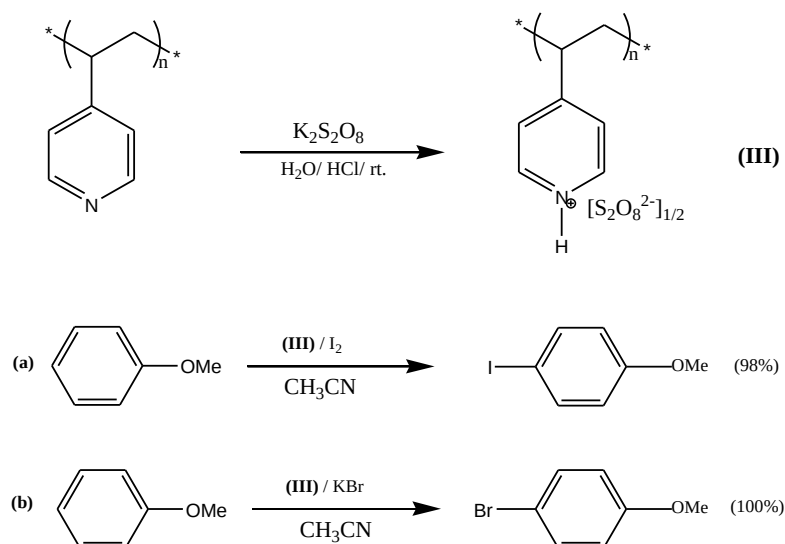


Schéma 6 : Schéma réactionnel de synthèse du pol(vinylpyridine) supporté par le peroxodisulphate (III) et son utilisation dans : (a) : Para-iodation et (b) : Para-bromination chimiosélectif des composés aromatiques.

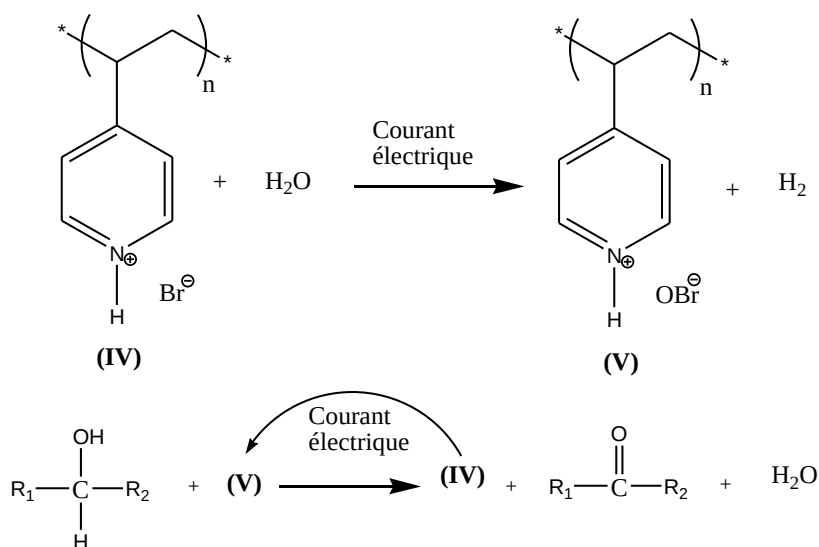


Schéma 7 : Schéma d'électro-oxydation des alcools en utilisant le produit (V), généré électrochimiquement et recyclé in situ.

I.2 Cas des ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions

I.2.1 Bases de Schiff

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique [83-84]. La caractéristique structurale commune de ces composés est le groupe azométhine avec une formule générale $\text{RHC}=\text{N-R}'$, où R et R' sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles ou hétérocycliques.

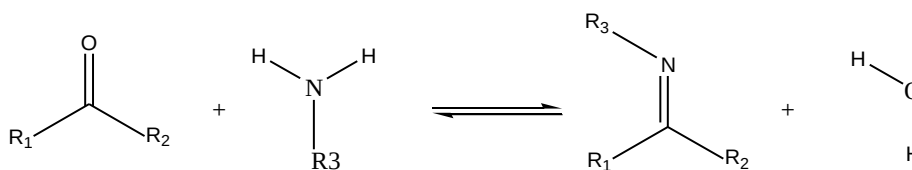


Schéma 8 : Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

I.2.1.1 Synthèse de bases de Schiff

Une base de Schiff se résulte de la réaction entre une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone avec la formation d'une molécule d'eau qui doit être éliminée du milieu réactionnel en utilisant le dispositif appelé « Dean Stark » afin de déplacer l'équilibre vers la formation du ligand [85-87]. Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre le schéma 9.

Dans ce type de réactions, un effet catalytique acide est mis en jeu lors de la formation de la fonction imine ou l'intermédiaire réactionnel porteur d'une fonction hydroxyle fait intervenir une attaque par un proton qui achèvera la réaction et ce, par l'éjection d'une molécule d'eau. Dans certains cas, l'ajout des quantités infimes de catalyseur favorise l'attaque nucléophile de l'amine.

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation facilitant ainsi leur éventuelle séparation par filtration. Ces produits sont doués d'une grande stabilité chimique moyennant quelques réactions possibles [88].

I.2.1.2 Classification des bases de Schiff

De point de vue structural, il est possible d'avoir des bases de Schiff ayant une ou plusieurs dents différemment substituées et compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des

liaisons de coordination, notamment avec les métaux de transitions, ils se classent selon leur nombre de sites de chélation. Les ligands bases de Schiff peuvent avoir un seul site de coordination N (monodentate), deux sites de coordination NN (bidentate), trois sites de coordination NON (tridentate), quatre sites de coordination NONO (tétradentate) ou cinq sites de coordination NONON (pentadentate) [89-90].

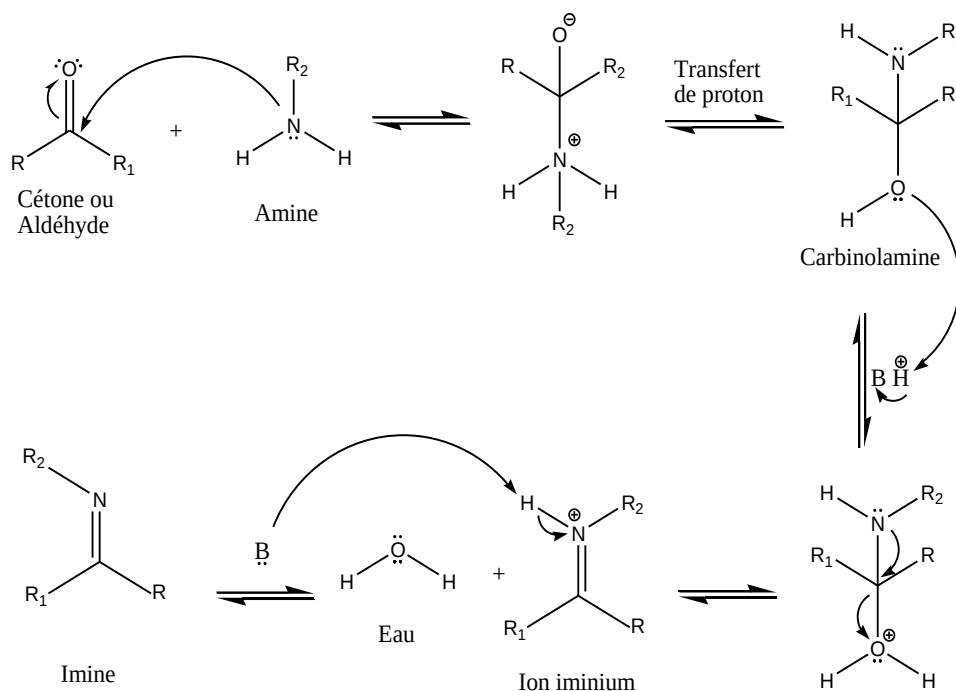


Schéma 9 : Séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.

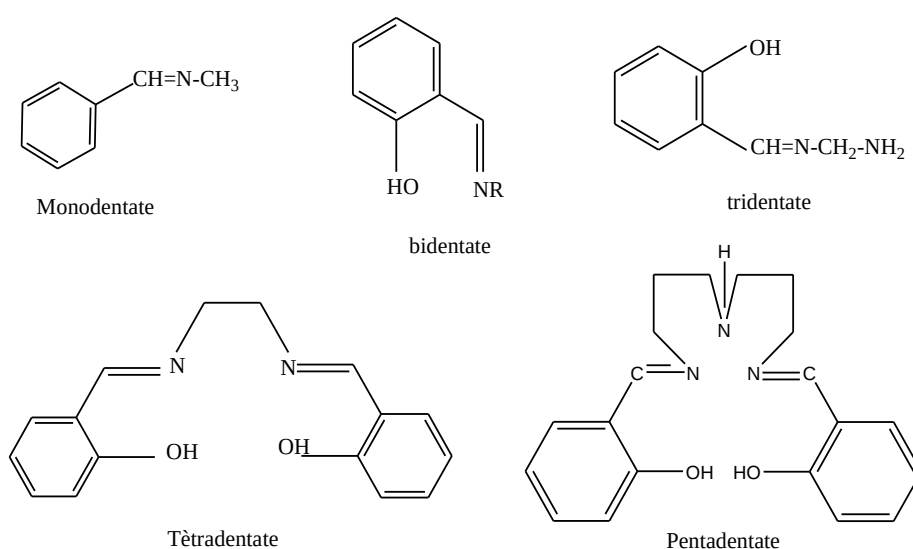


Schéma 10 : Différents types de ligands base de Schiff.

I.2.1.2.1 Bases de Schiff monodentates

Généralement, ce type de ligands ne présente pas des complexes stables dû à la présence d'un seul site donneur d'électrons (N) [91]. Un exemple de ce type est celui obtenu par la réaction entre la méthylamine et le benzaldéhyde qui donne un ligand possédant un seul atome d'azote.

I.2.1.2.2 Bases de Schiff bidentates

Ces bases de Schiff présentent des sites donneurs de nature OO, NN, ou un mélange d'hétéroatomes N et O. Ils sont des molécules de petites tailles qui peuvent être impliquées dans de nombreuses réactions de substitution ouvrant le champ à la diversification des structures des ligands comme ceux contenant des motifs polymérisables dans leurs structures [92].

I.2.1.2.3 Bases de Schiff tridentates

Ces ligands réagissent facilement avec le sulfate de vanadyle dans le méthanol pour former les complexes d'oxovanadium [93].

I.2.1.2.4 Bases de Schiff tétradentates

Cette classe, nommée dans la littérature par le terme H_2Salen , présente une grande habilité à coordonner les métaux de transition. Les complexes ainsi formés s'avèrent être relativement stabilisés par leurs structures présentant une forte délocalisation électronique.

I.2.1.2.5 Bases de Schiff à base de salicyaldéhyde

Les ligands bases de Schiff les plus étudiés sont obtenus par condensation de salicyaldéhyde ou de ces dérivés avec une diamine selon le schéma suivant :

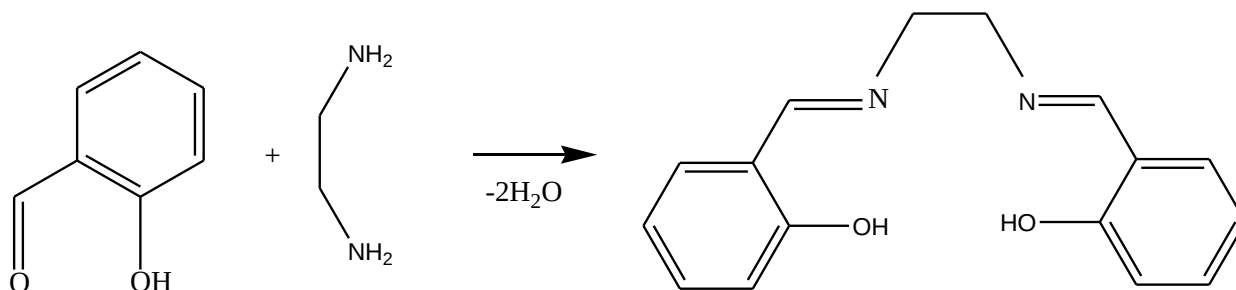


Schéma 11 : Réaction entre le salicylaldéhyde et une diamine pour l'obtention d'une base de Schiff tétradentate.

Les dérivés salicylaldéhydes porteurs de la fonction carbonyle, ont été utilisés pour la première fois par Pfeiffer puis Tsumaki dans la synthèse des bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions. Quelques classes importantes de ligands dérivés du salicylaldéhyde sont montrées ci-dessous sous leur forme anionique (déprotonée) [94].

Les ligands auxquels nous nous sommes intéressés plus particulièrement pour la réalisation de notre travail sont les ligands bases de Schiff bidentates. Ces ligands sont obtenus par la condensation l'aldéhyde salicylique ou ses dérivés avec une amine primaire aliphatique selon le schéma suivant :

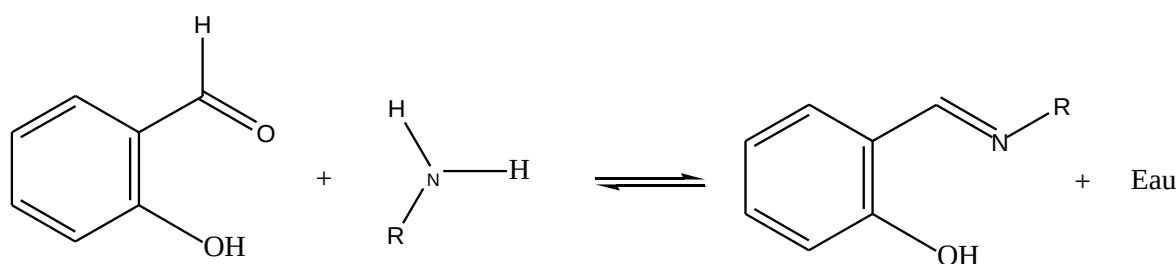


Schéma 12 : Réaction de formation d'une base de Schiff bidentate.

I.2.2 Complexes bases de Schiff de métaux de transition

Un complexe base de Schiff est constitué d'un ion métallique central sur lequel vient se fixer un nombre de ligands base de Schiff. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison de l'ion métallique avec le ligand et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central.

I.2.2.1 Affinité des complexes bases de Schiff vis-à-vis de l'oxygène

Le processus d'absorption-désorption de l'oxygène pour les complexes de bases de Schiff tétradentates $Mn(II)$, $Co(II)$ et $Ni(II)$, en présence et en absence de la base axiale pyridine (mélange équimolaire des complexes pyridine métal(II) dans le DMF), indique une meilleure affinité d'oxygène. Le complexe de cobalt montre un processus de sorption significatif en le comparant avec les complexes de Mn et de Ni. La présence de la base axiale pyridine a

augmenté clairement l'affinité de l'oxygène et ce type de matériaux est utilisé comme catalyseur dans les réactions d'addition oxydatives en chimie organique et en pétrochimie [95].

I.2.2.2 Utilisation des complexes base de Schiff

Par l'effet de la coordination de l'ion métallique sur le ligand et en raison de la grande variété des bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions, une multitude d'applications est offerte notamment en : électrochimie comme catalyseurs en phase hétérogène [96-67], comme inhibiteur de corrosion [98], comme de nouveaux matériaux modifiant les surfaces d'électrodes classiques [99-100] ainsi que d'autres applications relatives à l'électrochimie [101-102] ; en biologie comme agents anti bactériens, agents anti microbiens, agents anti malariens, agents anti prolifératifs, agents antiviraux et agents antipyrétiques [103] et en énergétique comme des matériaux organiques photovoltaïques [104].

I.2.2.3 Utilisation des complexes base de Schiff en catalyse

La méthode très convenue de la synthèse, la stabilité thermique et l'activité catalytique élevée des ligands bases de Schiff ont contribué à leur application dans la catalyse comme des complexes de métaux de transition. Ces complexes de métaux de transitions peuvent être utilisés efficacement en catalyse homogène comme en catalyse hétérogène et leur activité varie selon le type du ligand, les sites de coordination et le métal de transition. Les ligands chiraux montrent plus de sélectivité dans différentes réactions comme l'oxydation, l'hydroxylation, condensation d'aldol et l'époxydation. Dans la catalyse homogène ou hétérogène, ils montrent une excellente activité vers différentes réactions comme la polymérisation, l'oxydation des composés organiques, la réduction des chlorures de thionyle, la réduction des cétones, l'époxydation des alcènes, l'hydrosylation des cétones et la réaction de Diels-Alder [105].

I.2.2.3.1 Catalyse des réactions de polymérisation

Les réactions de polymérisation sont catalysées par différents catalyseurs et selon Gupta et Sutar [106], les conditions suivantes assurent l'efficacité d'un catalyseur dans la polymérisation de différents monomères :

1. Le catalyseur doit avoir une grande aptitude à l'insertion des oléfines.
2. Le catalyseur doit assurer la disponibilité de deux sites cis pour polymérisation.
3. Le catalyseur doit être assez stable sous les conditions usuelles de la polymérisation.

Les complexes de fer(III) et de cobalt(II) avec les ligands pyridine bis (imine) montrent une activité significative dans la polymérisation d'éthylène et la copolymérisation d'éthylène

avec le 1-hexène. Les complexes de salen montrent une activité dans l'oligomérisation ou la polymérisation des époxydes par ouverture de cycle.

La polymérisation oxydative de 2,2'-dihydroxybiphenyl (DHBP) est catalysée en utilisant le mélange de complexes Schiff base de Cu(II) sous monomérique et polymérique en même temps avec le peroxyde comme initiateur.

I.2.2.3.2 Catalyse des réactions de réduction de chlorure de thionyle

L'effet catalytique des complexes de cobalt et de nickel dérivés de 1,2-bis(naphthylidene-imino) éthane, 1,3-bis(naphthylidene-imino)propane, 1,2-bis(naphthylideneimino) butane et 1,2-bis(naphthylideneimino) pentane sur la réduction de chlorure de thionyle sur une électrode de carbone vitreux a été étudié par Choi, dans cette étude, le processus de transfert de charge durant la réduction est affecté par la concentration du catalyseur et les paramètres cinétiques sont affectés par la taille du cycle chélatant du ligand. La catalyse de la réduction du chlorure de thionyle par le complexe de différents métaux de transition du ligand tétradentate symétrique : bis(3-méthoxysalicylidene)-o-phénylenediamine, a été étudiée au moyen d'une résistance de décharge constante. Le résultat montre que le $[\text{Mn(III)LCl(H}_2\text{O)}]\text{CH}_3\text{OH}$ et le $[\text{Co(II)HLCl(H}_2\text{O)}]$ ont une bonne activité catalytique ce qui améliore le voltage de la cellule, la vitesse de décharge et la durée de vie de la batterie Li/SOCl₂ [107-108].

I.2.2.3.3 Catalyse des réactions d'oxydation des composés organiques

Dans les travaux de Tamizh et col. [109], la réaction entre les ligands donneurs H₂L (formés à partir de la salicylaldéhyde ou ses dérivés, ou, du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde / o-aminothiophenol) avec le $[\text{RuHCl}(-\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ a donné un nouveau $[\text{Ru(L)(CO)(PPh}_3)_2]$ (L= ligand base de Schiff dianionique donneur). Ces catalyseurs sont avérés efficaces pour l'oxydation des alcools à la température ambiante en utilisant le N-méthylmorphine-N-Oxide (NMO) comme oxydant. Ceci fournit une méthode simple et générale pour l'oxydation de différents types d'alcools sous des conditions faciles. Les alcools benzyliques primaires et secondaires sont oxydés avec un bon rendement et les alcools aliphatiques et cycliques donnent des composés carbonylés avec un rendement modéré.

Ourari et col. [110] a élaboré trois complexes RuCl, à partir de la salicylaldéhyde, de 2-hydroxyacetophenone ou de 3,5-dibromosalicylaldéhyde. Ces complexes sont utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation de cyclo-octène et de la tétraline en présence de l'oxygène moléculaire associé avec l'anhydride benzoïque. Tous les complexes exhibent un système redox

quasiréversible en appliquant un potentiel contrôlé. Les produits de l'oxydation sont l'oxyde de cyclo-octene, un mélange de 1-tétralol et 1-tétralone respectivement. Un meilleur rendement et sélectivité sont observés dans le cas de l'oxydation de la tétraline en présence de 1-méthyleimidazole au lieu de son isomère 2-méthyleimidazole.

Dans les travaux de Maurya et col. [111 a] et Heshmatpour et col. [111 b], deux complexes de cuivre Cu(II) ont été préparés par la réaction de bis(2-hydroxypropionophenone)2,2'-diméthylpropanediamine et le bis(5-bromosalicylaldéhyde)2,2'-diméthylpropanediamine avec le Cu(OAc)₂. Une conversion de 100% a été obtenue lors de l'oxydation sélective du styrène au benzaldéhyde avec ces complexes qui est due à l'oxydation de l'époxyde formé par le tert-butylhydroperoxide utilisé. Par contre, l'oxydation du cyclooctène avec l'utilisation du tert-butyl hydro-peroxyde a donné l'oxyde de cyclooctène seulement.

Les complexes Mo(VI) de bases de Schiff tétra dentates préparés à partir de 2,2'-diméthylpropylènediamine et des aldéhydes aromatiques par Rayati et coll. [112] sont retrouvés efficaces pour l'oxydation homocatalytique de plusieurs oléfines.

I.2.2.3.4 Catalyse des réactions de réduction des cétones

La réduction des cétones en présence des complexes de bases de Schiff chiraux donne le (S)-1-phényléthanol avec un rendement de 99% [113-114]. Il a été observé que l'énantio-sélectivité est influencée par la position et les propriétés électroniques des substituant du cycle benzène des cétones aryles. L'acétophénone substitué en ortho est plus énantio-sélective que celui substitué en méta ou para.

I.2.2.3.5 Catalyse de la réaction d'aldol

Les complexes Schiff de bases Al(III) sont utilisés comme catalyseurs de réaction entre 5-méthoxyoxazoles et le benzaldéhyde pour produire le cis-oxazoline qui sont optiquement actifs [115]. Une réaction d'aldol hautement sélective entre le 1,3-dibenzoylméthane et le formaldéhyde a été catalysée par des complexes de base de Schiff tétradentate [116].

I.2.3 Utilisation des complexes comme électro-catalyseurs dans les réactions d'oxydation

I.2.3.1 Introduction

Une multitude de réactions d'oxydoréduction sont catalysées par les métaux de transition. Une fois ces réactions sont couplées dans une cellule électrochimique, l'électrode peut agir comme oxydant ou réducteur pour générer des espèces actives depuis le complexe du métal de transition qui catalyse l'oxydation ou la réduction des substrats spécifiques. Le potentiel de

l'électrode sur lequel l'oxydoréduction est lieu peut se varier en changeant le métal ou le ligand, ce qui conduit à des potentiels de réaction d'oxydation ou de réduction modérés avec une grande efficacité. En outre, la sélectivité de la réaction peut être aussi modifiée en changeant le ligand et il est faisable d'offrir des centres actifs avec une meilleure sélectivité pour la réaction d'oxydoréduction. L'utilisation des complexes de métaux de transition comme catalyseurs dans les réactions électrochimiques est une approche prometteuse dans le développement de la synthèse électrochimique et les détecteurs électrochimiques [117-118].

L'approche électrochimique serait attirante pour les raisons suivantes:

- Les oxydants ou les réducteurs utilisés dans une synthèse ou dans une analyse sont remplacés par une électrode pour avoir un mélange plus propre.
- La vitesse et la sélectivité de la réaction peuvent être manipulés en variant le potentiel de l'électrode et/ou le choix de l'électro-catalyseur.

I.2.3.2 Principe général de l'électro-catalyse

Comme les réactions chimiques, les réactions au niveau des électrodes ont lieu seulement à des potentiels élevés en raison de leur cinétique défavorable. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de trouver un électro-catalyseur qui abaisse le potentiel et accélère la vitesse de la réaction. L'objectif d'un électro-catalyseur donc est de diminuer l'énergie d'activation du mécanisme réactionnel qui permet à la réaction de se produire à une haute densité de courant tout en assurant un faible potentiel. L'électro-catalyse est un axe important dans différentes applications en électrochimie puisque l'efficacité énergétique d'une cellule électrochimique est déterminée par le potentiel anodique et cathodique. Il existe deux différents types d'électro-catalyse : la catalyse homogène et catalyse hétérogène [119].

I.2.3.2.1 Electro-catalyse hétérogène

Le processus d'électro-catalyse hétérogène consiste à immobiliser le complexe de métal de transition sur la surface d'électrode [120] selon trois étapes :

1. Transfert de substrat de la solution vers la surface de l'électrode ou à l'intérieur de la double couche.
2. Echange d'électrons entre le substrat et l'électrode.
3. Destitution des produits formés de l'électrode par une désorption.

Comme illustré dans le schéma 13, le catalyseur est déposé sur la surface de l'électrode en jouant le rôle d'une navette d'électrons afin de transporter les électrons depuis et vers le substrat. Le produit formé se diffuse ensuite loin par l'électrode vers la solution.

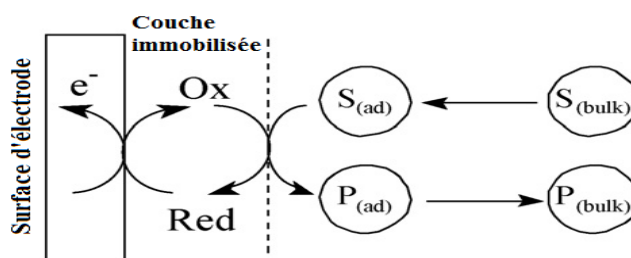


Schéma 13 : Illustration de la catalyse hétérogène.

I.2.3.2.2 Electro-catalyse homogène

Dans l'électro-catalyse homogène l'échange d'électrons entre le substrat et l'électrode ne se fait pas directement avec l'électrode mais avec des intermédiaires [120]. Le transfert d'électrons et la réaction chimique se fait dans la solution. La différence principale entre l'électro-catalyse homogène et hétérogène est que dans la dernière le couple redox est lié physiquement à la surface de l'électrode tandis que dans l'homogène il est diffusé à travers toute la solution. Dans le schéma 14(A) le médiateur et le réactif sont présents dans la solution mais dans le schéma 14(B), le substrat est présent dans une phase secondaire et il est nécessaire d'introduire un réactif de transfert dans le système pour faire la navette entre les deux phases. Savéant et coll [121] a déjà différencié entre l'électro-catalyse homogène de la catalyse redox et la catalyse chimique. Dans le premier cas, le catalyseur joue le rôle d'un transporteur d'électrons (médiateur) tandis que dans le deuxième cas, une formation d'une phase transitoire catalyseur-substrat a eu lieu.

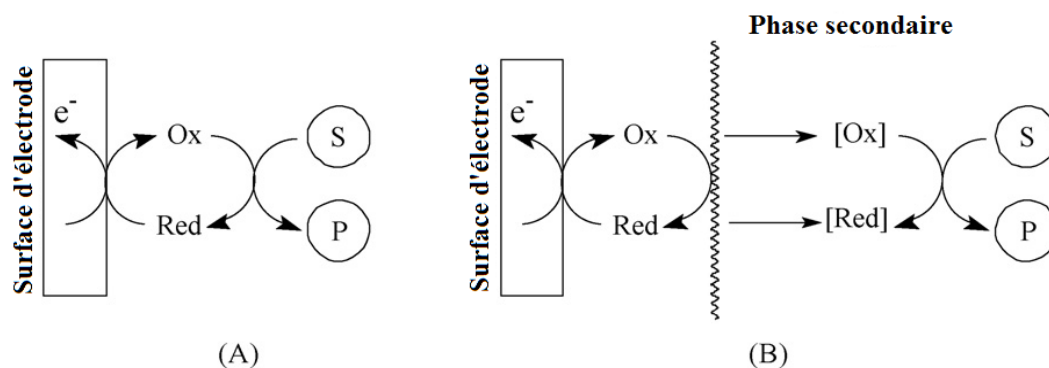


Schéma 14 : Illustration de la catalyse homogène.

I.2.3.3 Electrooxydation des alcools

L'électro-oxydation catalytique des alcools est un sujet important en raison de son relation direct avec les cellules à combustibles et la recherche sur les énergies renouvelables. L'oxydation sélective des alcools aux aldéhydes ou acides par une approche électrochimique est utile en chimie synthétique. Les complexes de Ruthénium et de Nickel sont deux types d'électrocatalyseur de base dans cet axe [119].

I.2.3.3.1 Complexes de Ruthénium

Les complexes polypyridyl ruthénium-oxo ($\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})$) sont des composés bien connus pour l'oxydation des alcools [122]. La grande valence des espèces Ru^{IV} -oxo peut être générée à partir des espèces correspondantes du complexe Ru^{II} -aquo via un transfert d'un couple de proton électron comme illustré dans le schéma 15.

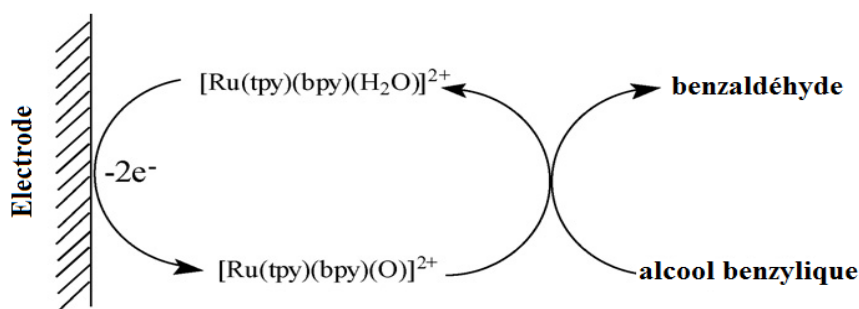


Schéma 15 : Oxydation de l'alcool benzylique par le complexe polypyridyl ruthénium-oxo.

Récemment, de nouveaux complexes ruthénium-oxo avec les diimines et les ligands polypyridyl modifiés ont été synthétisés. Les espèces ruthénium-aquo $[\text{Ru}(\text{tpy})(\alpha, \alpha' - \text{NC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{NH}_2, n=1 \text{ et } 2)$, reportées par Lahiri et col., sont trouvées qu'elles subissent des transferts $2e^-/2\text{H}^+$ dans le processus d'oxydation dans le milieu acide ou alcalin. Les espèces Ru-oxo électro-générées catalysent l'oxydation des alcools benzyliques aux benzaldéhydes [123].

Les ligands polypyridyl modifiés (Schéma 16), comme le 4,4'-Me₂dppi (3,6-di-(4-méthylpyrid-2-yl)pyridazine) sont développés par Hill et col. [124] pour l'étude des réactions redox des espèces Ru-oxo [124]. Dans la préparation des complexes Ru 4,4'-Me₂dppi, deux isomères sont formés : le in- $[\text{Ru}(\text{tpy})(4,4' - \text{Me}_2\text{dppi})(\text{H}_2\text{O})^{2+}]$ et le out- $[\text{Ru}(\text{tpy})(4,4' - \text{Me}_2\text{dppi})(\text{H}_2\text{O})^{2+}]$. Les deux isomères peuvent être oxydés électrochimiquement pour donner le Ru^{IV}=O, mais à cause de l'instabilité de l'isomère « in », l'isomère « out » est plus active dans la catalyse de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique au benzaldéhyde. L'effet catalytique sur les dérivés d'alcools benzyliques comme le 1-phenyl éthanol, le 1-phenyl-1-propanol et le 2-methyl-1-phenyl-1-propanol diminue linéairement avec l'augmentation de l'encombrement stérique de l'alcool. Une autre étude similaire a aussi montré le même résultat en utilisant le $\text{Ru}(\text{tpy})(\text{Hbpp})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ avec Hbpp = bis(2-pyridyl)pyrazol [125]. En outre, le catalyseur Ru-oxo électrogénéré à partir du complexe de ligand tridentate polypyridyl (bpea), (N, N-bis(2-pyridyl)ethylamine), $[\text{Ru}(\text{bpea})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ est capable d'oxyder l'alcool avec une efficacité de courant de 82% dans 10 heures [126].

Les complexes Ru-oxo sont généralement considérés comme des électro-catalyseurs très actifs dans l'oxydation des alcools. Cependant, ces catalyseurs possèdent une durée de vie limitée qui est due à la décomposition du ligand dans la solution [127-129]. Pour améliorer leur stabilité, ces complexes sont immobilisés sur la surface des électrodes. Une des méthodes pour atteindre ce but est l'électropolymérisation des pyroles sur la surface de l'électrode.

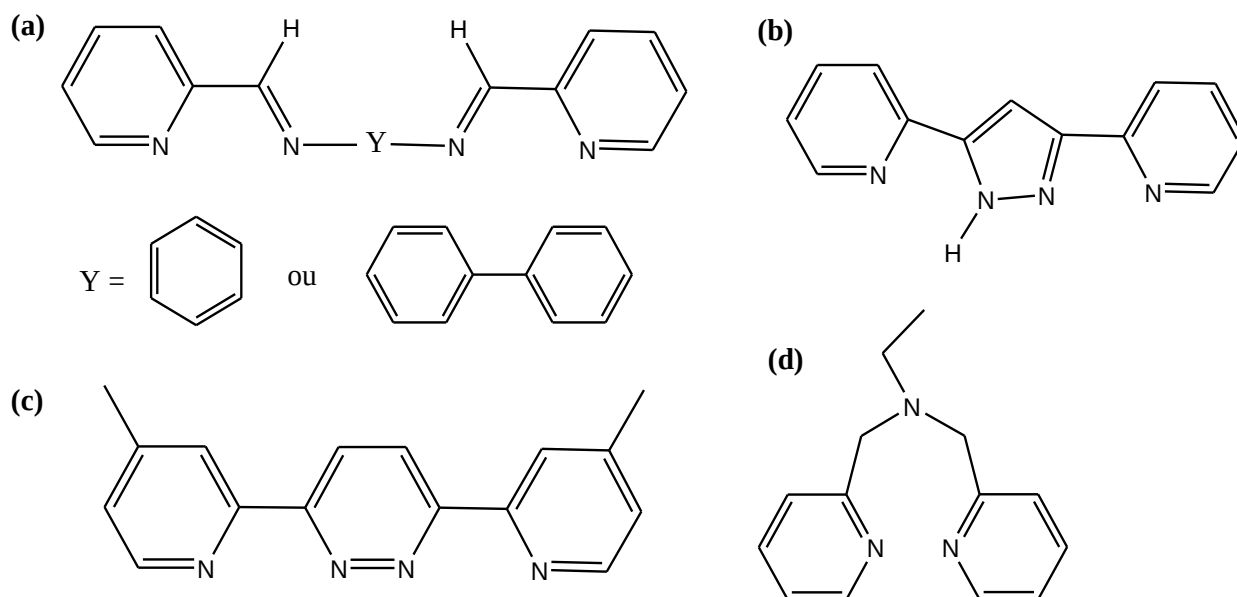
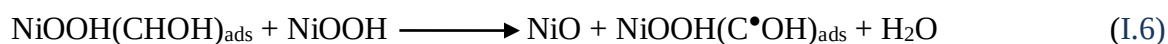
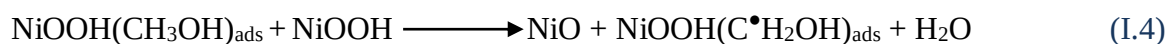


Schéma 16 : Structure de quelques ligands utilisés dans l'électro-oxydation des alcools. **(a)** : α, α' -NC₅H₄C(H)=N(C₆H₄)_nNH₂ ; **(b)** : Bis(2-pyridyl)pyrazol ; **(c)** : 3,6-di-(4-méthylpyrid-2-yl)pyridazine ; **(d)** : N, N-bis(2-pyridyl)éthylamine.

I.2.3.3.2 Complexes de nickel

Les complexes de nickel est une classe assez importante dans la catalyse de la réaction de l'oxydation des alcools et certains entre eux facilitent l'oxydation du méthanol comme par exemple, le nickel (II)tetraazamacrocyclic [130], le nickel(II) curcumin [131-132], le nickel(II) vanillin porphyrin [133], le nickel(II) tetrakis(N-méthylpyridinium) porphyrin [134] et le nickel(II) hematoporphyrin IX [135]. De plus l'utilisation des ligands simple comme le diméthylglyoxime pour remplacer les macrocycles a été aussi reportée [136-137].

Les complexes de nickel catalysent l'oxydation du méthanol aux formiates dans le milieu alcalin. Le mécanisme d'oxydation a été proposé par Fleischmann [138] est illustré dans les équations (I.2 à I.7). Les espèces NiOOH générées de l'oxydation de l'oxyde de Nickel sur l'électrode sont identifiées comme les espèces du catalyseur actif de l'oxydation. Le méthanol est ensuite adsorbé sur la surface NiOOH et la réaction entre le méthanol adsorbé et les espèces NiOOH (équation I.4) est considérée comme l'étape déterminante de la réaction. Après l'étape de l'oxydation, une abstraction d'un proton aura lieu pour donner les ions formiates HCOO⁻ [135]. Le mécanisme d'oxydation du méthanol aux formiates dans le milieu alcalin proposé par Fleischmann est illustré dans l'enchaînement réactionnel suivant :



Le complexe Ni (1,4,7,11-tetraazamacrocycle) fixé sur les dendrimères du poly(amidoamine) et immobiliser sur la surface d'un électrode d'or a montré une augmentation quatre fois de densité de courant en le comparant avec l'électrode sans dendrimères. Ceci est expliqué par l'élévation de la concentration du méthanol à la surface de l'électrode par le dendrimère [139].

L'oxydation des alcools aliphatiques comme l'éthanol, le propanol, le butanol [68-69] ou aussi le phénol [140] sur des systèmes de nickel est aussi reportée. La cinétique de l'électro-oxydation du méthanol est toutefois trouvée la plus rapide.

I.3 Cas des piles à combustibles à alcool direct (DAFC) et l'Electrooxydation catalytique de l'éthanol

I.3.1 Piles à combustibles à alcool direct (DAFC)

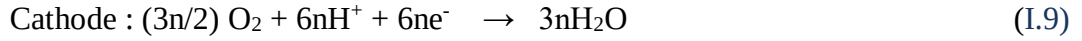
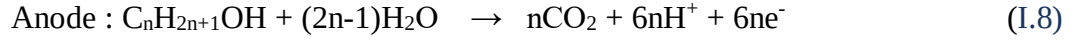
I.3.1.1 Introduction

La production d'énergie par pile à combustible est l'une des découvertes électrochimiques fondamentales du XIX siècle (William Grove 1839), qui est devenue une réalité technologique au milieu du XX siècle, principalement en raison du développement des piles à combustible alcalines pour l'industrie aérospatiale.

Le récent développement dans la technologie des piles à combustible avec les membranes échangeuses de protons (PEMFC) permet une considération à apporter à des piles à combustible à alcool direct (DAFC) dans lesquelles l'alcool est utilisé directement comme combustible. Ceci est considéré comme un avantage pour les applications mobiles. Le mécanisme relativement complexe de la réaction mène à une faible électro-activité pour la plupart des alcools.

I.3.1.2 Thermodynamique de l'oxydation des alcools

La réaction générale d'oxydation complète d'un alcool primaire dans une DAFC en utilisant un électrolyte acide est [141] :



La valeur standard de potentiel d'une pile à combustible DAFC est donnée par l'équation de Nernst :

$$E^\circ = - \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (I.11)$$

Avec ΔG° : l'enthalpie libre de la réaction sous une pression d'oxygène pure de 1 bar.

L'énergie spécifique W_s est définie par rapport à la masse d'alcool :

$$W_s = - \frac{\Delta G^\circ}{M} \quad (I.12)$$

Avec M : la masse moléculaire de l'alcool.

I.3.1.3 Structure d'une pile à combustible à alcool direct (DAFC)

La figure 1 schématise une DAFC avec une membrane échangeuse de protons PEM comme électrolyte. Les deux côtés de la membrane sont en contact avec une couche fine du catalyseur supporté sur un matériau conducteur à base de carbone. Les couches de distribution de gaz (GDL) permettent la distribution homogène de l'alcool et de l'oxygène sur la surface du catalyseur et en même temps servent à l'évacuation du CO_2 à l'anode et l'eau à la cathode. Les plaques de graphite collectrices de courant sont utilisées pour collecter les électrons générés dans l'anode et les injecter ensuite à la cathode et aussi pour diriger le mélange alcool/ O_2 vers le GDL correspondant.

La différence entre une DAFC par rapport à une pile H_2/O_2 PEM est l'écoulement bi-phasique (alcool liquide/ CO_2) dans le dégagement anodique qui est dû à la non solubilité de CO_2 dans l'alcool. En raison qu'une partie de l'alcool se pénètre à travers la membrane sans réagir dans l'anode, l'efficacité du combustible s'écrit par l'équation :

$$\varepsilon_f = \frac{i}{i+i_{cr}} \quad (I.13)$$

Avec i : la densité de courant actuelle dans la pile et i_{cr} : la densité de courant qui n'est pas générée. D'autres termes, le $(i + i_{cr})$ représente la valeur théorique du courant calculée par la loi de Faraday.

Le courant actuel peut être inférieur de celui calculé théoriquement si l'oxydation de l'alcool ne se fait pas complètement vers la formation du CO_2 . Par exemple l'électro-oxydation du méthanol peut s'arrêter dans l'étape de la formation de formaldéhyde ($n=2$), comme elle peut s'arrêter dans l'étape de la formation de l'acide formique ($n=4$).

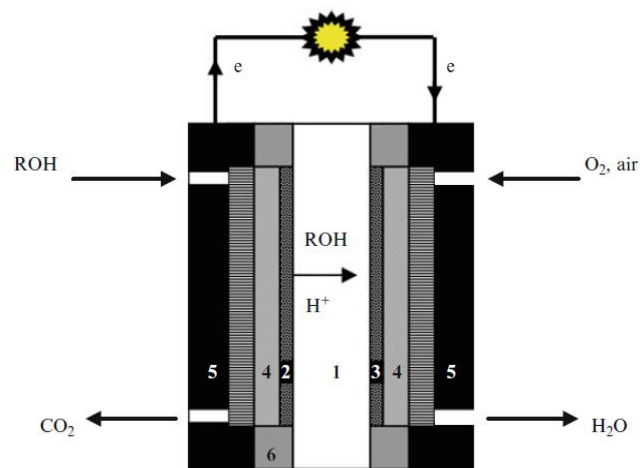


Fig. 1 : Dispositif d'une pile à combustible à alcool direct. (1) : membrane échangeuse de protons ; (2) et (3) : couches de catalyseur ; (4) : couches de distribution de gaz ; (5) : plaques de graphite collectrices de courant ; (6) : dispositif d'étanchéité.

Pratiquement, il n'est pas simple de déterminer si la diminution du courant dans la pile est due à la l'effet de pénétration ou à une oxydation incomplète ou les deux à la fois. Pour cela, on mesure la concentration du méthanol dégagé dans la partie anodique pour déterminer la teneur du méthanol oxydée et on mesure aussi la concentration du méthanol et du CO_2 dégagés dans la partie cathodique. Une partie de CO_2 dégagée sur la cathode est due à l'oxydation parasite du méthanol à la cathode qui peut être évitée par l'insertion d'un flux d'hydrogène à travers la cathode et le reste représente le CO_2 pénétré à la cathode [142].

I.3.1.4 Structure d'une pile à combustible alcaline à alcool direct (ADAFC)

Les premières piles à méthanol sont faites avec une solution alcaline d'hydroxyde comme électrolyte, mais le CO_2 produit conduit à la formation des carbonates et des bicarbonates qui est un problème dans ce type de piles à combustible. L'utilisation d'une membrane échangeuse d'anions (AEM) est la solution pour le développement de la pile à combustible alcaline

(ADAFc), en considérant que l'oxydation anodique des alcools et la réduction d'oxygène est mieux faisable dans le milieu alcalin [143].

La figure 2 montre une pile (ADAFc) avec une membrane échangeuse d'anions comme électrolyte dans laquelle les demi-réactions sont :

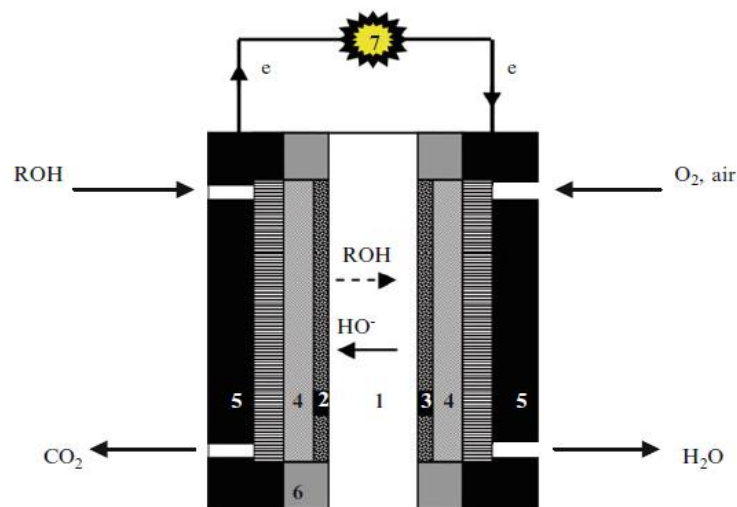
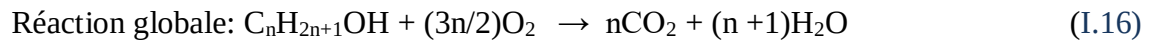
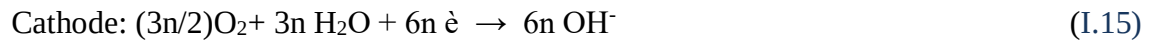
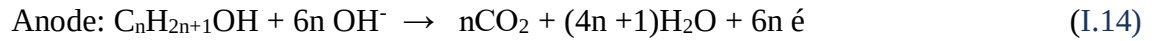


Fig. 2 : Dispositif d'une pile à combustible alcaline à alcool direct. (1) : membrane échangeuse d'anions ; (2) et (3) : couches de catalyseur ; (4) : couches de distribution de gaz ; (5) : plaques de graphite collecteuses de courant ; (6) : dispositif d'étanchéité

Dans ce type, la charge à travers la membrane est transportée par les ions hydroxydes qui viennent de la cathode vers l'anode, et par conséquent, il n'y a pas de flux électro-osmotique de l'alcool. Les pertes de charges lors du passage viennent seulement par l'effet de la diffusion et la perméabilité hydraulique qui sont dues au gradient de la concentration et de pression respectivement. La nature moins corrosive de l'environnement alcalin assure une longue durabilité et une bonne cinétique de la réaction de réduction d'oxygène qui permet l'utilisation de métaux électro-catalyseurs moins coûteux et moins noble.

I.3.2 Piles à combustibles à éthanol direct (DEFC)

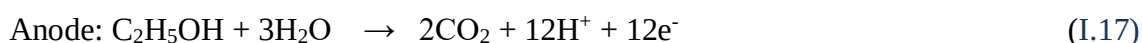
I.3.2.1 Introduction

L'éthanol est la nouvelle source de combustible utilisée dans les cellules à combustibles en raison de sa légère toxicité et faible coût.

Comme l'éthanol est un composé de chaîne carbonée courte, son densité énergétique (24 MJ/dm³) ne représente que deux tiers de celle de gasoil (34.2MJ/dm³). Cet échec va s'atténuer avec l'insuffisance des combustibles fossiles et aussi avec la simplicité du processus d'obtention de l'éthanol. L'énergie produite à partir d'une cellule d'éthanol (8 kW/h.kg) est théoriquement plus grande en comparant avec la plus efficace cellule de méthanol (6.1 kW/h.kg) [144-146].

L'objectif essentiel dans le développement de la cellule d'éthanol est de convertir l'éthanol totalement au CO₂ avec la formation de 12 électrons dans une seule réaction [146]. Les cellules d'éthanol, cependant, montrent un faible pourcentage pour compléter la réaction d'oxydation en comparant avec les cellules du méthanol. Cette faiblesse est due aux différents paramètres comme la structure de la chaîne, le type du catalyseur, la membrane utilisée et les facteurs physiques comme la température et la concentration. Pour cela, des études énormes sont encore requises pour améliorer l'efficacité de ce combustible avant de l'utiliser comme une nouvelle source de carburant.

Dans une pile à combustible à éthanol DEFC, les réactions qui se produisent sont :



Dans plusieurs rapports, Lamy et coll. ont développé en détail l'équation qui permet le calcul des paramètres thermodynamiques de la pile DEFC [147-148]. L'enthalpie libre de l'éthanol dans les conditions standards est de (-1,3267 kJ/mol). Par conséquent, la force électromotrice EMF de la pile est de $E^\circ_{\text{FC}}=1,145\text{V}$. Avec une enthalpie de (-1,3679 kJ/mol) pour l'éthanol, l'efficacité thermodynamique de la pile DEFC sera égale à 0,97 et la densité énergétique de l'éthanol est de 8,01 kWh.kg⁻¹.

L'éthanol peut être oxydé par deux types d'environnements : acide et basique. Les deux environnements implémentent différents types de mécanismes mais le but est produire des électrons lors de l'oxydation.

I.3.3 Pile à combustible à éthanol direct de type acide

La réaction d'oxydation en milieu acide se produit à un pH inférieur de 5 en utilisant une membrane échangeuse de protons PEM qui permet le passage des cations se trouvant dans l'électrolyte [149-152]. La membrane se compose des structures de cations faiblement liés. Les membranes utilisées fréquemment dans les études sont NAFION 115 et NAFION 117 qui sont

considérées comme des milieux convenables pour les (PEM-DEFC). L'avantage de ce type est que l'utilisation du platine dans le milieu acide donne des bons résultats.

En raison de l'acidité du milieu, moins de choix de catalyseurs est disponible. Quelques métaux comme l'or Au et le palladium Pd possèdent une faible réactivité dans le milieu acide mais dans le milieu alcalin ils montrent une bonne réactivité vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol [149].

I.3.4 Pile à combustible à éthanol direct de type alcalin

Dans ce type, le pH du milieu est entre 8 et 12 et au lieu d'une membrane PEM, une membrane dite, membrane échangeuse d'anions (AEM), est utilisée permettant le passage des anions se trouvant dans l'électrolyte de l'anode vers la cathode [149-152]. A l'opposé du type acide, dans le type alcalin, l'eau est consommée dans la cathode et formée dans l'anode et donc sa concentration s'élève graduellement dans le compartiment cathodique.

La concentration élevée des ions OH^- par rapport au type acide donne une adsorption additionnelle des ions OH^- sur la surface du catalyseur ce qui améliore la réaction d'oxydation. En outre, le catalyseur peut s'altérer à focaliser sur l'oxydation de l'éthanol au lieu de la dissociation de l'eau dans le compartiment anodique. Les catalyseurs autres que le platine Pt ont montré une activité meilleure dans le milieu alcalin. Le Pd par exemple a donné une activité supérieure quatre fois à celle de Pt [153]. Le milieu non corrosif a permis l'utilisation d'une grande variété de catalyseur.

Le problème majeur de ce type survient lorsque le CO_2 réagit avec les ions hydroxydes pour former les ions carbonates et bicarbonates. Ces sels de carbonates abaissent la diffusion des ions dans le milieu ce qui altère la performance de la pile [152]. Comme aussi, ils affectent la surface des électrodes en rendant la surface inactive ce qui nécessite l'utilisation des catalyseurs qui résistent aux sels minéraux et ses ions.

I.3.4.1 Catalyseurs pour la pile à combustible à éthanol direct

Le catalyseur est requis dans les deux parties de la pile : anodique et cathodique. Dans l'anode, le catalyseur affecte la réaction d'oxydation de l'éthanol (ROE) et dans la cathode, il affecte la réaction de réduction de l'oxygène (RRE) [149, 152, 154]. Dans notre cas on s'intéresse aux catalyseurs anodes.

Différents catalyseurs qui sont introduits comme anodes pour les piles DEFC afin de résoudre les problèmes notés comme la polarisation du catalyseur et la difficulté dans l'ouverture

de liaison C-C qui affectent les caractéristiques de la pile. Les catalyseurs les plus étudiés sont le Pt et le Pd.

I.3.4.1.1 Réaction d'oxydation d'éthanol (ROE) sur le platine et ses alliages

Le platine est largement utilisé comme electro-catalyseur et donne des bons résultats dans le milieu acide [18]. Dans une solution de 1 M d'acide sulfurique l'éthanol s'oxyde complètement au CO₂ mais avec petites quantités en raison de la contamination de la surface du Pt. L'ajout de ruthénium Ru améliore la tolérance de l'anode à la contamination par les espèces adsorbées à des basses températures.

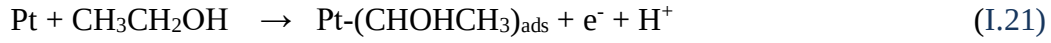
La voie optimum afin de maintenir des la performance de la réaction est l'utilisation des catalyseurs bimétalliques à base de platine. Plusieurs études ont indiqué que l'électro-catalyse s'effectue avec une meilleure activité dans le milieu acide en utilisant l'alliage bimétallique Pt-Sn/C en comparant avec le Ni, le Ru, le Co, le Pd et le W [156, 157-161]. Il est affirmé que le Sn agit comme un attracteur des H_{ads} qui sont utilisé par le Pt durant la réaction. Ceci est approuvé par le pic CV d'environ 900 mA/mg.

Dans le cas des catalyseurs tri-métalliques, Ribadeneira et coll. [162] ont trouvé que l'alliage Pt-Ru-Ni est plus performant que le Pt-Sn-Ni. Il a été affirmé donc que le Sn possède une compatibilité avec le platine seul. Ribadeneira a ajouté que le Ni est l'un des meilleurs candidats à ajouter comme deuxième co-catalyseur dans la catalyse tri-métallique [163].

Bien que récemment de nouvelles compositions ont été proposées, par exemple, la modification du platine avec les oxydes terreux a amélioré l'activité catalytique de cette réaction. L'oxyde de cérium est un matériau intéressant vu son utilisation comme co-catalyseur qui agit comme un agent tampon pour l'oxydation des espèces CO au CO₂ [163b]. Les anodes de Pt-CeO₂/C ont démontré une activité catalytique améliorée et dans certains cas meilleure que ceux de Pt-Ru/C [164]. Comme aussi l'ajout de CeO₂ pour disperser le Pt-Sn a mené à une activité catalytique importante de l'alliage Pt-Sn/CeO₂ en le comparant avec le Pt-Sn/C [162]. Parallèlement, Dans les travaux de Basu et coll. les catalyseurs tri métalliques Pt-Ir-Sn/C ont montré une meilleure activité [163].

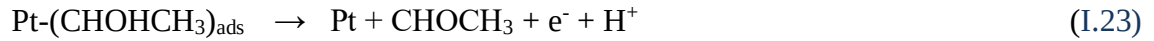
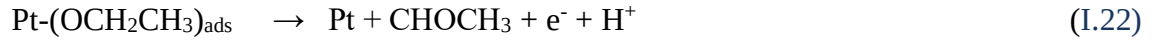
Le mécanisme proposé de la réaction d'oxydation sur les anodes de Pt dans un milieu acide implique une première étape d'adsorption d'éthanol via une O-adsorption ou une C-adsorption. L'acétaldéhyde est formé à partir de ces réactions de dissociation [159,165-167]:





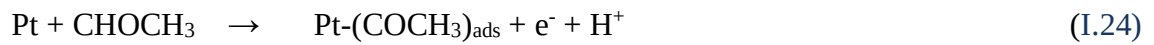
La formation de l'acétaldéhyde était aux potentiels inférieurs à 0,6 V/RHE, comme aussi il y a une formation d'acide acétique comme intermédiaire selon le mécanisme:

$E < 0,6 \text{ V/RHE}$ (reversible)



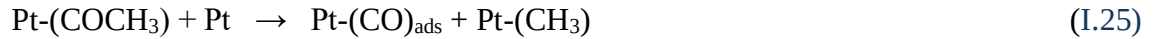
L'étape qui suit est la formation des espèces Pt-COCH_3 selon la réaction:

$E < 0,4 \text{ V/RHE}$ (reversible)



Les études effectuées par Lamy et coll. montrent que les espèces CO sont probablement adsorbées sur le Pt à des potentiels inférieurs de 0,3 V /RHE [17]. Dans le même propos, Iwasita et coll. ont trouvé des traces de CH_4 à des potentiels inférieurs de 0,4 V/RHE [165].

$E > 0,3 \text{ V/RHE}$ (reversible)

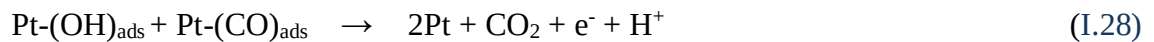


$E < 0,4 \text{ V/RHE}$ (reversible)



Par ailleurs, Lamy et coll. ont reporté qu'à des potentiels relativement forts (0,6 V/RHE) la dissociation de l'eau sur le Pt a eu lieu en formant les espèces OH^- qui ensuite participent à l'oxydation de résidu alcoolique. Dans cette étape, plusieurs réactions vont avoir lieu y compris l'oxydation des espèces CO et l'acétaldéhyde [159].

$E > 0,6 \text{ V/RHE}$ (reversible)



L'adsorption dissociative de l'éthanol se produit à des faibles potentiels sur le Pt-Sn/C qu'à des anodes Pt/C. les espèces OH se forment sur les sites de Sn à des faibles potentiels en conduisant les espèces $(\text{CO})_{\text{ads}}$ à s'oxyder en CO_2 .

I.3.4.1.2 Réaction d'oxydation d'éthanol (ROE) sur le Palladium et ses alliages

Beaucoup d'attention a été apporté au palladium, le métal qui appartient au même groupe du Pt avec moins d'électronégativité. Plusieurs études ont trouvé que le Pd est un candidat convenable pour remplacer le Pt dans les piles DEFC. Contrairement au Pt, Le Pd a montré sa performance dans le milieu alcalin [168]. Du fait que le travail sur le Pd est récent, la majorité des études sont focalisées sur les catalyseurs bimétalliques.

Zhang et coll. [153] ont trouvé que du même avec le Pt, la surface active du Pd est exposée à l'empoisonnement par les espèces CO_{ads} en raison de la forte énergie de la liaison Pd-CO. L'ajout d'un co-catalyseur a pour but d'affaiblir les liaisons formées par les intermédiaires, d'alléger le processus d'adsorption/désorption et d'offrir une surface additionnelle pour l'adsorption de l'oxygène pour oxyder l'éthanol. Comme le milieu est moins corrosif, une large gamme de métaux peut être utilisée.

Dans les études de Li [172] sur Pd-Ni, il a été trouvé que l'ajout du nickel marche avec consistance avec la performance de la pile DEFC dans le milieu acide. Le nickel est considéré comme un bon attracteur des espèces OH^- . Plusieurs études ont supporté que l'ajout de nickel comme co-catalyseur avec le Pd donne une meilleure activité catalytique [153, 169, 170, 171]. Les autres métaux comme le Ag [173], le Ru [168, 174], le Sn [175] et le Bi [176] montrent aussi une bonne activité catalytique. Concernant le rendement en CO_2 , Shen et coll. [169] ont trouvé que la formation des acétates est prédominante pour la raison que la fonction de Pd est d'oxyder les espèces CO_{ads} en ayant des difficultés dans le clivage de la liaison C-C.

I.3.4.1.3 Comparaison entre le Pt et le Pd

A titre comparatif entre le Pt et le Pd, Sun et coll. [177], Ma et coll. [178] et Santasalo-Aarnio et coll. [179] ont été convenu que les deux catalyseurs avaient des propriétés unique qui dépendent du milieu. Le Pt est un excellent oxydant dans les deux environnements acide ou basique. Contrairement au Pt, le Pd est inerte en milieu acide mais dans le milieu alcalin, il exhibe une activité catalytique meilleure que le Pt d'un facteur de quatre fois dans les mêmes conditions [153].

Références du chapitre I :

- [1] Tazuke S., Okamura S., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 14, Wiley, New York, 637, (1971).
- [2] Khan I. M., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., Vol. 17, Wiley, New York, 567, (1989).
- [3] Bomer B. H., Weyl : Methoden der organischen Chemie, Vol. 20, Georg Thieme, Stuttgart, 1287, (1985).
- [4] Hays J. T. U. S., Pat. 2, 611,769 to Hercules Powder Co. C.A. 47: 9367i, (1952).
- [5] Yoshida M., Kogyo K. Z., 63: 893; C.A., 57: 10533, (1960).
- [6] Takayama Y., K. K. Z., 62: 658; C.A., 57:79136, (1959).
- [7] Wagner C. R. U.S., Pat., 2, 732, 376 to Phillips Petroleum Co., C.A., 50: 9450, (1956).
- [8] Ostroverkhov V. G., Vakarchuk I. S., Sinyavskii V. G., Vysokomol, Soedin., 3: 1197, C.A., 56: 8921d, (1961).
- [9] Karkozov V. G., Gavurina R. K., Polonskii V. S., Smirnova A. I., Vysokomol, Soedin, Ser., A, 10: 1343, (1968).
- [10] Bengough W. I., Henderson W., Trans. Faraday Soc., 61: 141, (1965).
- [11] Potts M. F., Hudson, P. F., U.S. Pat., 2, 767, 159 to Phillips Petroleum Co., C.A., 51: 4054c, (1956).
- [12] Tazuke S., Okamura S., Polym. Lett., 3: 135, (1965).
- [13] Tazuke S., Okamura S., J. Polym., Sci., Part A-1, 4: 14 1, (1966).
- [14] Pritchard J. E., Opheim M. H., Moyer, P. H., Ind. Eng. Chem., 47: 863; C.A., 49: 9320f, (1955).
- [15] Fitzgerald E. B., Fuoss, R. M., Ind. Eng. Chem., 42: 1603; C.A. (1950), 44: 10366, (1950).
- [16] Katchalsky A., Rosenheck K., Altman B., J. Polym. Sci., 23: 955, (1957).
- [17] Crescentini L., Gechele G. B., Pizzoli M., Eur. Polym. J., 1: 293, (1965).
- [18] Spiegelman P. P., Parravano G., J. Polym. Sci., Part A, 2: 2245, (1964).
- [19] Schmidt-Naake G., Stenzel M., Angew, Makroml Chem., 254: 55,(1998).
- [20] Fontanille M., Sigwalt P., Bull. Soc. Chim., France, 4083, (1967).
- [21] Bhadani S. N., Parravano G., J. Polym. Sci., Part A-I, 8: 225, (1970).
- [22] Laurin D., Parravano G., J. Polymer. Sci., Part A-1, 6: 1047,(1968).

- [23] Natta G., Mazzanti G., Dall'Asta G., Longi P., Makromol. Chem., 37: 160, (1960).
- [24] Natta G., Mazzanti G., Longi P., Dall'Asta G., Bernatdini F., J. Polym. Sci., 51: 487, (1961).
- [25] Erussalimsky B. L., Fedorova L. A., Klenin S. I., Shibaev L. A., Macromol. Symp., 128: 221, (1998).
- [26] Smid J., Szwarc M., J. Polym. Sci., 61: 31, (1962).
- [27] Soum A., Fontanille M., Macromol. Chem., 181: 799, (1980).
- [28] Soum A. H., Tien C. F., Hogen-Esch T. E., Macromol. Chem. Rapid Commun., 4: 243, (1983).
- [29] Nuyken O., Stoeckel N., Handbook of polymer synthesis, Vinylpyridines, (2005).
- [30] Kargin V. A., Kabanov V. A., Aliev K. V., Razvodovskii E. F., Dokl. Akad. Nauk SSSR., 160: 604; C.A. (1965), 62: 14837, (1965).
- [31] Kabanov V. A., Patrikeeva T. I., Kargin V. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 168: 1350; C.A. (1966), 65: 17050e, (1966).
- [32] Kabanov V. A., Aliev K. V., Kargin V. A., Vysokomol. Soedin. Ser. A, 10: 1618, (1968).
- [33] Kabanov V. A., Patrikeeva T. I., Kargina O. V., Kargin V. A., Intern. Symp. Macromol. Chem. Tokyo, preprint 2-2-09, (1966).
- [34] Kabanov V. A., Petrovskaya V. A., Vysokomol. Soedin. Ser. B, 10: 797; C.A.(1969), 70: 78444n, (1968).
- [35] Kargin V. A., Kabanov V. A., Kargina O. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 161: 1131; C.A., 63: 3068h, (1965).
- [36] Kargina O. V., Kabanov V. A., Kargin V. A., J. Polym. Sci. Part C., 22: 339, (1968).
- [37] Kargina O. V., Mishustina L. A., Svergun V. I., Lukovkin G. M., Yevdakov V. P., Kabanov V. A., Vysokomol. Soedin. Ser. A, 16: 1755, (1974).
- [38] Gvozdetskii A. N., Kim V. O., Smetanyuk V. I., Kabanov V. A., Kargin V. A., Vysokomol. Soedin. Ser. A, 13: 2409, (1971).
- [39] Mielke I., Ringsdorf H., Macromol. Chem., 153: 307, (1972).
- [40] Jpn. Kokai Tokkyo Koho. J.P., 60 13, 869, (1985) to Noppon Zeon Co., C.A., 102: 205280n, (1985).
- [41] Luskin L. S., Functional Monomers, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, (1974).
- [42] Semchikov Y. D., Ryabov A. V., Kashaeva V. N., Vysokomol Soedin Ser. B, 11: 726; C.A., 72: 32302c, (1969).

- [43] Semchikov Y. D., Ryabov A. V., Kashaeva V. N., *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 12: 567; C.A., 73: 110165x, (1970).
- [44] Trubitsyna S. N., *Vysokomol. Soedin. S. B.*, 26: 719; C.A., 102: 25141j, (1984).
- [45] Brit. Pat. 895,980 to Phillips Petroleum Co.; C.A., 58: 14140a, (1962).
- [46] Strobel C. W. U. S. Pat. 3, 144, 429 to Phillips Petroleum Co., C. A., 61: 10854b, (1960).
- [47] Grosius P., Gallot Y., Skoulios A., *Macromol. Chem.*, 127: 94, (1969).
- [48] Grosius P., Gallot Y., Skoulios A. *Macromol. Chem.*, 132: 35, (1970).
- [49] Ishizu K., Kashi Y., Fukutomi T., Kakurai T., *Makromol. Chem.*, 183: 3099, (1982).
- [50] Matsushita Y., Nakao Y., Saguchi R., Choshi, H., Nagasawa M., *Polym. J.*, 18: 493, (1986).
- [51] Matsushita Y., Nomura M., Watanabe J., Mogi Y., Noda I., Imai M., *Macromolecules*, 28: 6007, (1995).
- [52] Arai K., Kotaka T., Kitano Y., Yoshimura K., *Macromolecules*, 13: 1670, (1980).
- [53] Hodge P., Sherington DC(Eds.), *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1-82, (1980).
- [54] Ley S., Baxendale I., Bream R., Jackson P., Leach A., Longbottom D., Nesi M., Scott J., Storer R., Taylor S., Multi-step organic synthesis using solid-supported reagents and scavengers: a new paradigm in chemical library generation, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 3815-4195, (2000).
- [55] Kirschning A., Monenschein H., Wittenberg R., Functionalized polymers-emerging versatile tools for solution-phase chemistry and automated parallel synthesis, *Angew Chem. Int. Ed.*, 40, 650-679, (2001).
- [56] Takemoto K., Inaki Y., Ottenbrite R. M., *Functional Monomers and Polymers*, Dekker, New York, 1- 100, (1987).
- [57] Akelah A., Moet A., *Functional Polymers and their Applications*, John Wiley, New York, 1-136, (1990).
- [58] Sugii A., Ogawa N., Matsumoto M., Preparation of new hydrophilic poly(vinylpyridine) beads and their application to immobilization of urease, *J. appl. Polym. Sci.*, 32, 4931-4938, (1986).
- [59] Holt P. F., Nassrallah E. T., Alkylpyridine oxide monolayers as analogues of poly(vinylpyridine oxides): a study of the interaction of heptadecylpyridine oxides with monosilicic acid, *J. Chem. Soc.*, 823-826, (1969).
- [60] Holt P. F., Tamami B., Isotactic, syndiotactic, atactic poly(2-vinylpyridine-1-oxide), *Polymer*, 11, 553-560, (1970).

- [61] Tamami B., Goudarzian N., Effect of the polymer structure and tacticity on the oxidizing ability of poly(vinylpyridinium)dichromate, *Polym. Bull.*, 23, 295-298, (1990).
- [62] Holt P. F., Tamami B., Vinylpyridine-oxide copolymers, viscosity/pH relationship of aqueous solutions, *Polymer*, 14, 645-648, (1973).
- [63] Holt P. F., Tamami B., Relations between pH, viscosity of some poly., in aqueous solution, *Makromol. Chem.*, 55, 155-157, (1972).
- [64] Frechet J. M. J., Warnock J., Farrall M. J., Polymeric reagents. 3. Poly., a new recyclable oxidizing agent, *J. Org. Chem.*, 43, 2618-2621, (1978).
- [65] Narayanan N., Balasubramanian T., Poly(4-vinylpyridinium bromochromate) and poly(4-vinylpyridinium fluorochromate): new polymer- supported reagent for oxidation, *J. Chem. Res. (S)*, 132-133, (1992).
- [66] Frechet J. M. J., Darling P., Farrall M. J., Polymeric reagents. VI., Bonding of dichromate on a reusable polymer support, *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prep.*, 21, 272-273, (1980).
- [67] Frechet J.M.J., Darling P., Farrall M.J., Poly(vinylpyridinium dichromate): an inexpensive recyclable polymeric reagent, *J. Org. Chem.*, 46, 1728-1730, (1981).
- [68] Yang H., Li B., Selective oxidation of allylic alcohols over alkyl alcohols, *Synth. Commun.*, 1521- 1525, (1991).
- [69] Cainelli G., Contento M., Manescalchi F., Plessi L., Catalytic hydroxylation of olefines by polymer bound osmium tetroxide, *Synthesis*, 45-47, (1989).
- [71] Tamami B., Hatam M., Mohadjer D., Polymeric reagent 1, polymer supported silver dichromate complex as an oxidizing agent, *Polym. Bull.*, 21, 531-533, (1989).
- [72] Tamami B., Hatam M., Mohadjer D., Poly(vinylpyridine) supported silver dichromates as versatile, mild and efficient oxidant for different organic compounds, *Polymer*, 32, 2666-2670, (1991).
- [73] Firouzabadi H., Tamami B., Gudarziane N., Chromium (VI) based oxidants. III, Ferric dichromate, poly(vinylpyridine) supported zinc, and ferric dichromates as new oxidizing agents, *Synth. Commun.*, 21, 2077-2088, (1991).
- [74] Tamami B., Parvanak K., Khakzad M., Quaternized poly(vinylpyridine) supported periodate, iodate, bromate as new polymeric oxidizing agents, *Iran Polym. J.*, 12, 333-338, (2003).
- [75] Tajik H., Mohammadpoor-Baltork I., Rashtabadi H., Selective para-iodination of methoxyarenes, phenols, anilines with iodine in the presence of poly(4-vinylpyridine)-supported peroxodisulfate, *Synth. Commun.*, 34, 3579-3585, (2005).
- [76] Tajik H., Mohammadpoor-Baltork I., Hassanzadeh P., Rafiee Rashtabadi H., A convenient and selective method for the para-bromination of aromatic compounds with potassium bromide in the presence of poly(4-vinylpyridine)-supported peroxodisulfate in the non-aqueous solution, *Russian J. Org. Chem.*, 43, 1284, (2007).

- [77] Masui M., Ueshima T., Ozaki S., Hydroxyphthalimides as an effective mediator for the oxidation of alcohols by electrolysis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 479-483, (1983).
- [78] Yoshida J., Ogura K., Kawabata N., Electrolytic side-chain oxidation of alkylbenzenes using polymeric electron carrier, *J. Org. Chem.*, 49, 3419- 3421, (1984).
- [79] Yoshida J., Hashimoto J., Kawabata N., Epoxidation of olefines by a polymeric reagent electrochemically generated and recycled in situ, *J. Org. Chem.*, 47, 3575-3577, (1982).
- [80] Yoshida J., Sofuku H., Kawabata N., Selective oxidation of sulfides to sulfoxides by a polymeric reagent electrochemically generated and recycled in situ, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1243-1244, (1983).
- [81] Zupan M., Dolenc D., Polymers as reagents and catalysts-part 29 the role of polymeric mediator structure in electrochemical oxidation, *Tetrahedron*, 47, 5025-5028, (1991).
- [82] Yoshida J., Nakai R., Kawabata N., Novel method of oxidation by a polymeric reagent electrochemically generated and recycled in situ, Facile oxidation of alcohols, *J. Org. Chem.*, 45, 5269-5273, (1980).
- [83] Holm R., Everett G., Chakravorty A., *Prog. Inorg. chem.*, 7 83, (1966).
- [84] Holm R., O'Connor M.; *Prog. Chem.*, 14, 241, (1972).
- [85] Duatti A., Marchi A., Rossi R., Magon L., Deutsch E., Bertolasia V. et al., *Inorg. Chem.*, 27, 4208, (1988).
- [86] Holm R. H., O'Connor M. J., *prog .Inorg. Chem.*, 14, 241, (1971).
- [87] Sadia A. D., Farhana A., Md Saddam H., Md Nuruzzaman K., Cm Z., Kudrat-E-Zahan M., Md Mohsin A., A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application, *International Journal of Chemical Studies*, 6(3), 2859-2866, (2018).
- [88] Heathcock A., Kosower, Streetwise, C. H., E. M. Ed. 4, Prentice hall., New jersey USA. (1998).
- [89] Costes J. P., *Bulletin de la Sosiété Chimique de France*, 1. 78, (1986).
- [90] Costes J. P., Duhan F., Fernandez M. B., Fernandez M. I., A.M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.*, 274,73, (1998).
- [91] Burt R. J., Leigh G. J., Pickett C. J., *J. Chem. Soc., Commun.*, 940, (1976).
- [92] Armstrong L. G., Lindoy L. F., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 349, (1974).
- [93] Alsalim T. A., Hadi J. S., Ali O. N., Abbo H. S., Titinchi S. J. J., *Chem. Cent. J.*, 7: 3, (2013).
- [94] Assayehegn E., *project de recherche, université Addis Ababa*, 4, (2007).
- [95] Emara A., Ali AM., El-Asmy AF., Ragab E., Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases. *J. Saud. Chem. Soc.*, (2014).

- [96] Bhunia S., Koner S., Polyhedron, 30, 1857, (2011).
- [97] Kazemi S. H., Mohamadia R., Electrochim. Acta., 109 , 823, (2013).
- [98] Shehata E. E., Masoud M. S., Khalil E. A., Abdel-Gaber A. M., J. Mol. Liq., 194, 149, (2014).
- [99] Martin C. S., Dadamos T. R. L., Trixeira M. F. S., Sens. Actuator, B-Chem., 175 111, (2012).
- [100] Masheikhshoaie M. H., Saeid-Nia S., Sen. Actuators, B-Chem., 94, 241, (2003).
- [101] Ourari A., Aggoun D., Ouahab L., Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects., 446, 190, (2014).
- [102] Jacobsen E. N., Zhang W., Ecker A. R., Deng L., J. Am. Chem. Soc., 113, 7063, (1991).
- [103] M.Abu-Dief Ibrahim A., Mohamed M. A., A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases, Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences Volume 4, Issue 2, June 119-133, (2015).
- [104] Wesley A., Jeevadasona K., Murugavela K., Neelakantan M. A., Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 36, 220-227, (2014).
- [105] Trnka T. M., Grubbs R. H., Acc. Chem. Res. 34, 18, (2001).
- [106] Gupta K. C., Sutar A. K., Catalytic activity of Schiff base complexes. Coord., Chem. Rev., 252:1420e50, (2008).
- [107] Choi Y. K., Kim W.S., Chung K. I., Chung M.W., Nam H.P., Catalytic effect of transition metal(II)-N,N'-bis(naphthaldehyde) diimines on reduction of thionyl chloride, Microchem. J., 65:3-15, (2000).
- [108] Che. T., Chang. G. Q., She Z. J., Zhang. G., Synthesis, Structure and characterization of Schiff base metal complexes and their electrochemical properties of thionyl chloride reduction. Chin J., Chem., 26(6):1079-1084, (2008).
- [109] Tamizh M. M., Mereiter K., Kirchner K., Karvembu R., Ruthenium (II) carbonyl complexes containing 'pincer like' ONS donor Schiff base and triphenylphosphine as catalyst for selective oxidation of alcohols at room temperature. J. Organomet. Chem., 700:194-201, (2012).
- [110] Ourari A., Khelafi M., Aggoun D., Jutand A., Amatore C., Electrocatalytic oxidation of organic substrates with molecular oxygen using tetradentate ruthenium(III) Schiff base complexes as catalysts, Electrochim. Acta., 75 : 366-370, (2012).
- [111] Maurya M., Arya A., Kumar A., Pessoa J., Polymer-anchored vanadium(IV), molybdenum(VI) and copper(II) complexes of bidentate ligand as catalyst for the liquid phase oxidation of organic substrates, J. Mol. Catal. A. Chem., 263:227, (2007).

- [112] Heshmatpour F., Rayati S., Hajiabbas M., Abdolalian P., Neumuller B., Copper(II) Schiff base complexes derived from 2,20-dimethyl-propandiamine: synthesis, characterization and catalytic performance in the oxidation of styrene and cyclooctene. *Polyhedron*, 31:443-50, (2012).
- [113] Rayati S., Rafiee N., Wojtczak A., cis-Dioxo-molybdenum(VI) Schiff base complexes: synthesis, crystal structure and catalytic performance for homogeneous oxidation of olefins., *Inorg. Chim. Acta.*, 386:27-35, (2012).
- [114] Faller J., Lavoie A., Catalysts for the asymmetric transfer hydrogenation of ketones derived from L-prolinamide and (pcymeneRuCl₂)₂ or (CpRhCl₂)₂. *Organometallics*, 20:5245e7, (2001).
- [115] Evans D., Janey J., Magomedov N., Tedrow J., Chiral salen aluminum complexes as catalysts for enantioselective aldol reactions of aldehydes and 5-alkoxyoxazoles: an efficient approach to the asymmetric synthesis of syn and anti hydroxy- α -amino acid derivatives, *Angew. Chem., Int., Ed.*, 40:1884-1888, (2001).
- [116] Maruyama K., Kubo K., Tuda Y., Kawasa K., Mashino T., Nishinaga A., *Tetrahedron Lett.*, 36:5609-5612, (1995).
- [117] Deronzier A., Moutet J. C., *Coord. Chem. Rev.*, 147, 339, (1998).
- [118] Deronzier A., Moutet J.C., *Comprehensive Coord. Chem.*, II 9, 471, (2004).
- [119] Cheung K., Wong W., Ma D., Lai T., Wong K., Transition metal complexes as electrocatalysts—Development and Coordination : applications in electro-oxidation reactions, *Chemistry Reviews*, 251, 2367-2385, (2007).
- [120] Hagen J., *Industrial Catalysis: a Practical Approach*, 2nd ed., Wiley–VCH, Weinheim, (2006).
- [121] Andrieux C.P., Dumasbouchiat J.M., Saveant J.M., *J. Electroanal. Chem.*, 87, 39, (1978).
- [122] Moyer B.A., Thompson M.S., Meyer T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2310, (1980).
- [123] Chanda N., Mondal B., Puranik V.G., Lahiri G.K., *Polyhedron*, 21, 2033, (2002).
- [124] Catalano V.J., Heck R.A., Ohman A., Hill M.G., *Polyhedron*, 19, 1049, (2000).
- [125] Sens C., Rodriguez M., Romero I., Llobet A., Parella T., J. Benet-Buchholz *Inorg. Chem.*, 42, 8385, (2003).
- [126] Kim M.Y., Seok W.K., Dong Y., Yun H., *Inorg. Chim. Acta.*, 319, 194, (2001).
- [127] Moss J.A., Leasure R.M., Meyer T.J., *Inorg. Chem.*, 39, 1052, (2000).
- [128] Guadalupe A. R., Chen X. H., Sullivan B. P., Meyer T.J., *Inorg. Chem.* 32, 5502, (1993).
- [129] Collomb-Dunand-Sauthier M. N., Deronzier A., LeBozec H., Navarro M., *J. Electroanal. Chem.*, 410, 21, (1996).
- [130] Roslonek G., Taraszewska J., *J. Electroanal. Chem.*, 325, 285, (1992).

- [131] Ciszewski A., *Electroanalysis*, 7, 1132, (1995).
- [132] Ciszewski A., Milczarek G., Lewandowska B., Krutowski K., *Electroanalysis*, 15, 518, (2003).
- [133] Ciszewski A., Mlczarek G., *J. Electroanal. Chem.*, 413, 137, (1996).
- [134] Trevin S., Bedioui F., Villegas M.G.G., BiedCharreton C., *J. Mater. Chem.*, 7, 923, (1997).
- [135] Golabi S.M., Nozad A., *Electroanalysis*, 16, 199, (2004).
- [136] Golikand A.N., Shahrokhian S., Asgari M., Ghannadi Maragheh M., Irannejad L., Khanchi A., *J. Power Sources*, 144, 21, (2005).
- [137] Golikand A.N., Maragheh M.G., Irannejad L., Asgari M., *Russ. J. Electrochem.*, 42, 167, (2006).
- [138] Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., *J. Electroanal. Chem.*, 31, 39, (1971).
- [139] Gonzalez-Fuentes M.A., Manriquez J., Gutierrez-Granados S., Alatorre-Ordaz A., Godinez L.A., *Chem. Commun.*, 898, (2005).
- [140] Mohan J., Joshi S., Prakash R., Srivastava R. C., *Electroanalysis*, 16, 572, (2004).
- [141] Corti R., Gonzalez R., *Direct Alcohol Fuel Cells Materials, Performance, Durability and Applications*, Springer Science et Business Media Dordrecht, (2014).
- [142] Eccarius S., Garcia BL., Hebling C., Weidner J., Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC applications, *J. Power Sources*, 179:723-733, (2008).
- [143] Antolini E., Gonzalez E., Alkaline direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources*, 195:3431-3450, (2010).
- [144] Kamarudin M., Kamarudin S., Masdar M., Daud W., Review : Direct ethanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 9438-9453, (2013).
- [145] Yao L. X., Chang Y. H., Shaping china's energy security: The impact of domestic reforms, *Energy Policy*, 77, 131-139, (2015).
- [146] Antolini E., Gonzalez E. R., Alkaline direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources*, 195, 3431-3450, (2010).
- [147] Lamy C., Belgsir EM., Leger J., Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *J. Appl. Electrochem.*, 31:799-809, (2001).
- [148] Vigier F., Coutanceau C., Perrard A., Belgsir E., Lamy C., Development of anode catalysts for direct ethanol fuel cell., *J. Appl. Electrochem.*, 34:439-446, (2004).
- [149] Antolini E., Gonzalez ER., Alkaline direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources*, 195(11):3431-3450, (2010).

- [150] Antolini E., Catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 170(1):1-12, (2007).
- [151] Zainoodin A., Kamarudin S., Daud W., Electrode in direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(10):4606-4621, (2010).
- [152] Kamarudin M., et al., Review: direct ethanol fuel cells, *Int., J. Hydrogen Energy*, 38(22): 9438-9453, (2013).
- [153] Zhang Z., et al., Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte, *Int., J. Hydrogen Energy*, 36(20):12686-12697, (2011).
- [154] Tiwari J., et al., Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells, *Nano Energy*, 2(5):553e78, (2013).
- [155] Ghumman A., et al., Continuous monitoring of CO₂ yields from electrochemical oxidation of ethanol: catalyst, current density and temperature effects, *J. Power Sources*, 177(1):71-76, (2008).
- [156] Rodriguez, Varela F., Savadogo O., Catalytic activity of carbon-supported electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. applications., *J. Electrochem. Soc.*, 155:B618-B624, (2008).
- [157] Zhou W., Zhou Z., Song S., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q., Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Appl. Catal., B. Environ*, 46:273-285, (2003).
- [158] Zhou W., Li W., Song S., Zhou Z., Jiang L., Sun G., Xin Q., Pouliaitis K., Kontou S., Tsiakaras P., Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 131:217-223, (2004).
- [159] Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E., Lamy C., On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and Pt-Sn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies., *J. Electroanal. Chem.*, 563:81-89, (2004).
- [160] Lamy C., Rousseau S., Belgsir E., Coutanceau C., Leger J., Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts, *Electrochim. Acta.*, 49:3901-3908, (2004).
- [161] Rodriguez Varela F., Savadogo O., Ethanol-tolerant Pt-alloy cathodes for direct ethanol fuel cell (DEFC) applications. *Asia-Pac., J. Chem. Eng.*, 4:17-24, (2009).
- [162] Oliveira Neto A., Linardi M., dos Anjos D., Tremiliosi-Filho G., Spinace' E., Electrooxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst, *J. Appl. Electrochem.*, 39:1153-1156, (2009).
- [163] Tayal J., Rawat B., Basu S., Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C and Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36:14884-14897. (2011).
- [164] De Souza R., Flausino A., Rascio D., Oliveira R., Teixeira Neto E., Calegaro M., Santos M., Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method, *Appl. Catal. B., Environ*, 91:516-523, (2009).

- [165] Iwasita T., Pastor E., FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, *Electrochim. Acta.*, 39:531-537, (1994).
- [166] Rightmire R., Rowland R., Boos D., Beals D., Ethyl alcohol oxidation at platinum electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 111:242-247, (1964).
- [167] Lamy C., Coutanceau C., Leger J., The direct ethanol fuel cell: a challenge to convert bioethanol cleanly into electric energy, In : Barbaro P., Bianchini C., (eds) *Catalysis for sustainable energy production*, Wiley., New York , (2009).
- [168] Chen Y., Zhuang L., Lu J., Non-Pt., anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells, *Chin. J. Catal.*, 28(10):870-874, (2007).
- [169] Shen S., Zhao T., Wu Q., Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anionexchange membrane fuel cell environment, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(1):575-582, (2012).
- [170] Su P., et al., Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(11):4474-4482, (2013).
- [171] Shen S., et al., Synthesis of Pd-Ni catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 195(4):1001-1006, (2010).
- [172] Li Y., He Y., Yang W., Performance characteristics of airbreathing anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(30):13427-1333, (2013).
- [173] Feng Y., et al., Promotion of palladium catalysis by silver for ethanol electro-oxidation in alkaline electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(6):2497-2504, (2014).
- [174] Ma L., et al., Pd-Ru/C catalysts for ethanol oxidation in anionexchange membrane direct ethanol fuel cells., *J. Power Sources*, 241:696-702, (2013).
- [175] Mao H., et al., Carbon-supported Pd-Sn-SnO₂ catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(31):17583-88, (2014).
- [176] Cai J., Huang Y., Guo Y., Bi-modified Pd/C., catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium, *Electrochim. Acta.*, 99:22-29, (2013).
- [177] Sun S., Jusys Z., Behm R., Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions, *J. Power Sources*, 231:122-133, (2013).
- [178] Ma L., Chu D., Chen R., Comparison of ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C, catalysts in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(15):11185-94, (2012).
- [179] Santasalo-Aarnio A., et al., Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC, *Electrochem. Commun.*, 13(5):466-469, (2011).

II. Synthèse et Caractérisation du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) quaternisé par le complexe base de Schiff de nickel.

II.1 Synthèse des différents produits

II.1.1 Synthèse du ligand base de Schiff bidentate (HL) : (2-{(E)-[3-bromopropyl]imino [methyl]phenol})

La synthèse du ligand base de Schiff est effectuée selon la méthode utilisée par Ourari et coll. [1] (Schéma 17), dans laquelle une solution de 4 mmole de bicarbonates de sodium Na_2CO_3 dans l'éthanol absolu est ajoutée lentement à une solution de 884 mg (4 mmole) de 2-bromopropylamine hydrobromé ($\text{Br}^-\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_3\text{Br}$) dissoute dans 20 ml d'éthanol absolu maintenue sous agitation pour une demi-heure. Ensuite, le précipité est filtré et une solution de 4 mmol de salicylaldéhyde dissoute dans 10 ml d'éthanol absolu est ajoutée goutte à goutte au filtrat obtenu dans la filtration précédente. Le mélange résultant est placé dans un ballon à deux tubulures et surmonté dans un montage à reflux sous une atmosphère d'azote pour deux heures à 60°C avec agitation continue.

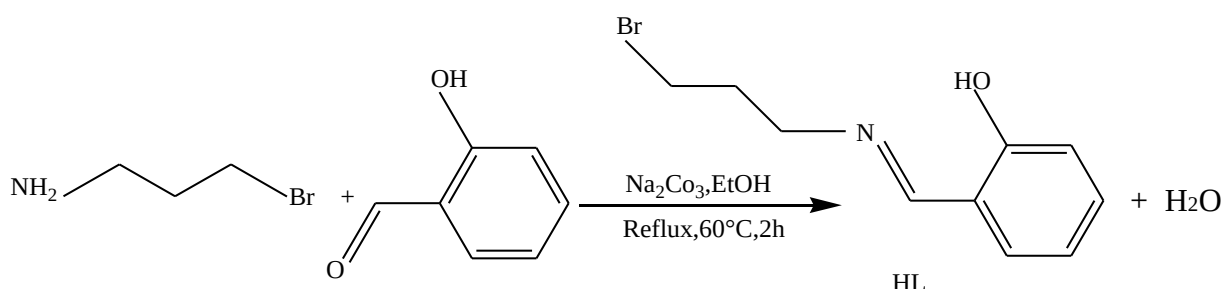


Schéma 17 : Voie réactionnelle pour l'obtention du ligand HL.

II.1.2 Synthèse du complexe de nickel Ni(II)L_2 du ligand base de Schiff obtenu

Une quantité de 2 mmole d'acétate de nickel tétrahydraté dissoute dans 10ml d'éthanol absolu est ajoutée directement au mélange réactionnel précédent. Le montage à reflux est toujours gardé et le nouveau mélange est soumis à une atmosphère d'azote à 60°C pour 2 heures et avec agitation continue. Un précipité de couleur verte s'est formé au cours de la réaction qui est récupéré après la fin de la réaction par une simple filtration puis lavé par l'éthanol froid et enfin séché à une température modérée (105°C). Le produit est récupéré sous forme d'une poudre fine verte.

Ensuite, et pour avoir notre produit fini sous forme de cristaux, on dissout la poudre récupérée dans 20 ml de dichlorométhane et puis on fait passer le mélange à travers du papier filtre pour éliminer toute trace d'amine et enfin on le sèche en utilisant dessiccateur sous vide à la température ambiante. Enfin, le produit final est récupéré avec un rendement de 76%

II.1.3 Synthèse du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) (PVP-co-DVB) quaternisé par le complexe base de Schiff Ni(II)L₂ obtenu

Le protocole de quaternisation du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) réticulé par 2% de divinylbenzène a été inspiré d'après différents travaux de modification du polymère en question [2-4]. Notre modification consiste à quaterniser notre complexe Ni(II)L₂ obtenu lors des synthèses précédentes sur l'hétéroatome d'azote du cycle pyridine de la chaîne polymérique qui agit comme une base qui joue le rôle du site quaternisant des espèces anioniques (schéma 19). Dans notre cas la réaction de quaternisation est effectuée dans le dioxane dont la fonction C-Br de la structure du complexe va jouer le rôle du site quaternisé.

Dans le but de quaterniser 20% du complexe Ni(II)L₂ sur le copolymère, une masse de 0,2g de ce dernier est mis dans 15ml du dioxane pour se gonfler pendant 24 heures. Une solution de 10 ml du dioxane contenant 302 mg de complexe Ni(II)L₂ est ajoutée à la suspension polymérique. Le mélange réactionnel est soumis à une atmosphère d'azote à une température de 60°C avec une bonne étanchéité et laissé pendant 24 heures avec agitation continue.

Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel a été filtré, lavé plusieurs fois par le dioxane puis par l'éthanol chaud et le THF chaud jusqu'à ce que la couleur du filtrat devient clairement transparente. La poudre du polymère modifié est ensuite mis dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures pour éliminer toute trace de solvant.

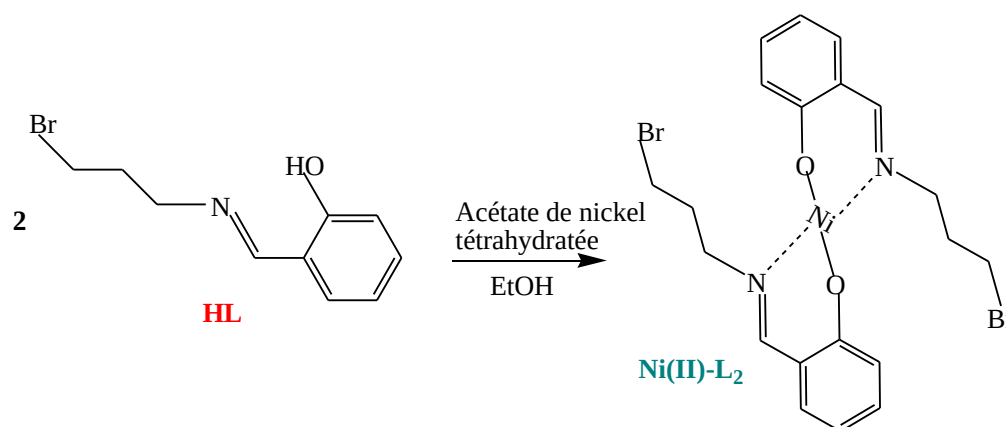


Schéma 18 : Voie réactionnelle pour l'obtention du complexe base de Schiff Ni(II)L₂.

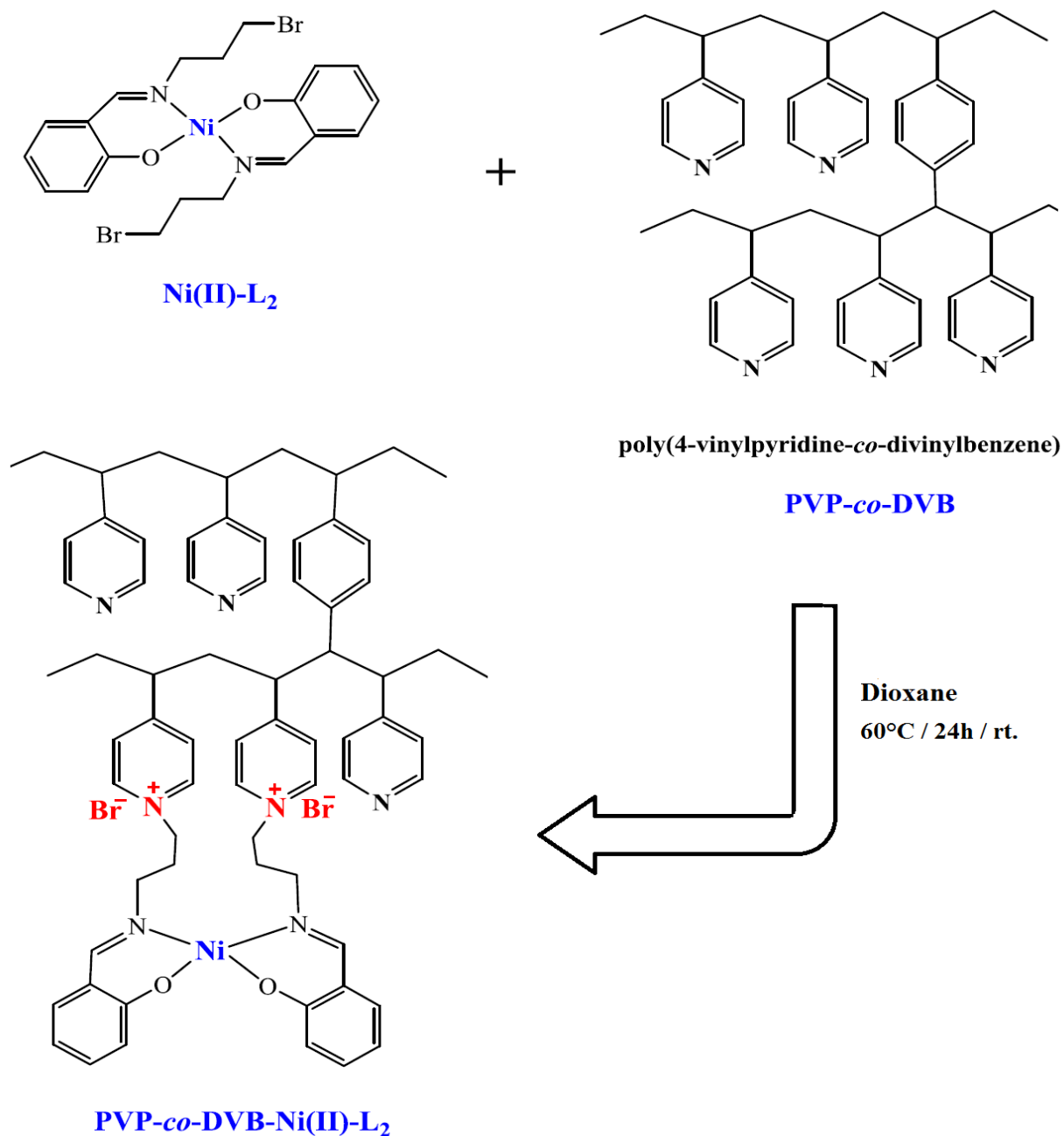


Schéma 19 : Voie réactionnelle pour l'obtention du poly(4-vinylpyridine-*co*-divinylbenzène) quaternisé par le complexe base de Schiff Ni(II)L₂.

II.2 Caractérisation

II.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres de l'infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Shimadzu en utilisant des pastilles de KBr.

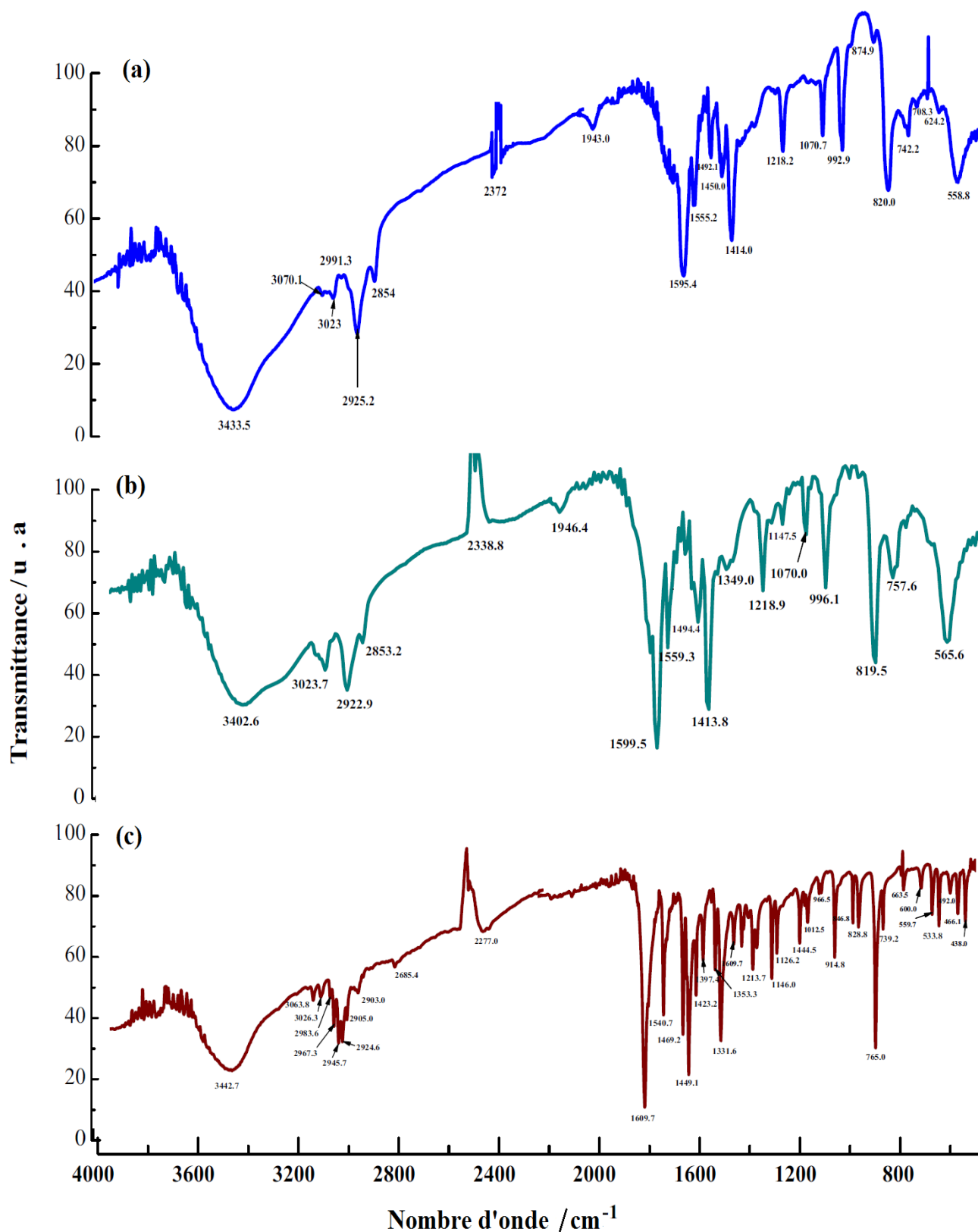


Fig. 3 : Spectres infrarouge de (a) : PVP-co-DVB, (b) : PVPy-co-DVB-Ni(II)L₂ et (c) : Complexe Ni(II)L₂

La figure 3 montre les spectres infrarouges du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) vierge (a) et du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène)-Ni(II)L₂ (b). Les bandes d'absorptions à 1558, 1598, 1494, et à 1412 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'élongation ν (C=N), ν (C=C) et ν (C-N) du cycle pyridine respectivement [5]. La bande d'absorption à 1068 et à 962 cm⁻¹ sont caractéristiques respectivement aux flexions hors du plan et dans le plan des liaisons C-H des cycles pyridines [6]. Une apparition d'un épaulement est observée à 1620 cm⁻¹ qui est attribué à la quaternisation de l'hétéroatome du cycle pyridine [6]. On note aussi le déplacement vers les faibles longueurs d'ondes des vibrations caractéristiques du cycle pyridine (1489, 1589 cm⁻¹) dans le poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène)-Ni(II)L₂. Comme on note aussi un changement au niveau de l'intensité de la bande située à 742 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration de flexion hors du plan de la liaison C-H du cycle pyridine indiquant la modification par la formation de l'ion pyridinium, comme il a été décrit par Jandrey et coll. [7]. Ces changements sont attribués probablement aux changements structuraux à l'intérieur du copolymère par le complexe base de Schiff.

Le spectre du complexe Ni(II)L₂, présenté sur la figure 3(c), montre une bande d'absorption à 1607cm⁻¹ qui est attribuée à la fonction azométhine [1]. Les bandes d'absorption observées à 498 et 521 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations ν (Ni-N) et ν (Ni-O).

II.2.2 Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène 2%) vierge, du complexe Ni(II)L₂ et du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène)-Ni(II)L₂ (20%) sont présentés dans le tableau ci-dessous (tableau 1). La valeur de la teneur de l'azote obtenue dans le polymère modifié est comparable à celle calculée théoriquement, en se basant sur un motif de 100 unités répétitives, indiquant la présence de 20% du complexe dans la structure du polymère.

Tableau 1 : Résultats de l'analyse élémentaire.

	PVP-co-DVB (valeur théorique)	Complexe de nickel (valeur théorique)	[PVP-co-DVB]-Ni(II)L ₂ (20%) (valeur théorique)
C (%)	79,6 (80,3)	44,3 (44,6)	60,2 (62,2)
H (%)	7,4 (6,6)	4,2 (3,7)	6,2 (5,3)
N (%)	12,9 (13,1)	5,3 (5,2)	9,5 (9,4)

II.2.3 Analyse thermogravimétrique (TG/ DTG)

Pour examiner la stabilité thermique du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène), du complexe Ni(II)L_2 et du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène)- Ni(II)L_2 , des analyses thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles (TG/DTG) ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à 800°C sous une atmosphère d'azote avec la vitesse de chauffe de 10°C/min . Les thermogrammes TG/DTG du copolymère non modifié montre une seule étape de décomposition commencée à 368°C et achevée à 445°C qui est assignée à la dégradation de la totalité de la partie organique de la structure.

Les thermogrammes (TG/DTG) du complexe base de Schiff Ni(II)L_2 indiquent quatre fragments qui s'éliminent durant l'éventail de décomposition allant de 87°C jusqu'à 610°C . En premier lieu, une perte de masse de 3,37% est observée qui est attribuée à l'enlèvement d'une molécule d'eau (valeur calculée est 3,22%). Ensuite, le complexe continue à se dégrader entre 291°C et 354°C avec une perte de masse 14,25% qui est assignée à la perte d'un fragment de brome (valeur calculée est de 14,29%). Dans la troisième étape, la perte de masse de 14,05% qui a lieu entre 359°C et 432°C est attribuée aussi à la perte du deuxième fragment du brome. Enfin, la dernière étape s'est produite dans la gamme de 442 - 611°C avec une perte de masse de 27,75%, présente la perte de masse de deux entités $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ pour donner finalement le NiO et le carbone comme résidu avec une masse de 40,15 % qui est proche de celle calculée (39,14 %) [8].

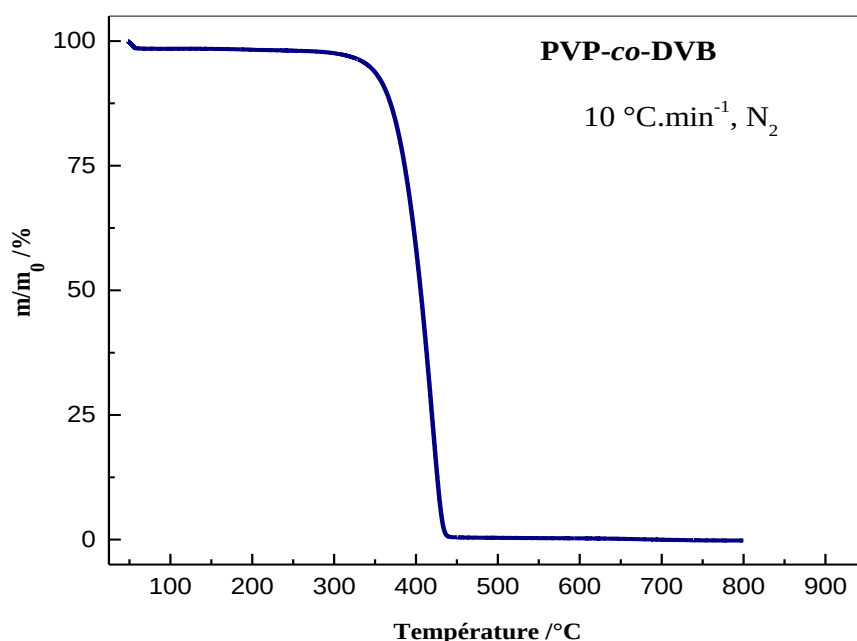


Fig. 4 : Thermogramme TG du PVP-co-DVB obtenu à 10°C/min sous atmosphère d'azote.

L'allure des thermogrammes TG/DTG du copolymère modifié présente trois étapes de décomposition entre 176°C et 630°C. Le premier fragment de décomposition situé entre 176°C et 324°C avec une perte de masse qui correspond l'enlèvement des molécules d'eau, tandis que la deuxième et la troisième étape qui ont été apparues entre 323°C et 630°C, résultent de la dégradation entière de la partie organique en laissant les espèces NiO comme résidu.

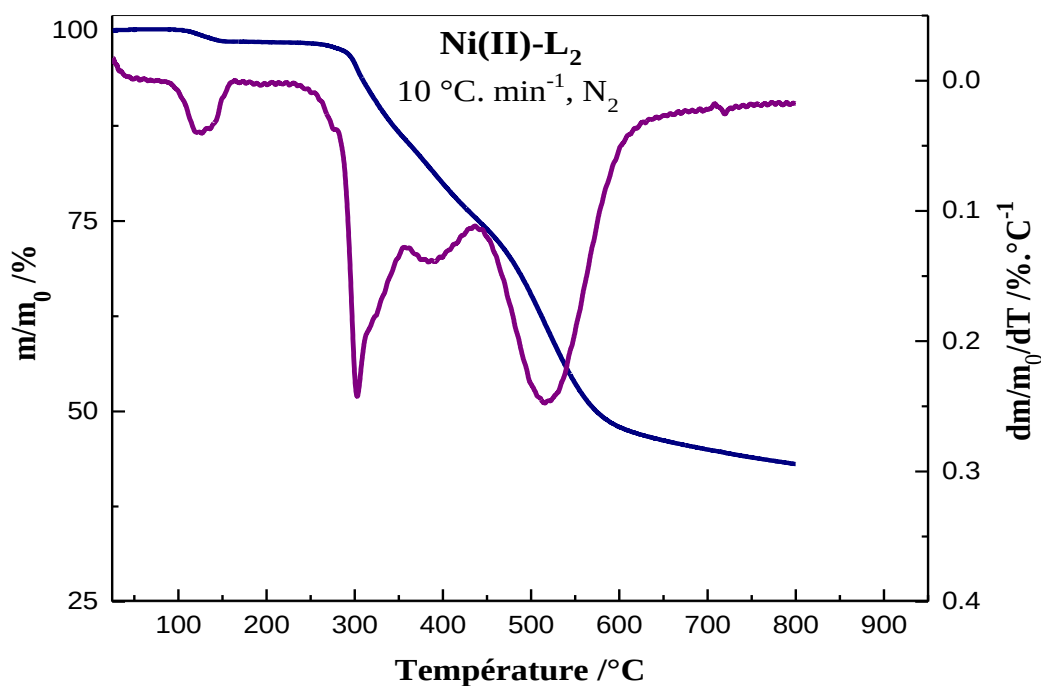


Fig. 5 : Thermogrammes (TG/DTG) du complexe Ni(II)L_2 , obtenus à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.

La comparaison entre les thermogrammes du complexe et ceux du copolymère modifié montre que le premier comprend quatre étape de décomposition allant de $135,7^\circ\text{C}$ jusqu'à $514,9^\circ\text{C}$, tandis que le deuxième présente seulement trois étapes dans le rangé de $283\text{-}630^\circ\text{C}$. Ce résultat montre une amélioration nette dans la stabilité thermique du copolymère modifié par une valeur de 60°C .

II.2.4 Analyse WAXS

Des modifications structurales ont été observées par la caractérisation en utilisant la diffraction des rayons X. La comparaison des allures des diffractogrammes illustrés dans la figure 7, pour le polymère vierge et celui modifié, montre l'existence d'un large pic de diffraction aux environs de $2\theta = 20^\circ$ pour les deux allures, avec des différences d'intensité de

ces pics, indiquant la présence d'un caractère amorphe des copolymères, comme reporté dans la littérature [9].

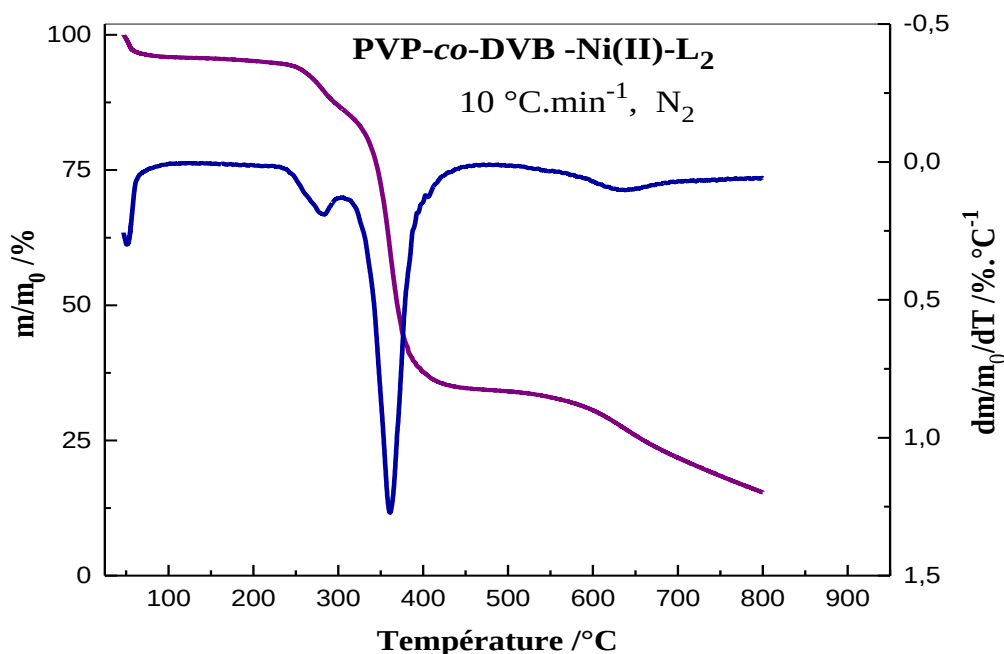


Fig. 6 : Thermogrammes (TG/DTG) du poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) modifié par le complexe Ni(II)L₂, obtenus à 10°C/min sous atmosphère d'azote.

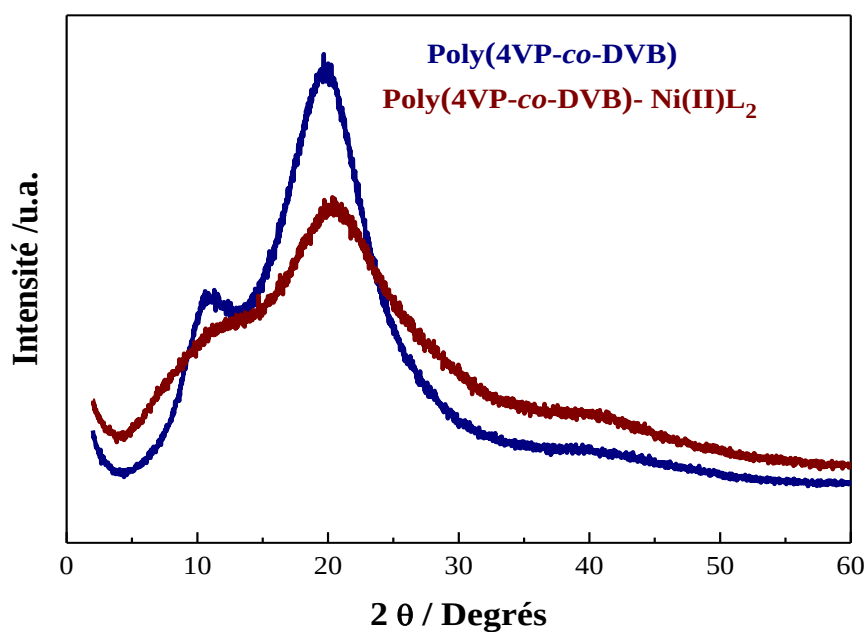


Fig. 7 : Diffractogrammes obtenus pour le PVP-co-DVB et le PVP-co-DVB-Ni(II)L₂.

Références du chapitre II :

- [1] Thèse de doctorat, Zoubidi C., Université Ferhat ABBAS Sétif-1,(2017).
- [2] Jandrey A. C., De Aguiar A. P., De Aguiar M. R. M. P., De Santa Maria L. C., Mazzei J. L., Felzenszwalb I., Eur. Polym. J., 43, 4712, (2007).
- [3] Siti Kamilah C. S., Intan S. K., Siti Aminah J., Samsuddin M., immobilization of highly effective palladium catalyst onto poly(4-vinylpyridine) : synthesis and characterisation, Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol. 20 No 4, 856-862, (2016).
- [4] Tamami B., Borujeni K. P., Poly(vinylpyridine) Supported Reagents: A Review, Iranian Polymer Journal, 18 (3), 191-206, (2009).
- [5] Weeranuch K., Chinnapat S., Mookda P., Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) supported iron(III) catalyst for selective oxidation of toluene to benzoic acid with H₂O₂ ,Tetrahedron, 68, 9423-9428, (2012).
- [6] Wu K.H., Wang Y. R., Hwu W. H., Polym. Degrad. Stabil., 79, 195, (2003).
- [7] Ourari A., Zoubidi C., Derafa W., Bouacida S., Merazig H., Morallon E., Res. Chem. Intermed., 43, 3163, (2017).
- [8] Ali O. A. M., El-Medani S. M., Abu Serea M. R., Sayed A. S. S., Spectrochim. Acta Part A, 136, 651, (2015).
- [9] Hodko D., Gamboa-Aldeco M., Murphy O. J., J. Solid State Electrochem., 13, 1077, (2009).

III. Etude électrochimique de l'électrode à pate de carbone modifié par le poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) contenant le complexe de nickel Ni(II)L₂.

III.1 Introduction

L'étude électrochimique de notre polymère modifié par le complexe base de Schiff de nickel a été effectuée par voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel. La voltamétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Cette méthode est utilisée afin d'étudier les propriétés redox des structures d'interface, et des composés chimiques à l'interface de l'électrode. Ces propriétés nous permettent ensuite d'avoir une idée sur caractéristiques électrochimiques et de prévoir la réactivité chimique et électrochimique des composés étudiés.

III.2 Appareillage, Solvants et Réactifs

Nous avons utilisé comme solvant dans toutes nos expériences l'eau distillée par l'appareil GFL, le NaOH comme électrolyte support (Fluka), l'huile de paraffine et le noir de carbone (nanoparticules) pour la préparation de l'électrode à pâte de carbone et l'éthanol (Sigma Aldrich) pour l'étude de l'électro-catalyse.

Dans toutes les expériences on a utilisé le montage constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat 301/10 de type PGZ 301-Voltalab (Radiomètre) lié avec un ordinateur doté d'un logiciel Voltamaster 4. La cellule utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 75 ml, munie d'une double paroi et d'un couvercle à quatre orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage. Toutes les mesures de potentiel sont prises par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS) en chlorure de potassium KCl, constituée par le système calomel (chlorure mercureux/mercure+chlorure de potassium). Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à +0.2444 V à 25°C.

Comme électrode auxiliaire (contre électrode) Nous avons utilisé un fil de Platine comme contre électrode.

III.3 Electrode de travail

Nous avons utilisé l'électrode modifiée à pâte de carbone qui est élaborée en mélangeant les nanoparticules de noir de carbone avec l'huile de paraffine, utilisée comme un liant avec un

rapport massique de 30/70 (huile de paraffine/noir de carbone). Ensuite on a introduit notre poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène)-Ni(II)L₂ dans la pate préparée avec un pourcentage massique de 30%. Ce pourcentage a été trouvé comme la teneur optimum qui donne le courant anodique maximum pour le couple redox Ni(II)/Ni(III) [1]. Le nouveau matériau composite est inséré dans un tube de verre de 0,02 cm² pour former notre électrode. Le contact électrique est assuré par l'insertion d'un fil de cuivre de 1,5mm de diamètre dans le tube (schéma 20).

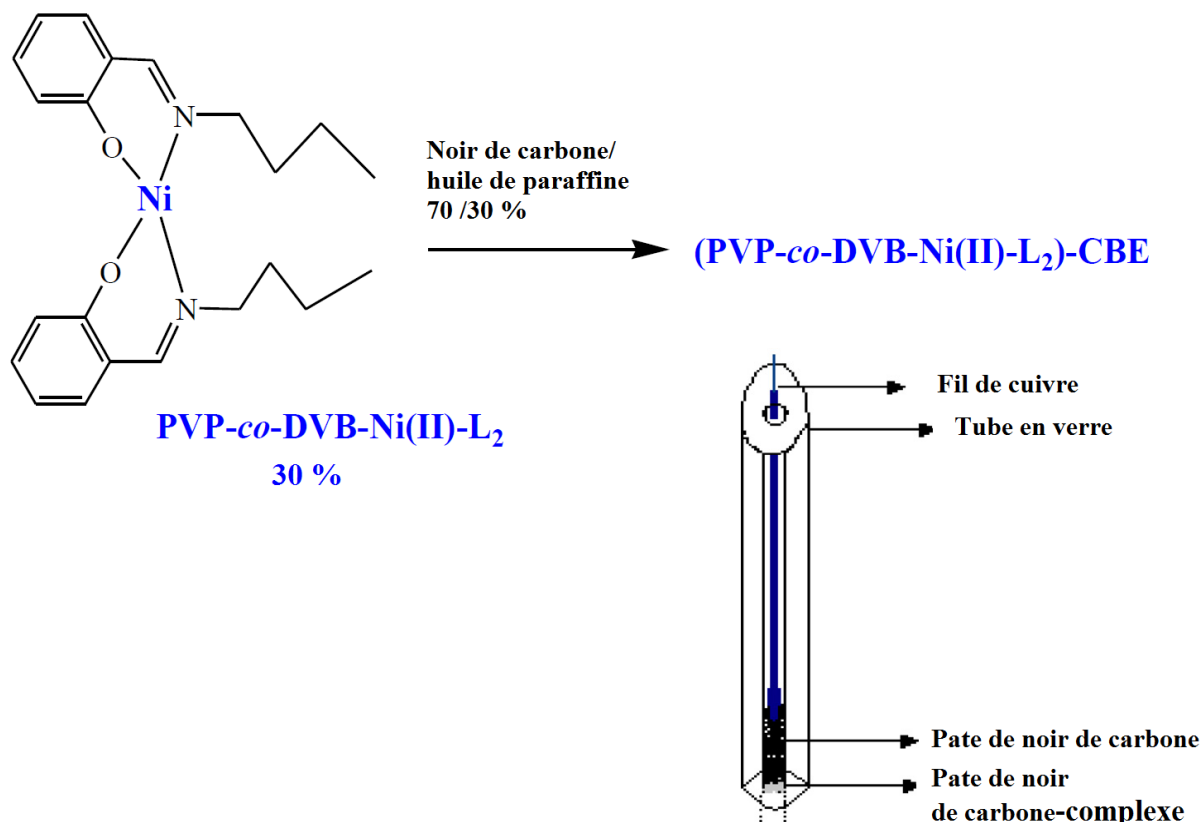


Schéma 20 : Schéma de l'électrode (PVP-DVB)-Ni(II)L₂-CBE-30% élaborée.

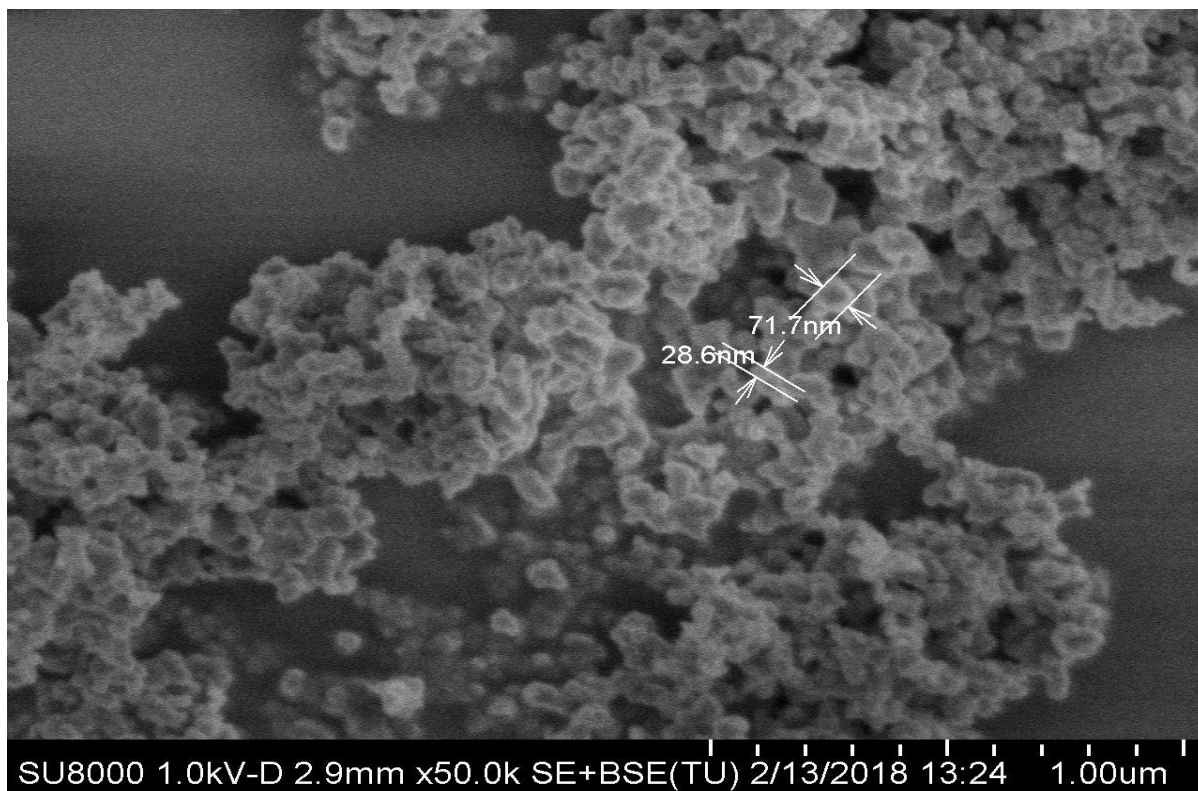
III.3.1 Caractérisation de l'électrode élaborée

Afin d'avoir une idée sur la morphologie, la composition et la granulométrie de l'électrode élaborée, nous avons caractérisé la surface de l'électrode par microscopie électronique à balayage SEM et par analyse EDX.

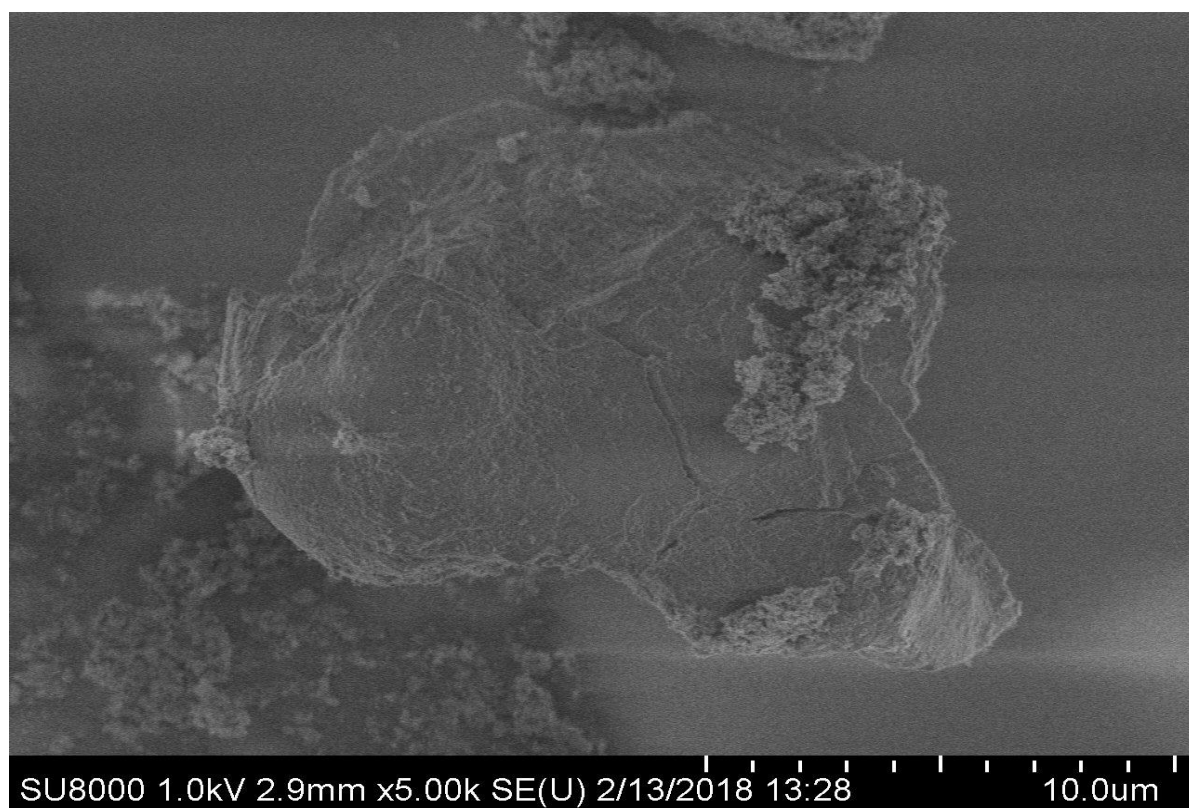
Les figures présentées ci-dessous montrent les images SEM de l'électrode modifié à différentes échelles. Sur les images, on peut constater clairement la présence des nanoparticules de différentes formes et tailles sur la surface de l'électrode. La forme irrégulière de ces particules

est due probablement à la présence de différents atomes dans la structure du copolymère. Les nanoparticules montrent un diamètre allant de 28 à 71 nm.

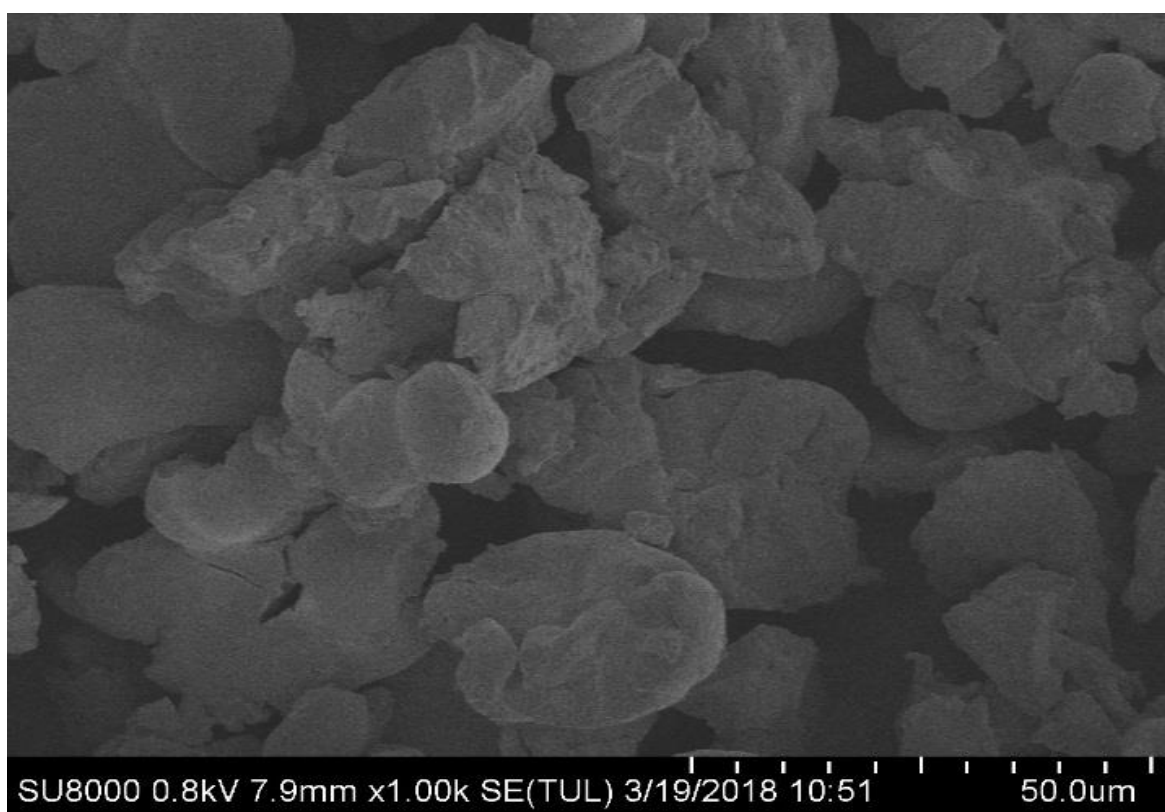
(A)



(B)



(C)



(D)

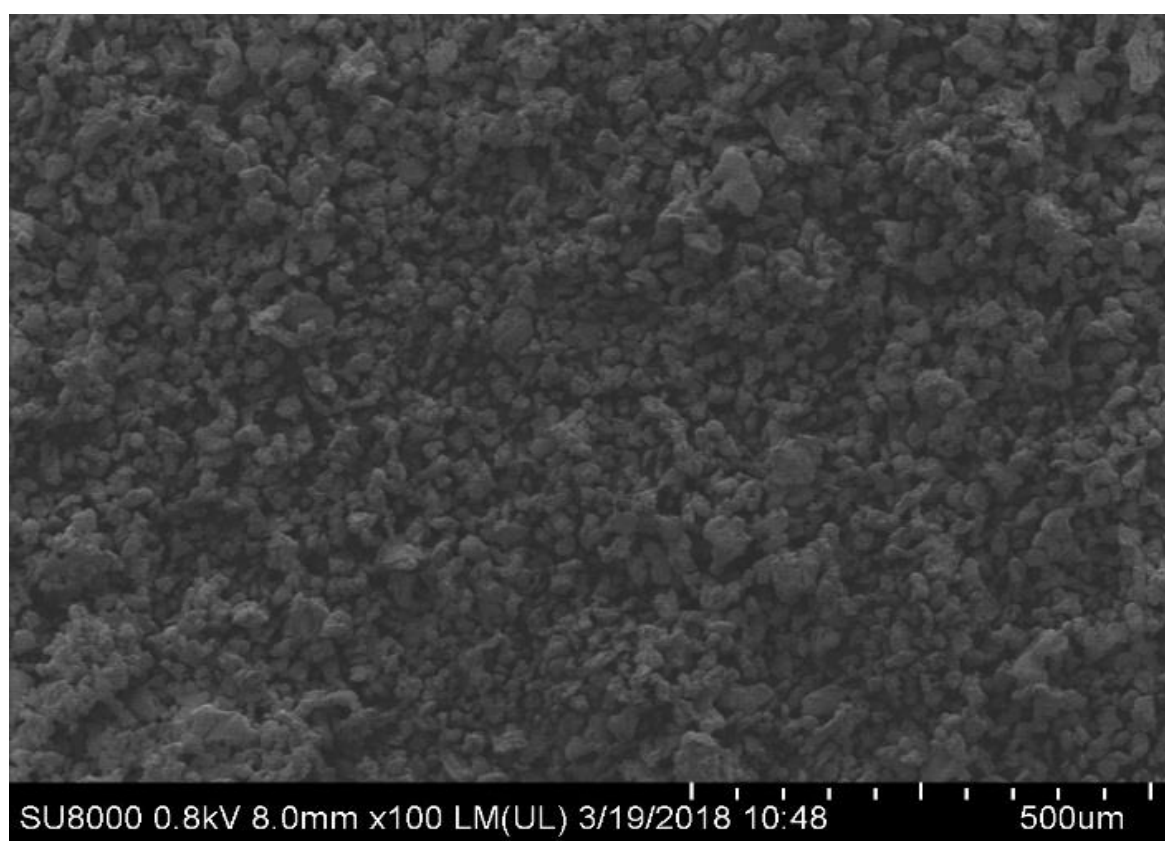


Fig.8 : Images SEM pour l'électrode mise au point à base de PVP-co-DVB-Ni(II)-L₂-CBE à différents agrandissements : **(A)** : 1.0 μm, **(B)** : 10 μm, **(C)** : 50 μm, **(D)** : 500 μm.

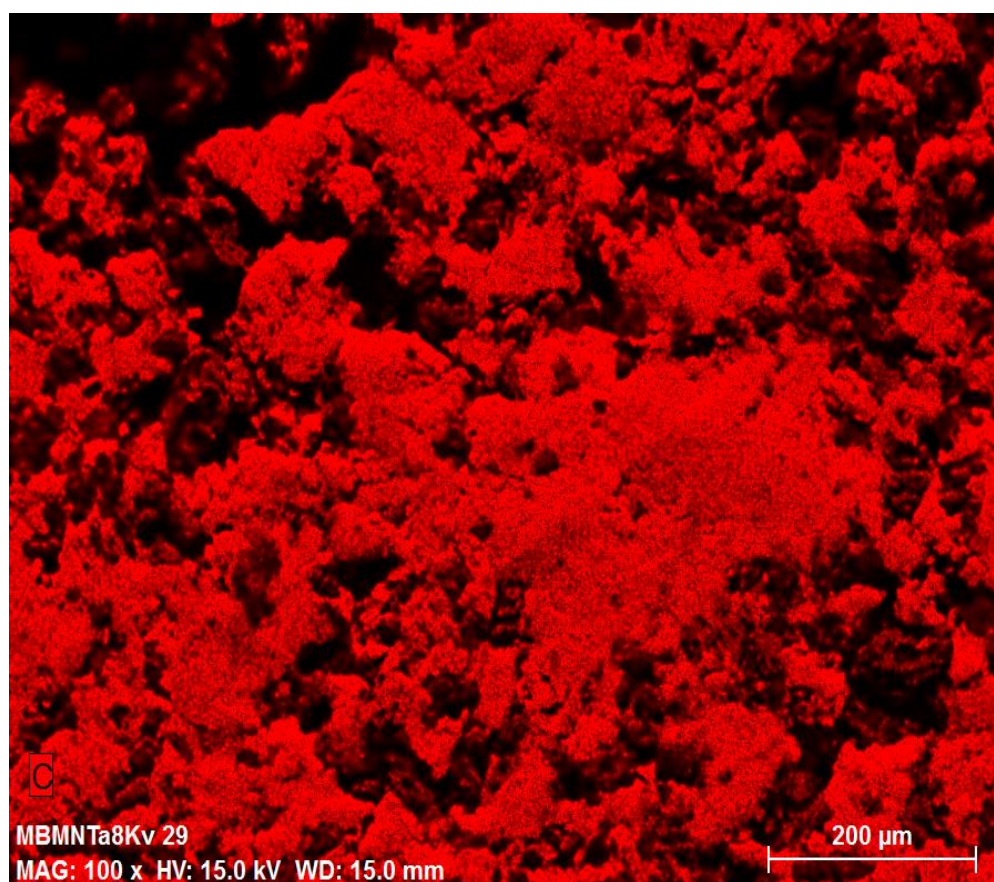
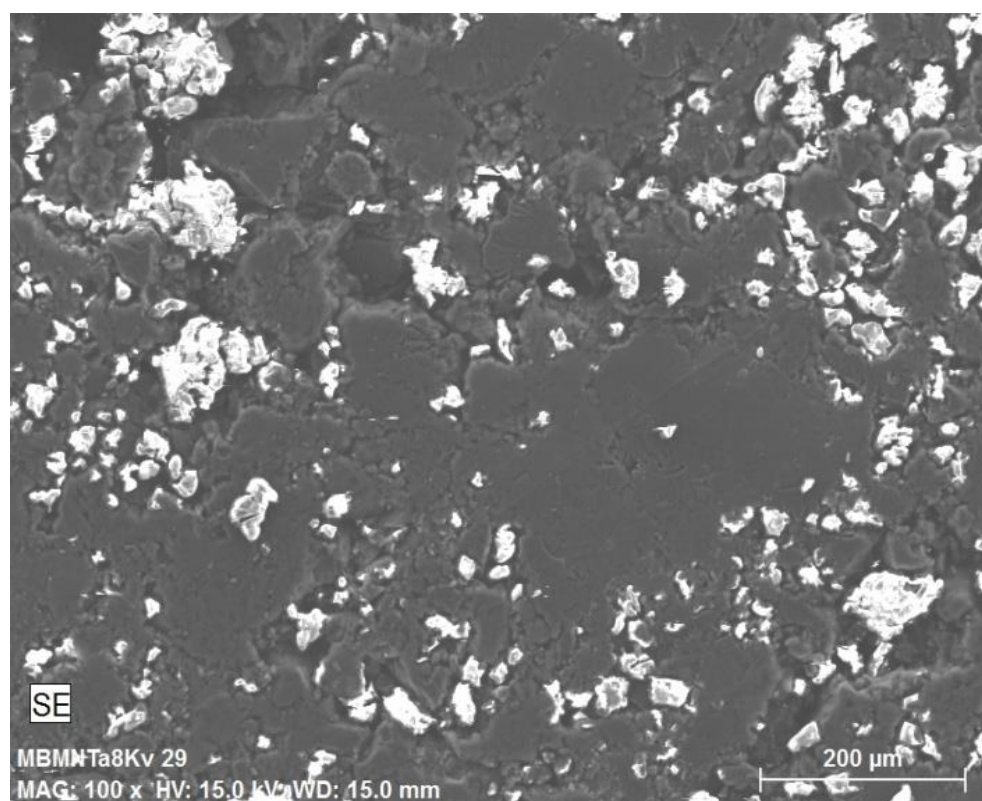


Fig.9 : Electrons secondaires (SE) des atomes de C à 200 pour l'électrode mise au point à base de PVP-co-DVB-Ni(II)-L₂-CBE.

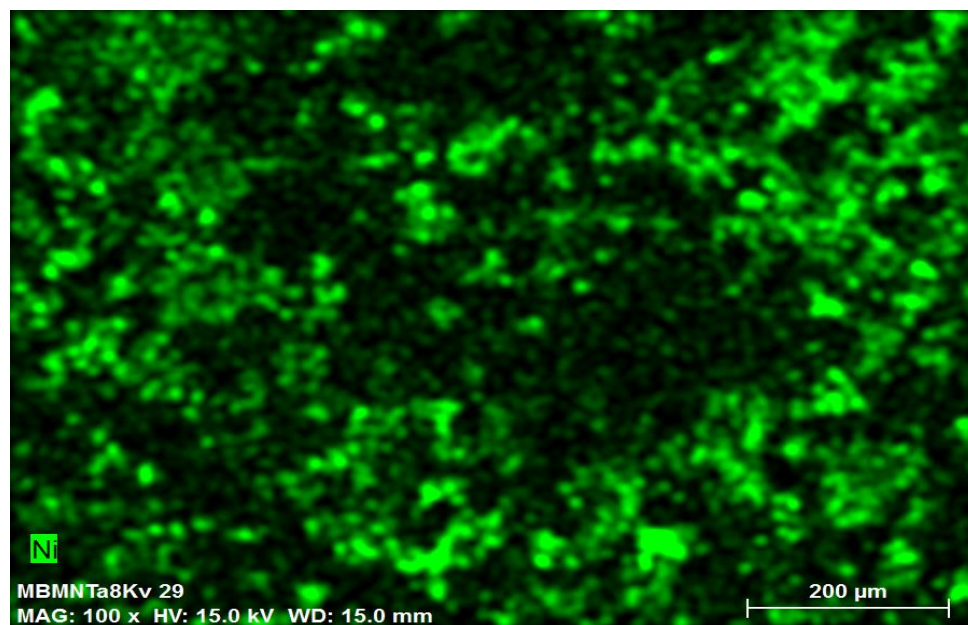


Fig.10 : Electrons secondaires (SE) des atomes de nickel à 200 μm pour l'électrode mise au point à base de PVP-co-DVB-Ni(II)-L₂-CBE.

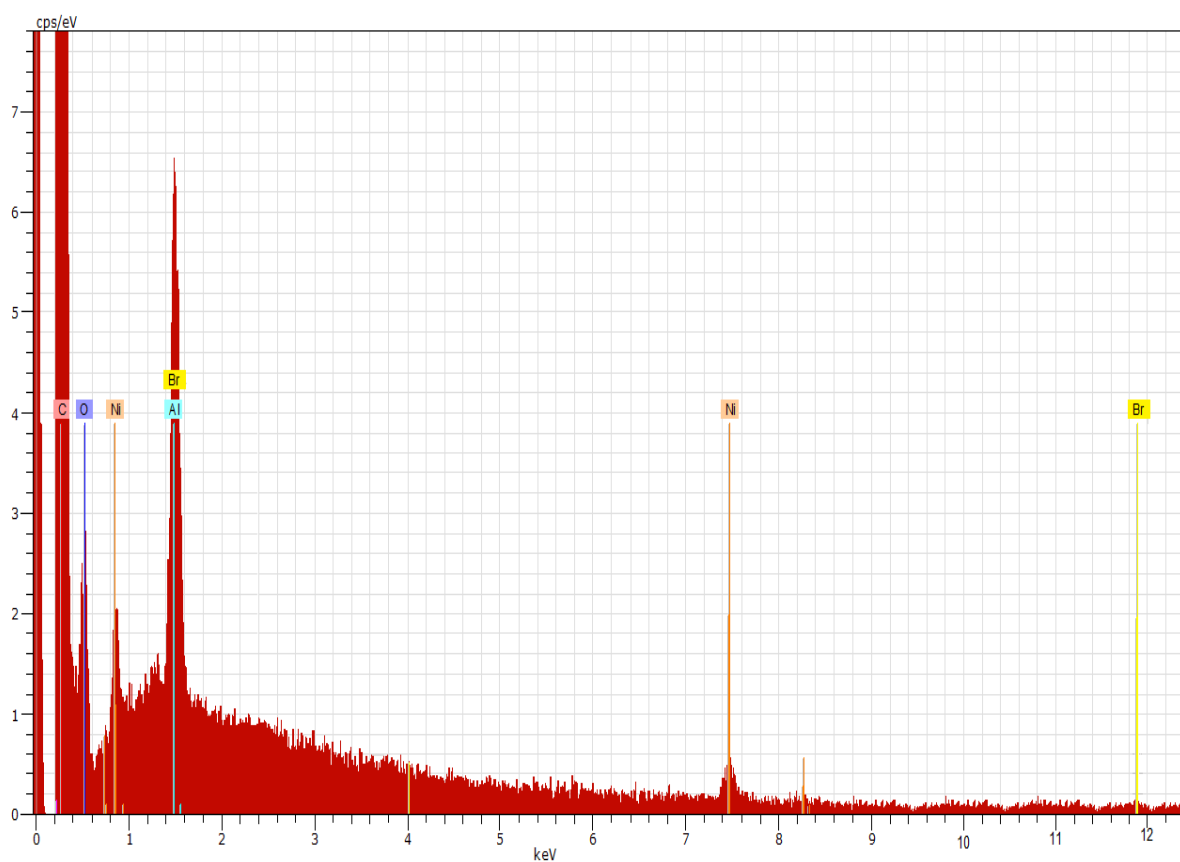


Fig. 11 : Spectre EDX de l'électrode mise au point à base de (PVP-co-DVB)-Ni(II)-L₂-CBE.

L'analyse EDX, présenté sur la figure ci-dessous montre un signal à 0,85 keV indiquant bien la présence du nickel sur la surface de l'électrode par l'émission des rayons X de la couche caractéristique $K\alpha$ [2]. Les signaux enregistrés pour l'oxygène (0,52 keV), le nitrogène (0,39 keV), le carbone (0,27 keV) et le brome (1,5 keV) indiquent précisément les différents constituants de la structure du copolymère modifié.

III.4 Etude électrochimique

L'électrode de pâte de carbone modifié par le poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène)-Ni(II)L₂ à été étudié par voltammétrie cyclique dans une solution de NaOH de 0,1M entre -100 et 650mV en utilisant la vitesse de balayage de 15 mV s⁻¹. Le voltamogramme obtenu, illustré dans la figure 12, montre une réponse du couple redox Ni(II)/Ni(III) [3] à 425,5 et 335,5 mV pour le pic anodique et le pic cathodique respectivement. Les courants anodiques et cathodiques correspondants sont respectivement +18,72 et -15,9 μ A. La valeur de ΔE_p calculée entre le pic anodique et le pic cathodique, trouvée de 90 mV indique que le system redox n'est pas réversible, mais il est approximativement quasiréversible [4]. Le voltamogramme montre aussi une augmentation du courant anodique vers 650 mV qui correspond à l'oxydation électrocatalytique de l'eau du milieu réactionnel et le dégagement de l'oxygène sur notre électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE-30%. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature [5-8].

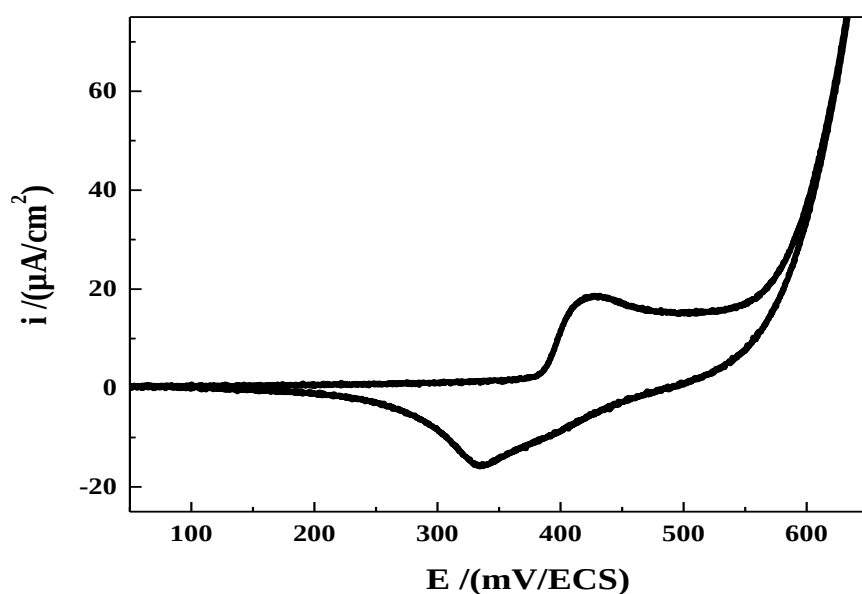


Fig. 12 : Voltamogramme cyclique de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE, obtenu dans 0,1 M de NaOH à 15 mV/s.

III.4.1 Influence de la vitesse de balayage

Nous avons aussi étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE-30% dans l'intervalle de 15 à 300 mV/s et dans une solution de NaOH de 0,1M.

Dans les différents voltamogrammes illustrés dans la figure 13, on observe une augmentation graduelle considérable du courant anodique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La position du pic anodique sur l'échelle des potentiels E_{pa} se déplace vers les valeurs positives tandis que celle du pic cathodique E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives. Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de différents voltamogrammes ont permis de déduire que le ΔE_p est supérieur de 60 mV et le rapport I_{pa}/I_{pc} est toujours supérieur de 1. Ces résultats nous permettent de considérer que le couple redox Ni(II)/Ni(III) correspond à un système électrochimique lent [9].

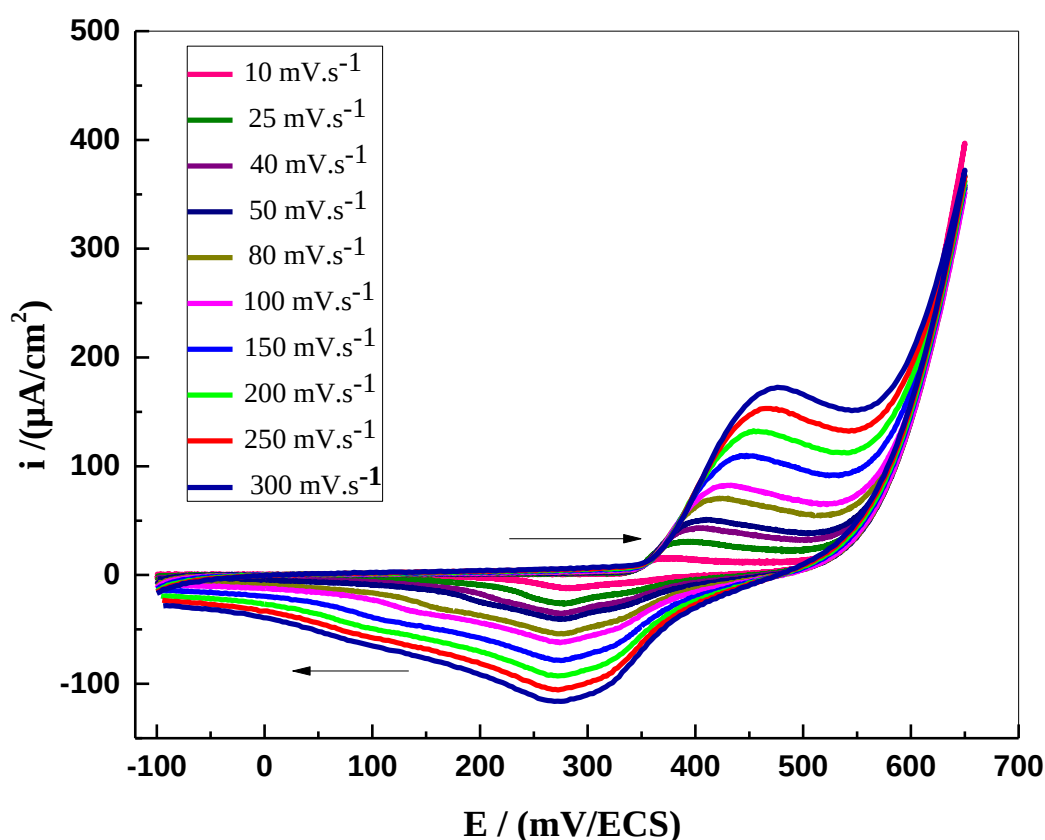


Fig. 13 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE, obtenus dans 0,1 M de NaOH à différentes vitesses de balayage.

Le tracé du courant anodique (I_{pa}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) (Figure 14a) nous a permis d'observer une dépendance linéaire à partir de la vitesse 50 mV/s ce qui indique que le processus n'est pas gouverné par un régime de diffusion [10,11]. En outre, le tracé des valeurs du potentiel anodique (E_{pa}) en fonction du logarithme des vitesses de balayage ($\text{Log } v$) indique une dépendance linéaire dans les vitesses de balayages supérieures de 50 mV/s.

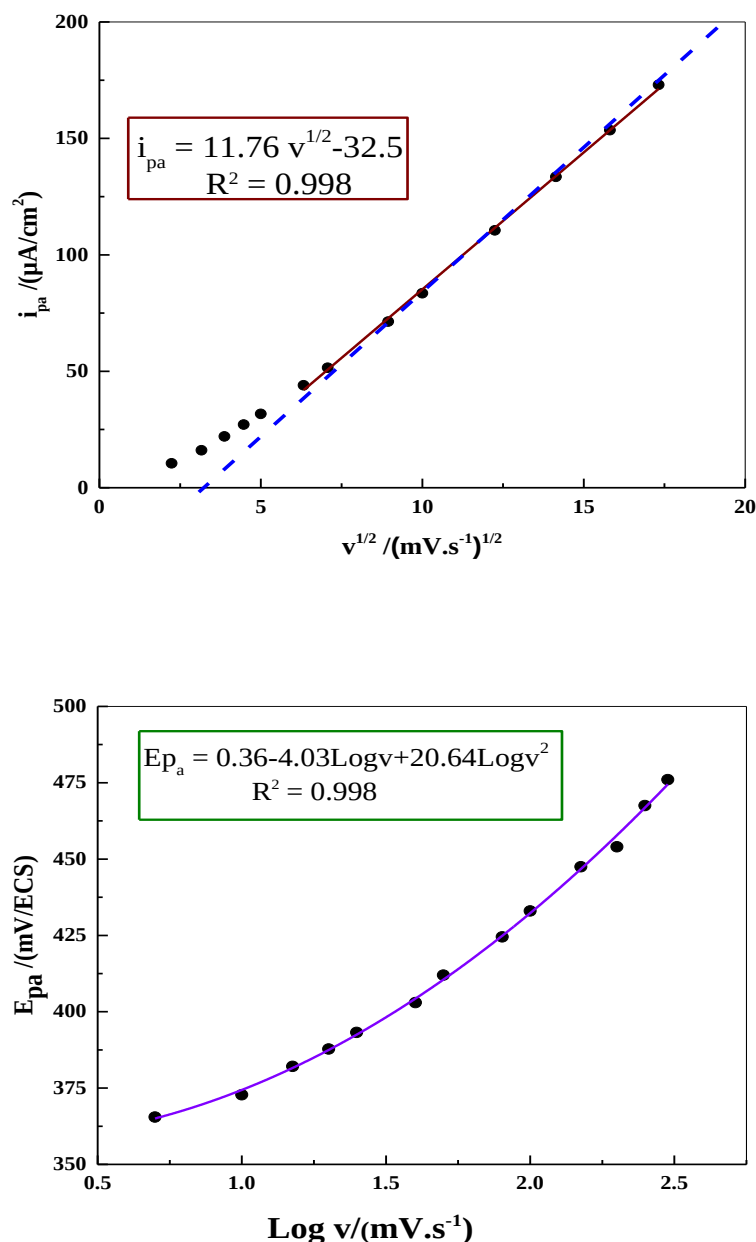


Fig. 14 : Etude cinétique du comportement électrochimique de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE : (a) : Potentiel anodique E_{pa} en fonction de $\log v$, (b) : Courant anodique I_{pa} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le coefficient de transfert de charge, α , est déterminé à partir du tracé de potentiel anodique (E_{pa}) en fonction de $\text{Log } v$ pour les vitesses de balayage supérieures de 50 mV/s. d'après la théorie de Laviron, la pente de la droite linéaire obtenue ($E_{pa} = 0,27 + 0,0817 \text{ Log } v$) peut être égale à :

$$\frac{2,303 RT}{2nF(1-\alpha)} = 0,0817 \quad (\text{III.1})$$

Avec : R : la constante des gaz parfaits, T : la température ambiante en K, F : le nombre de Faraday (96500 C/mol) et n : le nombre d'électrons échangés qui est dans notre cas égal à 1. Le coefficient de transfert de charge, α , calculé est donc égal à **0,638**.

La constante de transfert, K_s , peut être calculée par la relation suivante :

$$K_s = \frac{nF\alpha v}{RT} \quad (\text{III.2})$$

Avec : v : la vitesse de balayage correspondante à la valeur $\Delta E_{pa} = 200$ mV, qui est dans notre cas 0,275 V/s. La constante de transfert, K_s , calculée est donc égale à **6,83 s⁻¹**.

III.4.2 Influence de la concentration de NaOH

La figure 15 représente le comportement électrochimique du couple redox Ni(II)/Ni(III) de l'électrode [poly(vinylpyridine-co-divinylbenzène)-NiL₂]-CBE(30%) en utilisant différentes concentrations de NaOH (de 0,1 M jusqu'à 0,5 M) à la vitesse de balayage de 15 mV/s. On observe clairement une augmentation des valeurs de courant des pics anodiques et cathodiques avec l'augmentation de la concentration de NaOH. On observe aussi que cette augmentation est accompagnée par un déplacement de potentiel des pics anodiques et cathodiques vers des valeurs inférieures ce qui approuve l'effet électro-catalytique des espèces OH⁻ sur le comportement électrochimique de l'électrode. Comme il a été déjà indiqué dans la littérature [12], les espèces comme (NiOOH) sont les entités impliquées dans le processus électro-catalytique et que la vitesse de décharge de l'oxygène est significativement influencée par l'alcalinité du milieu. Dans l'étude électrochimique du chapitre IV qui concerne l'application de l'électrode élaborée à l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol, nous allons utiliser la concentration de 0,5 M de NaOH.

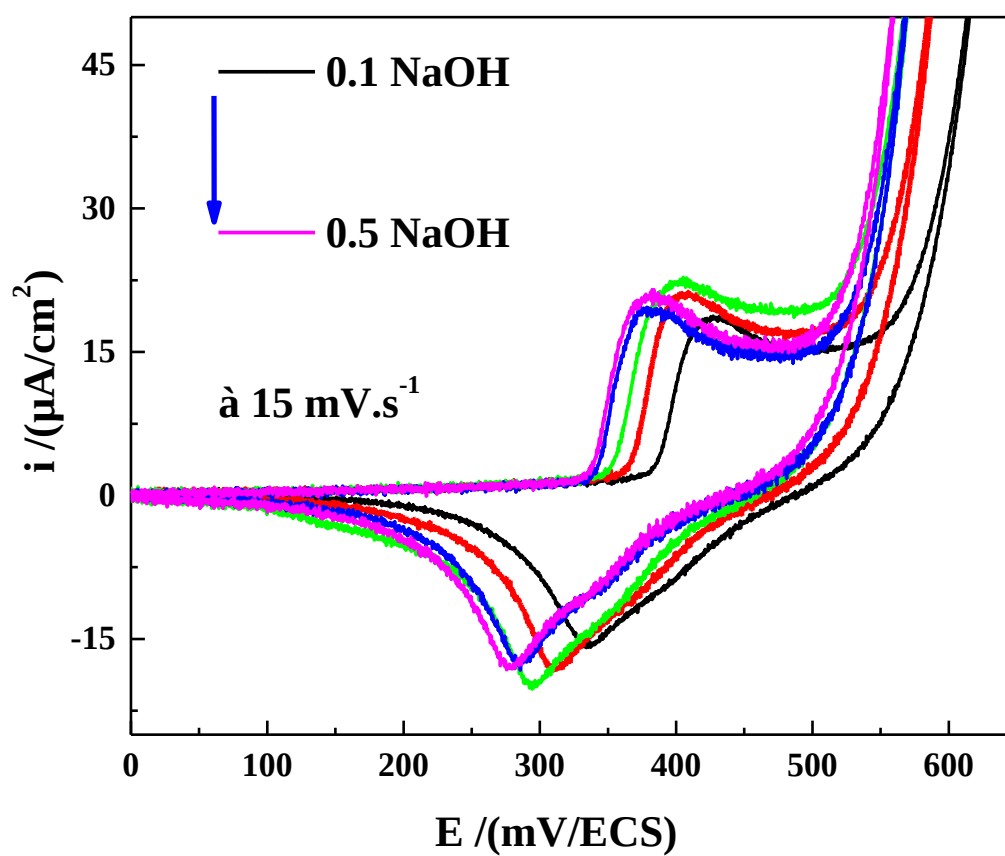


Fig. 15 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE, obtenus dans différentes concentrations de NaOH à 15 mV/s.

Références du chapitre III :

- [1] Thèse de doctorat, N. Hellal, Univerisité Ferhat ABBAS **Sétif-1**, (2017).
- [2] Ourari A., Aggoun D., J. Iran. Chem. Soc., 12, 1893, (2015).
- [3] Revenga-Parra M., Garcia T., Lorenzo E., Pariente F., Sens. Actuators B., 130, 730, (2008).
- [4] Murray R. W., Bard A. J., Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances, vol., 13, ed. by A. J. Bard, (1984).
- [5] Golikand A.N., Maragheh M. G., Irannejad L., Asgari M., Russ. J. Electrochem., 42, 167, (2006).
- [6] Ojani R., Raoof J. B., Zavvarmahalleh S. R. H., Electrochimica Acta, 53, 2402-2407, (2008) .
- [7] Zheng L., Song J.F., Analytical Biochemistry, 391, 56-63, (2009).
- [8] Liu S. J., Acta, 49, 3235-3241, (2004).
- [9] Revenga-Parra M., Garcia T., Lorenzo E., Pariiente F., Sens. and Actu. B., 130, 730-738, (2008).
- [10] Nicholson R.S., Anal. Chem., 37(11), 1351, (1965).
- [11] Zheng L., Song J.F., Anal. Biochem. 391, 56, (2009).
- [12] Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., J. Electroanal. Chem., 31, 39, (1971).

IV. Application de l'électrode modifiée : [poly(vinylpyridine-co-divinylbenzène)-NiL₂]- CBE à l'oxydation électro-catalytique hétérogène de l'éthanol.

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre on va réaliser l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol en utilisant notre électrode élaborée et caractérisée électrochimiquement dans un milieu alcalin. Le chapitre comprend une étude de l'électro-oxydation par voltamétrie en analysant l'effet de la vitesse de balayage et la concentration de l'éthanol et de NaOH ainsi qu'une étude par chronoampérométrie à différentes concentrations d'éthanol afin de calculer la vitesse de la réaction.

IV.2 Etude de l'électro-oxydation par voltamétrie cyclique

L'électro-oxydation de l'éthanol est effectuée en utilisant le [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE comme électrode de travail dans une solution de 0,5 M de NaOH à la vitesse de balayage de 15 mV/s en utilisant des concentrations de l'éthanol de 0,01M à 0,4M.

La figure 16 représente les deux voltamogrammes de l'électrode en absence de l'éthanol et en présence de 0,01 M d'éthanol en opérant une vitesse de balayage de 15mV/s. Ce dernier indique deux vagues anodiques successives d'oxydation **a_I** et **a_{II}**, la première vague correspond au couple redox Ni(II)/Ni(III) en présence de l'éthanol tandis que la deuxième vague qui est irréversible est attribuée à l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol par les sites catalytique se trouvant sur la surface de l'électrode. Dans la première vague, on observe un petit déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels anodique qui due à l'adsorption de l'alcool sur la surface d'électrode. On note que la deuxième vague, produite sur la surface de l'électrode à des potentiels plus énergétiques, illustre clairement un effet électro-catalytique [1-4]. L'apparition d'un nouveau pic intense à des potentiels plus anodique indique que les espèces Ni(II) oxydées à des espèces Ni(III) facilitent la réaction d'oxydation des molécules d'éthanol sur l'électrode [5-8]. Dans ce cas là, le courant catalytique obtenu est de 178 μ A.

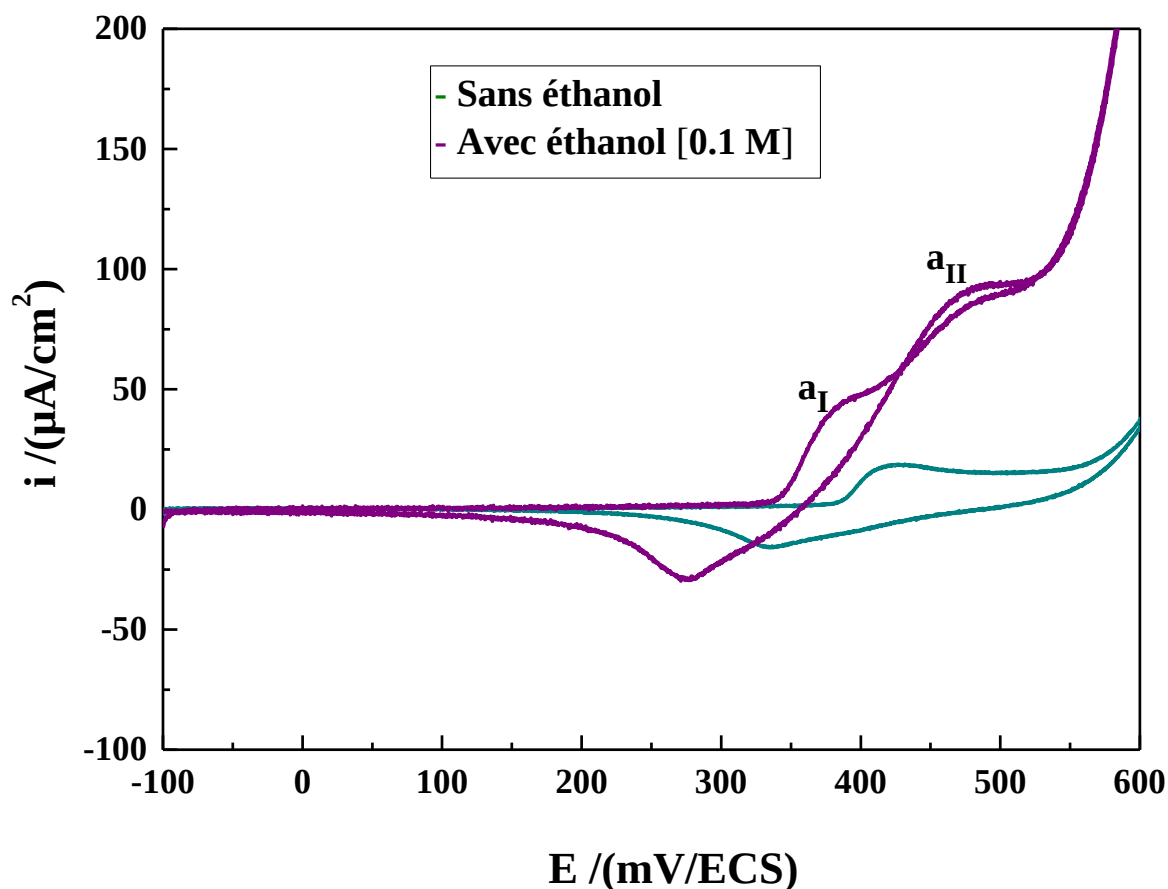


Fig. 16 : Cyclovoltammogrammes obtenus pour l'électrode modifiée PVP-co-DVB-Ni(II)-L₂-CBE mise au point, enregistrés à la vitesse de balayage de 15 mV.s⁻¹ sans éthanol et avec [0,01 M] d'éthanol.

IV.2.1 Effet de la concentration de l'éthanol

Les voltammogrammes obtenus pour les différentes concentrations d'éthanol (0,02 à 0,4M) (figure 17) dans une solution de 0,5M NaOH à la vitesse de balayage de 15 mV/s, montrent une augmentation du courant du pic anodique I_{pa1} du couple redox Ni(II)/Ni(III) jusqu'à sa superposition totale avec le pic catalytique de l'éthanol I_{pa2} ce qui indique que tous les sites de nickel ont participé à la réaction d'oxydation de toutes les molécules d'éthanol. Ceci est confirmé par la diminution graduelle du pic cathodique du couple redox Ni(II)/Ni(III) jusqu'à sa disparition totale montrant que toutes les espèces Ni(III) ont été réduites dans la réaction d'oxydation de l'éthanol. Ce résultat est en accord avec le mécanisme suggéré dans la littérature

[9]. On observe aussi une augmentation dans le pic catalytique I_{paII} avec l'augmentation de la concentration de l'éthanol.

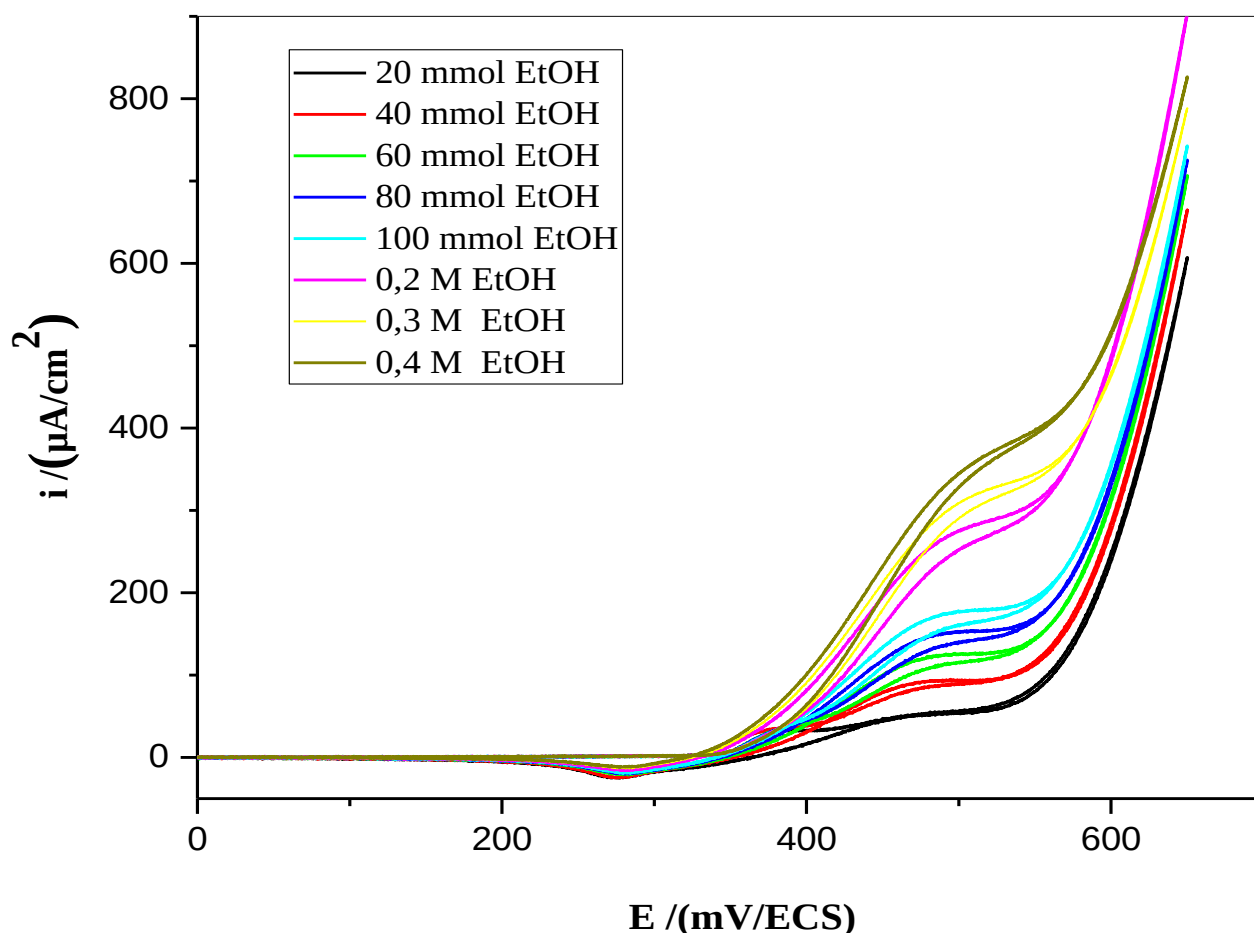


Fig. 17 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE, obtenus à 15 mV/s, dans 0,5 M de NaOH et dans différentes concentrations d'éthanol.

IV.2.2 Effet de la vitesse de balayage

Les voltammogrammes illustrés dans la figure 18 montrent le comportement électrochimique de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE à des vitesses de balayages allant de 20 à 100 mV/s dans une solution de 0,5 M NaOH et de 1 M d'éthanol. On observe que les valeurs du potentiel d'oxydation du couple redox Ni(II)/Ni(III) et les valeurs du potentiel d'oxydation catalytique de l'éthanol se déplacent vers les valeurs plus anodiques. Ceci est

expliqué par le fait que lorsque la vitesse de balayage devient élevée, la cinétique de la réaction chimique entre les sites redox et les molécules de l'alcool devient de plus en plus limitée et donc la réaction sera lente en raison que le transfert électronique entre les molécules de substrat et les sites catalytiques devient relativement difficile [10].

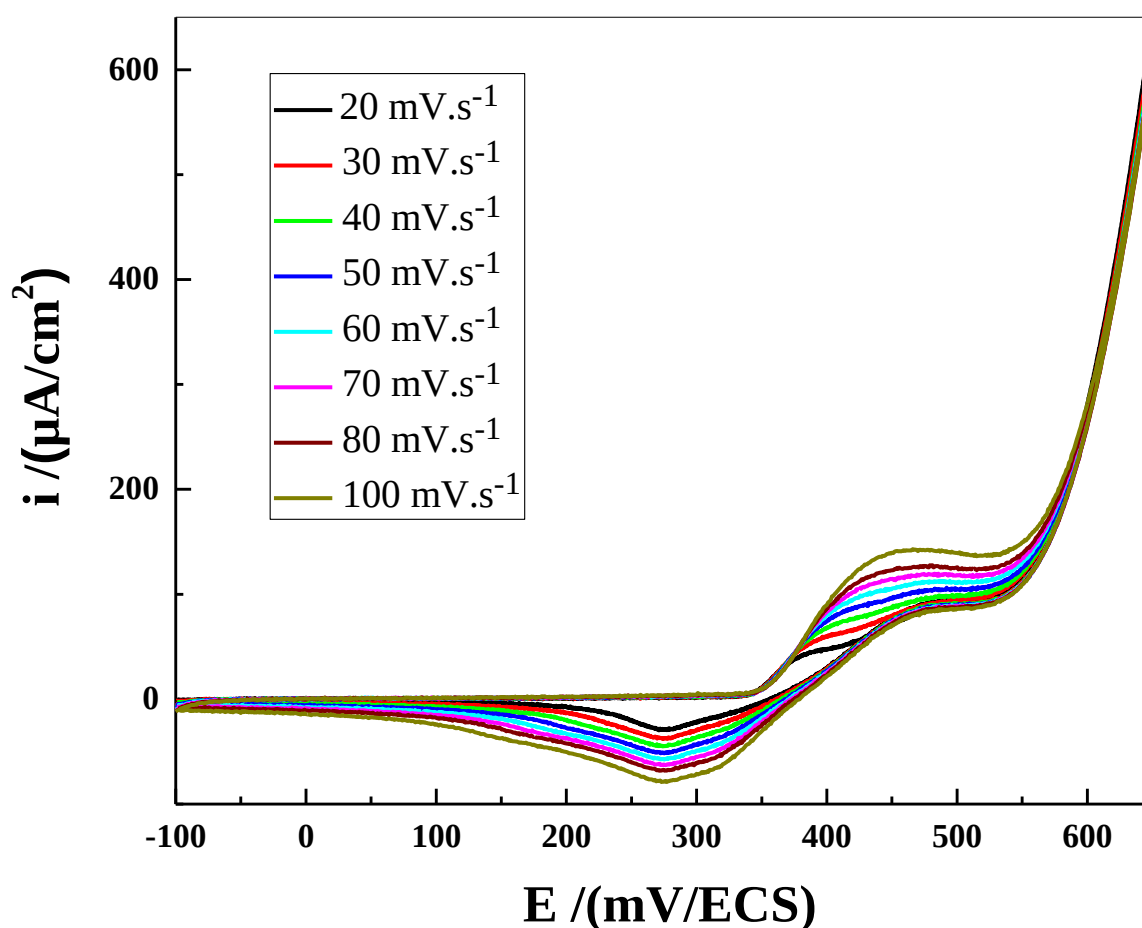


Fig. 18 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE, obtenus dans [0,5 M] de NaOH et [1 M] d'éthanol à différentes vitesses de balayage.

IV.2.3 Effet de la concentration de NaOH

La figure présentée ci-dessous montre l'influence de concentration de NaOH sur le courant catalytique de l'électro-oxydation de l'éthanol. La vitesse de balayage utilisée est de 15 mV/s et la concentration de l'alcool est de 1M.

Lorsqu'on augmente la concentration de NaOH, on aura une augmentation dans le courant catalytique de pic d'oxydation d'éthanol. Cette observation est justifiée par le fait que la réaction d'oxydation d'éthanol dans le milieu alcalin nécessite la consommation des espèces OH^- et que l'adsorption concurrente des OH^- vis-à-vis des produits d'oxydation aide à la libération et la régénération des sites catalytiques [10].

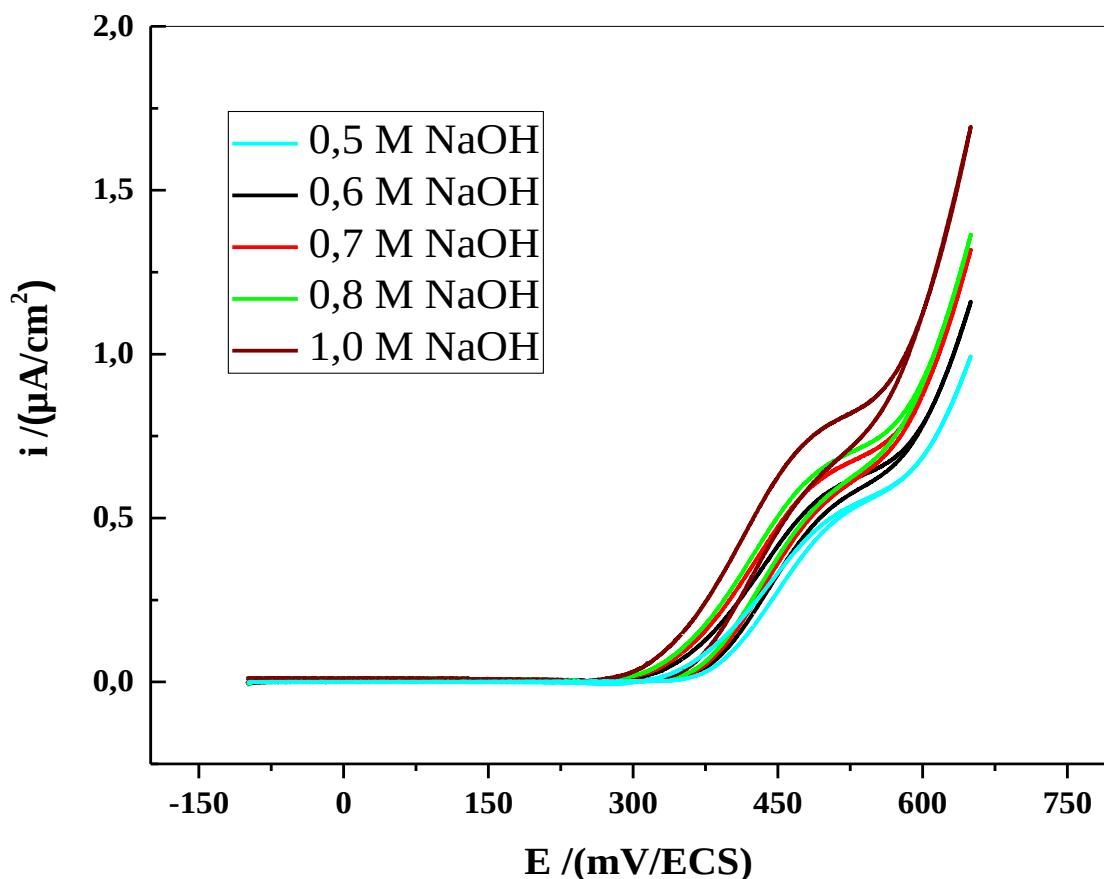


Fig. 19 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE, obtenus à 15 mV/s dans 0,1 M d'éthanol à différentes concentrations de NaOH.

IV.3 Etude de l'électro-oxydation par chronoampérométrie

IV.3.1 Introduction

La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le

courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'un état où aucune réaction n'est déroulée à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électro-actives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell.

$$i = \frac{nFCD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{IV } 1)$$

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

Le courant est fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliqué.

La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes. La partie II, le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur i_{max} au moment t_{max} . La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électro-actives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

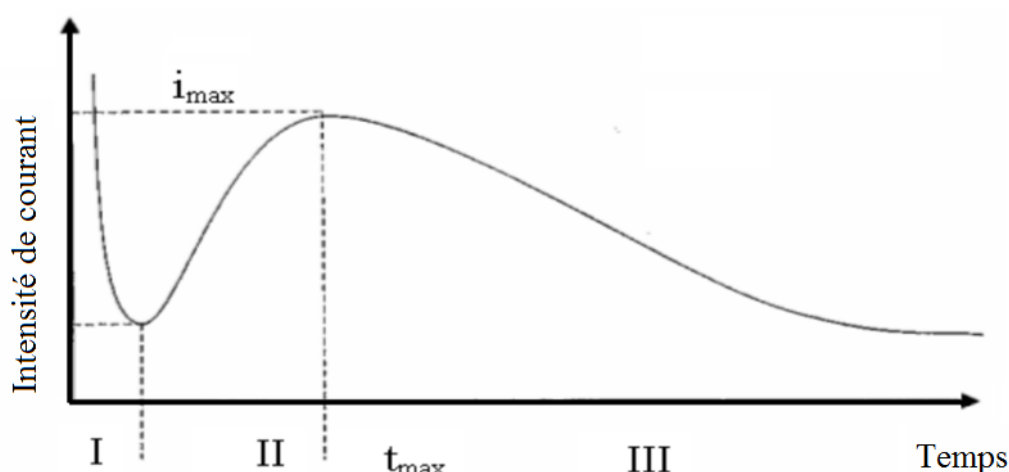


Schéma 21 : Allure générale d'une courbe chronoampérométrique courant-temps.

IV.3.2 Etude chronoampérométrique à différentes concentrations d'éthanol

Afin d'évaluer la vitesse de réaction chimique entre les sites catalytiques et l'éthanol, une étude chronoampérométrique sur le l'électrode [(PVP-co-DVB)-NiL₂]-CBE a été effectuée. Des chronoampérogrammes ont été enregistrés en absence et en présence de l'éthanol à différentes concentrations en fixant le potentiel de l'électrode de travail à 550 mV. Les chronoampérogrammes illustrés ci-dessous montrent une augmentation de courant avec l'élévation de la concentration du substrat ce qui confirme le comportement catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'éthanol.

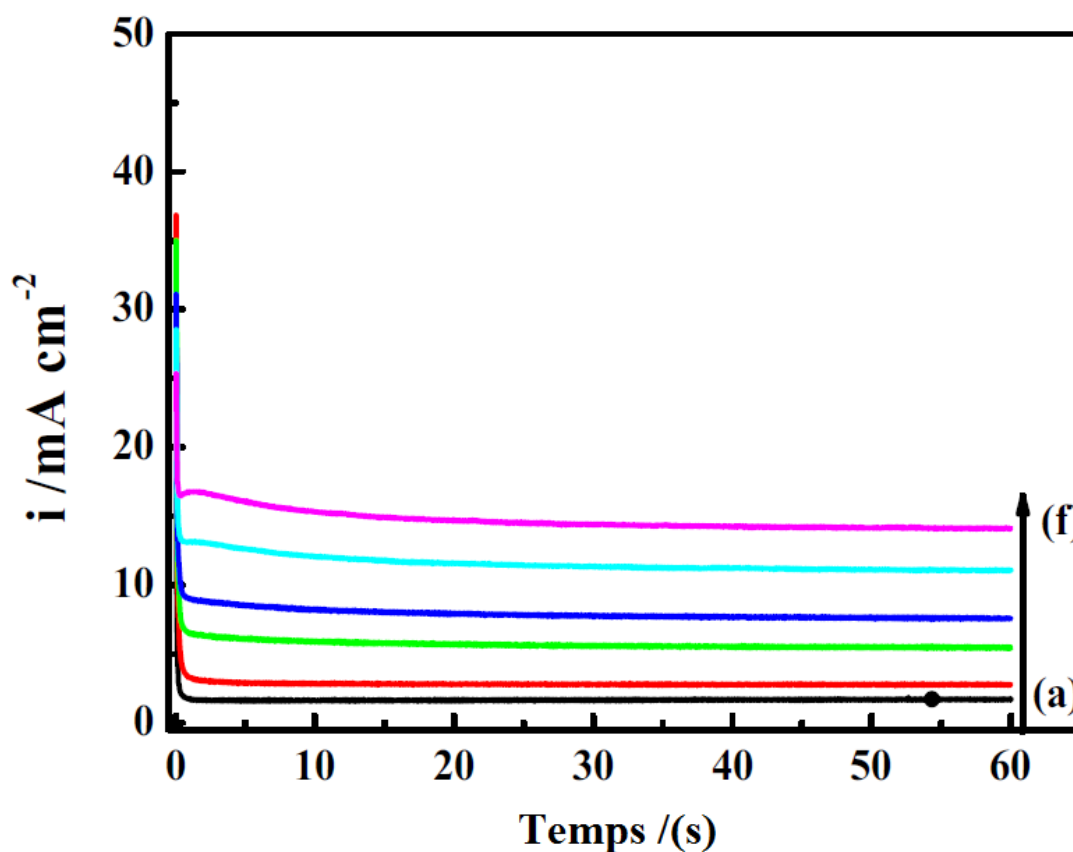


Fig. 20 : Chronoampérogrammes obtenus à 550 mV dans 0,5 M NaOH avec différentes concentrations d'éthanol : **(a)** : 0 M, **(b)** : 0,02 M, **(c)** : 0,1 M, **(d)** : 0,2 M, **(e)** : 0,5 M, **(f)** : 1 M.

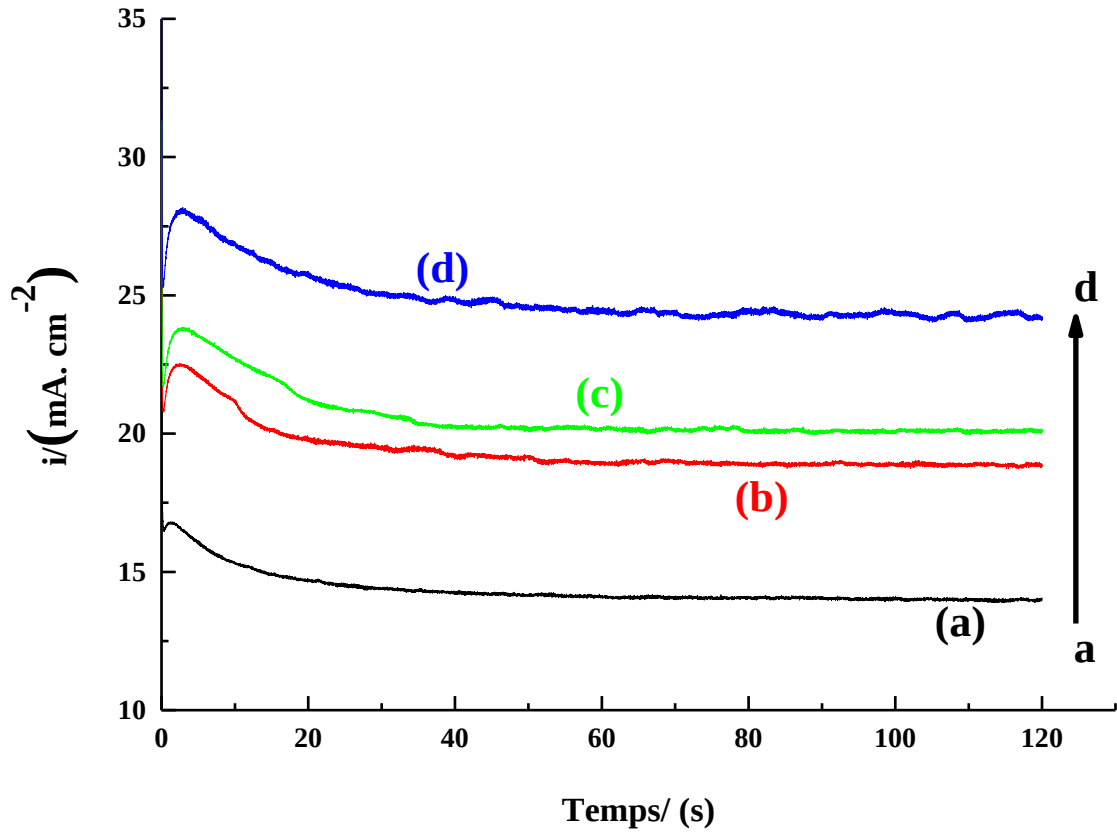


Fig. 21 : Chronoampérogrammes obtenus à 550 mV dans 1 M d'éthanol avec différentes concentrations de NaOH : **(a)** : 0,5 M, **(b)** : 0,7 M, **(c)** : 0,8 M, **(d)** : 1 M.

La constante de la vitesse de réaction chimique K_h peut être calculée par la méthode de Galus [11] en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{I_c}{I} = \gamma^{1/2} \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \sqrt{\gamma} + \frac{\exp^{-\gamma}}{\sqrt{\gamma}} \quad (\text{IV } 2)$$

Avec, I_c et I : les densités de courant en présence et en absence d'éthanol respectivement.

Lorsque γ atteint la valeur 2, le terme : $\operatorname{erf} \sqrt{\gamma}$ devient égale à 1 et le terme : $\frac{\exp^{-\gamma}}{\sqrt{\gamma}}$ devient négligeable et l'équation (IV 1) s'écrit comme suit :

$$\frac{I_c}{I} = \gamma^{1/2} \pi^{1/2} \quad \text{Avec, } \gamma = K_h C t \quad (\text{IV } 3)$$

Avec, K_h : la constante de vitesse de la réaction chimique, C : la concentration de l'éthanol et t : le temps en seconde.

La figure 22 illustre le tracé de $\gamma^{1/2}$ en fonction de $t^{1/2}$ qui représente une droite linéaire de pente $6,534 = (\pi K_h C)^{1/2}$, avec une concentration d'éthanol égale à 0,02 M, la constante calculée sera égale à $6,8 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol.s}$.

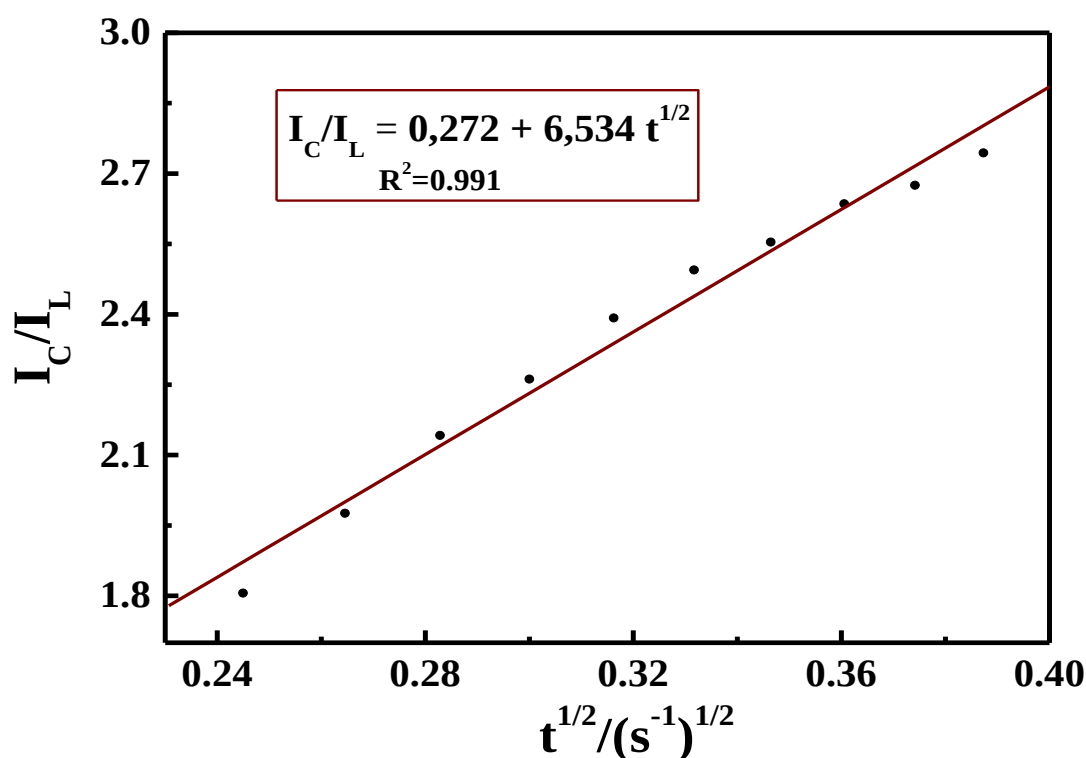


Fig. 22 : Tracé de (I_C/I) en fonction de $t^{1/2}$ - pour 0,02 M d'éthanol.

IV.3.3 Stabilité de l'électrode

Comme le montre la figure 23, un courant stable avec le temps est observé, présentant une tendance à s'augmenter. Ce comportement approuve la stabilité de l'électrode sans aucune aptitude à l'effet d'empoisonnement. La tendance d'augmentation de courant est probablement attribuée à l'accumulation des produits d'oxydation comme l'acétaldéhyde, qui est plus électro-actif que l'éthanol, ce qui donne un courant additionnel.

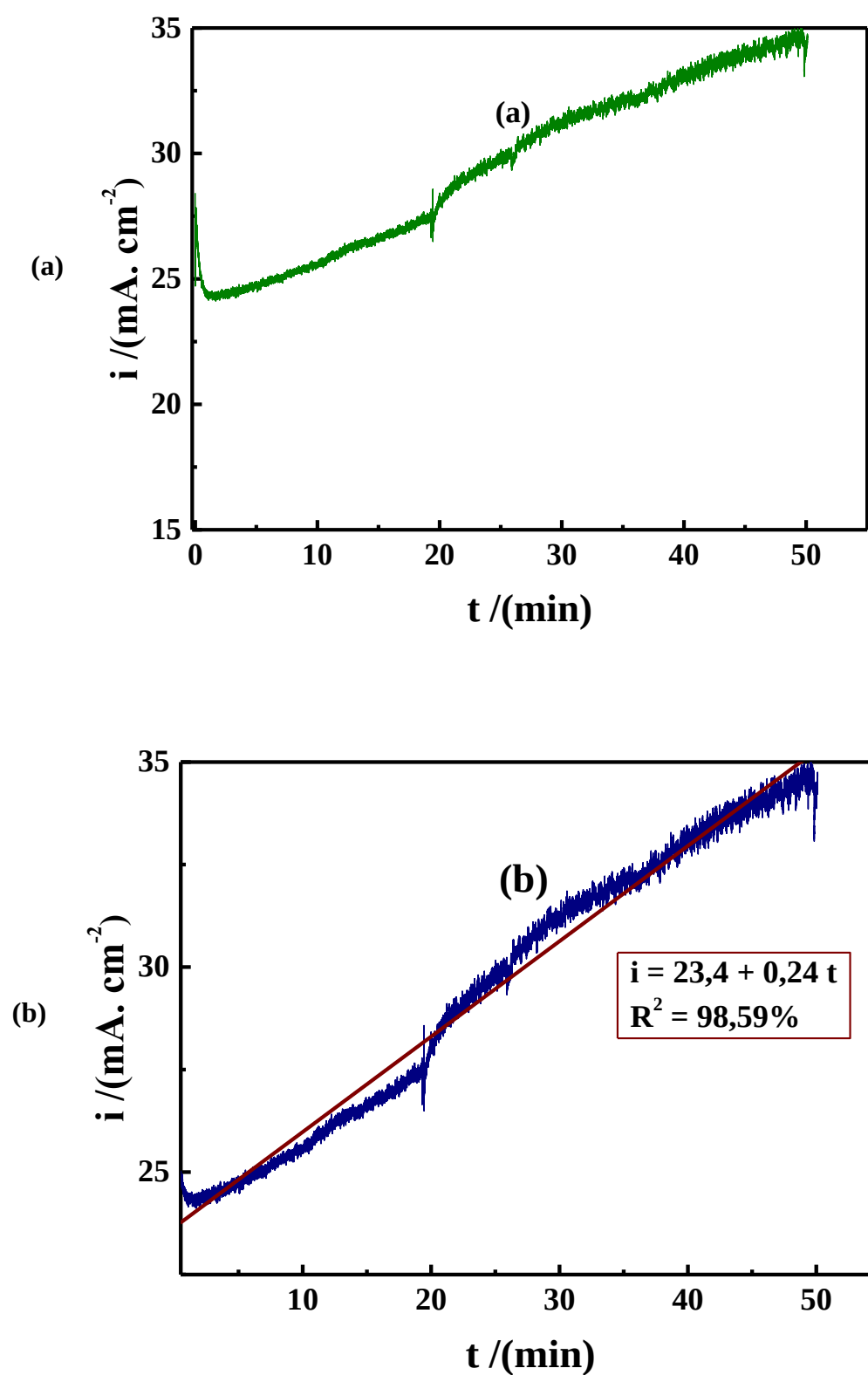


Fig. 23 : (a) : Chronoampérogramme obtenu à 550 mV dans l'éthanol/NaOH (mole/mole) pour une période de 50 min, (b) : Ajustement linéaire.

IV.4 Mécanisme réactionnel

Le produit de la réaction d'oxydation de l'éthanol suggéré est l'acétaldéhyde en raison que la rupture de la liaison C-C n'est pas facile [12]. Ceci est probablement dû à la régénération facile des sites catalytique Ni(II) par la désorption rapide du produit formé de la surface de l'électrode. Pour cette raison, lorsque la concentration de l'éthanol excède une valeur limite, le processus catalytique devient limité par la diffusion lente des molécules d'éthanol pour atteindre les sites catalytiques Ni(III) qui résident dans matrice du copolymère. Cependant, malgré que la réaction d'oxydation de l'éthanol soit incomplète, l'utilisation de cette matrice est avantageuse pour la raison que les deux sous produits de la réaction, l'acétaldéhyde ou l'acide acétique sont d'une valeur commerciale importante.

Références du chapitre IV :

- [1] Ganesh V., Maheswari D. L., Berchmans S., *Electrochim. Acta.*, 56, 1197, (2011).
- [2] Karim-Nezhad G., Dizajdizi B. Z., Dorraji P. S., *Catal. Commun.*, 12, 906, (2011).
- [3] Abdel Rahim M. A., Abdel Hameed R. M., Khalil M. W., *J. Power Sources*, 134, 160, (2004).
- [4] Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., *J. Electroanal. Chem.*, 31, 39, (1971).
- [5] Abdel Hameed R. M., El-Khatib K. M., *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 2517, (2010).
- [6] Meier H. G., Vilche J. R., Arvia A. J., *J. Appl. Electrochem.* 10, 611, (1980).
- [7] Taraszewska J., Roslonek G., *J. Electroanal. Chem.*, 364, 209, (1994).
- [8] Marioli J. M., Sereno L. E., *Electrochim. Acta.*, 40, 983, (1995).
- [9] Jafarian M., Haghighatbin M. A., Gopal F., Mahjani M. G., S. Rayati, *J. Electroanal. Chem.*, 663, 14, (2011).
- [10] Thèse de doctorat, N. Hellal, Université Ferhat ABBAS **Sétif-1**, (2017).
- [11] Azizi S. N., Ghasemi S., Chiam E., *Electrochem. Acta.*, 88, 453, (2013).
- [12] Gonzales M. P., DavilaJimerez M., Elizalde M. M. P., Manzo-Robledo A., Alonso-Vante N., *Electrochim. Acta.*, 49, 3917, (2004).

Conclusion générale

- Un nouveau matériau polymérique à base de poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) à été modifié par quaternisation d'un complexe base de Schiff de nickel synthétisé à partir de deux entités de ligand base de Schiff bidentates (NO) contenant une fonction halogénée offrant la possibilité de quaternisation par l'azote du cycle pyridine.
- Le nouveau polymère a été caractérisé par thermogravimétrie (TG/DTG), spectroscopie infra rouge, analyse élémentaire et diffraction des rayons X. Les résultats obtenus confirment bien la présence du complexe dans la structure du copolymère.
- Le nouveau matériau synthétisé nous a permis d'élaborer une nouvelle électrode modifiée en pate de noir de carbone contenant des particules d'un ordre nanométrique. Cette électrode a été caractérisée ensuite électrochimiquement par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie. La surface de l'électrode a été aussi caractérisée par microscopie électronique à balayage SEM et par EDX. La caractérisation de l'électrode nous a permis de confirmer la structure modifiée du copolymère ainsi que la présence des nanoparticules de noir de carbone sur la surface de l'électrode.
- La nouvelle électrode montre une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthanol en assurant une bonne stabilité et reproductibilité. Le processus réactionnel est régit par une réaction catalytique se produisant entre l'éthanol et les sites Ni(III) formées à la surface de l'électrode pendant l'oxydation qui sont les espèces responsables de la transformation de l'éthanol en acide acétique.
- L'électrode élaborée peut jouer un rôle important dans la l'électro-catalyse de la réaction d'oxydation de l'éthanol et d'autres alcools aliphatiques en l'utilisant en phase hétérogène afin de prévenir au lessivage « leaching » de l'électrode lors de la réaction d'oxydation avec le substrat.
- Comme perspectives de recherche dans ce sujet, une étude par DFT est envisagée sur l'utilisation des complexes bases de Schiff comme entités catalytiques modifiant les structures des polymères qui sont trouvés efficaces en catalyse.
- L'utilisation des résultats de la DFT permet de réduire le temps d'investigation et minimiser le cout de la recherche.
- La nouvelle électrode élaborée peut être aussi utilisée comme un détecteur des biomolécules.

Abstract : Poly(4-vinylpyridine) crosslinked by 2% divinylbenzene was partially quaternized by a bidentate Schiff base nickel complex containing C-Br function in its molecular structure. The resulting poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)-Ni(II) Schiff base complex was characterized using various techniques such as elemental analysis and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and thermogravimetric (TG)/(DTG) analysis. The synthesized copolymer covalently grafted with the nickel(II) complex was mixed with carbon black paste to prepare a new modified electrode material. The electrochemical properties of the resulting modified electrode, recorded in alkaline solution, were investigated by cyclic voltammetry, revealing a well-defined redox process corresponding to the Ni(III)/Ni(II) redox couple. The effects of parameters such as the scan rate and ethanol concentration were explored for electrooxidation of ethanol using this modified electrode.

Keywords : Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) - Nickel Schiff base complex – Thermogravimetry - Cyclic voltammetry – Electrooxidation of ethanol

Résumé : Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la quaternisation partielle du poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) par un complexe base de Schiff de nickel, élaboré à partir de deux ligands bases de Schiff bidentates contenant une fonction halogène (C-Br) dans sa structure. Le polymère résultant est utilisé comme catalyseur hétérogène dans la réaction d'oxydation électrochimique de l'éthanol en l'incorporant dans une pâte de noire de carbone constituée de particules d'ordre nanométrique. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la compréhension du mécanisme général de la réaction d'électro-oxydation catalytique de l'éthanol en utilisant un nouveau catalyseur immobilisé sur un support polymérique insoluble.

Mots clés : Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) - Complexe base de Schiff de nickel – Thermogravimétrie- Voltamétrie cyclique – Electrooxydation de l'éthanol

ملخص

في هذا البحث العلمي, تم الاهتمام بتفاعل ال Quaternisation الجزئي للبوليمر Poly(4-vinylpyridine-co-DVB) بواسطة قاعدة شيف المعقدة بالنيكل التي تحتوي على وظيفة هالوجينية في صيغتها. البوليمير الناتج تم استعماله كمحفز غير متجانس في تفاعل الأكسدة الإلكتروليتية للإيثانول و ذلك بإضافته الى معجون الكربون المكون من حبيبات ذات حجم نانوي. الخليط استعمل لتشكيل إلكترود جديد بواسطته تمت عملية الأكسدة على سطحه. هذا العمل يدخل في إطار فهم آلية تفاعل الأكسدة المحفزة للإيثانول.