



**HAL**  
open science

# Complexes cobalt-oxime pour la production d'hydrogène électrolytique

Minh-Thu Dinh-Nguyen Dinh-Nguyen

► **To cite this version:**

Minh-Thu Dinh-Nguyen Dinh-Nguyen. Complexes cobalt-oxime pour la production d'hydrogène électrolytique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112044 . tel-00709175

**HAL Id: tel-00709175**

**<https://theses.hal.science/tel-00709175>**

Submitted on 18 Jun 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE DE DOCTORAT

*présentée par* : DINH NGUYEN Minh Thu

*soutenue le* : 15 mars 2012

*pour obtenir le grade de* :

Docteur en Science de l'Université Paris Sud 11

Discipline : Chimie

# Complexes cobalt-oxime pour la production d'hydrogène électrolytique

### Thèse dirigée par

Pr. AUKAULO Ally

*Université Paris Sud 11, Orsay*

Pr. MILLET Pierre

*Université Paris Sud 11, Orsay*

### Rapporteurs

Pr. COSTENTIN Cyrille

*Université Paris Diderot 7*

DR. GLOAGUEN Frédéric

*CNRS, UMR 6521*

### Examineurs

Dr. AUPRETRE Fabien

*CETH2 S.A.*

Pr. KOKOH Boniface

*Université de Poitiers*



# Abréviation et symboles

## Principaux symboles

Symbole	Signification	Dimension
A	absorbance	adimensionnel
A	constante hyperfine	$\text{cm}^{-1}$
$a_i$	activité de l'espèce i	adimensionnel
$B_0$	champ magnétique	T
$C_{dc}$	capacité de double couche	$\text{F.cm}^{-2}$
C	concentration	$\text{mol.L}^{-1}$ ou M
D	coefficient de diffusion	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$E_p$	potentiel de pic	V
$E_{pa}$	potentiel de pic anodique	V
$E_{pc}$	potentiel de pic cathodique	V
$E^0$	tension thermodynamique standard (25 ° C, 1 bar)	V
$E_{1/2}$	potentiel de demi-vague, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$	V
F	constante de Faraday	$96485 \text{ C.mol}^{-1}$
f	fréquence	Hz
$f_r$	facteur de rugosité	adimensionnel
$g_e$	facteur de Landé de l'électron libre	2,00232
$G_i$	enthalpie libre molaire de l'espèce i	$\text{J.mol}^{-1}$
$H_i$	enthalpie molaire de l'espèce i	$\text{J.mol}^{-1}$
h	constante de Planck	$6,626069.10^{-34} \text{ J.s}$
$i_p$	courant de pic	A
$i_0$	densité de courant d'échange	$\text{A.cm}^{-2}$

Symbole	Signification	Dimension
$i$	densité de courant	$A.cm^{-2}$
$P$	pression	bar ou Pa ou atm
$R$	constante des gaz parfaits	$8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$
$R$	résistance	$\Omega.cm^{-2}$
$S_i$	entropie molaire de l'espèce $i$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$T$	température	K ou °C
$U^{cell}$	tension appliquée à la cellule d'électrolyse	V
$v_b$	vitesse de balayage	$mV.s^{-1}$
$V^0$	tension enthalpique ou thermo-neutre standard (25°C, 1 bar)	V
$Z$	impédance	$\Omega.cm^{-2}$
$ Z $	module de l'impédance	$\Omega.cm^{-2}$
$Z_i$	partie imaginaire de l'impédance	$\Omega.cm^{-2}$
$Z_r$	partie réelle de l'impédance	$\Omega.cm^{-2}$

## Symboles grecs

Symbole	Signification	Dimension
$\alpha$	coefficient de partage ou facteur de symétrie	adimensionnel
$\epsilon$	rendement d'électrolyse	%
$\eta$	surtension	V
$\lambda$	longueur d'onde	nm
$\mu_B$	le magnéton de Bohr	$9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ )
$\nu$	fréquence d'excitation en RPE	Hz
$\rho$	densité de spin	adimensionnel
$\rho$	résistivité	$\Omega.m$
$\phi$	phase de l'impédance	degré
$\omega$	fréquence angulaire	$\text{rad.s}^{-1}$

## Abréviations

Abréviation	Signification
acac	Acétylacétonate
ADT <sup>2-</sup>	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
AME	assemblage membrane-électrode
Cl <sub>2</sub> Gm	dichloroglyoxime
CPE	constant phase element ou élément à phase constante
DFT	Density Functional Theory
diammac	6,13-diméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-6,13-diamine
DMF	N,N-diméthylformamide
dmg	diméthylglyoxime
(DOH)(DOH)pn	N <sup>2</sup> ,N <sup>2'</sup> -propanediylbis(2,3-butandione 2-imine 3-oxime)
dpg	diphénynglyoxime
ECS ou SCE	électrode au calomel saturé en KCl
ENH	électrode normale à hydrogène
Fc <sup>+</sup> /Fc	fait référence au potentiel du couple ferrocérium/ferrocène utilisé comme référence dans des solvants organiques. E <sub>SCE</sub> = -0,40 V <i>vs.</i> Fc <sup>+</sup> /Fc dans l'acétonitrile ou dans le DMF
HOMO	highest occupied molecular orbital
ILCT	IntraLigand Charge Transfer
imBT	1,4,7,10,13,16,21,24-Octaazabicyclo[8.8.8]hexacosa-4,6,13,15,21,23-hexaène
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MeCN	acétonitrile
Ox	oxydant
pdt <sup>2-</sup>	propane-1,3-dithiolate
PEM	proton exchange membrane
Red	réducteur
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SOMO	singly occupied molecular orbital
Tim	[14]-tetraène-N <sub>4</sub>

---

Abréviation	Signification
TMAP	meso-tetrakis (N,N,N-trimethylanilinium-4-yl) porphine chloride
TPP	tetraphenylporphyrin
UV	Ultra-Violet





# Table des matières

<b>Abréviation et symboles</b>	<b>i</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte, état de l'art et objectifs de thèse</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte énergétique . . . . .	1
1.1.1 Cycle du carbone . . . . .	1
1.1.2 Problématique de l'énergie . . . . .	2
1.1.2.1 Sources d'énergie primaire . . . . .	2
1.1.2.2 Impact environnemental . . . . .	2
1.1.2.3 Impact économique . . . . .	3
1.2 Energies renouvelables et nouveaux vecteurs énergétiques . . . . .	4
1.3 Principales méthodes de production de l'hydrogène . . . . .	5
1.3.1 A partir d'hydrocarbures . . . . .	6
1.3.2 A partir de biomasse . . . . .	6
1.3.3 A partir d'eau . . . . .	7
1.4 Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau . . . . .	7
1.4.1 Aspects thermodynamiques . . . . .	7
1.4.2 Aspects cinétiques . . . . .	11
1.4.2.1 Surtension . . . . .	11
1.4.2.2 Facteur de rugosité . . . . .	13
1.4.2.3 Rôle de la température sur la cinétique . . . . .	14
1.4.3 Rendements . . . . .	14
1.4.3.1 Rendement énergétique . . . . .	14
1.4.3.2 Rendement faradique . . . . .	15
1.4.4 Technologie PEM . . . . .	15
1.4.4.1 Assemblages membrane-électrode (AME) . . . . .	15

1.4.4.2	Collecteur de courant en titane poreux . . . . .	19
1.4.4.3	Développements technologiques . . . . .	20
1.4.4.4	Limitations et perspectives . . . . .	21
1.5	Réduction des protons en hydrogène moléculaire : état de l'art, limitations et perspectives . . . . .	21
1.5.1	Rôle de la force de l'acide et de la nature du solvant . . . . .	21
1.5.2	Electrocatalyse conventionnelle . . . . .	24
1.5.3	Catalyse et électrocatalyse moléculaires . . . . .	25
1.5.3.1	Principe . . . . .	25
1.5.3.2	Les hydrogénases et leur modèle synthétique . . . . .	26
1.5.3.3	Les complexes de cobalt . . . . .	27
1.5.3.4	Comparaison des performances de différents catalyseurs moléculaires . . . . .	30
1.6	Objectifs de thèse . . . . .	31
<b>Chapitre 2 : Techniques expérimentales</b>		<b>35</b>
2.1	Equipement électrochimique . . . . .	35
2.1.1	Cellule à électrolyte liquide . . . . .	35
2.1.2	Cellule à électrolyte solide . . . . .	36
2.1.2.1	Préparation des assemblages membrane-électrode (AME) .	37
2.1.2.2	Catalyseur anodique à base d'iridium . . . . .	38
2.1.2.3	Catalyseur cathodique à base de platine pour mesures de référence . . . . .	38
2.1.2.4	Catalyseur cathodique à base de complexes de cobalt . . .	38
2.1.2.5	Techniques de dépôt des catalyseurs sur support de titane	38
2.2	Voltampérométrie cyclique . . . . .	39
2.2.1	Principe . . . . .	39
2.2.2	Interprétation des voltampérogrammes [1] . . . . .	40
2.2.2.1	Transfert d'électron simple . . . . .	40
2.2.2.2	Processus couplé au transfert électronique . . . . .	43
2.2.2.3	Processus d'adsorption . . . . .	44
2.2.3	Voltampérométrie cyclique et cellule d'électrolyse PEM . . . . .	44
2.3	Courbes de polarisation . . . . .	45

2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	46
2.4.1	Principe . . . . .	46
2.4.2	Circuit équivalent de la cellule d'électrolyse . . . . .	47
2.4.2.1	Cas d'un transfert d'électron simple . . . . .	47
2.4.2.2	Interface électrochimique réelle . . . . .	50
2.4.3	Identification paramétrique des résultats expérimentaux . . . . .	51
2.5	Spectro-électrolyse . . . . .	52
2.6	Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) . . . . .	54
2.6.1	Principe . . . . .	54
2.6.1.1	Espèce à spin $S = 1/2$ . . . . .	54
2.6.1.2	Anisotropie de $g$ . . . . .	55
2.6.1.3	Couplage hyperfin . . . . .	57
2.6.1.4	Espèce à spin $S > 1/2$ . . . . .	58
2.6.2	Spectres RPE des complexes de cobalt . . . . .	60
2.6.2.1	Co(II) bas spin $S = 1/2$ . . . . .	60
2.6.2.2	Co(II) haut spin $S = 3/2$ . . . . .	61
2.6.2.3	Co(I) haut spin $S = 1$ . . . . .	61
2.7	Conclusion . . . . .	61

### Chapitre 3 : Synthèse, caractérisation et activité catalytique des complexes cobalt-oxime 63

3.1	Synthèse des complexes . . . . .	64
3.1.1	Complexes bis(glyoximate) : . . . . .	64
3.1.1.1	Complexe 1 : $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$ . . . . .	64
3.1.1.2	Complexe 2 : $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$ . . . . .	65
3.1.2	Complexes tris(glyoximate) : . . . . .	65
3.1.2.1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ . . . . .	65
3.1.2.2	Complexe 3 et Complexe 5 : $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ et $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Nx})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	66
3.1.2.3	Complexe 4 : $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	67
3.2	Caractérisation par voltampérométrie cyclique . . . . .	67
3.2.1	Complexes bis(glyoximate) . . . . .	67
3.2.2	Complexes tris(glyoximate) . . . . .	69

3.2.3	Détermination des coefficients de diffusion . . . . .	72
3.3	Stabilité des complexes en milieu acide . . . . .	74
3.3.1	Complexes bis(glyoximate) . . . . .	74
3.3.1.1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . . . . .	74
3.3.1.2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . . . . .	75
3.3.2	Complexes tris(glyoximate) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	76
3.3.3	Conclusion sur la stabilité des complexes en milieu acide . . . . .	76
3.4	Activité catalytique . . . . .	77
3.5	Caractérisations du complexe <b>3</b> $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	80
3.5.1	Spectro-électrolyse . . . . .	81
3.5.2	Etudes de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) . . . . .	83
3.5.3	Structure cristallographique et calcul DFT . . . . .	90
3.5.3.1	Considérations structurales . . . . .	90
3.5.3.2	Aspect électronique . . . . .	93
3.5.3.3	Propriété d'oxydo-réduction . . . . .	98
3.5.3.4	Spectre d'absorption électronique . . . . .	98
3.6	Conclusion . . . . .	103

## Chapitre 4 : Catalyse en phase hétérogène : électrodes modifiées et cellule

<b>d'électrolyse PEM</b>	<b>105</b>	
4.1	Electrodes modifiées . . . . .	106
4.1.1	Préparation des électrodes modifiées . . . . .	106
4.1.2	Caractérisation par voltampérométrie cyclique . . . . .	107
4.1.2.1	Influence du nombre de scans . . . . .	113
4.1.2.2	Influence de la quantité de Vulcan <sup>®</sup> XC72 . . . . .	114
4.2	Cellule d'électrolyse PEM . . . . .	116
4.2.1	Préparation et caractérisation du dépôt . . . . .	116
4.2.2	Courbes de polarisation . . . . .	120
4.2.3	Voltampérométrie cyclique . . . . .	125
4.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	129
4.2.4.1	Mesures d'impédance à des tensions de cellules inférieures à la tension thermodynamique . . . . .	129

4.2.4.2	Mesures d'impédance à des tensions de cellules supérieures à la tension thermodynamique . . . . .	130
4.3	Conclusion . . . . .	139
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>141</b>
<b>Annexe A : Partie expérimentale</b>		<b>145</b>
A.1	Produits chimiques et matériaux . . . . .	145
A.2	Appareillage . . . . .	146
A.3	Synthèse . . . . .	147
A.3.1	Synthèse de $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . . . . .	147
A.3.2	Synthèse de $[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . . . . .	147
A.3.3	Synthèse de $[\text{Co}(\text{dmg})_3((\text{BF})_2)]$ . . . . .	148
A.3.4	Synthèse de $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	148
A.3.5	Synthèse de $[\text{Co}(\text{Nx})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	149
A.3.6	Synthèse de $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	149
A.4	Préparations des électrodes modifiées . . . . .	149
A.5	Préparation de dépôt sur disque de titane 7 cm <sup>2</sup> . . . . .	150
A.5.1	Nettoyage des éléments de la cellule d'électrolyse . . . . .	150
A.5.2	Mélange d'encre catalytique pour dépôt . . . . .	151
A.5.3	Dépôt . . . . .	151
<b>Annexe B : Données cristallographiques</b>		<b>153</b>
B.1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ . . . . .	154
B.2	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . . . . .	156
<b>Annexe C : Données DFT supplémentaires</b>		<b>159</b>
<b>Annexe D : Résultats supplémentaires par SIE</b>		<b>161</b>
<b>Annexe E : Publications</b>		<b>171</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>195</b>



# Chapitre 1

## Contexte, état de l'art et objectifs de thèse

### 1.1 Contexte énergétique

#### 1.1.1 Cycle du carbone

Le carbone joue un rôle singulièrement important sur Terre. Au voisinage de la surface terrestre, il est présent en très grandes quantités. L'atmosphère contient diverses molécules gazeuses carbonées : le dioxyde de carbone (le plus abondant), le monoxyde de carbone et le méthane. Des carbonates sont dissouts dans l'eau des océans et les coquilles des mollusques sont en carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  (la plus grande quantité de carbone connue est d'ailleurs stockée dans les calcaires). La biomasse quant à elle est constituée principalement de molécules hydrocarbonées. Le sol et les roches contiennent également de grandes quantités de composés carbonés. Dans cet ensemble, les combustibles fossiles ne représentent qu'une petite fraction de la masse totale de carbone. A l'échelle planétaire, différents mécanismes naturels (physiques, chimiques ou biologiques) mettent en jeu des flux de carbone très importants (figure 1.1). La vie (maritime et terrestre) contribue à ces flux. La part relative des émissions anthropiques liées à l'activité humaine peu paraître marginale. D'ailleurs, aux échelles de temps qui nous intéressent ici (quelques centaines d'années), le contenu du principal réservoir carboné (calcaire) est invariant.

D'un point de vue quantitatif, il existe des flux considérables de carbone entre la biomasse terrestre et l'atmosphère d'une part, entre les océans et l'atmosphère d'autre part.



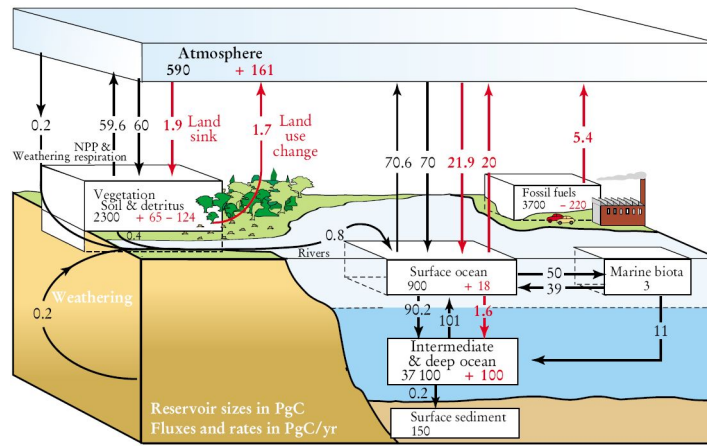


FIGURE 1.1 – Cycle du carbone sur Terre [2]. Le réservoir est en petagrammes de carbone (PgC), les flux indiqués par les flèches sont en petagrammes de carbone par an (PgC/yr). Les valeurs des flux sont les valeurs moyenne estimées de la décennie 1980s. Les flux naturels sont indiqués par les flèches noires, les flux d'origine humaine sont indiqués par les flèches rouges.

La dynamique globale du cycle du carbone repose sur de petites fluctuations entre flux principaux. Or, depuis le début de l'ère industrielle, l'espèce humaine génère des flux nets très supérieurs aux fluctuations des flux naturels [3].

## 1.1.2 Problématique de l'énergie

### 1.1.2.1 Sources d'énergie primaire

Depuis la révolution industrielle du XVIII<sup>ème</sup> siècle, les besoins énergétiques de l'humanité sont couverts principalement par la combustion, dans l'oxygène de l'air, des réserves naturelles de combustibles fossiles. En ce début de XXI<sup>ème</sup> siècle, les effets négatifs associés à leur utilisation massive et continue commencent à se faire sentir. Bien que ces réserves (principalement charbon, pétrole et gaz naturel) aient une origine naturelle (décomposition des déchets végétaux issus de l'activité photosynthétique naturelle), leur utilisation massive et continue pose un problème environnemental majeur. Elle pose également un problème économique.

### 1.1.2.2 Impact environnemental

En dépit des controverses (la mesure de l'influence de l'activité humaine sur le climat reste difficile à évaluer), l'impact de l'utilisation des ressources fossiles sur l'environnement

fait l'objet de nombreuses études et d'un suivi de plus en plus attentif [4]. Deux contributions majeures d'origine anthropique participent au cycle du carbone (figure 1.1). La plus faible est due aux changements liés à l'utilisation des sols ; la réduction des surfaces boisées réduit l'absorption du  $\text{CO}_2$  par la végétation [5]. La plus forte est liée à la combustion des combustibles fossiles et au transfert du  $\text{CO}_2$  dans le réservoir atmosphérique. Il est maintenant clairement établi que c'est là la cause principale de l'augmentation observée de la concentration en  $\text{CO}_2$  atmosphérique depuis les débuts de l'ère industrielle. Elle est passée d'environ 280 ppmv en 1750 à environ 350 ppmv en 2000, avec une nette accentuation à partir de 1950 (valeurs obtenues par analyse des bulles d'air piégées dans les glaces de la calotte polaire antarctique [6]). Bien que le méthane et d'autres gaz soient de meilleurs générateurs d'effet de serre que le  $\text{CO}_2$ , celui-ci contribue d'avantage à l'effet global car il demeure plus longtemps dans l'atmosphère et sa concentration est plus élevée (environ 60 % contre 20% pour le méthane). La vapeur d'eau (co-émise lors des réactions de combustion) est considérée comme un facteur amplificateur mais pas un facteur de déclenchement.

L'augmentation de la concentration du  $\text{CO}_2$  atmosphérique laisse planer la menace d'un réchauffement global aux conséquences imprévisibles. L'extrapolation des tendances mesurées depuis une cinquantaine d'années laisse craindre l'arrivée de changements climatiques irréversibles [7]. Les conséquences sanitaires quant à elles (impact sur la qualité de l'air) ne sont pas liées directement à l'émission de  $\text{CO}_2$ , (lequel n'est dangereux que dans la mesure où il est concentré et provoque une raréfaction de l'oxygène) mais à celle de polluants associés aux réactions de combustion (oxydes d'azote, composés sulfurés, particules carbonées résultants de combustions incomplètes, acide sulfurique et nitrique, etc...). Les trois principaux combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) ont un potentiel de production d'effet de serre différent, le charbon ayant le potentiel le plus élevé. Il est à noter qu'il serait techniquement possible de débarrasser le charbon de 95% des ses impuretés, ce qui permettrait de réduire fortement son potentiel de pollution et permettrait de réduire l'impact sur l'environnement des plus importants pays émetteurs (Chine et Inde).

### 1.1.2.3 Impact économique

La demande mondiale en énergie primaire demeure en forte croissance et elle a peu de chances de diminuer à court-moyen terme compte-tenu du développement nécessaire et souhaitable des pays les moins riches. Actuellement, les combustibles fossiles fournissent

90% de l'énergie primaire. Les réserves en pétrole et en gaz sont importantes mais limitées (la moitié des réserves estimées de pétrole et le tiers des réserves en gaz seront consommées d'ici à 2020). Les réserves en gaz permettront d'atteindre 2050, pas celles en pétrole. Seul le charbon (le plus fort émetteur de CO<sub>2</sub> et de polluants) offre des réserves pour plusieurs siècles. Il est donc admis qu'un effort considérable en recherche scientifique et technique associé à des économies sévères est nécessaire pour satisfaire les besoins énergétiques de la planète pour le siècle à venir, sans résoudre pour autant le problème climatique [8].

## 1.2 Energies renouvelables et nouveaux vecteurs énergétiques

Compte-tenu de cette situation, il est désormais admis que de nouvelles sources d'énergie primaire doivent venir prendre le relais. L'évolution du mix-énergétique vers une part croissante d'énergies renouvelables (ENR) reçoit en général l'assentiment d'une grande partie du public. La mise en place de politiques publiques coordonnées et les investissements massifs consentis depuis plusieurs dizaines d'années mobilisent la communauté scientifique. Ils contribuent à l'amélioration de l'efficacité des procédés énergétiques et au développement et à l'optimisation de technologies nouvelles. La Terre reçoit en permanence une puissance énergétique de 170 millions de gigawatts en provenance du soleil. Elle en absorbe 122 millions et réfléchit le reste. L'énergie totale absorbée sur une année par le globe terrestre est donc d'environ 3 850 ZJ (10<sup>21</sup> joules). L'énergie reçue en environ une heure correspond aux besoins annuels de toute l'humanité [9] : 0,5 ZJ dont 0,06 ZJ sous forme d'électricité. Le rayonnement électromagnétique en provenance du soleil interagit de différentes manières avec le globe terrestre (réflexion, absorption, convection atmosphérique, évaporation/condensation de l'eau des océans, photosynthèse). 3 ZJ sont absorbés par les processus de photosynthèse naturelle et 2,2 ZJ permettent de générer les vents. L'augmentation de la part des ENR dans le mix-énergétique requiert (i) le développement et l'optimisation de divers transformateurs énergétiques (cellules photovoltaïques, éoliennes, etc...) et (ii) la résolution du stockage à grande échelle de ces énergies de nature intermittente. En effet, ces énergies sont facilement convertibles en électricité, laquelle est difficilement stockable à grande échelle. Une première solution, simple mais limitée, consisterait à stocker l'énergie sous forme potentielle (barrage hydraulique). Une seconde consisterait à fabriquer des carburants synthétiques (conversion réversible du

vecteur électricité en énergie chimique par le biais de transformateurs électrochimiques). Dans ce contexte, l'hydrogène est perçu comme un possible vecteur énergétique de substitution aux hydrocarbures fossiles. L'"économie de l'hydrogène" (figure 1.2) [10] est un concept d'organisation énergétique (production, transport, stockage, distribution, cogénération décalée de chaleur et d'électricité) destiné à remplacer à terme l'"économie des combustibles fossiles".

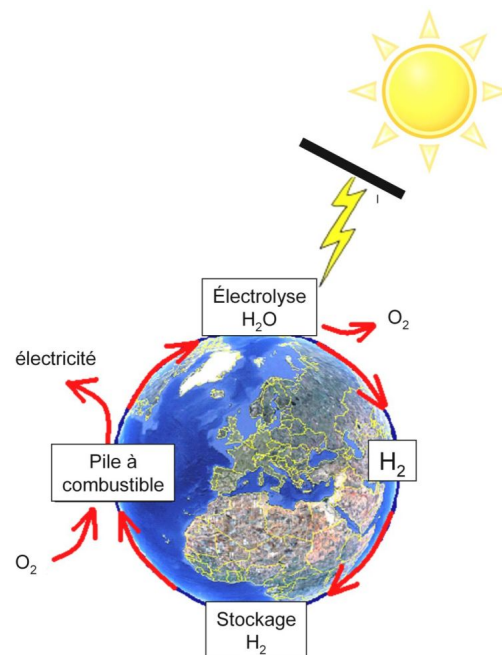


FIGURE 1.2 – Cycle de l'hydrogène vecteur énergétique.

Notre travail de thèse est en rapport direct avec une technologie particulière de production d'hydrogène : l'électrolyse de l'eau.

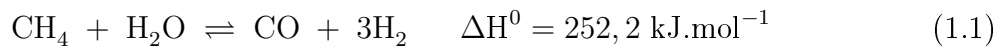
### 1.3 Principales méthodes de production de l'hydrogène

L'hydrogène moléculaire est un gaz industriel produit en grandes quantités. Sa production mondiale en ce début de XXI<sup>ème</sup> siècle s'élève à environ 50 millions de tonnes par an [11]. A l'heure actuelle, il n'est pas utilisé de manière significative pour des applications énergétiques. La majeure partie de la production est consommée sur place, dans l'industrie chimique et pétrochimique principalement : synthèse de l'ammoniac (50 %), raffinage et désulfuration des hydrocarbures (37 %), synthèse du méthanol (12 %). Il existe différents procédés de production qui peuvent être classés en fonction de la source chimique d'hydrogène (hydrocarbures fossiles tel le gaz naturel, la biomasse et l'eau), et de la nature du

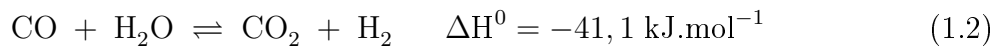
procédé (thermochimique, électrolytique). Nous présentons ici les principaux d'entre eux.

### 1.3.1 A partir d'hydrocarbures

Le gaz naturel est un mélange gazeux de divers hydrocarbures (méthane, éthane, propane, butane, pentane et hexane) et de divers composés oxygénés, azotés ou sulfurés. Son principal constituant est le méthane (de 80 à 97 % selon les gisements). L'hydrogène industriel est produit à 95 % par vaporeformage du méthane : un mélange stoechiométrique méthane - eau est porté à 850-950 °C sous environ 25 bars en présence de nickel. La réaction de reformage est la suivante :



La réaction est endothermique. La chaleur est apportée par la combustion d'une partie du méthane. Le monoxyde de carbone est traité à l'eau (Water-Gas Shift) selon :



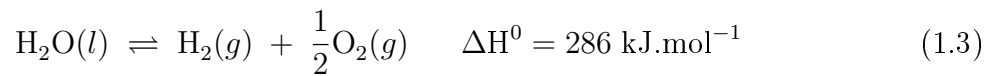
La chaleur réactionnelle est récupérée pour la réaction 1.1. La teneur initiale en CO est alors abaissée à 0,3 - 0,8 %. L'hydrogène peut être purifié par l'un des trois procédés suivantes : (i) oxydation partielle du CO à l'oxygène ; (ii) méthanisation à l'hydrogène ; (iii) séparation membranaire. Le rendement global est compris entre 65 et 80 % du pouvoir combustible inférieur (PCI) qui prend en compte l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Le CO<sub>2</sub> produit est déversé dans le réservoir atmosphérique.

### 1.3.2 A partir de biomasse

Il existe deux procédés principaux de fabrication d'hydrogène à partir de biomasse : la gazéification et la fermentation. Le procédé de gazéification est similaire à celui de production à partir de pétrole ou de charbon. La biomasse (bois ou ses déchets dérivés, composés cellulosiques) est chauffée à 900 °C (sans catalyseur) ou à 700 °C (avec catalyseur) en présence de vapeur d'eau. La réaction produit un gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>). Le CO est oxydé par la réaction de gaz à l'eau (réaction 1.2). Contrairement au reformage de combustibles fossiles, le CO<sub>2</sub> produit n'a pas à être stocké puisqu'il est recyclé par la photosynthèse naturelle.

### 1.3.3 A partir d'eau

L'hydrogène électrolytique représente à peine quelques pourcents de l'hydrogène produit au niveau mondial. La principale source est l'électrolyse chlore-soude. Il existe trois grands procédés : à diaphragme, à mercure et à membrane. L'électrolyse de la saumure (solution aqueuse de chlorure de sodium) produit du chlore à l'anode, de la soude et une décharge d'hydrogène à la cathode [12]. Cet hydrogène est généralement utilisé pour la synthèse d'acide chlorhydrique ou brûlé par simple combustion à l'air atmosphérique en sortie d'unité pour la production de vapeur d'eau surchauffée. L'autre grand procédé de production d'hydrogène électrolytique est l'électrolyse de l'eau :

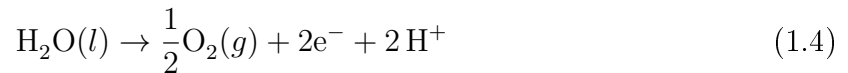


## 1.4 Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

### 1.4.1 Aspects thermodynamiques

Dans un électrolyseur de l'eau, un générateur électrique fournit le courant nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau en ses deux composants élémentaires que sont l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et l'oxygène ( $\text{O}_2$ ). En milieu acide, la dissociation de la molécule d'eau se fait selon les deux demi-réactions suivantes :

A l'anode :



A la cathode :



Bilan :



A l'équilibre, les potentiels d'électrode (anode et cathode) sont donnés par l'équation de Nernst :

A l'anode :

$$E_+^{\text{th}} = E_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2 (a_{\text{O}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.7)$$

A la cathode :

$$E_-^{\text{th}} = E_-^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2}} \quad (1.8)$$

Au total :

$$E^{\text{th}} = E_+^{\text{th}} - E_-^{\text{th}} = (E_+^0 - E_-^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2}) (a_{\text{O}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.9)$$

Avec  $E_+^{\text{th}}$ ,  $E_-^{\text{th}}$  et  $E^{\text{th}}$  les potentiels thermodynamiques de l'anode, de la cathode et de la cellule respectivement (V),  $E^0$  le potentiel standard du système électrochimique considéré (V),  $E_+^0 = 1,23$  V et  $E_-^0 = 0$  V,  $a_i$  l'activité de l'espèce  $i$  (adimensionnelle),  $T$  la température (K),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $F$  la constante de Faraday.

Lorsque l'activité des espèces est égale à 1,  $E^{\text{th}} = E^0$ .

La tension thermodynamique d'électrolyse est la tension minimale nécessaire pour effectuer la réaction d'électrolyse de l'eau. C'est la différence de tension entre les tensions thermodynamiques de l'anode et de la cathode :

$$E_{\text{cell}}^0 = E_+^0 - E_-^0 \quad (1.10)$$

La tension thermodynamique  $E_{\text{cell}}^{\text{th}}$  est reliée à la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_d G^0$  de la réaction 1.6 par l'expression :

$$\Delta_d G^0 = nFE^{\text{th}} \quad (1.11)$$

Avec  $\Delta_d G^0$  la variation d'enthalpie libre standard associée à la réaction 1.6,  $n$  le nombre d'électrons échangés dans le processus électrochimique ( $n=2$ ),  $F$  la constante de Faraday et  $E^{\text{th}}$  la tension thermodynamique minimale à appliquer à la cellule.

Les différentes grandeurs thermodynamiques dépendent de la température  $T$  et de la pression  $P$  :

$$\Delta_d G(T,P) = \Delta_d H(T,P) - T\Delta_d S(T,P) > 0 \quad (1.12)$$

Avec  $\Delta_d H$  et  $\Delta_d S$  respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie de dissociation associées à la réaction 1.6. En pratique, on définit deux tensions d'électrolyse : la tension thermodynamique  $E^{\text{th}}$  :

$$E^{\text{th}}(T,P) = \frac{\Delta_d G(T,P)}{nF} \quad (1.13)$$

et la tension enthalpique ou thermo-neutre  $V$  :

$$V(T,P) = \frac{\Delta_d H(T,P)}{nF} \quad (1.14)$$

Il est nécessaire d'ajouter une tension supplémentaire de  $T \cdot \Delta_d S(T,P)/(2F)$  à la tension d'électrolyse pour fournir la chaleur requise par la dissociation 1.6.

Soit  $U^{\text{cell}}(T,P,i)$  la tension appliquée à la cellule d'électrolyse à la température  $T$  et à la pression  $P$ , entraînant une densité de courant  $i$ , nous pouvons distinguer 3 cas de figures :

- Si  $U^{\text{cell}} > E^{\text{th}}$  : il n'y a pas d'électrolyse,
- Si  $E^{\text{th}} < U^{\text{cell}} < V$  : un apport extérieur de chaleur est nécessaire pour assurer une transformation autotherme,
- Si  $U^{\text{cell}} > V$  : la cellule fournit de la chaleur au milieu extérieur.

Dans les conditions standard de température et de pression (25°C, 1 atm), l'eau est liquide, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sont gazeux. Les grandeurs thermodynamiques standard valent :

$$\Delta_d G^0 = 237,22 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ d'où } E^0 = \Delta_d G^0 / nF = 1,229 \text{ V}$$

$$\Delta_d H^0 = 285,84 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ d'où } V^0 = \Delta_d H^0 / nF = 1,481 \text{ V}$$

$$\Delta_d S^0 = 163,15 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, T.\Delta_d S^0 / (2F) = 0,25 \text{ V.}$$

Sous une pression de 1 atm, les variations d'enthalpie libre et d'enthalpie en fonction de la température entre 25 et 250°C sont données par [13] :

$$\Delta H(T,1) = H_{\text{H}_2\text{O}}(T,1) - H_{\text{H}_2}(T,1) - \frac{1}{2}H_{\text{O}_2}(T,1) \quad (1.15)$$

$$\Delta G(T,1) = G_{\text{H}_2\text{O}}(T,1) - G_{\text{H}_2}(T,1) - \frac{1}{2}G_{\text{O}_2}(T,1) \quad (1.16)$$

Où  $H_i(T,1)$  et  $G_i(T,1)$  sont l'enthalpie et l'enthalpie libre de l'espèce  $i$  à la température  $T(\text{K})$  et sous 1 atm respectivement. Ces grandeurs peuvent être calculées à partir des expressions 1.17 et 1.18 suivantes.

$$H_i(T,1) - H_i^0 = a(T-T_0) + \frac{b}{2} \cdot 10^{-3}(T^2 - T_0^2) - c \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{e}{2} \cdot 10^8 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \quad (1.17)$$

$$S_i(T,1) - S_i^0 = a(\ln T - \ln T_0) + b \cdot 10^{-3}(T-T_0) - \frac{c}{2} \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) - \frac{e}{3} \cdot 10^8 \left( \frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_0^3} \right) \quad (1.18)$$

Où  $H_i^0 = H_{\text{H}_2}^0 = H_{\text{O}_2}^0 = 0$  et  $S_i^0$  l'entropie standard de l'espèce  $i$ . Les valeurs de  $H_i^0$  et  $S_i^0$  sont données par les tables thermodynamiques JANAF [14]. Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $e$  sont donnés dans le tableau 1.1 suivant :

	a	b	c	e
H <sub>2</sub> O liquide	72,39	9,38	-	-
H <sub>2</sub> gaz	26,57	3,77	1,17	-
O <sub>2</sub> gaz	34,35	1,92	-18,45	4,06

TABLEAU 1.1 – Coefficients des équations 1.17 et 1.18



Pour la même gamme de température, l'expression de  $E(T,1)$  et  $V(T,1)$  en fonction de la température a été reportée par LeRoy et coll. [13], avec  $T^0=273,15$  K :

$$V(T,1) = 1,4850 - 1,490.10^{-4}(T-T^0) - 9,84.10^{-8}(T-T^0)^2 \quad (1.19)$$

$$E(T,1) = 1,5184 - 1,5421.10^{-3}T - 9,523.10^{-5}T \ln T + 9,84.10^{-8}T^2 \quad (1.20)$$

Quelques valeurs numériques de  $E$  et  $V$  sont rassemblées dans le tableau 1.2 :

T (° C)	25	100	250
E(T,1) (V)	1,229	1,167	1,051
V(T,1) (V)	1,481	1,469	1,442

TABLEAU 1.2 – Evolution des grandeurs thermodynamiques  $E$  et  $V$  avec la température.

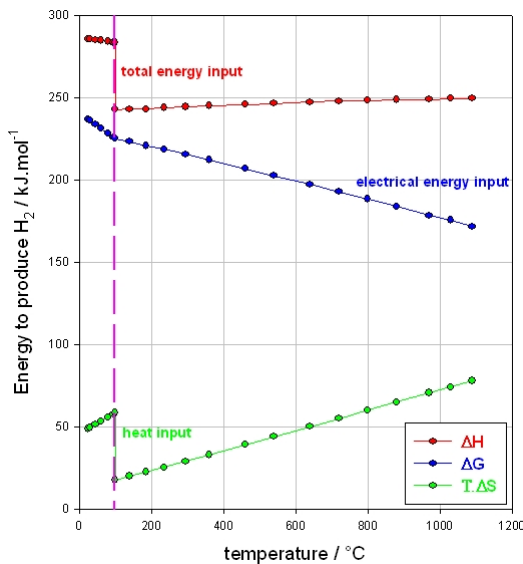


FIGURE 1.3 – Enthalpie, enthalpie libre et entropie de dissociation de l'eau en fonction de la température.

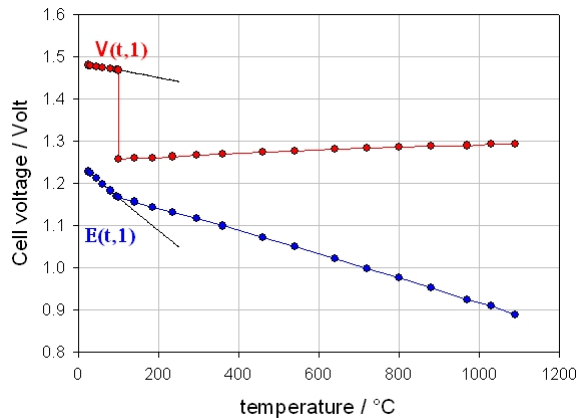


FIGURE 1.4 – Tensions thermodynamique et enthalpique d'électrolyse de l'eau en fonction de la température.

Les valeurs de  $\Delta H(T,1)$ ,  $\Delta G(T,1)$  et  $\Delta S(T,1)$  sont tracées sur la figure 1.3. L'énergie totale nécessaire à la dissociation de l'eau ( $\Delta_d H$ ) reste à peu près constante sur toute la gamme de températures alors que la quantité d'électricité nécessaire  $\Delta_d G$  diminue fortement car le terme entropique  $T\Delta_d S$  augmente. Il est plus intéressant d'électrolyser de l'eau à haute température lorsque le coût financier du kWh thermique est inférieur à celui du kWh électrique (figure 1.4). En pratique, la température maximale de fonctionnement

des électrolytes polymères solides est de 150°C. Pour assurer une bonne durée de vie des électrolyseurs, il est préférable de travailler à des températures inférieures de cette température critique.

D'après la figure 1.3, la réaction devient spontanée à haute température ( $\approx 2500$  K) mais la thermodissociation directe est difficile à mettre en œuvre du fait des températures à atteindre et de la délicate séparation des constituants gazeux. La disponibilité de sources de chaleur haute température (nucléaire, solaire) permet donc en principe de réaliser une électrolyse thermo-assistée moins gourmande en électricité.

## 1.4.2 Aspects cinétiques

Dans une cellule d'électrolyse de l'eau, pour que la réaction d'électrolyse se produise à une vitesse convenable, la tension appliquée à la cellule ( $U^{\text{cell}}$ ) doit être supérieure à la tension thermodynamique pour vaincre les chutes de potentiel associées à la cinétique des réactions aux électrodes et les résistances ohmiques de la cellule sous courant.  $U^{\text{cell}}$  est composée de plusieurs termes :

$$U^{\text{cell}} = E^{\text{th}} + \eta + iR_{\Omega} \quad (1.21)$$

Avec  $E^{\text{th}}$  la tension thermodynamique ou la tension réversible d'électrolyse (V),  $\eta$  la surtension totale de la cellule qui dépend de la densité de courant (V). Le terme  $iR_{\Omega}$  représente l'ensemble des chutes ohmiques dans la cellule (résistance des conducteurs électroniques et ioniques tels que les collecteurs de courant, les plaques bipolaires, les connections, les câbles, l'électrolyte). Ce dernier terme pourra être négligé aux faibles densités de courant.

### 1.4.2.1 Surtension

La surtension  $\eta$  totale d'une cellule d'électrolyse est la somme des surtensions anodique  $\eta_a$  et cathodique  $\eta_c$  :

$$\eta = \eta_a + \eta_c \quad (1.22)$$

La surtension (anodique ou cathodique) en Volt est la différence entre le potentiel de travail de l'électrode et le potentiel thermodynamique associé à la réaction redox ayant lieu à la surface de cette électrode. Il est nécessaire d'accroître la surtension pour accroître la densité de courant. Quand l'égalité suivante est vérifiée :

$$2F(\eta + iR_{\Omega}) = T\Delta_d S \quad (1.23)$$

la chaleur requise par l'électrolyse est fournie par la dissipation thermique sous passage de courant. Il n'est pas nécessaire de fournir de la chaleur externe au système. Pour cette raison, le terme

$$V = \frac{\Delta_d H}{2F} = \frac{\Delta_d G + T\Delta_d S}{2F} \quad (1.24)$$

est appelé la tension thermo-neutre.

La figure 1.5 représente une courbe courant-tension caractéristique obtenue lors de l'électrolyse de l'eau.

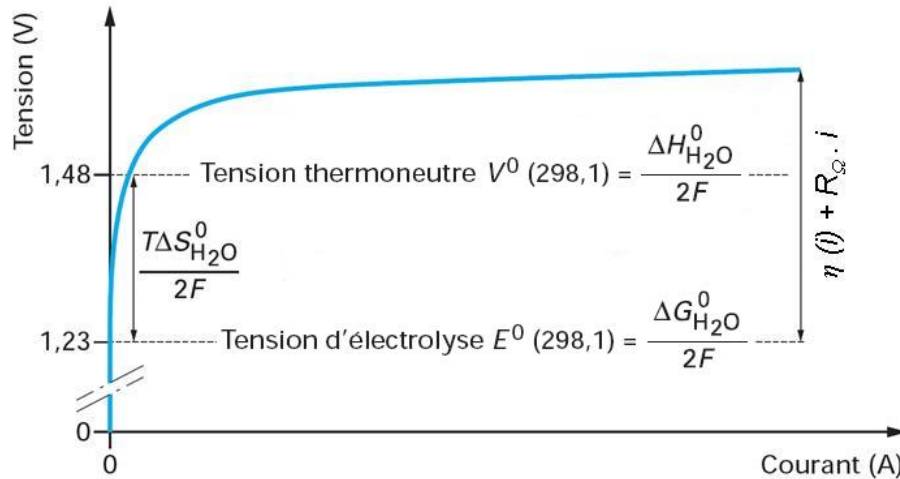


FIGURE 1.5 – Caractéristique courant-tension schématisée en électrolyse de l'eau à 298,15K.

La surtension dépend de la densité de courant traversant la cellule. Pour un transfert d'électron :



La relation de Butler-Volmer s'écrit :

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Red}}^0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) - \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Ox}}^0} \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \right] \quad (1.26)$$

Où Ox et Red désignent la forme oxydée et réduite du couple redox en solution,  $i_0$  la densité courant d'échange,  $C_{\text{Ox}}$  et  $C_{\text{Red}}$  les concentrations des espèces Ox et Red au voisinage de l'électrode,  $C_{\text{Ox}}^0$  et  $C_{\text{Red}}^0$  les concentrations des espèces Ox et Red au sein de la solution,  $\alpha$  le coefficient de partage ou facteur de symétrie. Sa valeur est comprise entre 0 et 1 mais généralement  $\alpha = 0,5$ .

Dans le cas particulier où  $\frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Red}}^0}$  et  $\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Ox}}^0}$  sont proches de 1 (absence de gradient de concentration en solution), l'équation de Butler-Volmer devient :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \right] \quad (1.27)$$

Aux faibles surtensions (le système est proche de l'équilibre), un développement limité pour l'exponentielle  $e^x \rightarrow 1+x$  avec  $x \rightarrow 0$  donne :

$$i=i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (1.28)$$

Où le terme  $\left(\frac{RT}{nF}\right) \frac{1}{i_0}$  est appelé "résistance de transfert de charge" au potentiel de l'équilibre.

Pour un processus anodique,  $\eta_a > 0$ , le terme  $\exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right)$  est négligeable, l'équation 1.27 devient :

$$i=i_0 \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.29)$$

Pour un processus cathodique,  $\eta_c < 0$ , c'est le terme  $\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right)$  qui devient négligeable. Dans ce cas, l'équation 1.27 devient :

$$i = -i_0 \left[ \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.30)$$

Les équations 1.29 et 1.30 peuvent s'écrire sous la forme :

$$\ln(i_a) = \ln(i_0) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_a \quad (1.31)$$

et

$$\ln(-i_c) = \ln(i_0) - \frac{\alpha nF}{RT} \eta_c \quad (1.32)$$

C'est à dire sous la forme :

$$\eta_a = a - b \cdot \ln(i_a) \quad (1.33)$$

$$\eta_c = a - b \cdot \ln(-i_c) \quad (1.34)$$

Les équations 1.33 et 1.34 s'appellent les équations de Tafel (relations empiriques établies en 1905). Elles relient la densité de courant à la surtension. A partir des représentations graphiques des droites de Tafel, il est possible d'accéder à la valeur du coefficient de partage  $\alpha$  (pente) et de la densité de courant d'échange (l'ordonnée à l'origine) de chaque interface. En électrolyse de l'eau, la surtension anodique est la plus importante car la réaction à l'anode est cinétiquement plus lente [15].

#### 1.4.2.2 Facteur de rugosité

En électrochimie, la relation entre différence de potentiel interfaciale et densité de courant traduit la cinétique de la réaction se produisant à la surface de l'électrode. Pour

augmenter la cinétique, il est important d'augmenter le facteur de rugosité, défini comme le rapport entre la surface réelle ( $S_r$ ) et la surface géométrique de l'électrode ( $S_g$ ) :

$$f_r = \frac{S_r}{S_g} \quad (1.35)$$

La surface réelle est mesurable par voltampérométrie cyclique. Plus le facteur de rugosité d'une électrode est élevé, meilleure est sa performance électrochimique. En général, le facteur de rugosité des interfaces électrochimiques varie entre 1 et 500 [16].

### 1.4.2.3 Rôle de la température sur la cinétique

Dans un électrolyseur, les processus de transport ionique et les processus de transfert électronique sont des processus thermiquement activés. Plus la température est élevée, plus les irréversibilités diminuent. En électrolyse de l'eau, l'augmentation de la température de l'ambiance à 80°C permet d'améliorer la cinétique d'électrolyse d'un facteur 2 à 3 [17].

## 1.4.3 Rendements

### 1.4.3.1 Rendement énergétique

Le rendement énergétique  $\epsilon$  est défini comme le rapport entre la quantité d'énergie théorique  $W_t$  et la quantité d'énergie réelle nécessaire  $W_r$  :

$$\epsilon = \frac{W_t}{W_r} \quad (1.36)$$

Avec

$$W_r = U^{\text{cell}} I t \quad (1.37)$$

Où  $I$  est le courant (A) et  $t$  le temps (s).  $W_t$  peut être défini à partir de la tension thermodynamique d'électrolyse  $E^{\text{th}}$  ou de la tension enthalpique (thermo-neutre)  $V$ .

$$W_t = E^{\text{th}} I t \quad (1.38)$$

$$\text{ou } W_t = V I t \quad (1.39)$$

Le rendement de la réaction d'électrolyse peut se définir de deux façons différentes :

$$\text{Rendement énergétique : } \epsilon_{\Delta G}(T,P,i) = \frac{E^{\text{th}}(T,P)}{U^{\text{cell}}(T,P,i)} \quad (1.40)$$

$$\text{Rendement enthalpique : } \epsilon_{\Delta H}(T,P,i) = \frac{V(T,P)}{U^{\text{cell}}(T,P,i)} \quad (1.41)$$

d'où :

$$\epsilon_{\Delta G} = \epsilon_{\Delta H} - \frac{T\Delta S}{nFU^{\text{cell}}} \quad (1.42)$$

avec  $\epsilon_{\Delta H} > \epsilon_{\Delta G}$  car  $\Delta S > 0$ .

### 1.4.3.2 Rendement faradique

Le rendement faradique ( $\epsilon_F$ ) exprime l'efficacité coulombique des processus à aux interfaces. Il dépend de la densité de courant et s'exprime sous la forme :

$$\epsilon_F = 2F \frac{dn/dt}{i} \cdot 100 \quad (1.43)$$

Le rendement faradique est en général proche de 1. Cependant, en électrolyse de l'eau, l'étanchéité des séparateurs aux gaz ( $H_2$  et  $O_2$ ) n'est pas totale :  $H_2$  peut diffuser vers l'anode et  $O_2$  vers la cathode pour se recombiner et redonner de l'eau, ce qui tend à diminuer l'efficacité faradique.

## 1.4.4 Technologie PEM

Il existe plusieurs technologies d'électrolyse de l'eau : (i) alcaline, (ii) PEM, (iii) solide-oxyde. Nous nous intéressons plus particulièrement à la technologies PEM

### 1.4.4.1 Assemblages membrane-électrode (AME)

Les cellules PEM (Proton Exchange Membrane) sont des cellules électrochimiques à électrolyte polymère solide. Dans ce type de cellule, les électrodes sont au contact d'une membrane polymère échangeuse d'ions qui joue à la fois le rôle d'électrolyte (conducteur protonique) et de séparateur entre anode et cathode.

La figure 1.6 représente le schéma d'une telle cellule : elle est alimentée en eau et en électricité. A l'anode, l'eau est décomposée en oxygène moléculaire et en protons (réaction 1.4). Tandis que les électrons passent dans le circuit électrique externe, les protons solvatés migrent à travers la membrane vers la cathode où ils se réduisent en hydrogène moléculaire (réaction 1.5).

Les assemblages membrane - électrode (AME) représentent le cœur des cellules PEM. Ils sont constitués d'une membrane conductrice ionique de faible épaisseur (typiquement 100-200  $\mu\text{m}$ ) et de deux électrodes (cathode et anode). Chaque électrode est composée

d'un collecteur de courant poreux et d'une couche catalytique. La couche catalytique est déposée soit sur le collecteur de courant, soit directement sur la membrane d'électrolyte. En technologie PEM, les gaz sont évacués à l'arrière des lignes de champ. Il est donc possible de travailler à des densités de courant élevées de plusieurs  $\text{A.cm}^{-2}$ .

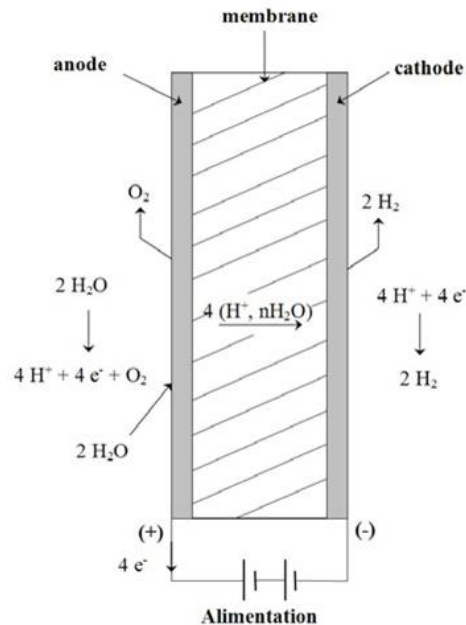


FIGURE 1.6 – Schéma d'une cellule d'électrolyse de l'eau PEM.

Dans l'état de l'art, un rendement enthalpique type de 80-85% est obtenu ( $90^\circ\text{C}$ , 1 bar) à  $1 \text{A.cm}^{-2}$  [18–21], ce qui montre l'intérêt pratique de cette technologie : rendement élevés à forte densité de courant. Sur des électrolyseurs de plus grosse taille, le rendement diminue du fait de la présence de résistances ohmiques parasites plus ou moins faciles à minimiser [15]. L'absence d'électrolyte liquide circulant permet de réduire les risques de corrosion et de simplifier la gestion de l'électrolyseur.

### Electrolyte polymère solide

L'électrolyte "solide" utilisé en technologie PEM doit présenter plusieurs caractéristiques indispensables. Il doit être (i) stable chimiquement et électrochimiquement, notamment côté anodique, au contact d'oxygène natif à des potentiels électriques élevés ; (ii) bon conducteur protonique ; (iii) stable thermiquement ( $> 150^\circ\text{C}$ ) ; (iv) bon conducteur thermique ; (v) faible conducteur électronique ; (vi) imperméable à l'hydrogène et à l'oxygène ; (vii) facile à mettre sous forme de film homogène de grande surface ( $> 1 \text{m}^2$ ) ; (viii) mécaniquement stable. Le matériau commercial le plus communément utilisé comme électrolyte polymère en électrolyse de l'eau PEM est le Nafion<sup>®</sup> (duPont de Nemours Co.). Il s'agit

d'un matériau perfluorosulfoné à conduction protonique, obtenu par copolymérisation du tétrafluoréthylène et d'un perfluorovinyléther fonctionnalisé par des groupements  $\text{SO}_2\text{F}$ .

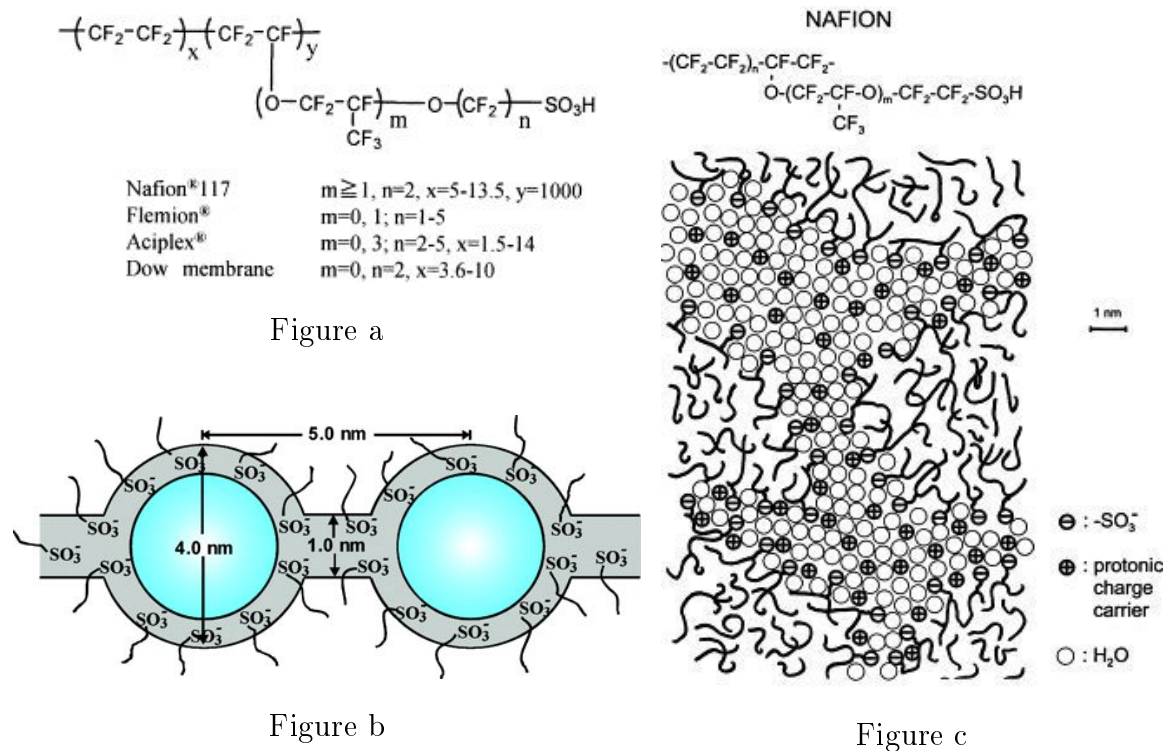


FIGURE 1.7 – Formule chimique du Nafion<sup>®</sup> et quelques autres polymères perfluorosulfonés (a) ; Structure du Nafion<sup>®</sup> selon le modèle de Gierke [22] (b) et de Kreuer [23] (c), avec autorisation.

La figure 1.7 a donne la formule chimique du Nafion<sup>®</sup> et quelques autres membranes perfluorosulfonées. D'un point de vue microstructural, le modèle de Gierke représenté sur la figure 1.7 b décrit le Nafion<sup>®</sup> comme un matériau bi-phasé, chacune des phases percolant en volume [22, 24]. La première de ces phases est constituée de zones hydrophobes où s'aggrègent principalement les squelettes fluorocarbonés. La seconde regroupe les zones hydrophiles, organisées en clusters de 4 nm de diamètre environ. Ils présentent une structure de type micelles inversées et sont connectés par les canaux d'un nanomètre de diamètre (à sec) environ. A l'intérieur de ces clusters s'aggrègent les groupements ioniques sulfonates fixes et leurs contre-ions mobiles (protons), sources de la conductivité ionique du matériau. La présence d'atomes de fluor électronégatifs le long des chaînes carbonées permet une dissociation complète des groupements sulfonates et accroît la stabilité chimique du matériau en milieu fortement oxydant. La microstructure d'une membrane Nafion<sup>®</sup> hydratée selon Kreuer est présenté sur la figure 1.7 c. Comparé au modèle de



Mauritz décrit ailleurs [24], la microstructure du Nafion<sup>®</sup> est moins régulière mais il s'agit toujours d'un matériau bi-phasé où figurent deux régions (hydrophobe et hydrophile). Les membranes Nafion<sup>®</sup> sont commercialisées sous forme de films d'épaisseurs et de poids équivalents (la masse de polymère sec qui contient 1 équivalent de charge) différents. Leurs principales propriétés physico-chimiques (conductivité ionique, perméabilité au gaz, caractéristiques mécaniques) dépendent principalement du poids équivalent qui fixe la teneur en eau dans le matériau (isothermes d'absorption) et de la température de fonctionnement. Au-delà de 100 °C, ces matériaux perdent leur stabilité. En pratique, leur plage de fonctionnement habituelle est limitée à l'intervalle de -20 °C à 100 °C. Les membranes Hyflon<sup>®</sup> commercialisées par la société Solvay-Solexis peuvent quant à elle fonctionner sur un domaine de température plus étendu (jusqu'à 150 °C). Elles sont très étudiées pour des applications de type "pile à combustible" dans l'industrie automobile.

### Effet de la température sur la conductivité ionique du Nafion<sup>®</sup>115 et du Nafion<sup>®</sup>117

La conductivité ionique du Nafion<sup>®</sup> présente un changement d'énergie d'activation aux alentours de 50°C. Par exemple, la figure 1.8 montre la variation de la conductivité ionique du Nafion<sup>®</sup>115 en fonction de la température (graphe d'Arrhénus) [25], mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en utilisant un assemblage membrane-électrode (AME) de type IrO<sub>2</sub>/Nafion<sup>®</sup>115/Pt<sup>0</sup>.

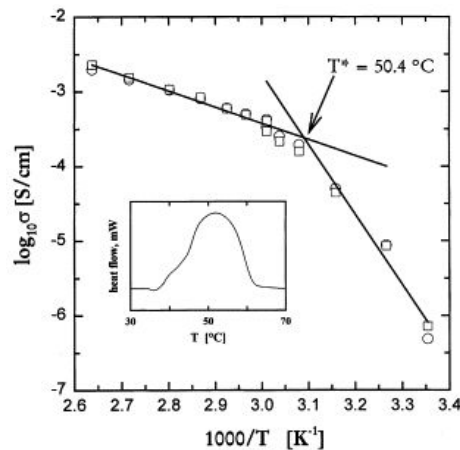


FIGURE 1.8 – Variation de la résistivité d'une membrane Nafion<sup>®</sup>115 en fonction de la température (selon [25], avec autorisation).

La résistivité du Nafion<sup>®</sup>117 peut être évaluée par la relation empirique suivante [26] :

$$\rho_M = -5,75 \cdot 10^{-4} T + 0,268 \quad (1.44)$$

Avec  $\rho_M$  la résistivité en  $\Omega.m$  et  $T$  la température en K. Connaissant l'épaisseur  $l$  de la membrane (m), nous pouvons calculer sa résistance ionique ( $\Omega.m^2$ ) en utilisant la formule 1.45 :

$$R = \rho_M.l \quad (1.45)$$

Le tableau 1.3 compile les caractéristiques de quelques membranes de Nafion<sup>®</sup> commerciales. Il faut noter qu'il s'agit de valeurs obtenues pour des membranes sèches. L'absorption d'eau entraîne de fortes variations de volume (90 % pour du Nafion<sup>®</sup>117 traité dans l'eau bouillante) et de conductivité.

Nom commercial	Epaisseur à sec ( $\mu m$ )	Poids équivalent ( $g.mol^{-1} SO_3^-$ )	Résistance à sec ( $\Omega.cm^2$ )	Ref
Nafion <sup>®</sup> 112	50	1100	0,036	[27]
Nafion <sup>®</sup> 115	125	1100	0,168	[28]
Nafion <sup>®</sup> 117	175	1100	0,23	[29]
Flemion <sup>®</sup> S	80	1000	0,10	[29, 30]
Aciplex <sup>®</sup> S	120	1000	0,111	[28]
Dow	120	800	0,110	[28]
Gore-Select <sup>TM</sup>	20	900	0,03	[27]

TABLEAU 1.3 – Résistance électrique de quelques membranes perfluorosulfonées.

#### 1.4.4.2 Collecteur de courant en titane poreux

En électrolyse de l'eau PEM, la distribution du courant aux couches catalytiques est assurée par des disques de titane poreux. Ces disques sont obtenus par frittage de poudres de tailles et de formes géométriques diverses. Quelques données de base (source GenHyPEM [31]) sont récapitulées dans le tableau 1.4. L'utilisation des collecteurs de courant poreux facilite l'évacuation des gaz formés aux interfaces électrode/électrolyte hors de la cellule. Une grande porosité permet une évacuation rapide des gaz mais elle augmente la résistance ohmique du collecteur de courant. Des études ont été menées pour optimiser la porosité ainsi que la taille des pores du collecteur de courant pour atteindre une meilleure performance électrochimique de la cellule d'électrolyse [32–34]. Une porosité d'environ 40% donne les meilleurs résultats

Echantillon	Taille et formes des pores	Porosité (%)	Diamètre des pores		
			minimum	maximum	moyen
1	75-100 $\mu\text{m}$ irrégulier	60	10	75	29
2	100-125 $\mu\text{m}$ sphérique	40	6	57	25
3	100-200 $\mu\text{m}$ sphérique	37	4	51	22
4	75-100 $\mu\text{m}$ sphérique	38	3	40	16
5	50-75 $\mu\text{m}$ sphérique	37	2	30	10

TABLEAU 1.4 – Différents disques de titanes poreux utilisés dans les cellules d'électrolyse.

### 1.4.4.3 Développements technologiques

En technologie PEM, des appareils commerciaux délivrant quelques dizaines de  $\text{Nm}^3$   $\text{H}_2$ /heure sont actuellement disponibles (tableau 1.5) alors qu'en technologie alcaline, les unités industrielles délivrent quelques centaines de  $\text{Nm}^3$   $\text{H}_2$ /heure.

Fabricant	Pays d'origine	Capacité $\text{Nm}^3/\text{h}$	Pression bar	Energie consommée $\text{kWh}/\text{Nm}^3$ (Rendement $\Delta\text{H}$ )
Hydrogen Technologies AS	Norvège	0-20	1-16	données indisponibles
Proton Energy Systems	US	0-6 0-50 0-230	1-15 1-15 1-30	- - 4,2 (84 %)
Hydrogenics	Canada	0-2	1-8	4,9 (72)
Hélion/AREVA	France	0-10	1-50	données indisponibles
CETH2	France	0-5	1-16	5,0 (70 %)
		0-20	1-16	5,2 (65 %)
ITM-Power	UK	0-5	1-200	6,25-7,14 (57-50 %)

TABLEAU 1.5 – Quelques fabricants d'électrolyseurs PEM et les principales caractéristiques système.

#### 1.4.4.4 Limitations et perspectives

L'électrolyse de l'eau PEM est un procédé efficace du point de vue énergétique. Un rendement enthalpique de 85 % (calculé à partir du pouvoir combustible supérieur de l'hydrogène) est couramment obtenu à l'échelle du laboratoire à une densité de courant de  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ . De plus, cette technologie est bien adaptée à des fonctionnements intermittents avec des variations importantes de charge sous fort gradient. La principale limitation que rencontre cette technologie reste son coût élevé. Le remplacement des catalyseurs à base de platinoïdes et de l'électrolyte polymère solide par un séparateur de moindre coût restent des défis majeurs à surmonter avant d'envisager une utilisation à plus grande échelle, par exemple pour la valorisation des sources d'énergie renouvelables. L'objectif de notre travail est d'identifier de nouveaux catalyseurs à bas coût de type complexe organo-métallique pour la cathode des électrolyseurs de l'eau PEM.

## 1.5 Réduction des protons en hydrogène moléculaire : état de l'art, limitations et perspectives

La méthode usuelle de réduction des protons en hydrogène moléculaire est une méthode électrochimique. La réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène (RDH) en milieu acide s'écrit :



La cinétique de cette réaction dépend de plusieurs paramètres : (i) la cinétique de transfert de charge électronique à l'interface métal/électrolyte ; (ii) la cinétique de transport de masse vers la surface de l'électrode lorsque la solution est diluée, (iii) la force de l'acide HA, source des protons, (iv) l'interaction entre les protons et la surface de l'électrode.

### 1.5.1 Rôle de la force de l'acide et de la nature du solvant

Les applications visées (l'électrolyse PEM) requièrent l'utilisation d'acides forts en milieu aqueux. L'utilisation de complexes moléculaires comme électro-catalyseurs pose deux problèmes : (i) leur solubilité dans l'eau ; (ii) leur stabilité en fonction du pH de l'électrolyte. Il est bien évidemment préférable d'utiliser des catalyseurs peu ou pas solubles dans l'eau lorsqu'on s'intéresse à l'électrolyse de l'eau. La première condition est assez facile à satisfaire car les composés organo-métalliques qui nous intéressent sont en général

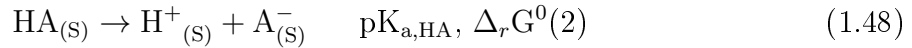
insolubles dans l'eau du fait de leur cortège de ligands organiques hydrophobes. Ils sont par contre solubles dans les solvants organiques et c'est dans ces milieux qu'ils convient d'étudier leurs propriétés. La seconde condition est plus difficile à satisfaire. Devant le risque de destruction des complexes en milieu acide fort, il convient de mesurer leurs propriétés électro-catalytiques en fonction du pH de l'électrolyte. Il apparaît donc nécessaire de connaître le potentiel redox standard du couple HA/H<sub>2</sub> (noté E<sup>0</sup><sub>HA/H<sub>2</sub></sub>) en fonction de la force et du taux de dilution de l'acide, et de la nature du solvant. Pour un acide HA dilué dans un solvant donné, le potentiel standard du couple HA/H<sub>2</sub> peut être calculé. D'après Felton et coll. [35], le potentiel standard du couple HA/H<sub>2</sub> d'un mono-acide quelconque HA, dans un solvant organique S est calculé de la manière suivante :

La réduction de HA en H<sub>2</sub> dans un solvant organique S s'écrit :

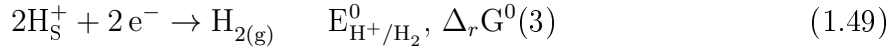


Cette réaction peut se décomposer en 2 étapes :

(i) Dissociation de l'acide HA dans le solvant S :



(ii) Réduction des ions H<sup>+</sup> solvatés en solution pour donner H<sub>2</sub> :



A partir des réactions 1.48 et 1.49, nous pouvons calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction 1.47 :

$$\Delta_r G^0(1) = 2\Delta_r G^0(2) + \Delta_r G^0(3) \quad (1.50)$$

Sachant que :

$$\Delta_r G^0(1) = -nF \cdot E^0_{\text{HA}/\text{H}_2} \quad (1.51)$$

$$\Delta_r G^0(2) = -RT \cdot \ln K_{a,\text{HA}} = 2,303 \cdot RT \cdot \text{pK}_a \quad (1.52)$$

$$\Delta_r G^0(3) = -nF \cdot E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} \quad (1.53)$$

Avec n=2, cela conduit à :

$$E^0_{\text{HA}/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pK}_a \quad (1.54)$$

L'équation 1.54 relie le potentiel standard de réduction de l'acide HA dans un solvant S à son pK<sub>a</sub> dans ce même solvant. Cependant, elle n'est pas valable quand il s'agit des

acides très forts ( $\text{pK}_a \approx 0$ ) [36,37]. Le terme  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ , mesuré pour différents solvants, est reporté dans le tableau 1.6 :

Solvant	$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ V <i>vs.</i> $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
nitromethane	-0,080
acetonitrile	-0,140
dimethoxyethane	-0,400
tetrahydrofuran	-0,440
N,N-diméthylformamide	-0,770
diméthyl sulfoxide	-0,830
pyridine	-1,020

TABLEAU 1.6 –  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$  mesuré dans différents solvants organiques d’après [38].

Les valeurs de  $\text{pK}_a$  de différents acides dans certains solvants organiques ont été également reportées [39, 40]. Il existe dans la littérature des tables donnant les valeurs de  $E_{\text{HA}/\text{H}_2}^0$  de différents acides dans les solvants correspondants [35].

D’un point de vue cinétique, le potentiel d’électrode ( $E_{\text{her}}$ ) auquel la réduction de HA en  $\text{H}_2$  se fait à une vitesse raisonnable est toujours plus négatif que  $E_{\text{HA}/\text{H}_2}^0$  (*cf.* §1.4.2. précédent). La surtension de dégagement d’hydrogène est définie par l’équation 1.55 suivante :

$$\eta_{\text{her}} = E_{\text{HA}/\text{H}_2}^0 - E_{\text{her}} \quad (1.55)$$

Le sens de  $\eta_{\text{her}}$  apparaît graphiquement sur la figure 1.9 dans le cas de la réduction directe de l’acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) en solution dans l’acétonitrile sur différents électrodes de travail (platine, carbone vitreux, mercure et amalgame or-mercure). Le potentiel standard de l’acide acétique dans l’acétonitrile  $E_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2}^0$  est de -1,46 V *vs.*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (valeur calculée à partir de l’équation 1.54 pour un  $\text{pK}_a$  de 22,3 [39, 40]). Il est impossible d’observer la réduction d’acide acétique en dihydrogène à un potentiel supérieur. La figure 1.9 montre que le platine est un excellent catalyseur car le courant de réduction démarre à des potentiels justes inférieurs à  $E_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2}^0$  et la surtension nécessaire est la plus faible (la convention de signe est la convention américaine, avec un courant de réduction positif et l’axe des potentiels gradué en sens inverse). Au contraire, le mercure est un catalyseur très peu efficace car la surtension associée est beaucoup plus importante (d’environ -1 V par rapport au platine).

En pratique, lorsqu'on souhaite étudier l'activité électrocatalytique d'un matériau donné (massif ou moléculaire), il est important d'utiliser une électrode de travail sur laquelle la réduction directe des protons requiert une surtension assez importante. Ce substrat (en général une électrode à goutte de mercure ou en carbone vitreux, graphite, ou pyrolytique) est modifié en surface par dépôt d'une couche plus ou moins épaisse, plus ou moins complexe, contenant le matériau à évaluer. On parle d'électrode modifiée. Ainsi, si la couche de surface présente un défaut d'homogénéité, le substrat en contact direct avec l'électrolyte n'apportera pas de réponse électrochimique significative.

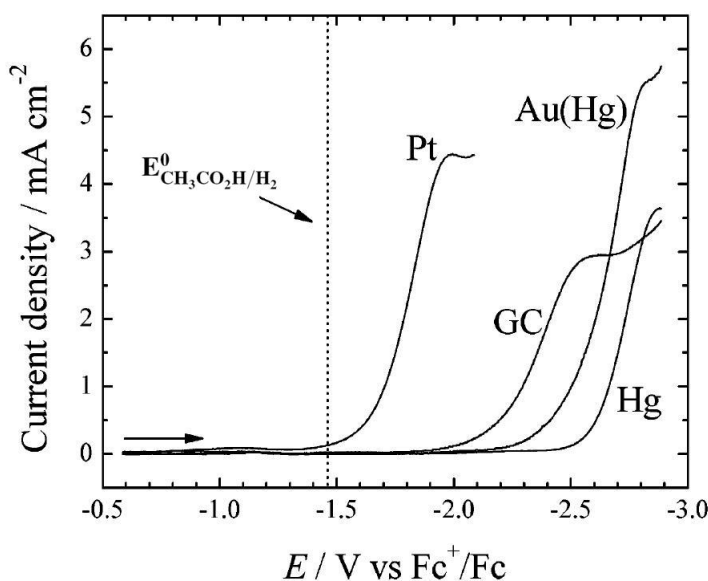


FIGURE 1.9 – Voltampérogrammes de l'acide acétique dans de l'acétonitrile à 10 mM contenant 0,1 M de tetrabutylammonium hexafluorophosphate ( $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ), vitesse de balayage  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . GC désigne l'électrode en carbone vitreux (d'après [35], avec autorisation).

### 1.5.2 Electrocatalyse conventionnelle

La plupart des électrodes industrielles sont à base de métaux ou d'oxydes métalliques massifs. En général, il n'y a pas de différence de composition chimique entre le cœur (conduction électronique) et la surface (activité électro-catalytique) de l'électrode. Les procédés industriels d'électrolyse de l'eau utilisent des solvants aqueux. En milieu alcalin, il s'agit de solutions concentrées (3 M) de potasse. En milieu acide, il s'agit d'acides forts. Compte tenu du caractère corrosif de ces acides, les électrolytes acides sont rarement utilisés. Les diaphragmes poreux imprégnés d'électrolytes acides ont tendance à relarguer leur électrolyte ce qui ne résout que partiellement les problèmes de corrosion. Il est préférable

d'utilise des électrolytes dans lequel les porteurs de charge acides (protons) restent totalement confinés. Un exemple d'électrolyse acide fort confiné est celui utilisé en électrolyse PEM décrite précédemment. L'acide est un acide perfluorosulfonique équivalent à l'acide sulfurique 0,5 M. Seuls les protons sont mobiles. Ils sont maintenus dans la membrane polymère par effet électrostatique (les contre-anions sulfonates sont immobilisés par liaison covalente sur la matrice polymère). Le pH d'une membrane Nafion<sup>®</sup> est ainsi équivalent à celui d'une solution 0,5 M d'acide sulfurique.

La cinétique de transfert de charge électronique est un phénomène plus ou moins rapide selon la nature de l'électrode (tableau 1.7). Elle se mesure par la valeur de la densité de courant d'échange, laquelle varie de plusieurs ordres de grandeurs d'un matériau à l'autre [41]. Le platine est couramment utilisé comme électrocatalyseur à la cathode d'électrolyseur PEM.

Matériau	Solution	$\log(i_0)$
Or	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5,9
Platine	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3,0
Mercure	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-12,5
Fer	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5,1
Nickel	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5,3
Cobalt	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5,3
Tungstène	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-6,1
Plomb	0,25 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-11,3

TABLEAU 1.7 – Densité de courant d'échange  $i_0$  (en A.cm<sup>-2</sup>) à 25 °C pour la réaction de dégagement d'hydrogène sur quelques matériaux d'électrode.

### 1.5.3 Catalyse et électrocatalyse moléculaires

#### 1.5.3.1 Principe

L'activité catalytique des complexes organométalliques vis-à-vis de la réduction des protons en hydrogène moléculaire passe en général par la formation d'un centre métallique de faible degré d'oxydation. C'est cette espèce réduite qui présente un rôle catalytique. Par exemple, dans le cas de nos complexes au cobalt, nous verrons que la formation de l'espèce réduite Co(I) est un pré-requis indispensable au déclenchement du processus de



réduction des protons.

Une première approche consiste à réduire le complexe par un réducteur chimique sacrificiel. Le complexe sous sa forme réduite catalyse ensuite la réduction des protons en phase homogène et se réoxyde. Nous avons vu que cette approche, d'un point de vue pratique pose plusieurs problèmes, notamment l'utilisation de réducteurs polluants. Une seconde approche consiste à réduire électrochimiquement le complexe organométallique à une interface métal/électrolyte appropriée (transfert du complexe oxydé du cœur de la solution vers l'interface et du complexe réduit de l'interface vers le cœur de la solution par diffusion fickienne et réduction chimique des protons en phase homogène). Cette approche permet d'éviter l'utilisation d'un réducteur sacrificiel. Cependant, d'un point de vue procédé, cela n'est pas envisageable car les transferts de masse du complexe oxydé (vers l'électrode) et de l'espèce réduite (depuis l'électrode) par diffusion introduisent en général des limitations cinétiques rédhibitoires. Pour s'en affranchir, une troisième approche consiste à fonctionnaliser le catalyseur moléculaire à la surface d'une électrode inerte à conduction électronique. On parle alors d'électrode modifiée. La fonctionnalisation peut être de différents types : simple imprégnation du support, adsorption spécifique, voire formation de liaisons covalentes. Les complexes moléculaires étant en général fragiles et faiblement conducteur électroniques, l'épaisseur de la couche active doit être suffisamment faible pour ne pas être trop résistive.

Il existe plusieurs familles de complexes moléculaires susceptibles d'être utilisés.

### 1.5.3.2 Les hydrogénases et leur modèle synthétique

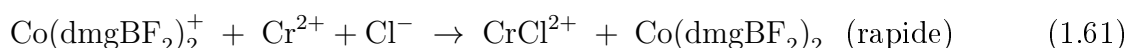
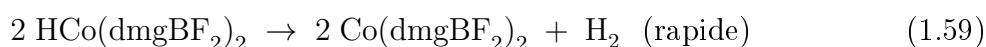
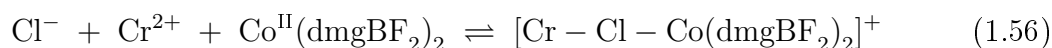
Les hydrogénases sont des enzymes présentes au sein de certains systèmes naturels (par exemple certaines algues). Elles sont capables de catalyser réversiblement la réduction de protons en  $H_2$  ou l'oxydation de  $H_2$  selon la réaction 1.46. Il existe différents types d'hydrogénases : celles à base de nickel-fer, celles à base de fer et celles dépourvues de centre métallique. Ces enzymes sont connues pour avoir une activité catalytique comparable à celle du platine [42]. Leur structure et les mécanismes catalytiques associés à la réduction des protons sont largement étudiés dans la littérature [43–48]. Leur structure étant connue, plusieurs équipes scientifiques cherchent à mettre au point des catalyseurs mimétiques à base de fer ou de nickel dans le but de reproduire leur site actif et d'obtenir une réactivité voisine du système naturel. A l'heure actuelle, les modèles synthétiques présentent une bonne similitude au niveau structurel avec les systèmes naturels mais leur

réactivité est loin d'être comparable. En effet, la catalyse de la réduction des protons en  $H_2$  par les hydrogénases implique la participation des différentes parties de l'enzyme et ne se limite pas seulement aux sites actifs. Compte tenu de la simplicité des sphères de coordinations des ions métalliques au sein de ces sites actifs (elles sont constituées de ligands simples de types  $CN^-$ , CO et S), il reste très peu de paramètres chimiques à la disponibilité des chimistes pour préparer des complexes dits "bio-inspirés" en vue d'atteindre une réactivité intéressante. D'autres complexes plus efficaces doivent être identifiés

### 1.5.3.3 Les complexes de cobalt

Il existe d'autres systèmes organométalliques qui catalysent la réduction des protons en hydrogène moléculaire. Par exemple, l'activité de certains complexes de cobalt a été reportée dès les années 1980 [49–52]. Plus récemment, l'activité catalytique d'un grand nombre de nouveaux complexes de cobalt a été reportée. En général, ces complexes possèdent des ligands en forme de macrocycles. Ces macrocycles peuvent avoir une structure plan carré comme dans les complexes de types diène- $N_4$  [49, 53], tétraimine- $N_4$  [54], porphyrine [50], oxime [52, 54–58], imine-oxime [59, 60]. Dans d'autres cas, le ligand forme une structure "cage" autour de l'ion cobalt comme dans le cas des complexes hexaamine [61–63] ou des complexes de type clathrochelates tris(dioximate) [64, 65]. A cela s'ajoutent les complexes de type polypyridine possédant deux ligands labiles en position *cis* [51, 66–69] et les complexes contenant les ligands de type cyclopentadienyle ou diphosphine [61, 70–72].

Dans les années 80, Espenson et coll. ont montré que le complexe de formule chimique  $[(H_2O)_2Co(dmgBF_2)_2]^+$  catalysait la réduction de protons en  $H_2$  en présence d'un réducteur chimique par exemple un sel de chrome(II) [52]. Le mécanisme catalytique est décrit par les équations de 1.56 à 1.61 :



L'étude cinétique suggère que l'étape cinétiquement limitante de la réduction des protons implique un transfert d'électrons du Cr(II) à Co(II) par sphère interne. Il y a formation de l'espèce intermédiaire  $L_nCr^{II}-Cl-Co^{II}(dmgBF_2)_2L$ . Ensuite, l'espèce intermédiaire se dissocie pour générer le complexe réactif  $[Co^I(dmgBF_2)_2L]_2$  qui se protonne et conduit à la formation d'hydrure [52]. Le transfert d'électrons n'est pas thermodynamiquement favorable. Ce processus diminue la vitesse globale de la réduction des protons.

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à la possibilité de remplacer le réducteur chimique sacrificiel (l'ion  $Cr^{2+}$ ) par une électrode, de manière à accélérer la cinétique de transfert électronique vers le complexe. Cette approche permet d'éliminer le donneur d'électron sacrificiel qui de surcroît est très toxique pour l'environnement. Pour commencer, nous avons cherché à déterminer si le complexe  $[Co(dmgBF_2)_2]$  pouvait catalyser la réduction électrochimique des protons. Puis, en jouant sur la nature chimique des substituants du ligand glyoxime, nous avons cherché à modifier le potentiel thermodynamique d'oxydo-réduction du couple Co(II/I), de manière à le rapprocher du potentiel thermodynamique du couple  $H^+/H_2$  à catalyser. Enfin, nous avons envisagé d'élargir cette stratégie vers l'élaboration de nouvelles familles de complexes en s'inspirant de l'architecture de composés comportant des ligands glyoxime dans la sphère de coordination. Ces études ont été menées dans le cadre de projet de recherche GenHyPEM soumis par notre équipe en novembre 2004 pour évaluation à la Commission Européenne. Il est à noter lorsque nous avons commencé ces travaux, deux autres équipes se sont lancées de manière indépendante dans la même quête. Ainsi une équipe de Grenoble et une autre à CalTECH ont publié en 2005 des résultats sur la catalyse par voie électrochimique des bis(glyoximate) décrit par Espenson.

Depuis les premiers travaux réalisés par Schrauzer dans les années 1960 [73, 74], les cobaloximes ont d'abord été étudiées de façon intensive en tant que modèles de la vitamine  $B_{12}$  [74–76]. Plus particulièrement, le complexe de cobalt bis-dimethylglyoxime  $[Co(dmgH)_2(H_2O)_2]$  dans les états d'oxydation +III, +II et +I mime respectivement différentes formes de la coenzyme  $B_{12}$ . La forme cobalt(III) demeure la plus stable et la plus largement caractérisée [77]. On obtient un complexe hexacoordiné  $d^6$  bas spin avec un arrangement trans de deux ligands axiaux additionnels. En l'occurrence, l'atome de cobalt, dans le champ de ligand plan carré défini par les quatre atomes d'azote hybridés  $sp^2$  des deux ligands dimethylglyoxime, présente également une tendance prononcée à la formation de dérivés organométalliques stables [78]. En 2005, les études électrochimiques

du complexe  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{pyridine})\text{Cl}]$  ont été reportées par Razavet et coll. [56]. Les potentiels de demi-vagues  $E_{1/2}$  des couples  $\text{Co}(\text{III}/\text{II})$  et  $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$  ont été mesurés pour ce composé, respectivement à  $-0,25$  V et  $-1,01$  V *vs.* ECS. En comparant ces valeurs à celles correspondant au composé chapeauté par deux groupements  $\text{BF}_2$  au lieu des hydrogènes pontants, on peut constater l'effet électroattracteur qu'exercent de tels groupements sur la réductibilité du centre métallique [54]. Toutefois, ce complexe est sensible à la présence de dioxygène et présente une rapide décomposition en milieu acide, aboutissant à la formation de  $\text{Co}_{\text{aq}}^{2+}$ . Cette caractéristique constitue une limitation pour les applications. Par contre, le complexe  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  est remarquablement résistant vis-à-vis de ces deux réactions [79,80], ce qui en fait un candidat plus pertinent pour diverses applications, notamment en milieu acide.

Peters et coll. ont reporté en 2007 l'activité en catalyse homogène des complexes de cette famille [54]. Ces complexes, différenciés par les fonctions liées au ligand glyoxime, sont représentés sur la figure 1.10.

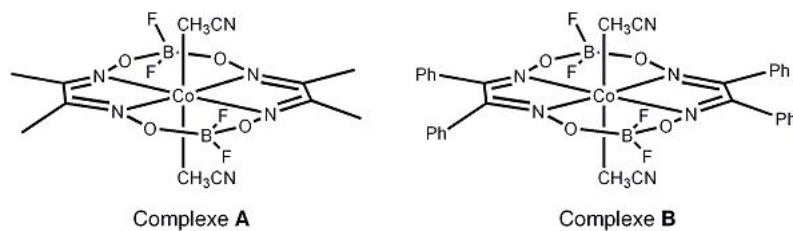


FIGURE 1.10 – Complexes bis(glyoximate) reportés par Peters et coll. [54]

Complexe	$E'^0$ $\text{Co}(\text{III}/\text{II})$ <i>vs.</i> ECS	$E'^0$ $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$ <i>vs.</i> ECS
<b>A</b>	0,20 V	-0,55 V
<b>B</b>	0,30 V	-0,28 V

TABEAU 1.8 – Valeurs de  $E'^0$  des composés **1** et **2** d'après Peters et coll. [54]

En voltampérométrie cyclique, ces complexes présentent 2 vagues redox successives, qui correspondent à 3 degrés d'oxydation du centre métallique :  $\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  et  $\text{Co}(\text{I})$ . Les potentiels de demi-vagues de ces complexes sont compilés dans le tableau 1.8. En présence d'acide, le courant de la vague  $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$  augmente et devient irréversible. Ce phénomène correspond à la réduction catalytique des protons en hydrogène moléculaire [81,82].

De façon analogue, la même analyse développée pour les complexes **A** et **B** nous permet d'appréhender l'effet électroattracteur exercé par les groupements phényle sur le métal :

même si le potentiel de la première vague de réduction ne varie quasiment pas, on dénote un gain en potentiel de 0,27 V pour la seconde vague correspondant à la réduction de l'espèce Co(II). De tels gains en potentiel légitiment le choix des ligands avec comme objectif la possibilité d'obtenir des complexes plus facilement réductibles et donc des espèces réactives accessibles à moindre coût énergétique.

Il est également connu que certains complexes de cobalt possédant des sphères de coordination saturées sont capables de catalyser la réduction de protons en H<sub>2</sub>. Les travaux de Bernhardt [63] et de Sargeson [62] montrent que les complexes hexa-ammines indiqués ci-dessous présentent une activité catalytique mais seulement à la surface d'électrodes de mercure. Le mécanisme d'action de ces complexes n'est pas encore élucidé à ce jour.

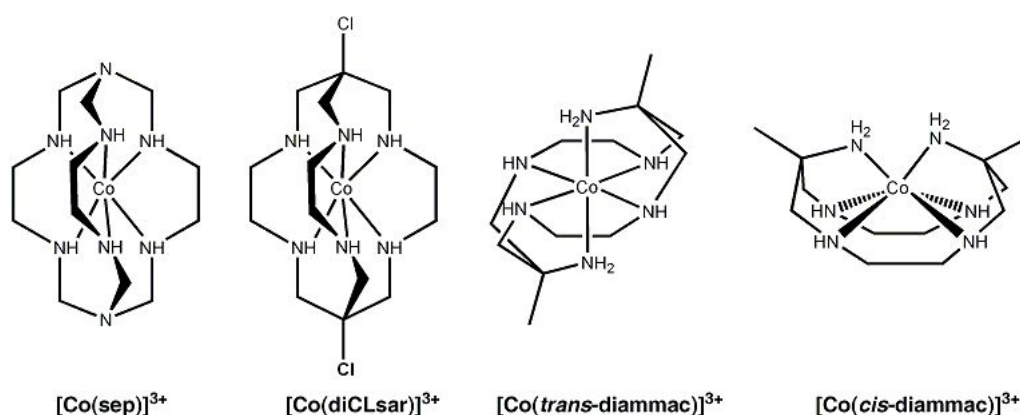


FIGURE 1.11 – Complexes hexaamine reporté par Bernhardt [63] et Sargeson [62].

#### 1.5.3.4 Comparaison des performances de différents catalyseurs moléculaires

En plus des deux grandes familles de complexes présentées précédemment (hydrogénases et complexes à base de cobalt), d'autres complexes ont été utilisés pour réduire électrochimiquement des protons en hydrogène moléculaire. Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau 1.9. Les valeurs des potentiels expérimentaux appliqués à l'électrode ( $E_{\text{her}}$ ) sont compilées dans le tableau 1.9.

Catalyseur	Potentiel appliqué	Electrode	Conditions expérimentales	Ref.
CoTMAP	-0,95 V <i>vs.</i> ECS	Hg	solution aqueuse 0,1 M CF <sub>3</sub> COOH	[50]
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(P(OMe) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-1,15 V <i>vs.</i> ECS	Hg	solution aqueuse pH 5	[70]

Catalyseur	Potentiel appliqué	Electrode	Conditions expérimentales	Ref.
[FeTPPCl]	-1,6 V <i>vs.</i> ECS	Hg	DMF 50 mM Et <sub>3</sub> NHCl	[83]
Co( <i>cis</i> -diammac)] <sup>3+</sup>	-1,3 V <i>vs.</i> (Ag/AgCl)	Hg	solution aqueuse HClO <sub>4</sub> pH 2	[63]
[CoPc]/ poly(4-vinylpyridine- <i>co</i> -styrene)	-0,90 V <i>vs.</i> (Ag/AgCl)	Carbone pyrolitique	tampon phosphate 0,1 M pH 1	[84]
[HFe <sub>2</sub> (μ-pdt)(CO) <sub>4</sub> (CN)(PMe <sub>3</sub> )]	-1,2 V <i>vs.</i> (Ag/AgCl)	Hg	CH <sub>3</sub> CN 50 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[85]
[Fe <sub>2</sub> (μ-ADT)(CO) <sub>6</sub> ]	-1,48 V <i>vs.</i> (Fc <sup>+</sup> /Fc)	Carbone vitreux	CH <sub>3</sub> CN 50 mM HClO <sub>4</sub>	[86]
[Co(dmgh) <sub>2</sub> pyCl]	-0,90 V <i>vs.</i> (Ag/AgCl)	Graphite	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,2 M Et <sub>3</sub> NHCl	[56]
[Co(dmghBF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)]	-0,43 V <i>vs.</i> (Ag/AgCl)	Hg	CH <sub>3</sub> CN 0,1 M CF <sub>3</sub> COOH	[55]
[Co(Tim <sup>Me</sup> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	-0,58 V <i>vs.</i> ECS	Carbone vitreux	CH <sub>3</sub> CN, TsOH.H <sub>2</sub> O	[54]
[Co(DO)(DOH)pnBr <sub>2</sub> ]	-0,78 V <i>vs.</i> (Fc <sup>+</sup> /Fc)	Graphite	CH <sub>3</sub> CN 0,3 M <i>p</i> -cyanoanilinium	[59]

TABLEAU 1.9 – Différents catalyseurs de la réduction des protons décrits dans la littérature.

## 1.6 Objectifs de thèse

Nous nous sommes fixés comme objectif de remplacer le platine, traditionnellement utilisé comme catalyseur pour la réaction de dégagement de l'hydrogène à la cathode de cellules d'électrolyse PEM, par des complexes moléculaires. Nous avons choisi de travailler sur des complexes de type métal-glyoxime à base de cobalt. Ce choix a été dicté par :

- leur bonne activité vis-à-vis de la réduction des protons en hydrogène moléculaire (activité chimique connue en présence d'un réducteur sacrificiel) ;
- leur grande stabilité chimique en milieu acide ;

- la possibilité de moduler leurs propriétés électrocatalytiques par modification chimique du squelette organique entourant le centre métallique.

Nous nous sommes en particulier intéressés à la réactivité de complexes de cobalt portant deux ou trois ligands glyoximes (figure 1.12). L'activité électrocatalytique de la réduction des complexes comportant deux ligands glyoxime est connue. Le mécanisme catalytique de ces composés en solution organique (acétonitrile) a été décrit [54,57]. Par contre, peu d'études en catalyse hétérogène utilisant ces complexes ont été reportées. Les complexes comportant trois ligands sont connus dans la littérature sous le nom de clatrocchélates. Certains complexes de cette famille ont été utilisés comme catalyseur pour les réactions de polymérisation [87]. Voloshin et coll. ont caractérisé divers complexes contenant différents centres métalliques (cobalt, chrome, fer, ruthénium...) [88]. Dans ces molécules, l'ion métallique se trouve enfoui dans une structure cage (ligand macrobicyclique) avec une première sphère de coordination saturée par six atomes coordinants. Nous les avons étudiés plus en détail. Ce n'est que récemment (2011, Voloshin et coll.) que des résultats obtenus avec certains clathrochélates tris(dioximate) pour la réduction des protons en hydrogène moléculaire ont été reportés, mais là encore, seulement en phase homogène [65]. Nous comparerons ces résultats avec les nôtres (*cf.* chapitre 3). Il est à noter que le mécanisme catalytique des complexes de la famille tris(glyoximate) n'est toujours pas élucidé.

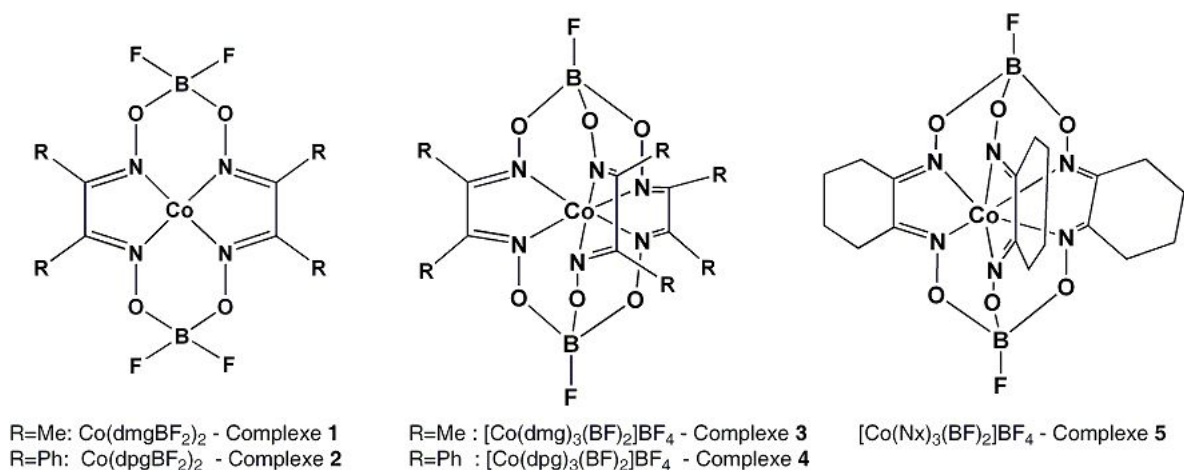


FIGURE 1.12 – Différents complexes cobalt oxime décrits et étudiés dans ce manuscrit

Notre démarche a donc consisté à sélectionner judicieusement certains complexes déjà connus dans la littérature, à les synthétiser, à mesurer leurs propriétés électrocatalytique par les techniques électrochimiques appropriées, à améliorer celles-ci par des modifications chimiques appropriées apportées sur les ligands présents dans la sphère de coordination

des centres métalliques, à les fonctionnaliser sur des surfaces et enfin à évaluer leur intérêt en tant qu'électro-catalyseurs à la cathode de cellule d'électrolyse de l'eau PEM. Nous nous sommes concentrés sur les complexes schématisés sur la figure 1.12 : les bis(R,R'-glyoximate) (tel  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2]$ ) et tris(R,R'-glyoximate) (tel  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ ) en utilisant des substituants de type méthyle ou phényle. Nous nous sommes également investis dans l'étude mécanistique de la catalyse de la réduction des protons en phase homogène par les complexes de types tris(glyoximate), plus précisément du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  (complexe **3**.)





# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### 2.1 Equipement électrochimique

#### 2.1.1 Cellule à électrolyte liquide

Pour effectuer les caractérisations électrochimiques des complexes de cobalt en solution homogène (complexes dissous dans un électrolyte liquide aqueux ou organique), ou sur des électrodes modifiées, nous avons utilisé une cellule électrochimique classique à trois électrodes. Elle possède quatre entrées (trois pour les électrodes + une pour la circulation d'un gaz neutre). Elle est thermostatée par circulation d'un fluide caloporteur à température constante dans la double paroi. Nous nous en sommes servis principalement pour réaliser les expériences de voltampérométrie cyclique. L'électrode de travail usuelle est une électrode en carbone vitreux de  $0,07 \text{ cm}^2$  de surface géométrique. La contre électrode est une électrode en platine. L'électrode de référence usuelle est une électrode au calomel saturé mais nous avons également utilisé une électrode de type  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$ . Avant toute expérience, l'électrode de travail est soigneusement polie en utilisant de la pâte de diamant (particules de 6, 3 puis  $1 \mu\text{m}$  de diamètre). L'électrode est ensuite rincée abondamment à l'éthanol et séchée avec de l'air comprimé. Nous nous sommes servis d'eau (eau bi-distillée,  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  de résistivité à  $25^\circ\text{C}$ , Millipore) ou d'acétonitrile distillé comme solvant. L'électrolyte support usuel est le tétrabutylammonium perchlorate  $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$  ou l'acide sulfurique. Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

### 2.1.2 Cellule à électrolyte solide

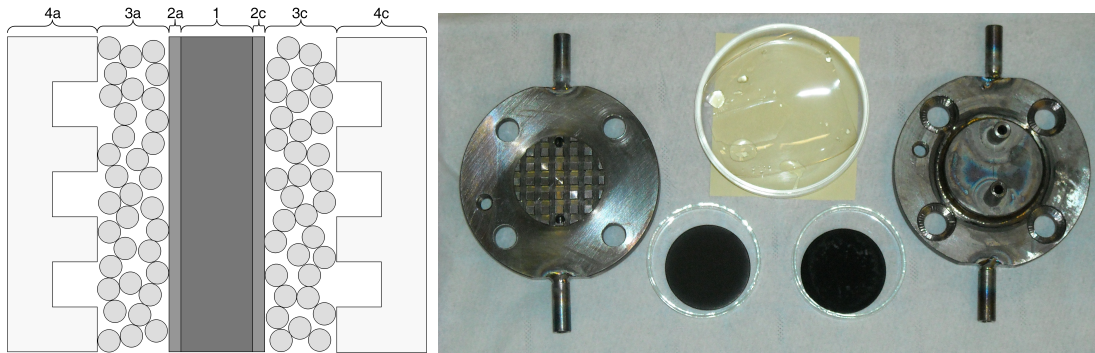


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la cellule électrolyse expérimentale 1 : Membrane Nafion® ; 2 : couches catalytiques ; 3 : collecteurs de courant en titane poreux ; 4 : brides avant et arrière. a : anodique ; c : cathodique (à gauche) et une photographie de la cellule éclatée (à droite).

La cellule électrochimique utilisée pour réaliser les expériences en électrolyse de l'eau PEM est une cellule thermostatée en titane qui peut fonctionner sur un intervalle de température allant de  $+5^{\circ}\text{C}$  à  $+95^{\circ}\text{C}$  par circulation d'un fluide caloporteur (figure 2.1). L'aire active est de  $7\text{ cm}^2$ , ce qui correspond, pour une densité de courant cible de  $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à un courant maximum de  $7\text{ A}$ . Le courant continu est fourni par une alimentation électrique (micro-electronics, 25A-50V). Les deux plaques de titane ont été usinées dans l'épaisseur pour obtenir un ensemble de rainures à travers lesquelles circule l'eau (alimentation) et les gaz produits (évacuation). L'étanchéité périphérique est assurée par compression à l'aide de deux joints circulaires de type Viton®. La membrane Nafion®117 (électrolyte polymère solide) est placée au centre de la cellule. Elle est comprimée par les deux joints Viton®. Deux électrodes de titane poreux sont plaquées et pressées de part et d'autre de cette membrane. Les catalyseurs (à l'anode et à la cathode) sont déposés soit sur les électrodes, soit directement sur la membrane de Nafion®. Lors de nos expériences, nous utilisons comme catalyseur le platine ou le catalyseur à base de cobalt pour le dégagement d'hydrogène et l'iridium pour le dégagement d'oxygène. Le schéma de principe de la cellule et une photographie de la cellule éclatée sont présentés sur la figure 2.1. A l'anode comme à la cathode, le collecteur de courant est au contact de la couche catalytique. L'ensemble est maintenu fermement serré par les brides avant et arrière. Les branchements de fluide et les branchements électriques sont effectués directement sur les brides en titane.

### 2.1.2.1 Préparation des assemblages membrane-électrode (AME)

Les collecteurs de courant utilisés sont des disques de titane de 30 mm de diamètre, de 1,15 mm d'épaisseur et de 40 % de porosité, obtenus par frittage de particules sphériques de titane de 75-100  $\mu\text{m}$  (figure 2.2).

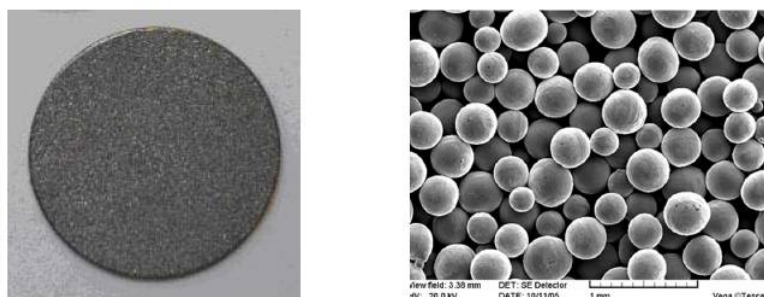


FIGURE 2.2 – Photographie d'un disque de titane utilisé comme collecteur de courant dans les électrolyseurs expérimentaux (à gauche) et image obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) montrant la microstructure du disque de titane (à droite).

L'électrolyte polymère solide utilisé dans nos AME est le Nafion<sup>®</sup> 117 (poids équivalent = 1100 g.eq<sup>-1</sup>; épaisseur à sec = 175  $\mu\text{m}$ ). Sa stabilité mécanique est suffisante pour manipuler les AMEs à la main sans risquer de déchirer les membranes. L'impédance de ces membranes est faible. Par exemple, une membrane de Nafion<sup>®</sup> 117 présente une résistance voisine de 0,230  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  à 20°C. Lorsque la cellule d'électrolyse est traversée par une densité de courant de 1 A, la chute ohmique correspondante est de 230 mV, ce qui reste raisonnable. La résistivité électrique de la membrane décroît avec la température (tableau 2.1). A 90°C (température supérieure du domaine d'électrolyse de l'eau PEM), la chute ohmique à 1 A.cm<sup>-2</sup> n'est plus que de 100 mV.

Température (°C)	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{m}$ )	Résistance ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
25	0,097	0,169
40	0,088	0,154
50	0,082	0,144
60	0,076	0,134
70	0,071	0,124
90	0,059	0,104

TABLEAU 2.1 – Résistance d'une membrane de Nafion<sup>®</sup>117 à différentes températures.

### 2.1.2.2 Catalyseur anodique à base d'iridium

Nous avons utilisé l'iridium métallique comme catalyseur de la réaction de dégagement de l'oxygène à l'anode. Pour assurer une bonne reproductibilité des expériences et nous concentrer sur la cathode, nous nous sommes procurés des demi-AME commerciaux (Fumatec, Allemagne) constitués d'une membrane en Nafion<sup>®</sup>117 et d'une anode en poudre d'iridium (dépôt circulaire de 30 mm de diamètre).

### 2.1.2.3 Catalyseur cathodique à base de platine pour mesures de référence

Pour évaluer les performances électrochimiques de nos complexes, nous les avons comparées à celles obtenues avec le catalyseur conventionnel utilisé dans les électrolyseurs PEM pour le dégagement d'hydrogène moléculaire : le platine. Pour ces mesures de référence, nous avons utilisé un AME commercial de la société Fumatec de type Ir<sup>0</sup>/Nafion<sup>®</sup>117/Pt<sup>0</sup>.

### 2.1.2.4 Catalyseur cathodique à base de complexes de cobalt

Comme nos complexes à base de cobalt ne sont pas conducteur électronique, nous avons utilisé un mélange catalyseur/noir de carbone pour remédier à ce problème. L'utilisation d'un tel mélange est très répandue dans les électrolyseurs ou les piles à combustible de type PEM [89, 90]. Nous nous sommes servis d'un noir de carbone commercialisé sous le nom de Vulcan<sup>®</sup>XC72 (Cabot Co.). Idéalement, il faudrait pouvoir déposer une très faible couche de complexe autour de chacune des particules de noir de carbone. Cela permettrait d'une part d'accroître l'aire active du catalyseur et donc de diminuer les surtensions électrochimiques sous polarisation, et d'autre part de réduire les problèmes de conductivité électronique. Pour y parvenir, nous avons préparé des encres catalytiques contenant des mélanges de complexe de cobalt/Vulcan<sup>®</sup>XC72 en proportions variables.

### 2.1.2.5 Techniques de dépôt des catalyseurs sur support de titane

L'encre catalytique à base de complexes de cobalt est préparée de la façon suivante. Le complexe de cobalt est tout d'abord dissout dans l'acétonitrile. Ensuite, du Vulcan<sup>®</sup>XC72 (préalablement broyé dans un mortier d'agate) est ajouté. La suspension est placée dans un bain à ultra-sons pendant 2 heures, dans le but de favoriser l'adsorption du complexe à la surface du noir de carbone. Ensuite, de l'isopropanol contenant 5 % en masse d'ionomère

du Nafion<sup>®</sup>117 est ajouté au mélange. Ce dernier est laissé sous agitation pendant environ 2 heures dans le bain à ultrasons. Ces encres sont ensuite vaporisées à la surface du disque de titane poreux (préalablement décapé) à l'aide d'un pistolet à air comprimé de façon à obtenir un revêtement le plus homogène possible (figure 2.3). Le dépôt se fait sur une plaque chauffante, de manière à provoquer une évaporation rapide du solvant. Enfin, une étape de séchage à l'air permet d'éliminer les restes d'isopropanol et facilite la réticulation du polymère. Les électrodes ainsi préparées sont ensuite placées de part et d'autre de la membrane Nafion<sup>®</sup> dans la cellule de mesure.

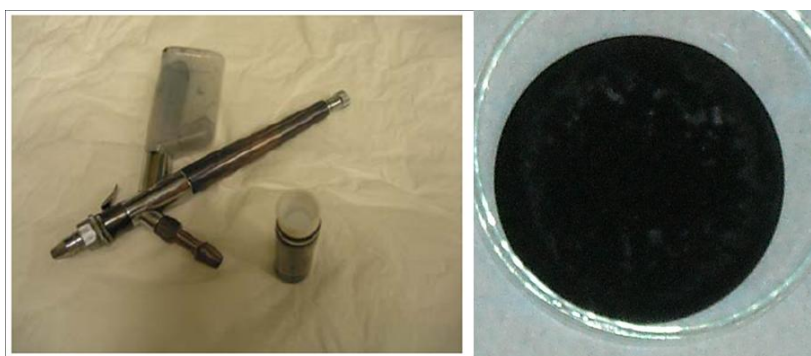


FIGURE 2.3 – Pistolet à air comprimé utilisé pour le dépôt des encres catalytiques (à gauche) et électrode de titane recouverte d'une encre catalytique (à droite).

## 2.2 Voltampérométrie cyclique

### 2.2.1 Principe

En voltampérométrie, un balayage en temps du potentiel est imposé à l'interface électrode/électrolyte et la réponse en courant est enregistrée. Lorsque le balayage de potentiel est effectué de manière cyclique entre deux bornes, on parle de voltampérométrie cyclique. En pratique, les caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique sont définies par les valeurs du potentiel initial, intermédiaire, final et par la vitesse de balayage  $v_b$ .

Le courant total mesuré est la somme de 2 contributions : le courant capacitif  $i_c$  et le courant faradique  $i_f$ . Le courant capacitif est dû à la charge de la capacité de double couche interfaciale. Il dépend de la vitesse de balayage, de la composition du milieu et de la nature de l'électrode. Le courant faradique (transfert de charge) est le résultat de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu à la surface de l'électrode. La relation courant - tension interfaciale est influencée par différents facteurs :

- la concentration de l'espèce électroactive en solution ;
- la cinétique du transport par diffusion fickienne (transfert de masse) de l'espèce électroactive de la solution à la surface de l'électrode et vice versa ;
- la cinétique du transfert électronique à la surface de l'électrode ;
- les réactions chimiques possibles précédant ou suivant le transfert électronique ;
- la vitesse de balayage de potentiel.

Les processus électrochimiques étant des mécanismes à étapes multiples en série, la cinétique totale est fixée par l'étape cinétiquement limitante.

## 2.2.2 Interprétation des voltampérogrammes [1]

### 2.2.2.1 Transfert d'électron simple

Considérons une réaction de transfert mono-électronique :



La figure 2.4 montre l'allure générale d'un voltampérogramme obtenu lors d'une expérience type [91]. Le voltampérogramme est tracé selon la convention de signe américaine, avec un courant cathodique positif et un courant anodique négatif. Ce voltampérogramme a été obtenu en utilisant une électrode de travail en platine, une solution aqueuse de 6 mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , contenant 1 M de  $\text{KNO}_3$  utilisé comme électrolyte support. Sur le voltampérogramme, il est possible de distinguer différents domaines de potentiel, sièges de différents phénomènes :

- Entre (a) et (f), c'est le balayage de potentiel "aller" qui correspond à la réduction de Ox en Red. Entre (a) et (b) on observe un courant nul car le potentiel ne correspond à aucun potentiel oxydo-réduction des espèces en solution. A partir de (b), le potentiel devient suffisamment négatif, la réduction de l'espèce Ox en Red a lieu, le courant, appelé courant cathodique dans ce cas, est le résultat du transfert d'électron ayant lieu à la surface de l'électrode. Ce courant augmente rapidement jusqu'à ce que la concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode s'annule. Nous observons alors un courant maximal, appelé courant de pic cathodique ( $i_{pc}$ ) associé à un potentiel de pic cathodique ( $E_{pc}$ ) au point (d). Entre (d) et (f), le courant diminue car la solution avoisinante de l'électrode s'épuise en espèce Ox. Le courant est alors contrôlé par la diffusion de l'espèce Ox de la solution vers la surface de l'électrode.

- Le sens de balayage du potentiel est inversé à partir de (f). A partir de (f), le potentiel commence à augmenter mais il reste suffisamment négatif pour réduire l'espèce Ox. Le courant cathodique n'est pas nul. Entre (h) et (k), le potentiel est suffisamment positif pour provoquer l'oxydation de l'espèce Red accumulée au voisinage de l'électrode lors du balayage aller. Cette oxydation est la cause du courant anodique qui atteint sa valeur maximale  $i_{pa}$  au potentiel  $E_{pa}$  correspondant. A partir de (j), la solution au voisinage de l'électrode s'appauvrit en espèce Red et le courant anodique diminue.

Le balayage de potentiel se termine quand le potentiel final revient à la même valeur que le potentiel de début de cycle.

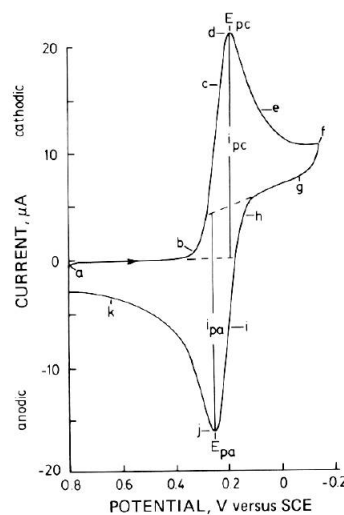


FIGURE 2.4 – Allure générale d'un voltampérogramme cyclique, d'après Kissinger et coll. [91], avec autorisation.

**Système rapide** Considérons la réaction générale 2.1. Lorsque le transfert d'électron est rapide, la cinétique est sous contrôle de la diffusion de l'espèce électroactive. Les concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode sont données par la loi de Nernst :

$$\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right) \quad (2.2)$$

Les caractéristiques d'un système rapide sont :

- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 56,5/n$  (mV à 25°C), indépendant de  $v_b$
- $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont indépendants de  $v_b$
- $E_p - E_{p/2} = 56,5/n$  (mV à 25°C)



- $i_{pa}/i_{pc} = 1$
- $i_p$  varie en  $v_b^{1/2}$  selon l'équation :

$$i_p = - (2,69 \times 10^5) n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} v_b^{1/2} C_{Ox}^{sol} \quad (2.3)$$

A désigne la surface de l'électrode en  $cm^2$ , D le coefficient de diffusion en  $cm^2.s^{-1}$ ,  $C_{Ox}^{sol}$  la concentration de l'espèce Ox en solution en  $mol.cm^{-3}$  et  $v_b^{1/2}$  la vitesse de balayage en  $V.s^{-1}$ ,  $i_p$  le courant de pic en A.

**Système lent** Lorsque la cinétique du transfert électronique est lente, la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge. La relation courant-potentiel  $i = f(E)$  est décrite par la loi de Butler-Volmer (chapitre 1). Dans ce cas, les caractéristiques du système sont :

- $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont fonction de  $v_b$
- $E_p = f(\log v_b)$  est une droite de pente  $0,030/\alpha n$  (en V)
- $\Delta E_p$  augmente avec  $v_b$
- $E_p - E_{p/2} = \frac{47,7}{\alpha n}$  (mV à  $25^\circ C$ )
- $i_p$  varie en  $v_b^{1/2}$  selon l'équation :

$$i_p = - (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} v_b^{1/2} C_{Ox}^{sol} \quad (2.4)$$

- $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$  (ou pas de pic de retour)

**Système quasi-rapide** Dans ce cas, la forme du voltampérogramme est intermédiaire entre les deux situations précédentes. Elle dépend en même temps de la réaction de transfert de charge et de la diffusion :

- $i_p$  augmente avec  $v_b$ , mais n'est pas proportionnelle à  $v_b^{1/2}$
- $i_{pa}/i_{pc} = 1$  pour  $\alpha = 0,5$
- $E_{pc}$  se déplace vers les valeurs négatives lorsque  $v_b$  augmente
- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  est supérieur à  $59/n$  (mV) et augmente avec  $v_b$

La figure 2.5 montre une série de voltampérogrammes simulés pour différentes vitesses de transfert électronique, allant d'un transfert rapide à un transfert lent en passant par les situations quasi-rapides intermédiaires.

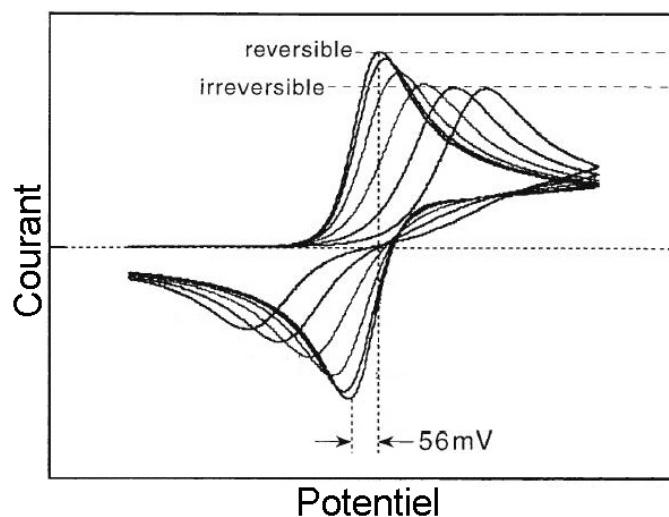


FIGURE 2.5 – Voltampérogrammes simulés pour différentes vitesses de transfert électronique, d'après Bond et coll. [92].

### 2.2.2.2 Processus couplé au transfert électronique

**Une étape de réaction chimique succède à la réaction électrochimique (mécanisme EC)** Les réactions du système sont données par :



Dans ce cas, le pic d'oxydation est de faible intensité ou totalement absent puisque l'espèce Red (origine du pic d'oxydation) est éliminée de la surface de l'électrode. L'intensité du pic d'oxydation permet d'estimer la vitesse de la réaction chimique. Si la réaction chimique est plus rapide que le processus de transfert de charge, toutes les espèces Red formées à la surface de l'électrode sont consommées et nous n'observons pas de pic d'oxydation. Au contraire, si elle est lente, nous observons un pic d'oxydation avec une intensité plus ou moins importante.

**Une étape de réaction chimique précède la réaction électrochimique (mécanisme CE)** Dans ce cas, la réaction chimique conduit à la formation de Ox, qui va subir un transfert de charge lors du balayage en potentiel :

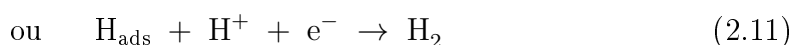


L'intensité du pic de réduction n'est plus proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage car elle n'est pas uniquement contrôlée par la diffusion. Quand la vitesse de balayage est plus faible que celle de la réaction chimique, le voltampérogramme a la même forme que celui obtenu en régime de diffusion pure. Si l'on augmente la vitesse de balayage, l'intensité du pic de réduction diminue.

### 2.2.2.3 Processus d'adsorption

L'adsorption d'une espèce à la surface de l'électrode a deux conséquences :

- l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction ayant lieu après le processus d'adsorption. La surface de l'électrode peut être considérée dans ce cas comme le catalyseur de la réaction. Ce processus est observé lors de la réduction des protons à la surface des électrodes en métaux nobles (mécanisme Volmer-Heyrovsky). Il peut être décrit par les réactions :



- la modification de la surface de l'électrode, observée le plus souvent avec les molécules organiques.

### 2.2.3 Voltampérométrie cyclique et cellule d'électrolyse PEM

Dans une cellule d'électrolyse PEM, l'espace interpolaire est très faible (environ 0,2 mm). Il est difficile d'y introduire une électrode de référence pour caractériser les deux interfaces séparément. Cependant, il est possible d'effectuer un balayage en tension de cellule, ayant pour bornes des tensions inférieures à la tension thermodynamique d'électrolyse de l'eau. Cela permet de mesurer la charge capacitive totale due aux deux interfaces (anode et cathode) de la cellule. Cette charge globale peut être comparée avec celle mesurée sur un AME de référence. A partir de la charge coulombique, il est également possible de remonter au facteur de rugosité des interfaces à condition de disposer de valeurs de référence mesurées sur un AME ayant un facteur de rugosité connu. La figure 2.6 montre le schéma de la cellule expérimentale utilisée pour nos essais en électrolyse de l'eau PEM, les circulations de fluides et les branchements électriques. Il est à noter que la température

peut être fortement différente entre le bain d'eau chaude (consigne) et la cellule. Pour plus de précision, les mesures de températures reportées dans ce manuscrit ont été effectuées directement sur la cellule d'électrolyse.

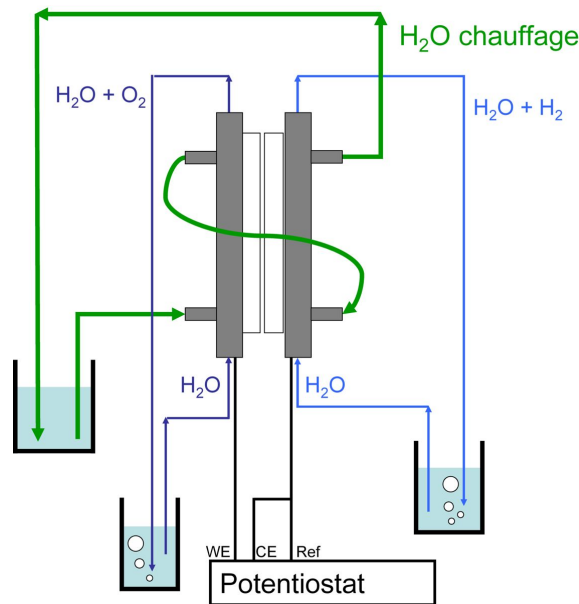


FIGURE 2.6 – Schéma de la cellule PEM expérimentale et des branchements électriques pour les mesures de voltampérométrie cyclique et de SIE. Les circulations d'eau sont assurées par une pompe péristaltique à trois voies qui n'est pas schématisée sur la figure.

## 2.3 Courbes de polarisation

Une courbe de polarisation relie la densité de courant ( $i$  en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) traversant la cellule à la tension appliquée à la cellule  $U^{\text{cell}}$  (en V). La pente de la courbe de polarisation en un point donné donne la valeur de l'impédance totale de la cellule en ohm. Comme indiqué au chapitre 1, la tension totale de cellule est la somme de différentes contributions mesurables individuellement à l'aide d'une électrode de référence. Il serait utile de mesurer ces différentes contribution. Cependant, dans le cas d'une cellule PEM, la faible distance interpolaire rend difficile ce type de mesure. Elles sont possibles mais elles nécessitent un montage sophistiqué (référence interne) et les résultats ne sont pas toujours très reproductibles [26]. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas effectué de telles mesures. Nous avons simplement mesuré les courbes de polarisation pour comparer les performances globales des différents AME.

D'un point de vue pratique, la cellule de mesure est connectée à un générateur de courant (alimentation électrique de courant continu). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un

voltmètre et d'un ampèremètre. La circulation d'eau au sein de la cellule est assurée par une pompe péristaltique qui puise dans une cuve thermostatée. Dans un premier temps, la cellule d'électrolyse est thermostatée à une température donnée par circulation d'eau chaude. Puis une première courbe de polarisation est mesurée en imposant des densités de courant croissantes, et en mesurant la valeur de la tension de cellule correspondante (jusqu'à un maximum d'environ 2,7 V). Dans un second temps, une étape d'équilibration est réalisée : une tension d'électrolyse constante est imposée jusqu'à obtenir une densité de courant stable. En général, celle-ci augmente progressivement jusqu'à des valeurs voisines de 1 A.cm<sup>-2</sup> selon les catalyseurs utilisés. Cette étape peut durer plusieurs jours. Une fois les performances stabilisées, une nouvelle courbe de polarisation est mesurée. Elle traduit les performances électrochimiques réelles de la cellule.

## 2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

### 2.4.1 Principe

Nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour caractériser la cellule en fonctionnement. Lors d'une mesure en SIE, une perturbation sinusoïdale est sur-imposée à une tension continue fixe. La réponse en courant est mesurée. La perturbation est de faible amplitude de manière à ne produire que des harmoniques de première espèce (linéarisation de la relation courant-tension autour du point de fonctionnement). Elle est de l'ordre 5-20 mV d'amplitude. Lorsque les constantes cinétiques des différentes étapes microscopiques sont suffisamment différentes, leur contribution apparaît à des fréquences différentes. En pratique, la plage de fréquence explorée varie de quelques kHz jusqu'à quelques mHz. L'équation du potentiel lors d'une mesure de SIE est donnée par :

$$E(\omega) = E_{DC} + E_p \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

Avec  $E_{DC}$  la tension continue (en V) et  $E_p$  l'amplitude de la perturbation sinusoïdale. La réponse en courant est également une sinusoïde, de même fréquence angulaire  $\omega$  que l'excitation en tension et d'amplitude  $I_m$ . Le courant est déphasé par rapport au potentiel appliqué d'un angle  $\phi$  :

$$I(\omega) = I_m \sin(\omega t + \phi) \quad (2.13)$$

Le rapport entre le potentiel appliqué et le courant donne le module de l'impédance totale du système.

$$|Z|(\omega) = \frac{|E|(\omega)}{|I|(\omega)} \quad (2.14)$$

L'impédance du système est une grandeur complexe :

$$Z(\omega) = Z_r + jZ_i \quad (2.15)$$

Avec le module :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r)^2 + (Z_i)^2} \quad (2.16)$$

Où  $Z_r$  est la partie réelle et  $Z_i$  est la partie imaginaire de  $Z$  et  $j^2 = -1$ .

Habituellement, les électrochimistes utilisent deux types de graphe pour représenter les impédances :

- le diagramme de Nyquist : tracé paramétrique de la partie imaginaire de l'impédance -  $Z_i$  en fonction de sa partie réelle  $Z_r$ .
- le diagramme de Bode : tracé séparé du module de l'impédance  $|Z|$  et de la phase  $\phi$  en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

Alors qu'habituellement la SIE est utilisée pour obtenir les caractéristiques d'une seule interface, nous nous en sommes servis ici pour mesurer l'impédance de la cellule complète (anode + électrolyte + cathode) en fonction de la densité de courant. L'utilisation d'une cellule à référence interne aurait permis de mesurer séparément l'impédance de chaque électrode [18] mais cela n'a pas été fait car nous ne disposons pas de ce type de montage. Les mesures ont été réalisées en utilisant des perturbations de 10 mV d'amplitude.

## 2.4.2 Circuit équivalent de la cellule d'électrolyse

### 2.4.2.1 Cas d'un transfert d'électron simple

Considérons un processus de transfert de charge mono-électronique et réversible entre une espèce oxydée (Ox) et une espèce réduite (Red) à une interface métal - électrolyte :



En première approximation, l'impédance électrochimique associée à cette réaction est une résistance ohmique dite de transfert de charge  $R_{tc}$  [93,94]. L'impédance complète de l'interface est celle du circuit équivalent de la figure 2.7 :

- $R_{\Omega}$  en  $\Omega.cm^2$  désigne l'impédance purement résistive des câbles de mesure, de l'électrode et de la couche catalytique (résistances électroniques).
- $R_{tc}$  en  $\Omega.cm^2$  désigne l'impédance purement résistive associée au processus de transfert de charge en régime stationnaire (linéarisation justifiée par l'utilisation d'une perturbation de faible amplitude).  $R_{tc}$  dépend de la température et du potentiel de travail.
- $C_{dc}$  en  $F.cm^{-2}$  désigne la capacité associée à la double couche électrochimique.
- $R_{el}$  en  $\Omega.cm^2$  désigne l'impédance (purement résistive) de l'électrolyte (résistance ionique).

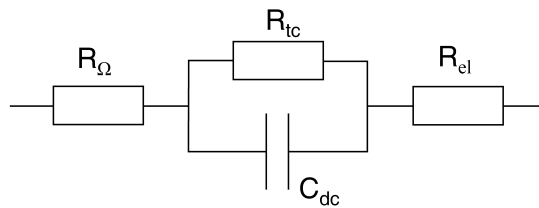


FIGURE 2.7 – Schéma électrique équivalent d'une interface électrochimique.

L'impédance correspondante s'écrit :

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} + R_{el} \quad (2.18)$$

En coordonnées de Nyquist ( $Z_r, -Z_i$ ), le graphe de l'équation 2.18 est un arc de cercle le long de l'axe des réels (figure 2.8).

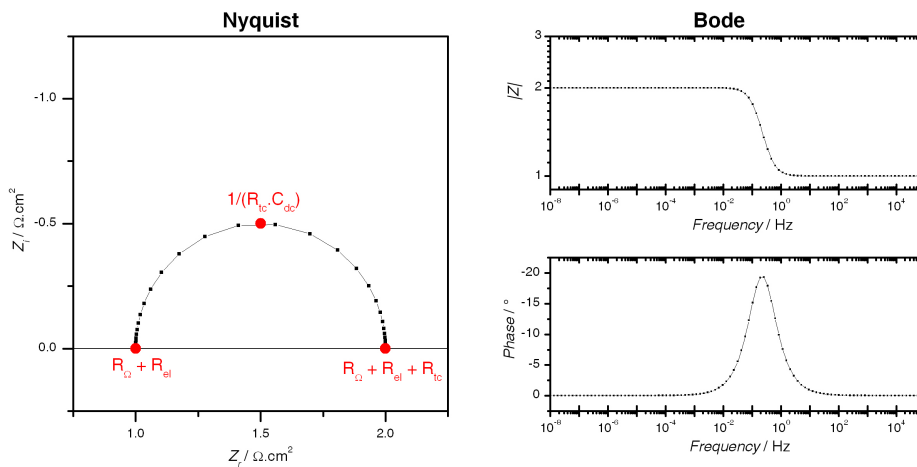


FIGURE 2.8 – Diagrammes de Nyquist et de Bode du circuit électrique équivalent représenté sur la figure 2.7.

La limite haute fréquence est réelle et donne la somme des résistances ( $R_{\Omega} + R_{el}$ ). La limite basse fréquence reboucle également sur l'axe des réels. La valeur du point d'intersection entre l'axe des réels et l'arc de cercle est égale à la somme ( $R_{\Omega} + R_{el} + R_{tc}$ ).  $R_{tc}$  est égale au diamètre de l'arc de cercle. La pulsation caractéristique  $\omega_C = 1/\tau_C$  au sommet de l'arc de cercle est reliée à la valeur de la capacité de double couche selon :

$$\omega_C = \frac{1}{\tau_C} = 2\pi f_C = \frac{1}{R_{tc}C_{dc}} \quad (2.19)$$

Pour une cellule d'électrolyse de l'eau complète, nous devons considérer deux interfaces électrochimiques (anode et cathode) et une résistance ionique de l'électrolyte. Le circuit équivalent d'un tel système est présenté sur la figure 2.9.

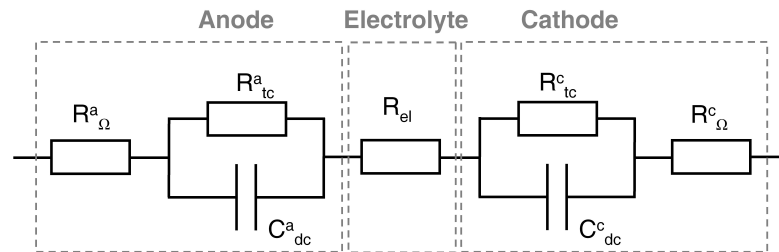


FIGURE 2.9 – Circuit électrique équivalent d'une cellule d'électrolyse d'eau.

Dans ce cas, l'impédance totale du circuit s'écrit :

$$Z(\omega) = R_{\Omega}^a + R_{el} + R_{\Omega}^c + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}^a} + jC_{dc}^a\omega} + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}^c} + jC_{dc}^c\omega} \quad (2.20)$$

Pour les tensions inférieures à la tension thermodynamique  $E^{th}$  (en pratique 1,23 V à 25°C et 1,16 V à 100°C), aucun courant stationnaire ne traverse la cellule. Cela signifie que les résistances de transfert de charge  $R_{tc}^a$  et  $R_{tc}^c$  dont la valeur dépend principalement du potentiel et de la température sont infiniment grandes. L'impédance de la cellule est alors celle d'une capacité décalée sur l'axe des réels d'une quantité égale à ( $R_{\Omega}^a + R_{el} + R_{\Omega}^c$ ). Pour les tensions supérieures à la tension thermodynamique ( $U^{cell} > 1,23$  V), un courant stationnaire traverse la cellule et les résistances de transfert de charge ont alors des valeurs finies. Ces valeurs sont d'autant plus faibles que  $U^{cell}$  est élevée. La limite haute fréquence de l'impédance est réelle et correspond à ( $R_{\Omega}^a + R_{el} + R_{\Omega}^c$ ). Sa limite basse fréquence donne la somme ( $R_{\Omega}^a + R_{tc}^a + R_{el} + R_{tc}^c + R_{\Omega}^c$ ). Si les constantes de temps ( $\tau_i$ ) associées aux processus anodique et cathodique sont suffisamment différentes, le diagramme d'impédance fera apparaître deux arcs de cercle plus ou moins séparés en fréquence (figure 2.10).



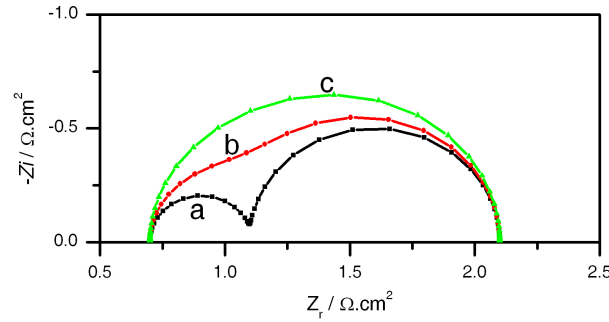


FIGURE 2.10 – Diagrammes de Nyquist simulés du circuit électrique équivalent de la figure 2.9 et évolution de la forme selon la valeur des constantes de temps :  $\tau_1 = 1$  s, (a)  $\tau_2 = 0,04$  s, (b)  $\tau_2 = 0,12$  s, (c)  $\tau_2 = 0,4$  s.

### 2.4.2.2 Interface électrochimique réelle

En pratique, une interface électrochimique n'est jamais totalement plane. Elle doit avoir le plus grand facteur de rugosité  $f_r$  possible de manière à diminuer la surtension pour une densité de courant donnée. Ce qui se traduit par une certaine porosité à l'échelle microscopique. Pour modéliser de telles interfaces à propriétés distribuées, les capacités sont remplacées par des impédances empiriques appelées éléments à angle de phase constant (CPE) [95] :

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{T(j\omega)^p} \quad (2.21)$$

Le paramètre  $p$  permet de tenir compte de l'écart à l'idéalité de l'interface et de modéliser un grand nombre de cas expérimentaux non-idéaux. Dans le cas d'une capacité idéale,  $p = 1$ .

Remarque : Dans certaines cellules PEM (électrolyseur d'eau ou pile à combustible), la diffusion des espèces électroactives (réactif ou produit de réaction) au sein de la cellule peut introduire une limitation cinétique supplémentaire. C'est surtout vrai dans les piles à combustible, en rapport avec le transport de l'hydrogène et de l'oxygène dans les GDL (Gas Diffusion Layer). En électrolyse de l'eau, une limitation pourrait venir du transport de l'eau vers l'anode ou du transport de l'hydrogène produit car la cinétique électrochimique est rapide et sensible à la cinétique d'évacuation du gaz. (La cinétique du dégagement de l'oxygène est plus lente et moins sensible à un problème d'évacuation du gaz. Il n'y a pas de limitation cinétique due au transport de l'oxygène.) Pour modéliser ce type de limitation, on utilise l'impédance dite de Warburg [96]. Cependant, nous n'avons jamais

observé ce type de comportement lors de nos expériences.

### 2.4.3 Identification paramétrique des résultats expérimentaux

La SIE a été utilisée pour comparer l'impédance des différentes cellules étudiées. Expérimentalement, la cellule est connectée à un potentiostat. La sortie de l'électrode de travail est reliée à l'anode de la cellule. Les sorties des électrodes de référence et de contre électrode sont court-circuités et reliées à la cathode de la cellule. La cellule est thermostatée (figure 2.6). Les branchements électriques et l'alimentation en eau lors des expériences en SIE sont identiques à ceux utilisés lors des expériences de voltampérométrie cyclique (figure 2.6).

Lors des mesures en SIE, la perturbation sinusoïdale est de 10 mV d'amplitude. Dans une expérience type, une tension directe  $E_{DC}$  est imposée et les impédances sont mesurées sur la gamme de fréquence allant de 5 kHz à 2 mHz. La tension continue  $E_{DC}$  varie d'une expérience à l'autre. Les valeurs des paramètres microscopiques sont obtenues par identification paramétriques des impédances expérimentales (la fréquence,  $Z_r$ ,  $Z_i$ ,  $|Z|$ , la phase  $\phi$ ) avec l'impédance modèle (équation 2.20). L'ajustement est fait de manière semi-automatique à l'aide du logiciel ZView. L'impédance modèle utilisée est représentée schématiquement sur la figure figure 2.11.

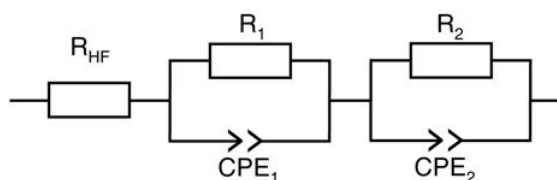


FIGURE 2.11 – Circuit électrique équivalent utilisé lors de la simulation des résultats expérimentaux

La résistance haute fréquence  $R_{HF}$  représente la résistance totale de la cellule (la somme des résistances  $R_{\Omega}^a$ ,  $R_{\Omega}^c$  et  $R_{el}$ ). La résistance de l'électrolyte  $R_{el}$  est calculable (tableau 2.1 page 37). Nous pouvons en déduire la résistance électrique de la cellule.

La capacité de double couche  $C_{dc}$  est remplacée par l'élément à phase constante CPE. Chaque circuit R-CPE correspondant à une constante de temps  $\tau$  représente une interface électrochimique. Les simulations donnent accès à la valeur de la résistance  $R$  et deux composants de la CPE qui sont CPE-T et CPE-P. Le composant CPE-T donne le module total de ces micro-capacités et le composant CPE-P donne l'écart par rapport à la capacité

idéale. Généralement, CPE-P est inférieure à 1.

Pour estimer les valeurs des capacités de double couche de chaque électrode, nous nous sommes servis de la relation suivante [95,97–99] :

$$C_{dc} = \left[ C_{PET} (R_{el}^{-1} + R_{tc}^{-1})^{-(1-CPEP)} \right]^{1/CPEP} \quad (2.22)$$

Lors d'une simulation de données expérimentales, nous fixons en général un ou deux paramètres en nous basant sur les valeurs obtenues avec les systèmes de référence. La simulation donne les valeurs des paramètres flottants. Enfin, nous ajustons l'ensemble des valeurs de tous les paramètres afin d'avoir un minimum d'écart entre la courbe simulée et la courbe expérimentale. La simulation donne généralement des résultats assez cohérents. La figure 2.12 montre un exemple de simulation des diagrammes de Nyquist et de Bode expérimentaux.

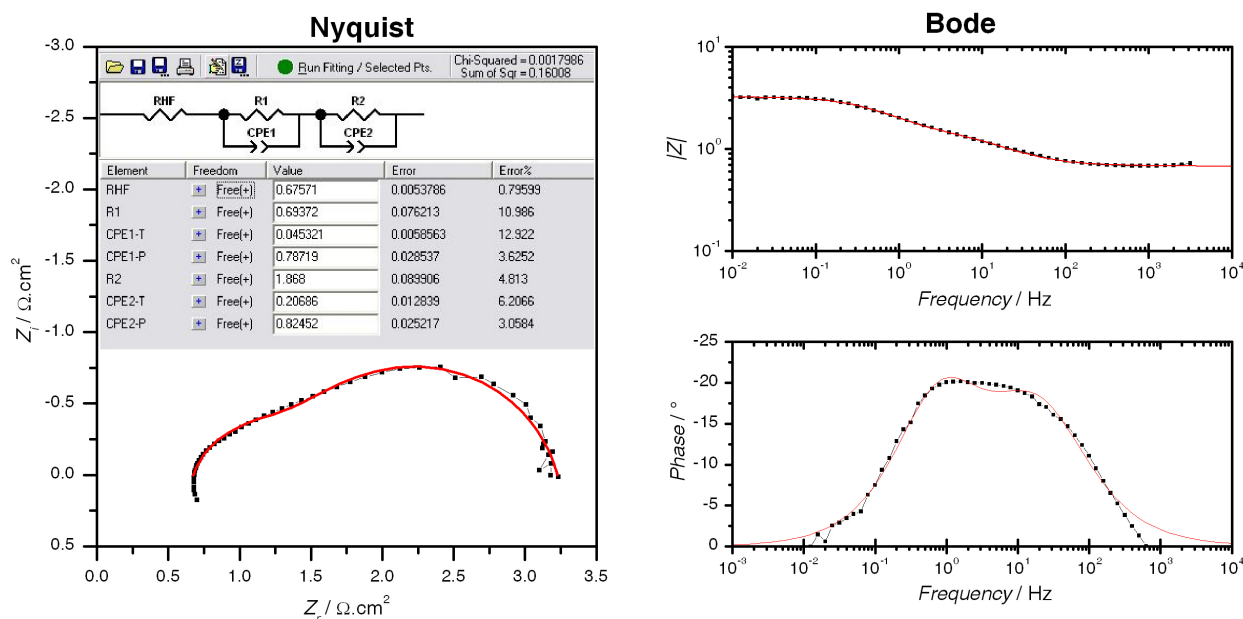


FIGURE 2.12 – Exemple d'une simulation des données expérimentales en utilisant le logiciel Zview

## 2.5 Spectro-électrolyse

Dans le but de déterminer les différents degrés d'oxydation du cobalt dans les complexes étudiés, nous avons couplé les études électrochimiques avec la spectroscopie d'absorption UV-Visible. La cellule utilisée a une épaisseur de 0,5 mm (figure 2.13). L'électrode de référence et la contre électrode sont situées dans la partie haute de la cuve munie d'un

réservoir élargi. Une grille de platine rectangulaire ajustée aux dimensions de la cuve est utilisée comme électrode de travail. Nous avons utilisé une électrode de référence  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$  (+0,3 V *vs.* ECS) et une contre-électrode de platine.

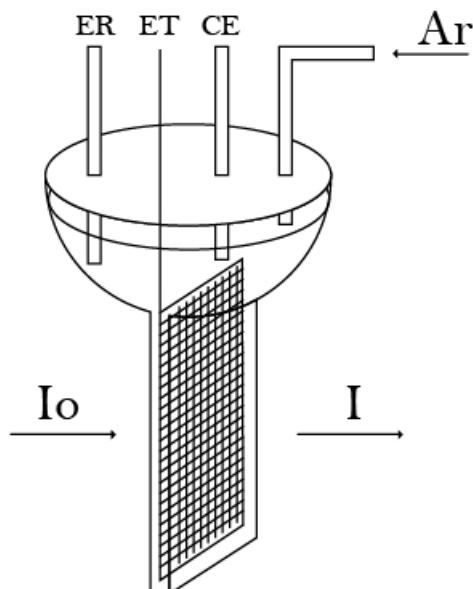


FIGURE 2.13 – Schéma de la cuve utilisée pour les expériences de spectro-électrolyse. ER : électrode de référence  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$ , ET : électrode de travail (grille de platine), CE : contre électrode (fil de platine), Ar : flux d'argon,  $I_0$  : lumière incidente, I : lumière transmise.

Toutes les expériences ont été réalisées dans l'acétonitrile à température ambiante sous atmosphère inerte avec une concentration de 0,2 M en électrolyte support ( $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ). Un circuit de refroidissement utilisant l'éthanol comme fluide caloporteur permet de travailler à basse température (jusqu'à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ). Parallèlement, un balayage d'argon est utilisé pour éviter toute condensation à basse température au niveau des parois de la cuve ou de la fenêtre de mesure du spectromètre. Ainsi, en appliquant un potentiel adéquat, la solution contenue dans la partie basse de la cuve où se trouve l'électrode de travail peut être électrolysée et l'évolution du spectre UV-visible correspondant peut être suivie à l'aide d'un spectromètre adapté pour accueillir un tel montage.

A l'aide de ce montage, nous avons mesuré les spectres d'absorption de nos composés à chaque degré d'oxydation et l'évolution spectrale au cours des processus redox.

## 2.6 Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) est utilisée pour analyser les molécules possédant des électrons non appariés telles que les radicaux ou les complexes des métaux de transition. Appliquée à l'analyse des complexes des métaux de transitions, la RPE permet de déterminer la nature du centre métallique et son degré d'oxydation, et donc d'accéder aux informations structurales des complexes.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé cette méthode pour étudier l'état de spin du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^\text{n}$  ( $\text{n} = +1, 0, -1$ ). Ces études nous permettent d'éclaircir le mécanisme catalytique de réduction des protons.

### 2.6.1 Principe

#### 2.6.1.1 Espèce à spin $S = 1/2$

La RPE est basée sur l'interaction entre le moment magnétique électronique permanent de la molécule et un champ magnétique extérieur. Un électron libre possède un moment magnétique orbital et de spin. Le moment magnétique de spin est exprimé par :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (2.23)$$

Avec  $\vec{S}$  le moment angulaire de spin,  $g_e$  le facteur de Landé de l'électron libre ( $g_e = 2,00232$ ),  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ( $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ ).

Le spin électronique est quantifié :

$$\widehat{S}^2 |S, M_S\rangle = S(S+1) |S, M_S\rangle \quad (2.24)$$

$$\widehat{S}_z |S, M_S\rangle = M_S |S, M_S\rangle \quad (2.25)$$

Avec  $\widehat{S}$  l'opérateur associé au spin électronique  $S$ ,  $\widehat{S}_z$  la composante de  $\widehat{S}$  selon l'axe de quantification  $z$  et  $M_S$  la projection du spin électronique sur le même axe.  $-S \leq M_S \leq +S$  par saut d'une unité.

En absence de champ magnétique externe, les deux états de spin  $M_S = \pm 1/2$  de l'électron ( $S = 1/2$ ) sont dégénérés. Lorsque l'électron est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , il y a une levée de dégénérescence des deux états de spin  $|+1/2\rangle$  et  $|-1/2\rangle$ . Les niveaux d'énergie de ces deux états sont décrits par l'hamiltonien de Zeeman  $H_z$  :

$$\widehat{H}_z = \mu_B \widehat{B}_0 g_e \widehat{S}_z \quad (2.26)$$

Si la direction du champ  $\vec{B}_0$  est parallèle à l'axe de quantification  $z$ , les niveaux d'énergie correspondant à ces deux états de spin sont les valeurs propres de l'hamiltonien Zeeman appliquée aux fonctions  $|S, M_S\rangle$  :

$$H_z = \mu_B B_0 g_e \hat{S} \quad (2.27)$$

$$\varepsilon \left| +\frac{1}{2} \right\rangle = +\frac{1}{2} g \mu_B B_0 \quad (2.28)$$

$$\varepsilon \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{1}{2} g \mu_B B_0 \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

La RPE consiste à induire une transition magnétique entre ces deux niveaux de spin utilisant une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  telle que :

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2} g \mu_B B_0 - \left( -\frac{1}{2} g \mu_B B_0 \right) = g \mu_B B_0 = h\nu \quad (2.31)$$

Pour qu'une transition ait lieu, il faut qu'elle respecte la règle de sélection. En RPE, la transition est permise quand :  $\Delta M_S = \pm 1$ .

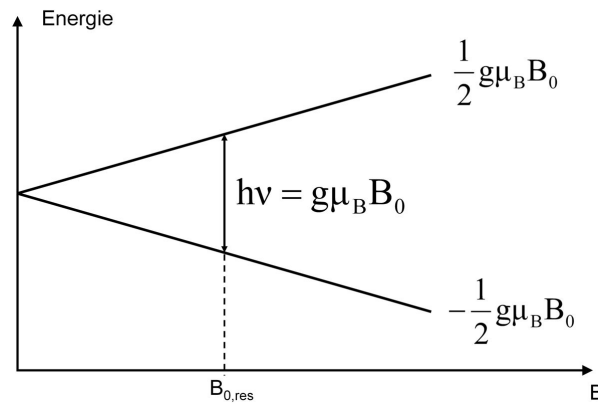


FIGURE 2.14 – Schéma illustrant une transition RPE pour une espèce de spin  $S = 1/2$ .

### 2.6.1.2 Anisotropie de $g$

Pour les molécules de spin  $S = 1/2$ , un tel hamiltonien reste valable à condition de remplacer  $g_e$  par un tenseur  $[g]$  qui est caractéristique de chaque système :

$$\widehat{H}_z = \mu_B \widehat{B}_0 [g] \widehat{S} \quad (2.32)$$

Dans un ion métallique situé dans un ligand, le tenseur  $[g]$  dépend de plusieurs paramètres tels que le couplage spin-orbite, la symétrie de l'environnement... D'une manière générale,

les molécules sont anisotropes. En solution fluide les molécules tournent sur elles-mêmes et leur anisotropie est moyennée à zéro. En solution gelée ou en poudre, la rotation des molécules devient impossible. Ce qui va révéler leur anisotropie.

$$\text{Avec } [g] = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix}$$

$g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  étant les valeurs principales de la matrice.

Dans le cas d'une molécule isotrope,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{\text{isotrope}}$ .

Dans le cas d'une molécule de symétrie axiale,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ,  $g_{zz} = g_{\parallel}$ .

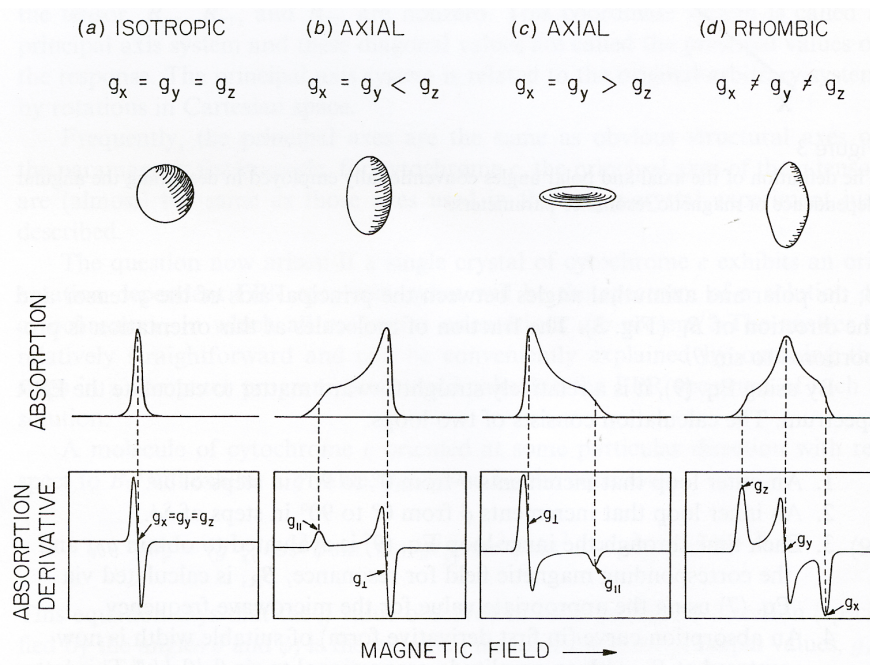


FIGURE 2.15 – Différents profils de spectres pour une espèce de spin  $S = 1/2$ , d'après Palmer [100].

En pratique, une expérience se déroule à la fréquence  $\nu$  fixe et le champ magnétique  $B_0$  varie. Nous observons une transition quand  $B_0$  atteint la valeur de résonance  $B_{0,\text{res}}$ . Expérimentalement, la fréquence  $\nu \sim 9,5$  GHz (bande X) est la plus répandue. Pour une espèce de spin  $1/2$  ( $g \sim 2$ ), la valeur du champ correspond à la résonance est de l'ordre :

$$B_{0,\text{res}} = \frac{h\nu}{g\mu_B} \approx 0,3\text{T} \quad (2.33)$$

Le tableau 2.2 donne la valeur de certaines fréquences utilisées en RPE ainsi le champ

résonant correspond à  $g_e$  (2,0023)

Fréquence (GHz)		$B_{0,res}$ (T)
Bande S	3,2	0,114
Bande X	9,5	0,336
Bande Q	35	1,25
Bande W	85	3,04

TABLEAU 2.2 – Fréquences et champs de résonance pour  $g_e$ .

### 2.6.1.3 Couplage hyperfin

En outre du spin électronique, certains ions métalliques possèdent un spin nucléaire non-nul. Par exemple, l'isotope naturel du cobalt  $^{59}\text{Co}$  (abondant à 100 %) possède un spin nucléaire de  $I = 7/2$ . L'interaction entre le spin nucléaire et le spin électronique du cobalt est appelé l'interaction hyperfine. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\widehat{H}_z = \mu_B \widehat{B}_0 [g] \widehat{S} + [A]_{\text{Co}} \widehat{I}_{\text{Co}} \widehat{S} \quad (2.34)$$

Si l'on considère le champ  $\vec{B}_0$  orienté selon l'axe  $z$ , les valeurs des niveaux d'énergie sont données par :

$$\varepsilon = \mu_B B_0 g m_S + A_{\text{Co}} m_I m_S \quad (2.35)$$

L'interaction hyperfine est une perturbation de l'effet Zeeman. Les niveaux énergétiques ( $M_S, M_I$ ) sont schématisés sur la figure 2.16. Le spectre RPE des complexes de Co(II) bas spin ( $S = 1/2$ ) est composé de 8 raies.

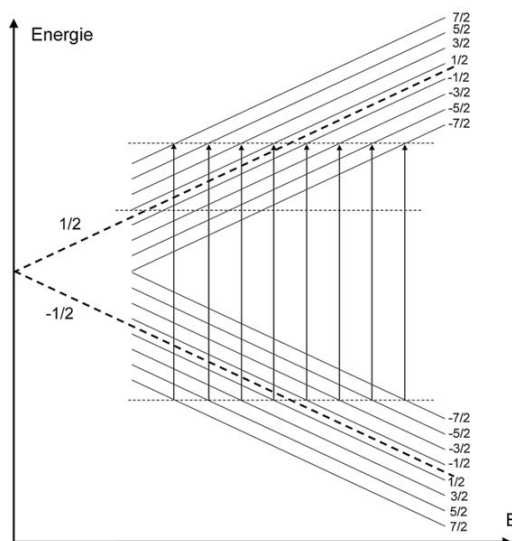


FIGURE 2.16 – Interaction hyperfine pour  $I = 7/2$ .



### 2.6.1.4 Espèce à spin $S > 1/2$

Lorsqu'un ion métallique possède  $n$  électrons célibataires, la position et l'intensité des raies de résonance dépendent également du terme hamiltonien appelé "éclatement en champ nul" (en anglais Zero-Field Splitting ZFS) :

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \hat{S}[D]\hat{S} = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.36)$$

L'hamiltonien ZFS a pour origine le couplage spin-orbite et l'interaction spin-spin des électrons non appariés.  $[D]$  est une matrice de symétrie :

$$[D] = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix}$$

$D = 3D_z/2$  représente la distorsion axiale et  $E = (D_x - D_y)/2$  la distorsion rhombique.  $E = 0$  dans le cas d'une symétrie axiale. Le rapport  $E/D$  décrit la rhombicité du système. L'hamiltonien décrivant un système à  $S > 1/2$  est appelé l'hamiltonien de spin  $H_S$ . Il est composé de deux termes : l'hamiltonien Zeeman et l'hamiltonien ZFS.

$$\hat{H}_S = \hat{H}_{\text{ZFS}} + \hat{H}_Z \quad (2.37)$$

La forme du spectre est très différente selon le terme prépondérant (effet Zeeman ou ZFS). La figure 2.17 illustre l'allure du spectre RPE pour un système de spin  $S = 5/2$  en considérant les cas extrêmes de l'effet Zeeman et ZFS. Chaque situation correspond à un profil spectral très différent :

- Quand le centre paramagnétique est symétrique, ZFS est nul. Le champ de résonance  $B_{0,\text{res}}$  a la même valeur pour toutes les transitions autorisées.
- Quand la rhombicité du système est faible et en absence de champ magnétique externe, les doublets  $M_s$  ne sont pas au même niveau d'énergie. Cependant, l'écart d'énergie entre ces niveaux reste plus faible que l'énergie d'excitation  $h\nu$ . En présence de champ magnétique, nous observons cinq transitions qui correspondent aux cinq valeurs de  $B_{0,\text{res}}$ .
- Quand la rhombicité du système est importante, l'écart d'énergie entre les doublets de spin en champ nul peut être supérieur à l'énergie de l'onde d'excitation  $h\nu$ . Nous n'observons dans ce cas qu'une transition entre les niveaux du doublet  $\pm 1/2$ .

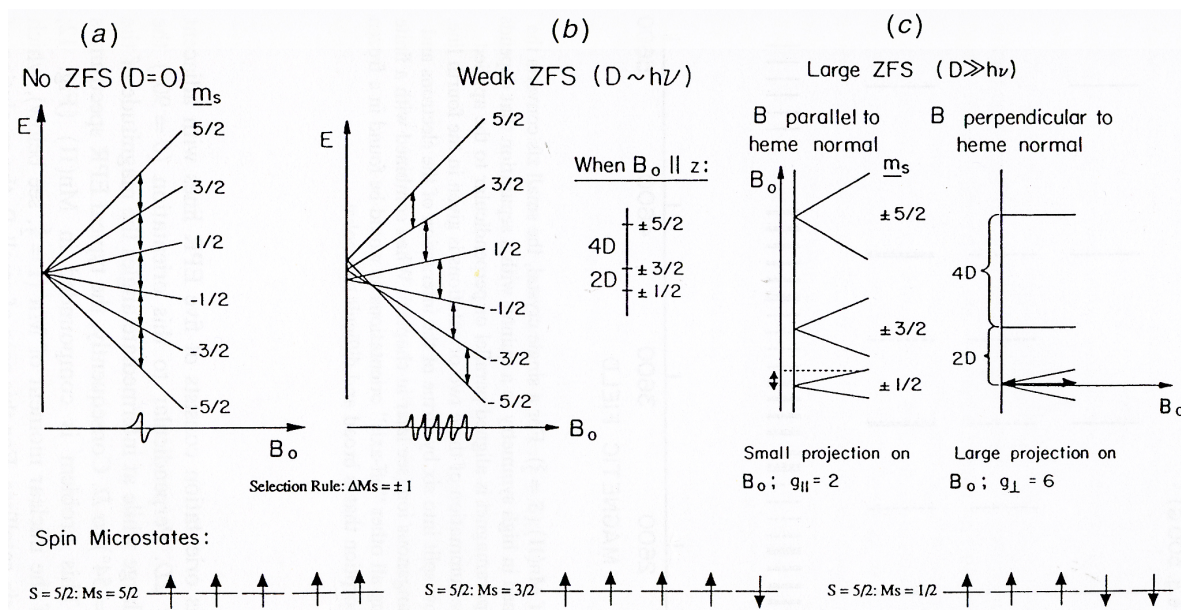


FIGURE 2.17 – Comportement d'une espèce de spin  $S = 5/2$  en considérant différents rapport entre le terme ZFS et l'effet Zeeman. Situation (a) : le terme ZFS est nul. Situation (b) : le terme ZFS est plus faible que l'effet Zeeman. Situation (c) : le terme ZFS est plus fort que l'effet Zeeman, d'après Palmer [101].

La figure 2.18 représente la variation des valeurs de  $g$  d'une espèce de spin  $3/2$  en fonction de  $E/D$ . Contrairement à une espèce de spin  $1/2$  où le signal RPE est centré autour de  $g = 2$ . Dans le cas  $S = 3/2$ , les valeurs de  $g$  peut varier entre 0 et 6.

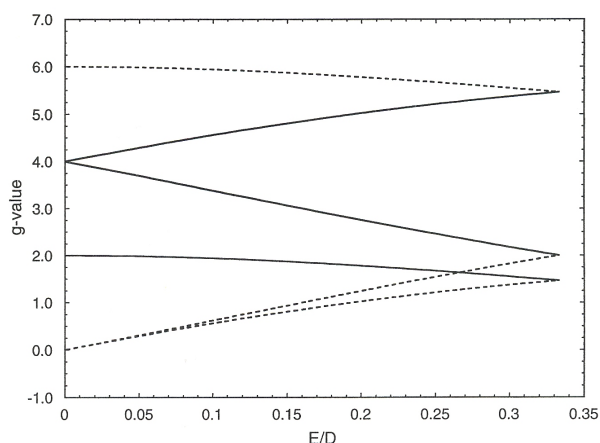


FIGURE 2.18 – Variation de la valeur de  $g$  en fonction de  $E/D$ . Les traits pleins représentent les composantes (x, y et z) de l'état  $M_s = \pm 1/2$ . Les traits pointillés représentent les composantes (x, y et z) de l'état  $M_s = \pm 3/2$ , d'après Palmer [101].

## 2.6.2 Spectres RPE des complexes de cobalt

La RPE est une technique de choix pour étudier les complexes de cobalt oxime. En effet, dans ces complexes, le cobalt peut avoir 3 degrés d'oxydation différents : +III, +II ou +I qui correspondent à trois états de spin  $S_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0$ ,  $S_{\text{Co}^{\text{II}}} = 1/2$ ,  $S_{\text{Co}^{\text{I}}} = 1$  [55, 102, 103]. Il est à noter que l'ion Co(II) ayant 6 atomes d'azote dans la première sphère de coordination peut adopter également l'état de spin  $S = 3/2$  [104].

### 2.6.2.1 Co(II) bas spin $S = 1/2$

Bakac et coll. ont reporté les spectres RPE du composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) de spin  $1/2$  [102]. Les signaux sont centrés aux alentours de  $B = 3300$  Gauss, ce qui est typique d'une espèce de spin  $1/2$  ( $g \sim 2$ ). Le spectre du composé montre un profil axial, les quatre atomes d'azote constituant le macrocycle sont équivalents. Quand le ligand axial  $\text{L}$  change, nous observons un changement dans le couplage hyperfin. En effet, le couplage hyperfin traduit la délocalisation de l'électron célibataire au sein du complexe.

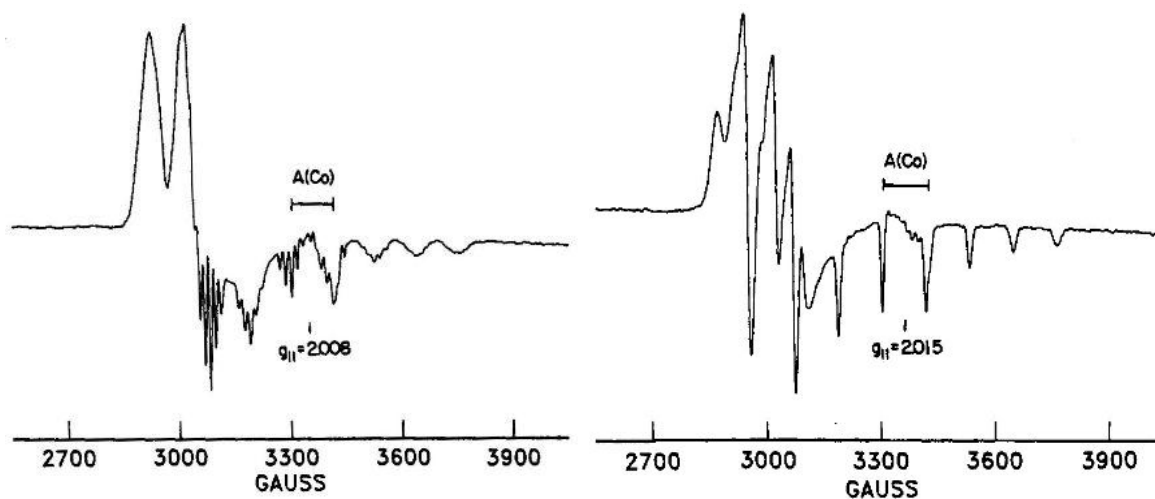


FIGURE 2.19 – Spectre RPE du composé  $[\text{CoII}(\text{dmgBF}_2)_2\text{L}_2]$  avec  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  (à gauche) ou  $\text{CH}_3\text{OH}$  (à droite), solvant : mélange dichlorométhane/toluène, solution gelée [102].

Peu d'études de RPE sur les complexes de types tris(glyoximate) ont été reporté dans la littérature.

### 2.6.2.2 Co(II) haut spin $S = 3/2$

Sargeson et coll. ont décrit le spectre RPE d'un composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{AMsar})]^{4+}$  haut spin. Ce complexe contenant 6 atomes d'azote dans la première sphère de coordination est de symétrie octaédrique distordue. Le spectre RPE obtenu à 4 K de ce complexe présente 3 valeurs de  $g_{\text{eff}}$  : 9 ; 4,3 et 2.

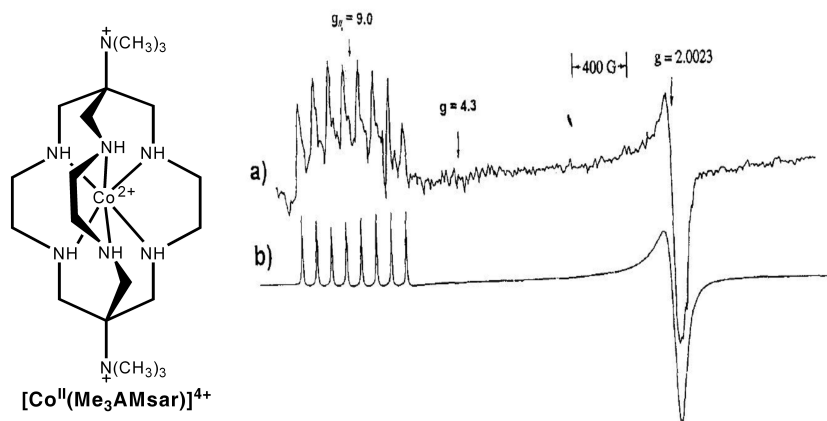


FIGURE 2.20 – Spectres RPE expérimental (a) et simulé (b) du composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{AMsar})]^{4+}$  décrits par Sargeson et coll. montrant un profil spectral correspondant à un système Co(II) haut spin. Avec les paramètres  $D = 1167.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  et  $E = 80.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , 4K, solvant : toluène [104].

### 2.6.2.3 Co(I) haut spin $S = 1$

Sargeson et coll. ont reporté que pour les complexes de cobalt hexaamine de type sarcophagine, la réduction à un électron du complexe de Co(II) est un processus irréversible. En effet, le squelette du ligand dans ce type de complexes est trop rigide pour pouvoir s'adapter à la taille de l'ion Co(I) [105].

L'état de spin  $S = 1$  des complexes de cobalt oxime a été reporté par Voloshin et coll. [103, 106] pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$ . Cependant, cet état de spin a été obtenu par mesure de susceptibilité magnétique. Aucun spectre RPE n'a été décrit dans la littérature.

## 2.7 Conclusion

Nous disposons d'un ensemble de techniques expérimentales complémentaires pour caractériser nos complexes moléculaires à base de cobalt et mesurer leur activité catalytique

vis-à-vis de la réduction des protons en hydrogène moléculaire. Les résultats obtenus en phase homogène sont présentés dans le chapitre 3 et ceux obtenus en phase hétérogène en vue d'application à la cathode d'électrolyseurs PEM sont présentés dans le chapitre 4.

## Chapitre 3

# Synthèse, caractérisation et activité catalytique des complexes cobalt-oxime

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation par voltampérométrie cyclique des complexes **1** à **5** identifiés au §1.6. Ces complexes ont été étudiés par voltampérométrie cyclique de manière à comparer l'influence des fonctions latérales R sur les potentiels  $E_{1/2}$  des couples Co(III/II) et Co(II/I).

Afin de comprendre le mécanisme de la catalyse du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$ , nous avons utilisé différentes techniques : spectroscopie UV-Visible, RPE, diffraction des rayons X sur monocristal. Les différents états d'oxydation du même complexe ( $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  et  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ ) ont également été caractérisés. Le composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  chimiquement stable a été synthétisé. Sa structure a été obtenue par diffractions des rayons X. Le complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  n'est pas stable. Il est généré par électrolyse et analysé par spectroscopie UV-Visible et RPE. Les calculs DFT ont été effectués sur ces trois composés ( $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^{+/0/-}$ ). Ils montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces résultats seront reportés dans la section 3.5 de ce chapitre.

Les ligands utilisés lors des synthèses décrites dans ce chapitre sont décrits sur la 3.1.

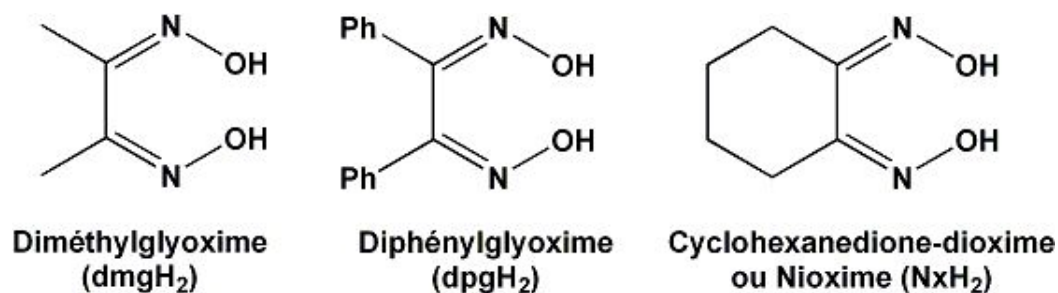
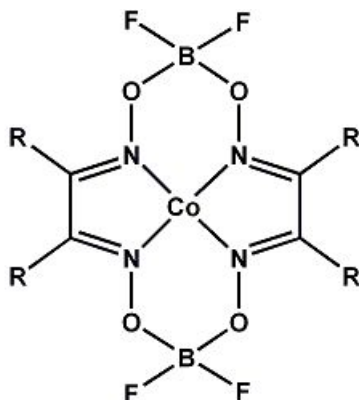


FIGURE 3.1 – Différents ligands dioxime utilisés lors des synthèses des complexes de cobalt.

Les complexes de **1** à **5** ont été synthétisés en adaptant les synthèses décrites dans la littérature.

## 3.1 Synthèse des complexes

### 3.1.1 Complexes bis(glyoximate) :



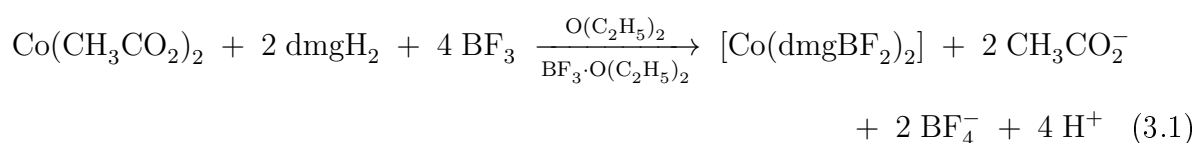
R=Me: [Co<sup>II</sup>(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] - Complexe **1**

R=Ph: [Co<sup>II</sup>(dpgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] - Complexe **2**

FIGURE 3.2 – Rappel des structures des complexes **1** et **2**.

#### 3.1.1.1 Complexe **1** : [Co<sup>II</sup>(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

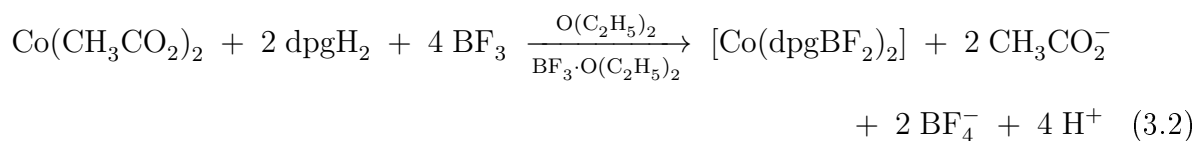
L'équation 3.1 donne la réaction de synthèse du composé [Co<sup>II</sup>(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].



La synthèse a été réalisée selon la méthode reportée par Espenson et coll. [107] et adaptée comme suit : Sous atmosphère d'argon, deux équivalents de ligand diméthylglyoxime (dmgH<sub>2</sub>) et un équivalent d'acétate de cobalt tétrahydrate sont mis en suspension dans du diéthyle éther dégazé. Le mélange est laissé sous agitation pendant une demi-heure puis un excès de trifluoroborane éthéré y est ajouté lentement. Un précipité marron se forme. Le mélange est laissé sous agitation pendant la nuit à température ambiante. Le solide marron est récupéré par filtration sur fritté et lavé à l'eau froide puis au diéthyle éther. Le solide collecté est ensuite recristallisé dans l'acétonitrile. Le complexe final est de formule [Co<sup>II</sup>(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]

3.1.1.2 Complexe 2 :  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$ 

Le composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$  a été synthétisé selon la réaction 3.2 :



Ce complexe a été synthétisé en utilisant la même méthode que celle utilisée pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Le produit obtenu est de couleur marron et a été recristallisé dans le méthanol. Le complexe final est de formule  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

## 3.1.2 Complexes tris(glyoximate) :

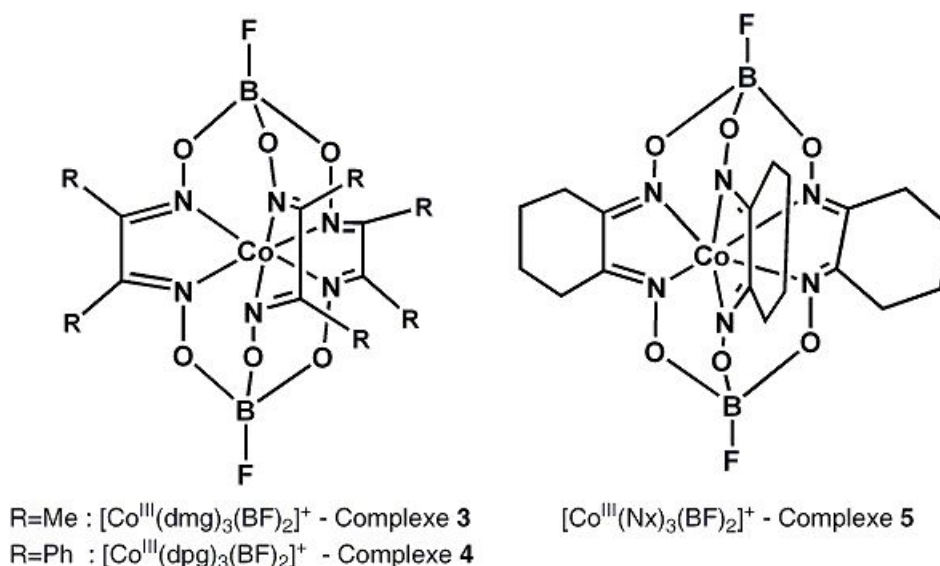
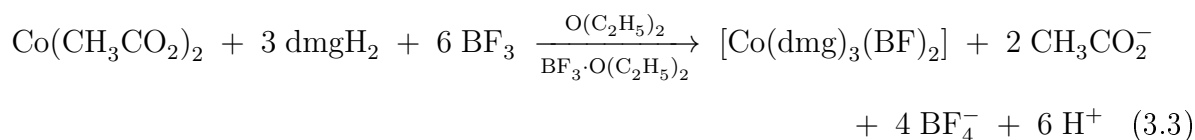


FIGURE 3.3 – Rappel des structures des complexes 3, 4 et 5.

3.1.2.1  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]$ 

Le composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]$  a été synthétisé selon la réaction 3.3 :



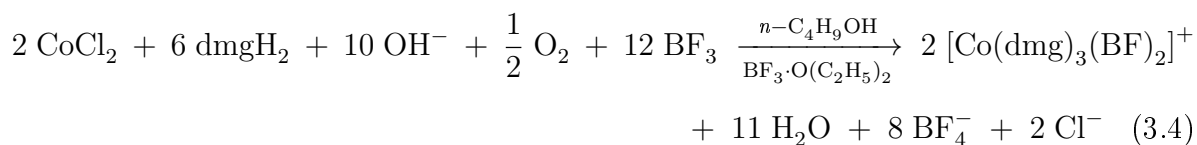
Le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]$  a été synthétisé selon la même procédure que le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  : Sous atmosphère d'argon, trois équivalents du ligand  $\text{dmgH}_2$  et un équivalent d'acétate de cobalt tétrahydrate sont mis en suspension dans du diéthyle



éther préalablement dégazé. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes puis un excès de trifluoroborane éthéré y est ajouté lentement. Il se forme un précipité brun. Le mélange est laissé sous agitation sous argon pendant une nuit. Le précipité est filtré et lavé à l'eau glacée puis au diéthyloxy. Bien que la synthèse soit réalisée sous argon, il se forme également du complexe de cobalt oxydé  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$ . L'analyse du solide obtenu à la fin de la réaction par chromatographie sur couche mince montre la présence de deux produits. Le produit est donc purifié par chromatographie sur colonne en utilisant de l'alumine comme phase stationnaire et un mélange dichlorométhane-acétonitrile (1/1) comme phase mobile. Le composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  de couleur marron constitue la première fraction. Le produit est cristallisé par évaporation lente du solvant. Le composé isolé est de couleur brun foncé.

### 3.1.2.2 Complexe 3 et Complexe 5 : $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ et $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Nx})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$

Le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  a été synthétisé selon la méthode décrite par Rose et coll. [108] (équation 3.4) :



La synthèse se fait à l'air libre (nous admettons que l'oxygène présent dans l'air permet d'oxyder le Co(II) en Co(III)). Un équivalent de  $\text{CoCl}_2$ , 3 équivalents de  $\text{dmgH}_2$  et 5 équivalents de KOH sont partiellement solubilisés dans du 1-butanol. Le mélange est chauffé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. La couleur du mélange change progressivement de rose à marron foncé. Le mélange est ensuite porté à ébullition pendant 10 minutes puis laissé à refroidir dans un bain eau-glace. Un excès de trifluoroborane éthéré est ajouté lentement dans le mélange. Après addition, le mélange est laissé revenir à température ambiante puis laissé sous agitation pendant encore 30 minutes. Il est ensuite filtré sur Büchner. Le volume du filtrat est réduit à l'évaporateur rotatif pour obtenir un liquide brunâtre, légèrement visqueux auquel une faible quantité d'acétonitrile est ajoutée. Cette solution est filtrée en utilisant du papier-filtre pour enlever les impuretés insolubles. Du diéthyloxy est ajouté lentement à la solution précédente pour faire précipiter le produit. Le mélange est laissé sous agitation toute la nuit. Le produit orange ainsi obtenu, est filtré sur fritté et lavé avec du diéthyloxy puis de l'eau froide. Le produit est recristallisé dans de l'acétonitrile.

Des cristaux de qualité suffisante de ce composé ont pu être obtenus pour une étude par diffraction des rayons X. La structure résolue est analogue aux structures publiées pour ce même complexe dans la littérature [106, 109].

Le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Nx})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  a été synthétisé en utilisant une voie synthétique analogue à celle du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . Le produit obtenu est de couleur orange foncé.

### 3.1.2.3 Complexe 4 : $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$

Dans un premier temps, ce complexe a été synthétisé en adaptant la procédure décrite par Rose et coll. pour la synthèse du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ . Cependant, nous n'avons pas obtenu le complexe attendu. Nous avons synthétisé ce complexe en adaptant la procédure décrite par Bakac et coll. [107] : Sous atmosphère argon, trois équivalents du ligand  $\text{dpgH}_2$  et un équivalent d'acétate de cobalt tétrahydrate sont mis en suspension dans du diéther préalablement dégazé. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes puis un excès de trifluoroborane étheré y est ajouté lentement. Le mélange est laissé sous agitation sous argon pendant une nuit. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous bullage d'air comprimé pendant 3 heures. La couleur du mélange, initialement brun foncé devient orange. Après 3 heures, le précipité est filtré et lavé à l'eau glacée puis au diéther.

## 3.2 Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Les complexes obtenus ont été analysés par différentes techniques afin de contrôler leur pureté. Ensuite, nous nous sommes intéressés, à étudier leur comportement par voltampérométrie cyclique en milieu organique (acétonitrile).

### 3.2.1 Complexes bis(glyoximate)

Les voltampérogrammes cycliques des complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  (**1**) et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]$  (**2**) dissous dans l'acétonitrile distillé sont tracés sur la figure 3.4. La concentration des composés est de 0,2 mM.

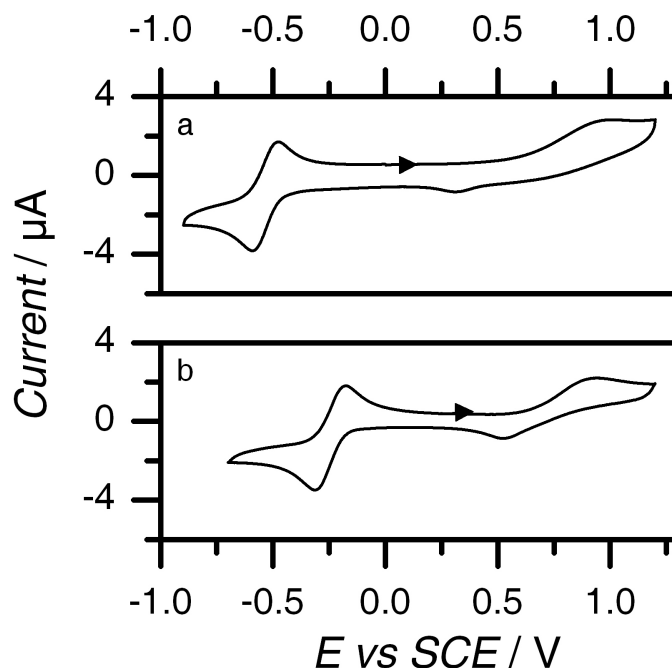


FIGURE 3.4 – Voltampérogrammes cycliques des complexes **1** (courbe a) et **2** (courbe b) 0,2 mM dans l'acétonitrile contenant  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  4 mM, électrode en carbone vitreux,  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

Composé	Co(III/II)			Co(II/I)	
	$E_{\text{pa}}$ (V vs. ECS)	$E_{\text{pc}}$ (V vs. ECS)	$\Delta E_{\text{p}}$ (mV)	$E_{1/2}$ (V vs. ECS)	$\Delta E_{\text{p}}$ (mV)
<b>1</b>	0,93	0,33	598	-0,53	95
<b>2</b>	0,94	0,51	430	-0,24	127

TABLEAU 3.1 – Potentiels des couples Co(III/II) et Co(II/I) des complexes **1**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  et **2**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$  obtenus à partir des voltampérogrammes de la figure 3.4.

Lors du balayage en potentiel, deux vagues sont observées. D'après les caractéristiques des systèmes électrochimiques reportées au chapitre 2, la première vague (aux potentiels plus positifs), est irréversible. La deuxième (aux potentiels plus négatifs) est quasi-réversible. Chacun de ces deux processus de réduction met en jeu un électron. Les valeurs des potentiels des deux couples sont reportées dans le tableau 3.1.

Les valeurs des potentiels obtenus sont identiques à celles décrites dans la littérature (tableau 3.2).

Composé	Co(III/II)	Co(II/I)	Ref.
	$E_{pa}$ (V <i>vs.</i> ECS)	$E_{1/2}$ (V <i>vs.</i> ECS)	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	$\sim 0,2$ V irréversible	-0,55	[54, 55]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	non reporté	-0,44	[57]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	$\sim 0,3$ V irréversible	-0,28	[54, 55]

TABLEAU 3.2 – Potentiels des couples Co(III/II) et Co(II/I) des complexes bis(glyoximate) dans l'acétonitrile reportés dans la littérature.

Le cobalt dans les complexes **1** et **2** de départ est au degré d'oxydation Co(II). Lors de l'oxydation (Co<sup>II</sup> vers Co<sup>III</sup>), ces complexes subissent un réarrangement important de la sphère de coordination en raison du passage d'un complexe Co(II) de configuration d<sup>7</sup> bas spin ( $S = 1/2$ ) vers un complexe Co(III) de configuration d<sup>6</sup> bas spin ( $S = 0$ ). En effet, l'existence de la distorsion de Jahn-Teller du complexe Co(II) entraîne un fort changement des paramètres structuraux dû au dépeuplement de l'orbitale de nature antiliante. D'un point de vue structural, cela se traduit par le départ des ligands axiaux (CH<sub>3</sub>CN ou H<sub>2</sub>O) lors du processus redox. C'est la raison pour laquelle, la vague Co(III/II) des deux complexes est fortement irréversible. Au contraire, la vague Co(II/I) est quasi-réversible. Cela montre que l'addition d'un électron au centre métallique n'engendre pas de réarrangements structuraux internes. Il est à noter que le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  des complexes **1** et **2** est différent. De telles observations ont déjà été reportées par Peters et coll. [54,55]. Cela confirme l'influence de la fonction latérale (R) sur le potentiel du couple Co(II/I). Peters et coll. ont également reporté la caractérisation du complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{MeCN})]^-$ , issu de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{MeCN})_2]$  [54]. Le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{MeCN})]^-$ , chimiquement stable est obtenu par réduction chimique de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{MeCN})_2]$  utilisant 1 équivalent de Na/Hg ou de Co(Cp)<sub>2</sub>. Sa structure a été reportée [54].

### 3.2.2 Complexes tris(glyoximate)

Les voltampérogrammes cycliques des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  (**3**),  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  (**4**) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Nx})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  (**5**) sont tracés sur la figure 3.5 (courbes a à c respectivement). La concentration des composés est de 1 mM.

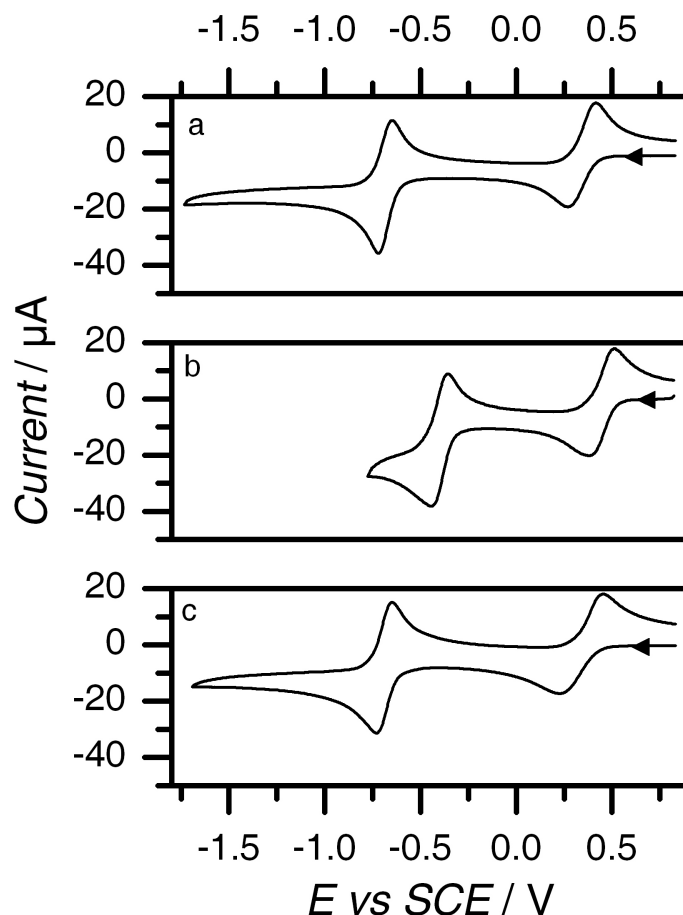


FIGURE 3.5 – Voltampérogrammes cycliques du complexe **3** (courbe a), complexe **4** (courbe b) et complexe **5** (courbe c), 1mM, acétonitrile, 0,1 M de  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ , électrode en carbone vitreux,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

Composé	Co(III/II)		Co(II/I)	
	$E_{1/2}$ (V vs. ECS)	$\Delta E_p$ (mV)	$E_{1/2}$ (V vs. ECS)	$\Delta E_p$ (mV)
<b>3</b>	0,34	145	-0,69	70
<b>4</b>	0,45	125	-0,40	90
<b>5</b>	0,34	215	-0,69	80

TABLEAU 3.3 – Potentiels des couples Co(III/II) et Co(II/I) des complexes **3**  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$ , **4**  $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$  et **5**  $[\text{Co}(\text{Nx})_3(\text{BF})_2]^+$  obtenus à partir des voltampérogrammes de la figure 3.5.

On observe un comportement similaire pour les 3 complexes. Les voltampérogrammes comportent deux vagues. La première vague est quasi-réversible et la deuxième vague (aux potentiels plus négatifs) est réversible. De façon similaire aux complexes bis(glyoximate)

**1** et **2**, chaque processus électrochimique met en jeu un électron et les deux vagues sont associées à trois états d'oxydation du cobalt. Les valeurs des potentiels des deux couples sont reportées dans le tableau 3.3.

Contrairement aux complexes bis(glyoximate), la première vague des trois complexes tris(glyoximate) est quasi-réversible. Ceci peut s'expliquer par la structure des ligands autour du centre métallique. En effet, la structure "cage" empêche le départ d'un des ligands glyoxime hors de la sphère de coordination du cobalt lors de la réduction Co(III/II). Cependant, au cours de cette réduction, il se produit une certaine réorganisation de la sphère de coordination autour du cobalt. Ce qui explique pourquoi  $\Delta E_p$  est plus importante que celle de la deuxième vague de réduction. Cette réorganisation est néanmoins moins importante que dans le cas des complexes bis(glyoximate) car la vague reste de nature quasi-réversible. Borhardt et coll. ont reporté le caractère réversible de la vague du couple Co(III/II) ainsi que les potentiels de demi-vague des complexes **3** et **5** [110]. Ces valeurs diffèrent légèrement de celles de nos composés (0,28 V et 0,29 V *vs.* ECS au lieu de +0,34 V *vs.* ECS).

Voloshin et coll. ont reporté des résultats obtenus avec le complexe  $[\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2]$  où la fonction R est remplacée par des chlores [103, 106]. Dans ce complexe, le cobalt est au degré d'oxydation +II. Le voltampérogramme de ce complexe en solution dans le dichlorométhane montre également deux vagues. La vague Co(II/I) à -0,27 V *vs.*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  est réversible alors que la vague Co(II/III) à 0,97 *vs.*  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  est irréversible. Il a été également reporté que l'oxydation du complexe  $[\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2]$  conduit à sa destruction (la forme oxydée de ce complexe est insoluble et reste adsorbée à la surface de l'électrode). Nous remarquons que dans le cas des complexes tris(glyoximate), l'effet électroattracteur de la fonction R n'a pas la même influence sur le potentiel  $E_{1/2}$  des couples Co(III/II) et Co(II/I). Le potentiel de la vague Co(III/II) est peu modifié alors que celui du couple Co(II/I) change fortement. Ce potentiel varie de -0,69 V *vs.* ECS pour les alkyles (complexe **3** et **5**) à -0,40 *vs.* ECS pour le phényle (complexe **4**). Ces expériences confirment l'influence des fonctions latérales R sur les potentiels  $E_{1/2}$  des complexes étudiés.

Conclusion : Les voltampérogrammes des complexes **1** à **5** mettent en évidence la présence de trois états d'oxydation du cobalt : Co(III), Co(II) et Co(I). Les voltampérogrammes cycliques des cinq complexes montrent le même comportement :

- Le  $\Delta E_p$  de la vague Co(III/II) est plus important que celui de la vague Co(II/I).

Ce phénomène est la conséquence d'une réorganisation de la sphère de coordination plus importante lors du passage de Co(III) à Co(II) que celle de Co(II) à Co(I).

- Le potentiel  $E_{1/2}$  du couple Co(II/I) dépend fortement de l'électro-activité de la fonction latérale R du ligand alors que le potentiel  $E_{1/2}$  du couple Co(III/II) n'en dépend pas. Cette observation nous laisse penser qu'il y a une délocalisation de l'électron entre le centre métallique et le squelette ligand quand ces complexes sont à l'état réduit Co(I).

### 3.2.3 Détermination des coefficients de diffusion

La connaissance du coefficient de diffusion des différents complexes permet de comparer leur mobilité et d'analyser les mécanismes de réductions des protons. Parallèlement à notre précédente étude voltampérométrique, nous avons mesuré la valeur des coefficients de diffusion des composés **1** à **3** dans l'acétonitrile à 25 °C. Pour cela, nous avons mesuré l'évolution de l'intensité de pic en faisant varier de la vitesse de balayage (*cf.* chapitre 2). Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile à 25°C avec une concentration de 4 mM en électrolyte support.

En voltampérométrie cyclique, une modification de la vitesse de balayage induit une évolution du voltampérogramme (§2.2.2). Pour un système réversible ou quasi-réversible, on observe une variation de l'intensité de pic et de l'écart entre potentiels de pic. Dans les équations régissant ces dépendances, le coefficient de diffusion apparaît dans l'expression du coefficient directeur de la droite. Ainsi, tout autre paramètre étant connu, ce coefficient de diffusion peut être calculé à partir des voltampérogrammes cycliques mesurés à diverses vitesses de balayage en potentiel  $v_b$  :

$$i_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot A \cdot v_b^{1/2} \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \quad (3.5)$$

Avec A la surface de l'électrode en  $\text{cm}^2$ , D le coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C_0$  la concentration de l'espèce en solution en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $v_b$  la vitesse de balayage en  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $i_p$  le courant de pic en A. Les voltampérogrammes cycliques des trois complexes de cobalt oxime obtenus à différentes vitesses de balayage sont présentés sur les figures 3.6 a, b et c. On observe bien expérimentalement les effets attendus sur l'amplitude des vagues ainsi que sur l'écart entre les potentiels de pic.

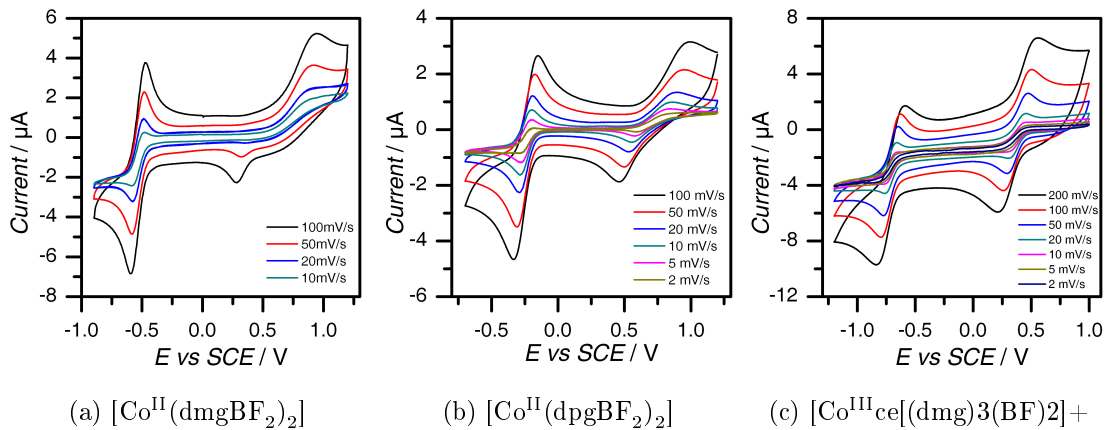


FIGURE 3.6 – Voltampérogrammes des complexes **1**, **2** et **3** à différentes vitesses de balayage, acétonitrile, 4 mM de  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ , électrode en carbone vitreux, 25°C.

Nous avons tracé la variation d'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage à partir des données présentées sur la figure 3.6. Une régression linéaire nous permet d'accéder aux équations  $i_p = f(v_b^{1/2})$  pour les trois complexes (figure 3.7).

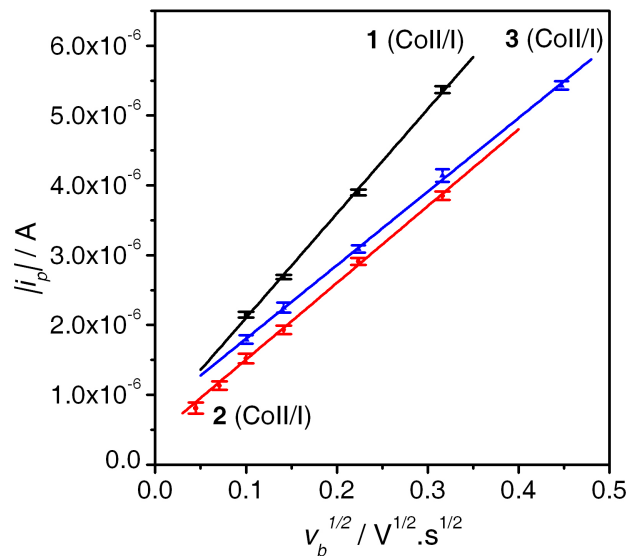


FIGURE 3.7 – Courbe représentant  $i_p = f(v_b^{1/2})$  pour les complexes **1**, **2** et **3**.

Les droites ne passent pas par 0 malgré les barres d'incertitude. Cela peut provenir d'un manque de précisions dans la thermostatisation. Les équations des droites sont :

Complexe **1**  $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$   $y = 1,495 \cdot 10^{-5}x$   $R^2 = 0,99828$

Complexe **2**  $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$   $y = 1,096 \cdot 10^{-5}x$   $R^2 = 0,98865$

Complexe **3**  $\text{Co}(\text{II}/\text{I})$   $y = 1,054 \cdot 10^{-5}x$   $R^2 = 0,99923$



A partir de l'équation 3.5 et des équations des droites, nous pouvons accéder à la valeur des coefficients de diffusion pour nos 3 métaloximes. Pour ce calcul, nous avons utilisé :  $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ,  $n = 1$  et  $C_0 = 2.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$ . Les résultats sont reportés dans le tableau 3.4. Il existe une relation simple entre coefficient de diffusion et masse molaire.

Complexe	D ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
$[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2]$	$15,5.10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2]$	$8,3.10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$	$7,7.10^{-6}$

TABLEAU 3.4 – Coefficients de diffusion des complexes **1**, **2** et **3** déterminés pour le couple Co(II/I) dans l'acétonitrile, à 25 °C.

### 3.3 Stabilité des complexes en milieu acide

Dans les électrolyseurs industriels, la réduction des protons se fait généralement en milieu fortement acide. Les catalyseurs utilisés doivent donc être stable en milieu acide fort ( $\text{pH} \sim 0$ ). Nos études sur la réactivité électrochimique de nos complexes de cobalt envers la réduction des protons ont été menées dans l'acétonitrile en présence acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) comme source de protons. Pour évaluer la stabilité de nos complexes de cobalt, nous avons suivi l'évolution de leur spectre d'absorption en UV-Visible en solution acétonitrile en présence d'un excès d'acide sulfurique.

#### 3.3.1 Complexes bis(glyoximate)

##### 3.3.1.1 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Le cobalt dans le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  est au degré d'oxydation +II. Nous avons enregistré le spectre d'absorption de ce complexe dans l'acétonitrile dans le domaine UV-Visible (figure 3.8). Ce spectre montre 3 bandes d'absorption proches des valeurs reportées [102] : 423 nm ( $3,0.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 321 nm ( $3,7.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 265 nm ( $8,0.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

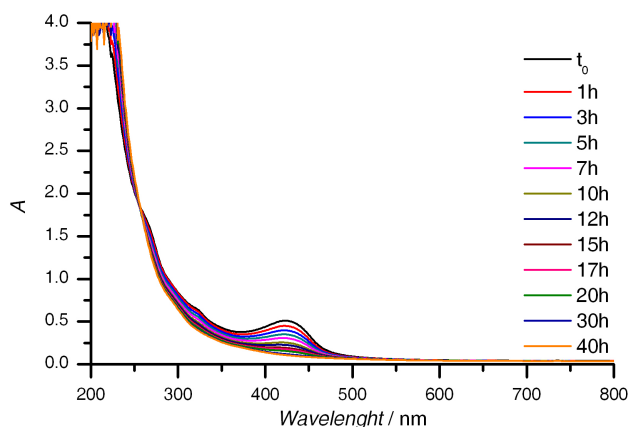


FIGURE 3.8 – Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution 0,2 mM de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  dans l'acétonitrile en présence d'acide sulfurique 2 mM.

Nous avons suivi ensuite l'évolution de la bande à 423 nm pendant 2 jours, l'absorption à cette longueur d'onde diminue de 50% au bout de 10 h et disparaît au bout de 40 h. Cela signifie que le complexe initial se dégrade rapidement en milieu acide fort.

### 3.3.1.2 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

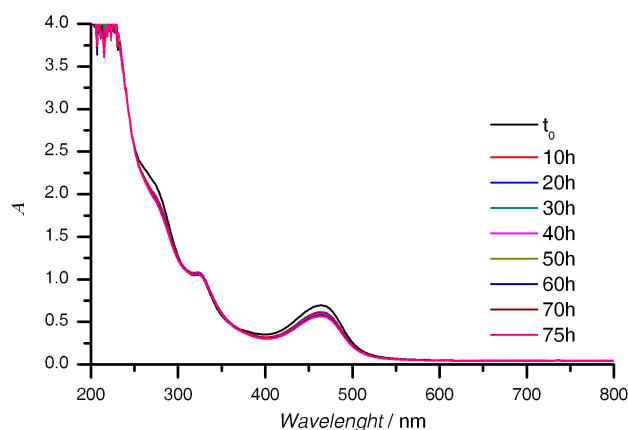


FIGURE 3.9 – Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution 0,2 mM de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  dans l'acétonitrile en présence d'acide sulfurique 2 mM.

Le spectre UV-Visible du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  dans l'acétonitrile (figure 3.9) a la même allure que celui du complexe  $[(\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)]$ . Il existe 3 bandes d'absorption avec des longueurs d'onde légèrement décalées : 464 nm ( $7,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 323 nm ( $10,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 272 nm ( $21,8 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La dégradation du complexe est évaluée en suivant l'évolution de la bande à 464 nm pendant plus de 3 jours.

Au bout de 75 h, l'absorption à cette longueur d'onde a diminué de 18% seulement. Ce complexe est plus stable que le complexe précédent.

### 3.3.2 Complexes tris(glyoximate) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$

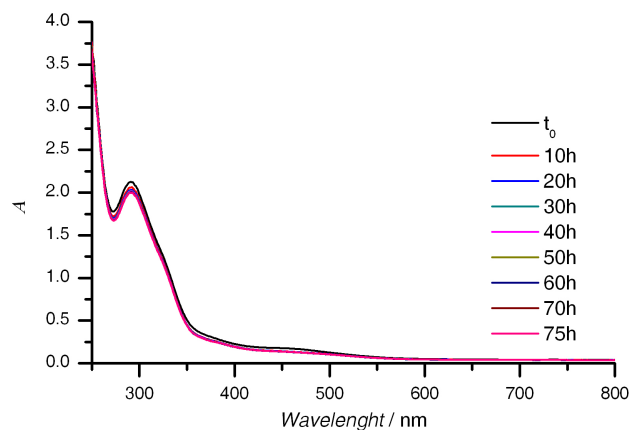


FIGURE 3.10 – Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution 0,2 mM de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  dans l'acétonitrile en présence d'acide sulfurique 2 mM.

Le spectre UV-Visible de ce complexe présente une bande d'absorption à 293 nm ( $10,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). En présence d'acide, l'absorption de cette bande diminue de 6,2 % seulement après 75 h.

### 3.3.3 Conclusion sur la stabilité des complexes en milieu acide

La stabilité des complexes de **1** à **3** en milieu acide a été évaluée par spectroscopie UV-Visible. En solution dans l'acétonitrile, en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , les trois complexes étudiés montrent une dégradation plus ou moins rapide. Les complexes bis(glyoximate)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$  sont moins stables en solution que le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$ .

Néanmoins, la caractérisation électrochimique de ces complexes en milieu organique (acétonitrile) en présence d'acide reste valable car ces expériences n'excèdent pas 5h. Concernant les expériences dans l'électrolyseur expérimental, nous verrons que l'activité des complexes est beaucoup plus longue. Les complexes seront adsorbés à la surface d'un noir de carbone et déposés sur la surface de l'électrode au lieu d'être solubilisés dans le solvant, ce qui sans doute accoît leur stabilité.

## 3.4 Activité catalytique

Comme indiqué plus haut, les études sur la réactivité électrochimique de ces complexes vis-à-vis de la réduction des protons ont été réalisées dans l'acétonitrile en présence d'acide sulfurique. Pour évaluer leur efficacité catalytique, nous avons calculé  $E_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2}^0$  dans l'acétonitrile en utilisant l'équation 1.54 (page 22) reportée dans le chapitre 1. L'acide sulfurique est un di-acide dont les 2 valeurs de  $\text{pK}_a$  sont 7,8 pour le couple  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$  et 25,9 pour le couple  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  [40]. Les potentiels thermodynamiques  $E_{\text{HA}/\text{H}_2}^0$  correspondant à deux déprotonations successives de l'acide sulfurique sont [40] :

$$\text{pK}_{a1} (\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = 7,8 ; E_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2}^0 = -0,60 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc} \text{ ou } -0,20 \text{ V vs. ECS},$$

$$\text{pK}_{a2} (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 25,9 ; E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2}^0 = -1,67 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc} \text{ ou } -1,27 \text{ V vs. ECS}.$$

La valeur de  $\text{pK}_{a2}$  est élevée. Par conséquent, la valeur de  $E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2}^0$  est très négative. Nous ne considérons que la première déprotonation de l'acide sulfurique lors de l'étude de l'activité catalytique des complexes de cobalt. Ainsi, "l'équivalent  $\text{H}^+$ " est défini comme le rapport entre la concentration d'acide et la concentration en catalyseur en solution, en considérant uniquement la première déprotonation de l'acide sulfurique.

La figure 3.11 montrent les voltampérogrammes cycliques obtenus avec une solution d'acide sulfurique à 0,6 mM dans l'acétonitrile en absence (courbe a) et en présence des complexes **1** (courbe b), **2** (courbe c) et **3** (courbe d). La concentration des complexes est de 0,2 mM. Les voltampérogrammes mesurés avec les complexes sans acide sont tracés pour comparaison.

Nous observons qu'en présence d'acide, l'intensité du courant cathodique de la vague  $\text{Co(II/I)}$  augmente. Ce comportement est caractéristique d'une activité électrocatalytique [81]. Pour comparer l'efficacité des catalyseurs, nous définissons le potentiel de la réaction de dégagement de l'hydrogène  $E_{\text{her}}$  qui est le potentiel de pic cathodique enregistré en présence du catalyseur et de 3 équivalents d'acide. Les valeurs de  $E_{\text{her}}$  des trois complexes **1**, **2** et **3** ainsi que la surtension définie précédemment (chapitre 1) par rapport à  $E_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2}^0$  sont rassemblées dans le tableau 3.5.

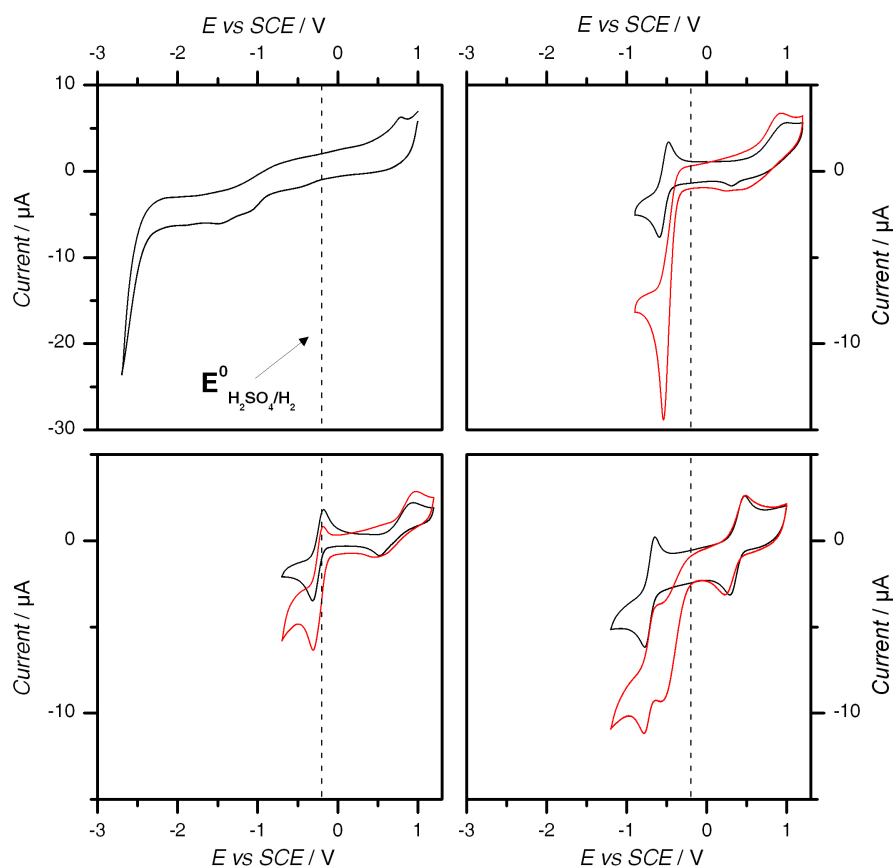


FIGURE 3.11 – Voltampérogrammes de (a) : acide sulfurique 0,6 mM, (b) complexe **1** 0,2 mM sans (courbe noire) et avec 0,6 mM d'acide sulfurique (courbe rouge), (c) complexe **2** 0,2 mM sans (courbe noire) et avec 0,6 mM d'acide sulfurique (courbe rouge), (d) complexe **3** 0,2 mM sans (courbe noire) et avec 0,6 mM d'acide sulfurique (courbe rouge), électrode carbone vitreux,  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Complexe	$E_{\text{her}}$ (vs. ECS)	Surtension
<b>1</b>	-0,54 V	0,34 V
<b>2</b>	-0,31 V	0,11 V
<b>3</b>	-0,77 V	0,57 V

TABLEAU 3.5 – Potentiels d'électrode  $E_{\text{her}}$  et surtensions de la réduction  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{H}_2$  en présence de catalyseur de cobalt.

La forme des voltampérogrammes des complexes **1**, **2** et **3** change en fonction que la quantité d'acide ajoutée (figure 3.12). Plus la quantité d'acide augmente, plus l'intensité de la vague catalytique augmente. Cependant, le comportement catalytique des complexes **1** et **2** diffère de celui du complexe **3**. En effet, avec les complexes bis(glyoximate) **1** et

2, la vague catalytique est observée à un potentiel avoisinant celui du couple Co(II/I). Dans le cas du complexe tris(glyoximate)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]^+$ , nous observons un pré-pic de catalyse qui apparaît à un potentiel légèrement plus positif que celui de la réduction Co(II/I). Lorsque le ratio acide/catalyseur augmente, ce pré-pic est déplacé vers des potentiels plus négatifs et fusionne avec la vague catalytique située à proximité du potentiel de la vague Co(II/I), tandis que l'intensité globale du processus catalytique augmente.

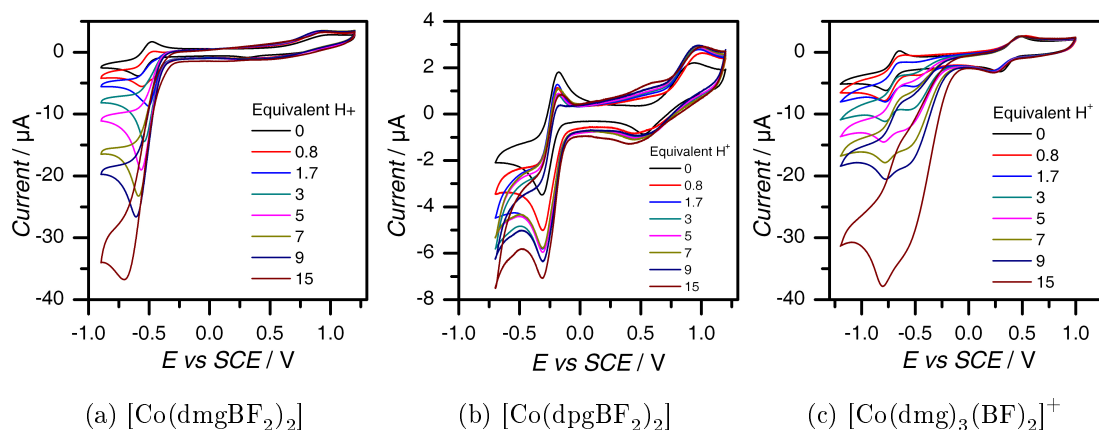
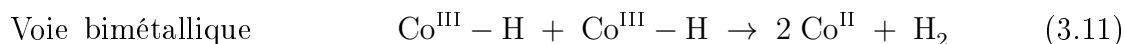
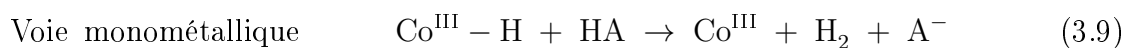


FIGURE 3.12 – Evolution des voltampérogrammes des complexes **1**, **2** et **3** en présence d'une quantité croissante d'acide sulfurique, électrode carbone vitreux,  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Concernant les complexes bis(glyoximate)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$ , la vague catalytique ayant une forme de "pic" est visible jusqu'à 15 équivalents de protons, ce qui indique que le processus électrocatalytique est suffisamment rapide pour que le courant soit contrôlé par la diffusion du substrat à la surface de l'électrode de travail [82]. Peters et coll. ont observé le même comportement pour les composés **1** et **2** : pour de faibles concentrations d'acide trifluoroacétique ( $\text{pK}_a = 12,7$  dans l'acétonitrile [39]), la vague catalytique a une forme de type "pic" et pour des concentrations plus importantes d'acide, elle adopte une forme de type "plateau" [55]. Dans ce cas, la cinétique est limitée par la catalyse [81, 82]. L'étude mécanistique de la réduction des protons par les complexes **1** et **2** a fait l'objet de plusieurs études [54, 57]. Les équations 3.6 à 3.11 illustrent le mécanisme de catalyse reporté par Peters et coll. [54].





Selon ce mécanisme, deux réductions mono-électronique successives de Co(III) ont lieu pour former l'espèce réactive Co(I). Un ligand axial du complexe peut être remplacé par un proton. Ensuite, deux électrons venant de l'entité Co(I)-H sont ensuite transférés vers le proton. Il se forme alors un hydruure de cobalt Co(III)-H. A ce stade, deux mécanismes possibles peuvent avoir lieu : soit l'espèce Co(III)-H réagit avec un proton dans le milieu et donne une molécule de H<sub>2</sub> et régénère le complexe de Co(III), soit deux entités Co(III)-H réagissent ensemble pour donner une molécule de H<sub>2</sub> et deux molécules de complexe à l'état Co(II). L'existence de l'hydruure a été confirmée par voltammétrie cyclique [54, 57, 111] et calcul théorique [112].

Dans le cas du composé [Co<sup>III</sup>(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, le mécanisme de catalyse reste inconnu. La forme "cage" des ligands autour du centre métallique laisse penser qu'un mécanisme coopératif mettant en jeu deux centres métalliques est peu probable. Au cours de nos travaux, nous avons effectués différentes expériences afin de caractériser l'état Co(I) du complexe réduit. Ces résultats seront présentés dans le paragraphe 3.5 ci après. Par ailleurs, l'équipe du LEM (Université Paris Diderot) a réalisé une étude mécanistique plus détaillée de cette activité catalytique avec les complexes de clathrochélates de cobalt. Ainsi, dans ce manuscrit, nous ne mettrons pas l'accent sur cet aspect.

### 3.5 Caractérisations du complexe 3 [Co(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>

Comme déjà indiqué, le mécanisme catalytique des complexes de la famille cobalt tris(glyoximate) n'a pas encore été élucidé. Dans ce type de complexe, le potentiel de demi-vague du deuxième processus de réduction est très lié à la nature du ligand dans la sphère de coordination du cobalt. Cette observation nous indique que le processus de la deuxième réduction est centré sur le squelette du ligand plutôt que sur le métal. Dans ce paragraphe nous décrivons les études théoriques et expérimentales réalisées pour déterminer les différents états d'oxydation du complexe [Co(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]<sup>n</sup> (n = +1, 0, -1). Pour décrire les propriétés électroniques de ces complexes de façon plus rigoureuse, nous adoptons la nomenclature suivante :

- Complexe oxydé pour désigner l'espèce  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$ ,
- Complexe neutre pour désigner l'espèce  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^0$ ,
- Complexe réduit pour désigner l'espèce  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ , dans lequel le degré d'oxydation du cobalt est inconnu et fait l'objet de nos études.

### 3.5.1 Spectro-électrolyse

A l'aide du montage décrit dans le chapitre 2, nous avons pu enregistrer les spectres UV-Visible du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$ . Ce complexe, initialement sous forme oxydée  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  peut subir deux réductions successives pour former le complexe neutre  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  puis le complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ . Les évolutions spectrales pendant les deux réductions sont présentées sur les figures 3.13 et 3.14 respectivement.

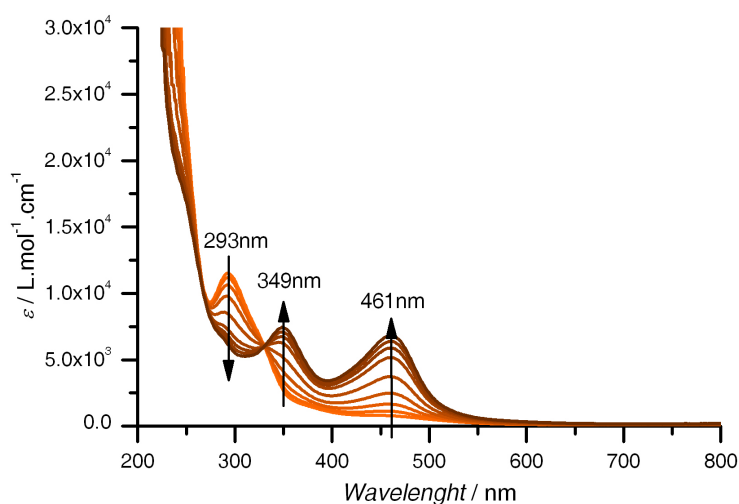


FIGURE 3.13 – Evolution du spectre UV-Visible du complexe oxydé  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  lors de l'électrolyse à  $-0,2 \text{ V vs. ECS}$  pour former le complexe neutre  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ .

Le complexe initial  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  peut subir deux réductions successives pour aboutir à l'espèce  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ . Les spectres UV-Visible enregistrés pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  soumis à un potentiel d'électrolyse de  $-0,2 \text{ V vs. ECS}$  sont reportés sur la figure 3.13. Cette réduction conduit à  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  [110]. Pendant ce processus de réduction monoélectronique, nous observons une modification spectrale de l'absorption. La bande d'absorption à 293 nm décroît tandis que 2 bandes apparaissent à 349 nm et à 461 nm. Cette transformation spectrale est accompagnée d'un changement de couleur de la solution : initialement orange, elle devient progressivement marron.



En fin d'électrolyse, le spectre obtenu correspond à la formation de l'espèce  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ . Cette hypothèse est confortée si l'on considère le comportement en réduction du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  décrit par Boston et coll. [113] : la réduction de ce composé en présence d'ions iodures en solution organique, aboutit à la formation d'un complexe de Co(II). Le spectre du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  est similaire à celui de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  reporté par Voloshin et coll. [106]. La présence de points isobestiques (331 nm) lors de processus redox indique (i) l'existence de deux espèces en solution et (ii) que ce processus de transfert d'électron est réversible, du moins dans les conditions de l'expérience.

Les spectres de transition enregistrés au cours de la seconde réduction monoélectronique à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$  sont présentés sur la figure 3.14.

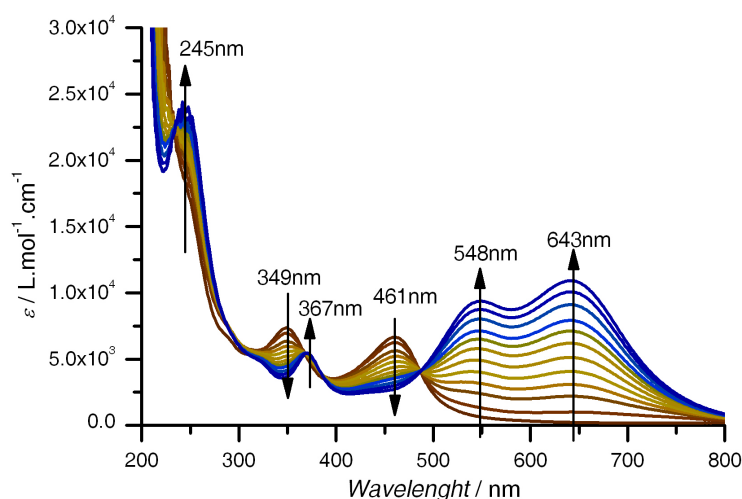


FIGURE 3.14 – Evolution du spectre UV-Visible du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  au cours de l'électrolyse à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$

Quatre nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 245, 367, 548 et 643 nm, pendant que les bandes à 349 et 461 nm disparaissent. On note la présence de trois points isobestiques à 303, 389 et 448 nm indiquant que le processus est réversible. Au cours de la réduction, la couleur de la solution passe de marron à bleu foncé. L'apparition de bandes de basse énergie au cours de la réduction du complexe Co(II) est comparable à celles observées dans le spectre UV-Visible du complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2]^-$  publié par Voloshin et coll. [106]. En effet, ces auteurs ont pu isoler les complexes  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BX})_2]^-$  (avec  $\text{X} = \text{F}, \text{Ph}$  ou  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) qui sont stables à l'air pendant plusieurs mois. Les deux bandes dans la zone 550-650 nm sont associées aux bandes de transfert de charge ( $\pi_d$  vers  $\pi^*$

ligand) observées pour le complexe tris(2,2'-bipyridine)-cobalt(I) [114, 115]. Il y a donc délocalisation de l'électron entre le centre métallique et les ligands. Il est aussi intéressant de noter que le spectre d'absorption électronique de cette espèce réduite présente de grandes similitudes avec le complexe de cobalt(I) dans la famille des bis(glyoximate) reportés par Peters et coll. [54].

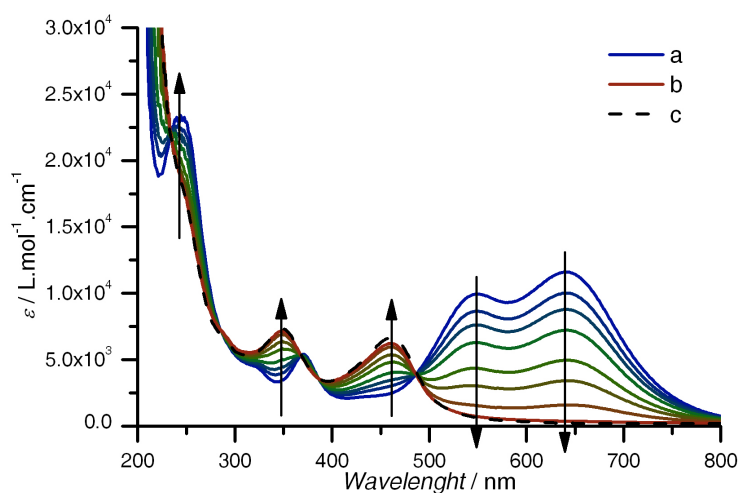


FIGURE 3.15 – Evolution spontanée du spectre UV-Visible du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  après arrêt de l'électrolyse à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$ .

Contrairement à  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BX})_2]^-$  (Voloshin et coll.), notre produit de réduction  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  n'est pas stable. Après électrolyse, nous observons un retour progressif et spontané au complexe  $\text{Co}(\text{II})$  (figure 3.15). La courbe 3.15 a été enregistrée à la fin de l'électrolyse à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$ . La courbe 3.15 b a été enregistrée 30 minutes après la fin de l'électrolyse. Les spectres intermédiaires sont également tracés. La courbe 3.15 c est le spectre obtenu avant l'électrolyse à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$ . Nous retrouvons le même spectre du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$ . La réduction à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$  est donc réversible. Cette oxydation retour de  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  à  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  en absence de polarisation peut être due aux traces d'oxygène présentes dans la cellule électrochimique.

### 3.5.2 Etudes de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE est une méthode de choix pour caractériser les complexes métalliques possédant des électrons célibataires. Aussi, nous avons utilisé cette technique pour caractériser les différents états redox de nos complexes. Les études ont été menées sur les échantillons

des solutions électrolysées. Toutes les expériences ont été réalisées dans l'acétonitrile avec une concentration en électrolyte support ( $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ) de 0,2 M. La concentration du complexe est de 2 mM. Lors de l'électrolyse préparative, l'électrode de travail est un tore en carbone vitreux dont la dimension avoisine celle de la cellule afin que toute la solution soit électrolysée. La contre-électrode est une feuille de platine et l'électrode de référence est  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$ . L'électrode de travail utilisée pour la voltampérométrie cyclique est en carbone vitreux. Durant l'électrolyse, la solution est homogénéisée à l'aide d'un barreau aimanté et maintenue sous flux d'argon. D'après les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible, l'espèce réduite  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  n'est pas stable à température ambiante. Afin d'augmenter la stabilité de ces espèces réduites, nous avons conduit l'électrolyse préparative à  $-30^\circ\text{C}$ . Les spectres RPE ont été réalisés en bande X, et en mode perpendiculaire, à une fréquence de 9,4 GHz. Pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$ , deux électrolyses préparatives successives ont été réalisées à 0,2 V puis -1,2 V *vs.* ECS.

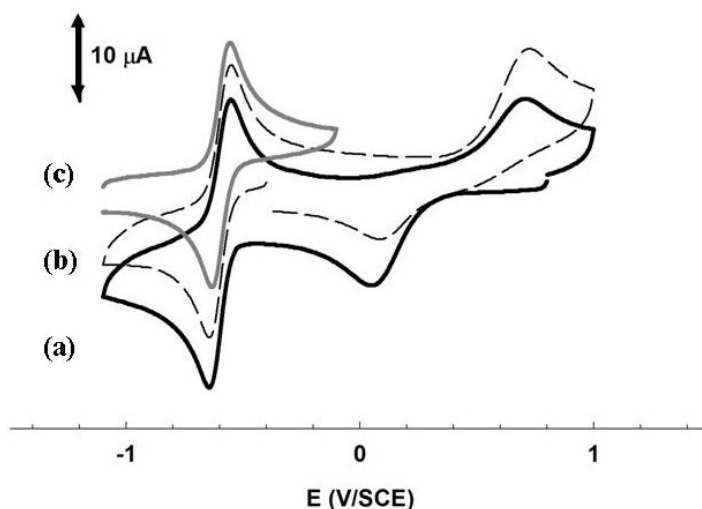


FIGURE 3.16 – Voltampérogrammes cycliques du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$  (a) : avant électrolyse, (b) : après l'électrolyse à -0,2 V *vs.* ECS et (c) : après l'électrolyse à -1,2 V *vs.* ECS.

Les voltampérogrammes enregistrés initialement, après la première électrolyse et après la seconde sont tracés sur la figure 3.16. Il est à noter que lors de l'étude électrochimique en solution et à basse température, la première vague redox  $\text{Co}(\text{III}/\text{II})$  prend le caractère d'un processus de transfert d'électron lent. Comme nous l'avons mentionné plus haut, des réarrangements structuraux s'opèrent pour ce couple redox. Ainsi cet effet est accentué en enregistrant les voltampérogrammes à basse température.

Avant électrolyse, l'ion cobalt du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$  est au degré d'oxydation +III avec une configuration électronique  $d^6$  dans un état bas-spin. Ce composé est silencieux en RPE (figure 3.17 a.)

Après l'électrolyse à  $-0,2 \text{ V vs. ECS}$ , la solution devient marron et le spectre du complexe neutre  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  est montré sur la figure 3.17 b. Ce spectre est typique d'un complexe de cobalt(II)  $d^7$  bas-spin hexacoordonné. La forme à huit raies montre l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire du cobalt ( $I = 7/2$ ). Ce spectre est en accord avec les signatures RPE d'espèces macrocycliques analogues [103]. L'allure du spectre montre un système à caractère anisotrope et dénote l'existence de trois valeurs distinctes du facteur  $g$ .

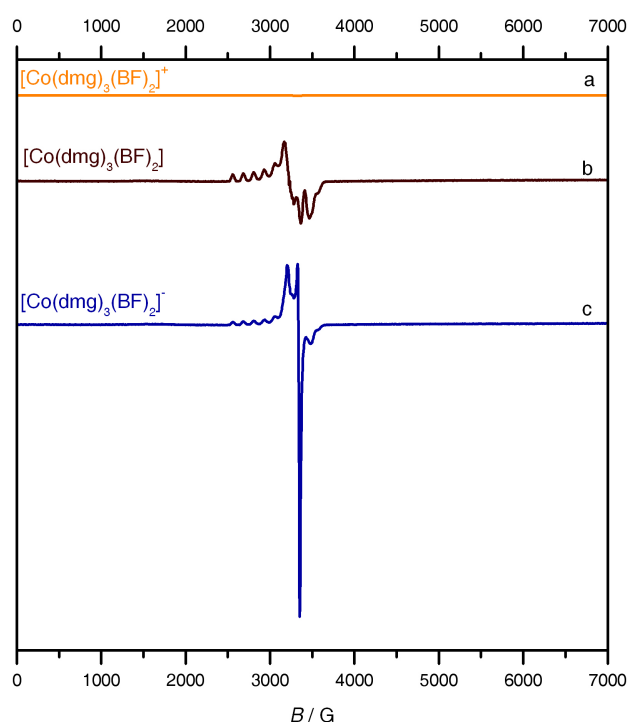


FIGURE 3.17 – Spectres RPE enregistrés en bande X (9,4 GHz), à 5 K, mode perpendiculaire, du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$  (a) : avant électrolyse, (b) : après électrolyse à  $-0,2 \text{ V vs. ECS}$  et (c) : après électrolyse à  $-1,2 \text{ V vs. ECS}$ .

Nous avons simulé le spectre. Cela donne trois valeurs de  $g$  et trois valeurs du couplage hyperfin : le spectre obtenu à 10 K montre une forte anisotropie et huit raies. Le spectre RPE expérimental du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  et le spectre simulé du même produit sont tracés sur la figure 3.18. Les paramètres  $g$  et  $A$  ont été obtenus par simulation du spectre expérimental. Nous avons trouvé :  $g_1 = 2,23$ ,  $g_2 = 2,06$ ,  $g_3 = 1,98$  et  $A_1 = 128 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_3 = 44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont semblables à celles trouvées par

Voloshin et coll. pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF}_2)_2]$  [103].

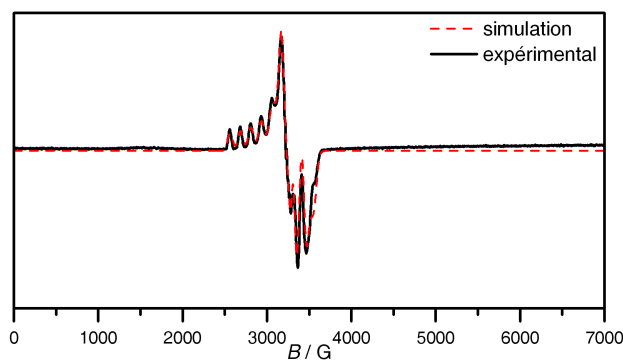


FIGURE 3.18 – Spectre RPE expérimental enregistré en bande X (9,4 GHz), à 5 K en mode perpendiculaire du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]$  et spectre simulé correspondant.

Afin d'effectuer des comparaisons, nous avons synthétisé le complexe "cage" de Co(II) entouré par un ligand macrocyclique possédant six fonctions imines  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{imBT})]^{2+}$ . La structure obtenue par diffraction des rayons X montre que l'ion Co(II) est dans une géométrie octaédrique, contrairement au système de Co(II) du complexe chlatrochélate  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]$  qui adopte une géométrie proche de  $D_{3h}$ .

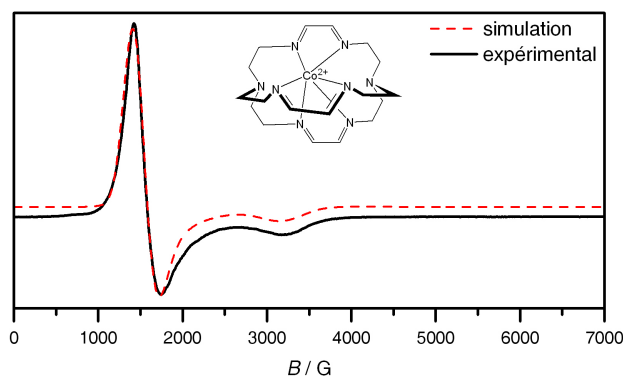


FIGURE 3.19 – Spectre RPE expérimental enregistré en bande X (9,4 GHz), à 5 K, mode perpendiculaire du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{imBT})]^{2+}$  et spectre simulé correspondant.

Le spectre RPE du complexe  $[\text{Co}(\text{imBT})]_2^+$  en solution gelée est caractéristique d'un cobalt(II) dans un état de spin  $3/2$  (figure 3.19). Sur ce spectre, les signaux sont détectés pour  $g \sim 2$  et  $g \sim 4$ .

Le spectre RPE du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  a également été enregistré pour comparaison. La figure 3.20 montre les spectres RPE des ces deux complexes en absence et en présence de pyridine.

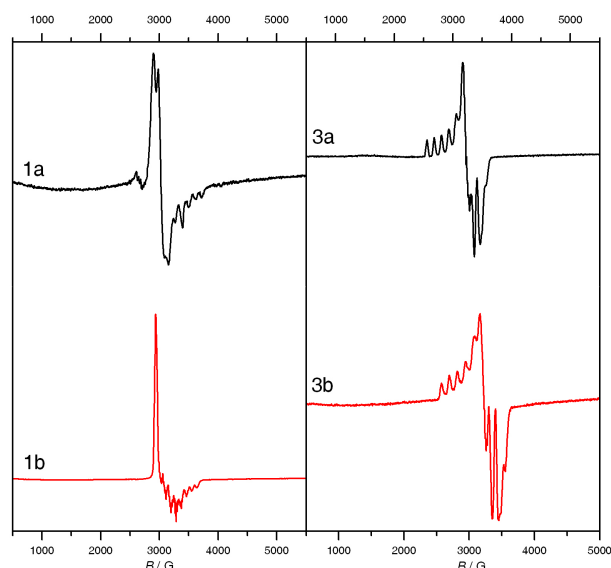


FIGURE 3.20 – Spectres RPE des composés **1**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  et **3**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  sans (a) et avec (b) pyridine.

Le spectre du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  est différent du spectre obtenu avec le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$ . Ce dernier montre une symétrie axiale, avec 2 valeurs de  $g$  distinctes et 8 raies. Des résultats similaires ont été reportés par Espenson et coll. [102]. En présence de pyridine, les 2 complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  ne se comportent pas de la même façon. Dans le cas du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$ , on n'observe pas de modification du signal en présence d'un ligand exogène tel que la pyridine. Ceci reflète le fait que la sphère de coordination du cobalt hexacoordonné est saturée, empêchant la coordination de la pyridine. A l'inverse, l'ajout de pyridine altère la morphologie du spectre RPE du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$ , indiquant une coordination de cette dernière au centre métallique.

Après la seconde électrolyse, l'espèce générée  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  montre le même spectre que celui obtenu avec le  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$ , avec l'apparition d'un signal intense vers  $g = 2$ . Ce signal correspond à l'apparition d'un radical. Notre observation est en désaccord avec les données de Voloshin concernant le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF}_2)]^-$ . En effet, le spectre RPE de ce dernier enregistré à 4 K est silencieux. Cette observation exclut la possibilité de formation d'un radical.

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées par Voloshin et coll. sur le complexe  $[\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF}_2)]^-$  montrent un spin total  $S = 1$ . Une possibilité pour expliquer un tel état de spin est que l'ion cobalt dans le complexe  $[\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF}_2)]^-$  est au degré d'oxydation  $+I$ , avec une configuration électronique,  $d^8$  haut spin ( $S = 1$ ). Nous avons

vérifié cette observation sur notre complexe en enregistrant le spectre RPE de l'espèce  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  en mode parallèle afin de détecter les espèces à spin entier. Nous n'avons observé aucun signal. L'absence de signal peut être interprétée comme l'absence d'une espèce à spin entier ou une limite de détection de l'appareil.

Néanmoins, nous n'avons pas d'interprétation complète du spectre RPE du  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  en mode perpendiculaire. Nous pouvons envisager la formation d'un radical anion avec l'état de spin du  $\text{Co}(\text{II})$  ( $S = 1/2$ ) qui reste inchangé. Dans ce cas, le spin électronique du  $\text{Co}(\text{II})$  devrait être en interaction avec l'électron célibataire situé sur le ligand conduisant à un état de spin total  $S = 0$  suite à un couplage antiferromagnétique ou  $S = 1$  résultant de l'interaction ferromagnétique entre les deux porteurs de spin. Dans un deuxième cas de figure, l'état de spin du  $\text{Co}(\text{II})$  basculerait dans un état haut spin  $S = 3/2$ , et l'interaction d'échange avec l'électron célibataire sur le squelette organique conduirait à une espèce avec un spin total  $S = 1$  par couplage antiferromagnétique, d'où l'absence de signal en RPE mode perpendiculaire.

Comme nous l'avons signalé, l'espèce réduite  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  est instable et nous pouvons aussi imaginer que lors du prélèvement de la solution de la cellule électrochimique, la solution risque d'être exposée à l'air. Ce qui peut conduire à une dégradation du complexe formé. Pour remédier à ce problème, nous avons essayé de générer l'espèce  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  par voie photochimique. Pour cela, nous avons utilisé le chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et un donneur d'électron sacrificiel (triéthanol amine, TEOA) pour produire l'espèce réduite du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ . L'irradiation du tube RPE contenant le mélange chromophore, l'agent donneur d'électron et le complexe vers 450 nm permet de réduire le  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ . Au cours de cette expérience, il n'y a pas de prélèvement à effectuer et donc pas de risque de dégradation du produit au contact avec de l'air. Ces expériences ont été réalisées au CEA de Saclay par le Dr. C. Herrero. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence la formation du complexe  $\text{Co}(\text{II})$  présentant les mêmes caractéristiques que précédemment. Le spectre du  $\text{Co}(\text{II})$  est moins résolu, ceci étant dû aux différentes conditions d'enregistrement. Le spectre du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  avant irradiation est reporté sur la figure 3.21.

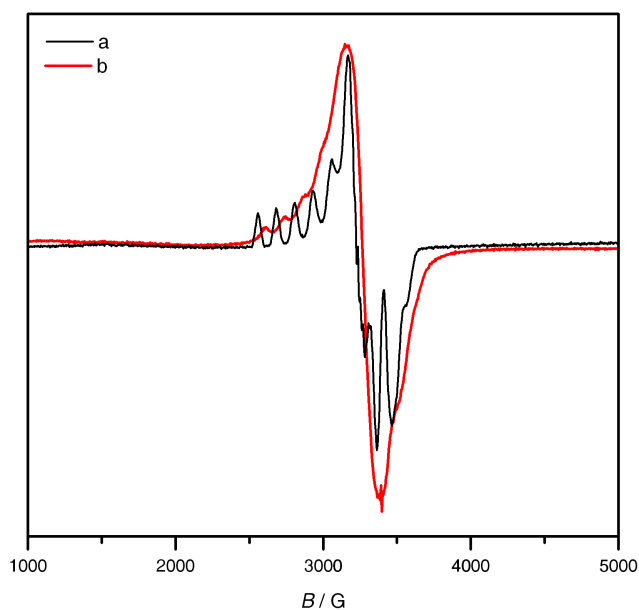


FIGURE 3.21 – Spectre RPE de : (a) complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  obtenu par électrolyse de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  à  $-0,2$  V vs ECS et (b) complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  en présence de  $100 \mu\text{M}$  de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$  et  $250$  mM de TEOA avant irradiation.

Après 5 minutes d'irradiation du tube RPE à  $450$  nm, le signal du  $\text{Co}(\text{II})$  diminue fortement et le signal d'un radical organique apparaît (figure 3.22). Le mélange de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et TEOA sous irradiation ne donne pas de signal additionnel en RPE.

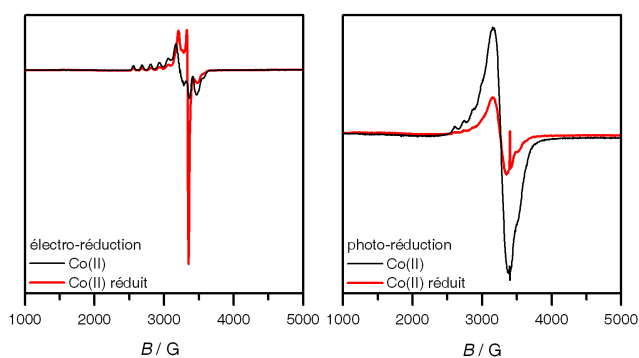


FIGURE 3.22 – Comparaison des spectres RPE du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  réduit par électrolyse (à gauche) et par photo-réduction (à droite).

A l'heure actuelle, nous n'avons pas encore élucidé la nature de l'état de spin du complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ . Nous envisageons d'effectuer d'autres types d'analyse telle que l'expérience en absorption des rayons X (EXAFS et XANES) qui pourrait fournir des informations supplémentaires sur la structure du complexe réduit.



### 3.5.3 Structure cristallographique et calcul DFT

Les complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  sont chimiquement stables. Au laboratoire, nous avons pu les isoler et les caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal. Par ailleurs, Voloshin et coll. ont pu caractériser un complexe de cobalt dans l'état d'oxydation +I. Lors de ces études nous avons remarqué que l'angle de torsion  $\theta$  (Bailar twist) qui correspond à l'angle dièdre N-B-B'-N' est fonction de l'état d'oxydation du centre métallique. En effet, la torsion autour du "bras" glyoxime permet au ligand cage de s'accommoder aux différents degrés d'oxydation du métal et donc aux différentes tailles de l'ion métallique. La figure 3.23 illustre la mesure de l'angle  $\theta$ .

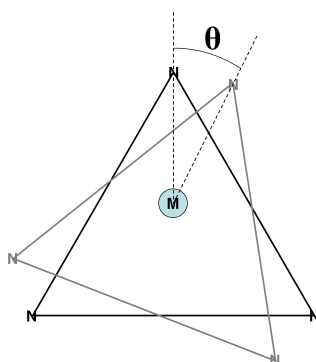


FIGURE 3.23 – Définition de l'angle  $\theta$

#### 3.5.3.1 Considérations structurales

##### Complexe oxydé

Le complexe oxydé est hautement symétrique. Il possède une symétrie proche de  $D_3$ . En raison du faible rayon ionique du  $\text{Co}(\text{III})$ , les distances  $\text{Co-N}$  sont faibles. Expérimentalement, nous obtenons une valeur moyenne de  $1,893 \text{ \AA}$ , cette valeur est proche de la distance  $\text{Co-N}$  moyenne de  $1,92 \text{ \AA}$  obtenue par calcul. Une distorsion du squelette du glyoximate est nécessaire pour s'adapter au rayon du  $\text{Co}(\text{III})$ . L'angle de torsion  $\theta$  est par conséquent important. L'angle  $\theta$  est de  $31,7^\circ$  et  $31,3^\circ$  pour la valeur calculée et la valeur expérimentale respectivement (figure 3.24).

##### Complexe neutre

La distance  $\text{Co-N}$  moyenne ( $d_{\text{Co-N}} = 1,973 \text{ \AA}$ ) pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  est plus longue que celle observée pour le complexe de  $\text{Co}(\text{III})$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$ . Etant

donné la nature macrocyclique et rigide du ligand entourant le centre métallique, les bras glyoximes sont entraînés dans un mouvement de rotation conduisant à un plus faible angle de torsion pour adapter la plus grosse taille de l'ion métallique  $\text{Co}(\text{II})$  ( $\theta_{\text{exp.}} = 8,2^\circ$ ). L'angle  $\theta$  est donc caractéristique du degré d'oxydation de l'ion métallique (figure 3.24).

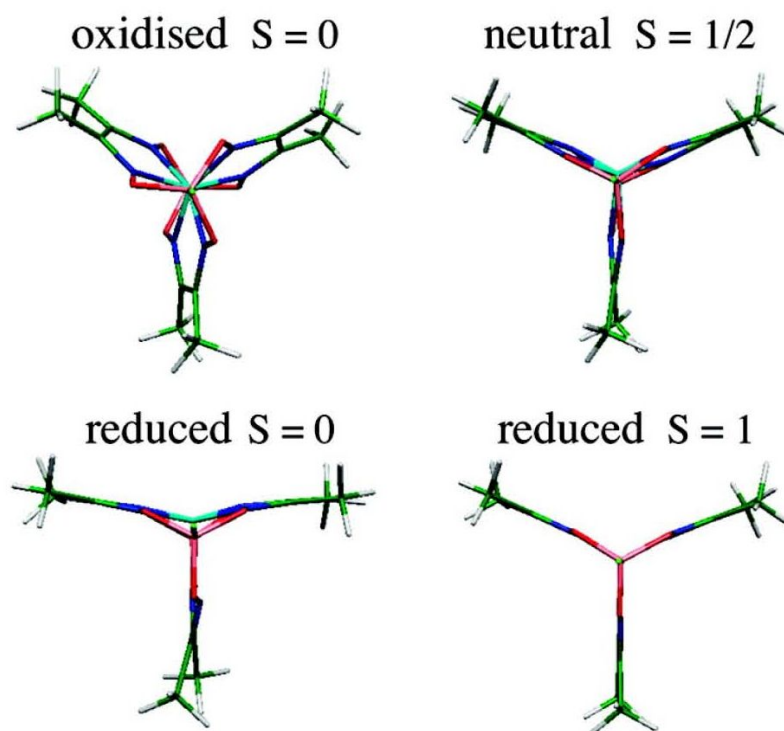


FIGURE 3.24 – Vue du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  selon l'axe B-B'. Cette vue met en évidence l'évolution de l'angle  $\theta$  selon les différents états d'oxydation du complexe. Pour le complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ , deux états de spin sont considérés ( $S = 0$  et  $S = 1$ ). Les structures sont obtenues par calcul DFT.

Cependant, dans le cas des complexes  $\text{Co}(\text{II})$  portant des groupements  $\text{R} = \text{Ph}$  à la place de  $\text{Me}$  et  $\text{X} = \text{Ph}$  à la place de  $\text{F}$ , les structures cristallines du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpg})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$  mettent en évidence une symétrie pseudo  $\text{C}_2$  avec une coordination de type  $(4+2)$  : 4 liaisons  $\text{Co-N}$  de même longueur et 2 liaisons plus longues. Les 2 liaisons plus longues (distances  $\text{Co-N}$ ) appartiennent au même bras glyoxime. La symétrie pseudo  $\text{C}_2$  du complexe est décrite comme une élongation du polyèdre  $\text{N}_6$  (initialement de symétrie  $\text{D}_3$ ) selon un axe  $\text{C}_2$ . Les 4 atomes d'azote à courte distance du  $\text{Co}$  forment le plan carré (distance  $\text{Co-N}$  1,909 Å ). L'ion  $\text{Co}$  se trouve à 0,64 Å du plan, dans la même direction que celle des 2 azotes à distances plus longues (distance  $\text{Co-N}$  2,087 Å ) [64]. Ces changements structuraux sont à l'origine du transfert électronique plus lent observé

pour le couple Co(III/II).

### Complexe réduit

La structure d'un dérivé de Co(I), le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$ , stable à l'état solide a été décrite par Voloshin et coll. Les distances Co-N obtenues par diffractions des rayons X sont de 1,984 Å et de 2,003 Å pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  et le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$  respectivement. L'angle  $\theta$  varie de 7,8° pour le complexe de Co(II) à 1,3° pour le complexe de Co(I). La faible valeur de l'angle  $\theta$  dans le cas du complexe de Co(I) est due à la taille importante de l'ion métallique.

Nous discutons ici la structure du complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  obtenu par calcul théorique. De manière théorique on peut considérer que l'ajout de deux électrons au complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$  de configuration  $d^6$  conduit à un complexe de Co(I) avec une configuration  $d^8$ . Ainsi, on peut supposer deux états de spin résultant,  $S = 0$  et  $S = 1$ . Nous avons considéré ces deux états de spin dans nos calculs.

#### Etat bas spin (BS) $S = 0$

Dans le cas d'un état de spin  $S = 0$ , la géométrie du complexe ressemble à celle du Co(II) mais la distorsion est encore plus accentuée : nos calculs montrent 4 liaisons courtes et 2 liaisons longues. Les 4 liaisons courtes Co-N sont quasi-coplanaires. L'ion Co se trouve en dehors de ce plan. La distance moyenne calculée Co-N pour ces 4 liaisons est de 1,87 Å. Concernant les 2 liaisons Co-N longues, il existe une certaine dissymétrie, l'un des 2 azotes est à 2,16 Å, l'autre est situé à 2,67 Å du centre métallique. Il est raisonnable de considérer qu'à cette dernière distance, l'azote est dé-coordonné du centre métallique. Pour cet état de spin, le complexe adopte une géométrie de type pyramide à base carrée. En effet, on peut considérer que dans cet état, le complexe tente d'éliminer un bras glyoxime pour adopter une géométrie de type plan carré.

#### Etat haut spin (HS) $S = 1$

Dans ce cas, la symétrie du complexe est  $D_3$ . Les six liaisons sont de longueurs proches avec une valeur moyenne de 2,06 Å. Cette valeur est proche de la distance Co-N (2,003 Å) dans le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$  obtenu expérimentalement par Voloshin et coll. La distance Co-N calculé pour le complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$  haut spin est supérieure de seulement 0,01 Å par rapport à la distance moyenne Co-N obtenue par diffraction des rayons X pour le complexe Co(II) bas spin. Cette distance est inattendue en

raison de la taille plus importante de l'ion  $\text{Co}(\text{I})$ . L'angle  $\theta$  est proche de  $0^\circ$  (figure 3.24). Cette valeur de  $\theta$  est en accord avec celle obtenue par Voloshin et coll. avec le complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$  [106].

### 3.5.3.2 Aspect électronique

Les résultats de nos calculs DFT montrent que les orbitales frontières des complexes proviennent du métal et du ligand. Les orbitales considérées dans le métal sont les orbitales atomiques d dont  $d_\pi$  ( $z^2$ ,  $x^2-y^2$ ,  $xy$ ) et  $d_\sigma$  ( $xz$ ,  $yz$ ). Concernant le ligand, les orbitales considérées sont celles du squelette  $\text{O}-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{O}$ . Elles se divisent en 2 groupes : à plus basse énergie, les orbitales L occupées proviennent de l'orbitale  $\pi$  de la liaison  $\text{C}=\text{N}$  et de l'orbital p de l'atome O, noté  $[\pi(\text{C}=\text{N})+\text{O}]$ ; à plus haute énergie, les orbitales  $L^*$  vides, provenant de l'orbitale p de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  et de l'orbitale  $\pi$  de l'atome N, de caractère anti-liant  $\text{C}-\text{N}$ , noté  $[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$ .

### Complexe oxydé

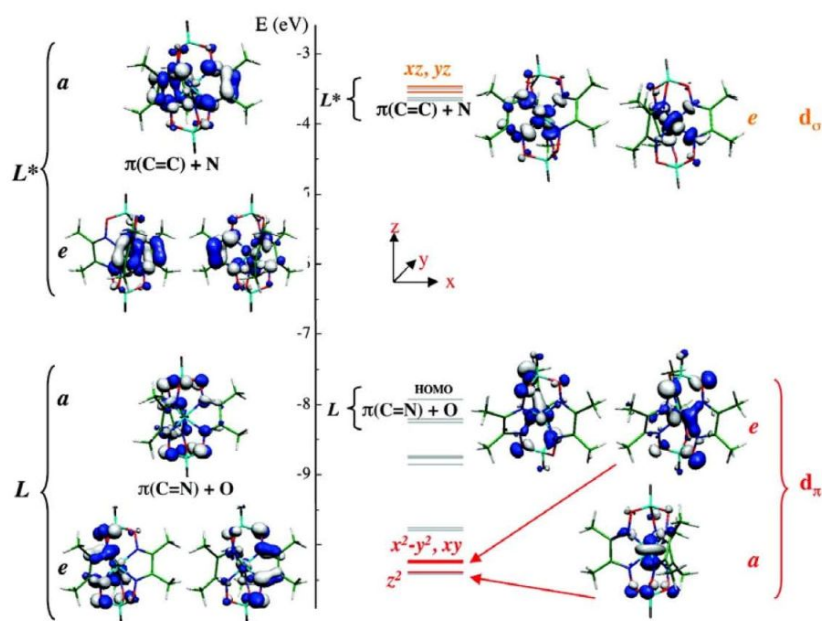


FIGURE 3.25 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  obtenu par calcul DFT en considérant la symétrie pseudo  $D_3$ .

Pour ce complexe, l'écart d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO est de 4,27 eV. Le degré d'oxydation +III du cobalt permet de stabiliser les orbitales d. Les 3 orbitales

remplies sont de nature  $d_\pi$ . Elles se situent de HOMO-8 à HOMO-10. La levée de dégénérescence entre ces 3 orbitales en  $a+e$  ( $z^2 + (x^2-y^2, xy)$ ) est prévue dans une symétrie faiblement  $D_3$ .

Les trois orbitales moléculaires HOMO (HOMO à HOMO-2) sont des  $[\pi(C=N)+O]$  et constituent la cage L. Il existe également une levée de dégénérescence  $e+a$  pour ces trois orbitales moléculaires. Entre les orbitales  $d_\pi$  et les orbitales L se trouvent les orbitales du ligand, constituant les liaisons  $\sigma$  Co-N avec une contribution p de l'atome O. Les cinq premières orbitales non-occupées sont très proches en énergie. Les orbitales LUMO, LUMO+1 et LUMO+3 sont les  $L^*$   $[\pi(C=C)+N]$  ayant pour dégénérescence  $e+a$ . Les LUMO +2 et LUMO+4 sont des  $d_\sigma$  ( $xz, yz$ ). Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe oxydé  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  est donné sur la figure 3.25.

### Complexe neutre

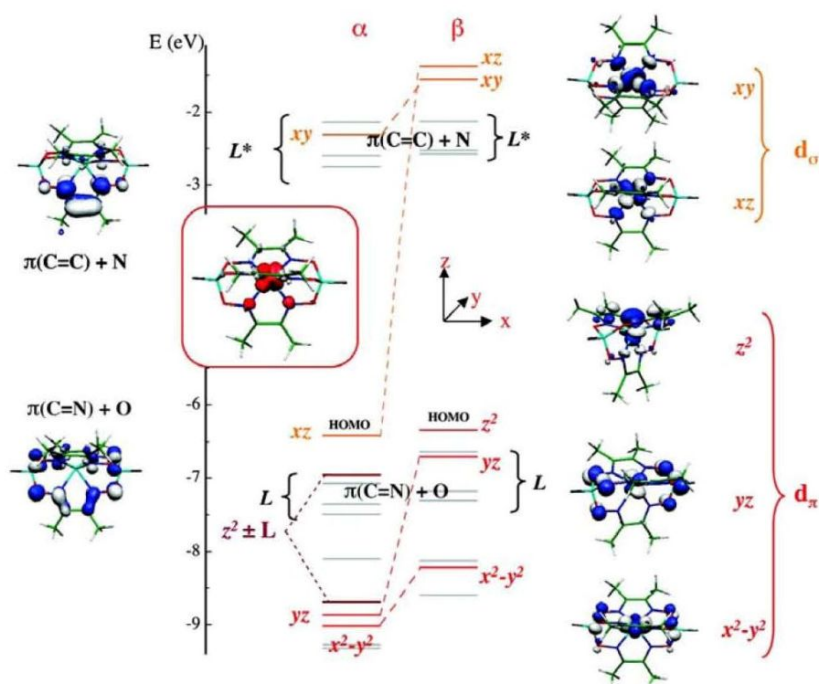


FIGURE 3.26 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  obtenu par calcul DFT.

La réduction du centre métallique a pour effet d'augmenter l'énergie des orbitales  $d$  par rapport aux énergies des orbitales moléculaires du ligand et de diminuer l'écart d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. Le diagramme d'orbitales moléculaires de ce complexe est donné sur la figure 3.26.

**Spin orbitale  $\alpha$**  : Les 4 orbitales  $\alpha$  occupées sont essentiellement de caractère métallique. Elles comprennent trois  $d\pi$  ( $z^2$ ,  $x^2-y^2$ ,  $xy$ ) et une  $d\sigma$  ( $xz$ ). Au plus bas niveau d'énergie se trouve la  $x^2-y^2$  puis la  $xy$ . La  $z^2$  se couple fortement avec une des orbitales L générant une paire spin-orbitale notée  $z^2\pm L$ . L'orbitale HOMO est la  $xz$  qui se trouve dans le plan contenant les liaisons Co-N longues et délocalisée vers les deux azotes les plus éloignés. La deuxième  $d\sigma$  ( $yz$ ) est vide et se trouve au même niveau énergie que les  $L^*$ . L'écart entre les niveaux HOMO et LUMO est de 3,66 eV.

**Spin orbitale  $\beta$**  : Les orbitales d occupées sont les  $d\pi$  ( $z^2$ ,  $x^2-y^2$ ,  $xy$ ). L'orbitale HOMO est la  $z^2$ . Les trois premières LUMO sont des  $L^*$ . Les  $d\sigma$  ( $xz$ ,  $yz$ ) sont plus hautes en énergie et la  $xz$  est la plus haute. Dans le cas du complexe Co(II), les deux orbitales  $d\sigma$  :  $xz$  et  $yz$  n'ont pas le même rôle comme dans la symétrie  $D_3$  du Co(III). La descente vers la symétrie  $C_2$ , dicté par l'effet Jahn-Teller a pour but d'accueillir l'électron supplémentaire dans une orbitale non-dégénérée. L'écart entre les niveaux HOMO et LUMO est de 3,78 eV. L'électron supplémentaire se place dans l'orbitale  $xz$  (SOMO). La densité de spin de l'ion Co est  $\rho_{\text{Co}} = 1,00$  ce qui est caractéristique d'un Co(II) bas spin. La densité de spin est délocalisée uniquement sur les deux azotes les plus éloignés, avec une valeur de 0,06 pour chaque atome. Il est à noter que la distorsion du complexe est de type *cis* Jahn-Teller ce qui se produit moins fréquemment que les distorsions ce type *trans* Jahn-Teller. En effet, dans les complexes forcés à une structure prisme trigonal à cause de la structure du ligand, une distorsion de type *trans* ne permet pas une levée de dégénérescence. Une distorsion *cis* est plus favorable à cet effet.

### Complexe réduit

Nous considérons également deux états de spin possibles :  $S = 0$  et  $S = 1$ . En considérant pour chaque état la géométrie la plus optimisée, nous obtenons une plus faible énergie d'une valeur de 0,72 eV pour l'état  $S = 1$ . Cette valeur nous indique que le complexe réduit a une préférence très marquée pour adopter la géométrie correspondant à l'état de spin  $S = 1$ .

**Etat bas spin  $S = 0$**  La géométrie du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$   $S = 0$  est similaire au complexe Co(II) bas spin. Les niveaux d'énergie des orbitales d du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  suivent le même ordre. Cependant, dans le complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  il y a un fort couplage entre la  $z^2$  ( $d\pi$ ) et la  $xz$  ( $d\sigma$ ), qui constituent les HOMO. Les trois

premières LUMO sont des  $L^*$   $[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$ . L'orbitale la plus haute en énergie est la  $xy$ . Les 4 orbitales  $d$  restant sont occupées. D'un point de vue chimique, la réduction du complexe se fait au niveau du métal. Afin d'accommoder un ion de taille plus importante, le ligand est fortement distordu. Ce qui conduit à la quasi-décoordination d'un des glyoximates. Ainsi, l'ion  $\text{Co}(\text{I})$ , de configuration  $d^8$  similaire au  $\text{Ni}(\text{II})$  bas spin, préfère une géométrie de type plan carré. L'écart entre les deux niveaux HOMO et LUMO est de 2,70 eV. Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe réduit à l'état de spin  $S = 0$  est donné sur la figure 3.27.

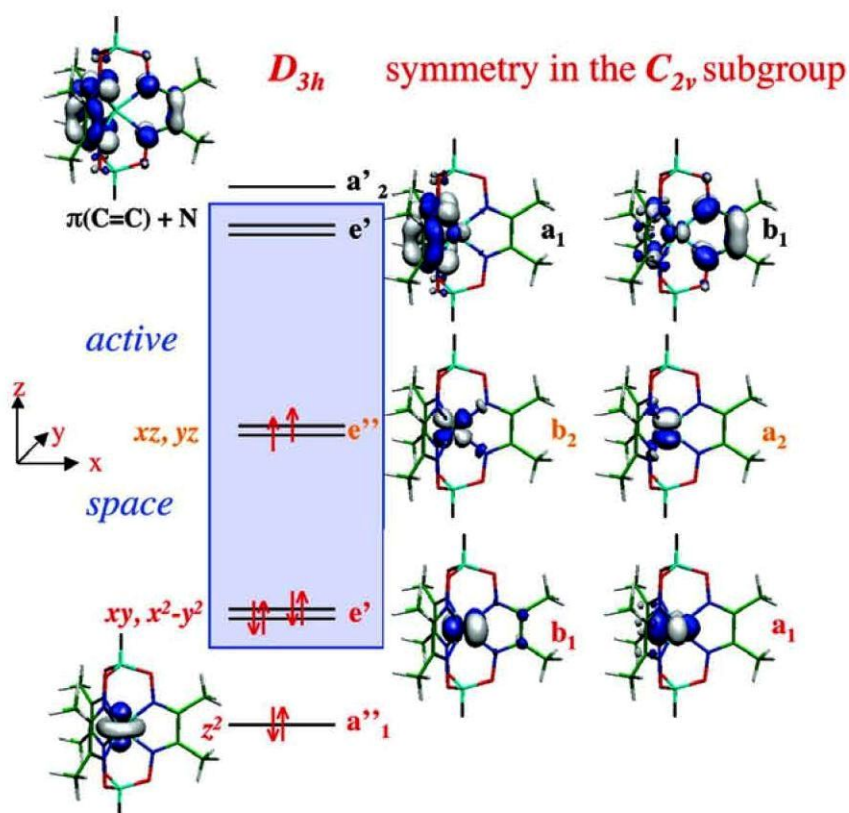


FIGURE 3.27 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe  $[\text{Co}(\text{dmga})_3(\text{BF})_2]^-$  obtenu par calcul DFT pour  $S = 0$ .

### Etat bas spin $S = 1$

- Spin  $\alpha$  : L'orbitale la plus basse en énergie est la  $z^2$  (a) puis les  $x^2-y^2$  et  $xy$  (e). Les  $d$  les plus haute en énergie, constituant les HOMO sont les  $xz$  et  $yz$  (e). Les L  $[\pi(\text{C}=\text{N})+\text{O}]$  (e+a) se trouvent juste en dessous des  $d$  HOMO. Toutes les orbitales  $d\alpha$  sont occupées. Les orbitales LUMO sont des  $L^*$   $[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$  (e+a). L'écart entre HOMO et LUMO est de 3,33 eV.

- Spin  $\beta$  : L'orbitale  $z^2$  se trouve à un niveau d'énergie plus haut que les L [ $\pi(\text{C}=\text{N})+\text{O}$ ] ( $e+a$ ). Il existe un mélange fort entre les  $x^2-y^2$  et  $xy$  (de la paire  $e$  des orbitales  $d$ ) et les deux  $L^*$  (de la paire  $e$  des orbitales  $L^*$ ) avec une contribution 50/50. Ce mélange donne deux paires  $e$  dont une occupée ( $x^2-y^2, xy$ ) +  $e[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$  et une vacante ( $x^2-y^2, xy$ ) -  $e[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$  (noté  $D+L^*$  et  $D-L^*$ ). Les  $D+L^*$  constituent les HOMO. Les  $D-L^*$  se placent légèrement au dessus de la LUMO qui est  $a[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$ . L'écart entre HOMO et LUMO est de 2,71 eV. La paire  $e$   $d\sigma$  ( $xz, yz$ ) se place à plus haute énergie. Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe réduit à cet état de spin est donné sur la figure 3.28.

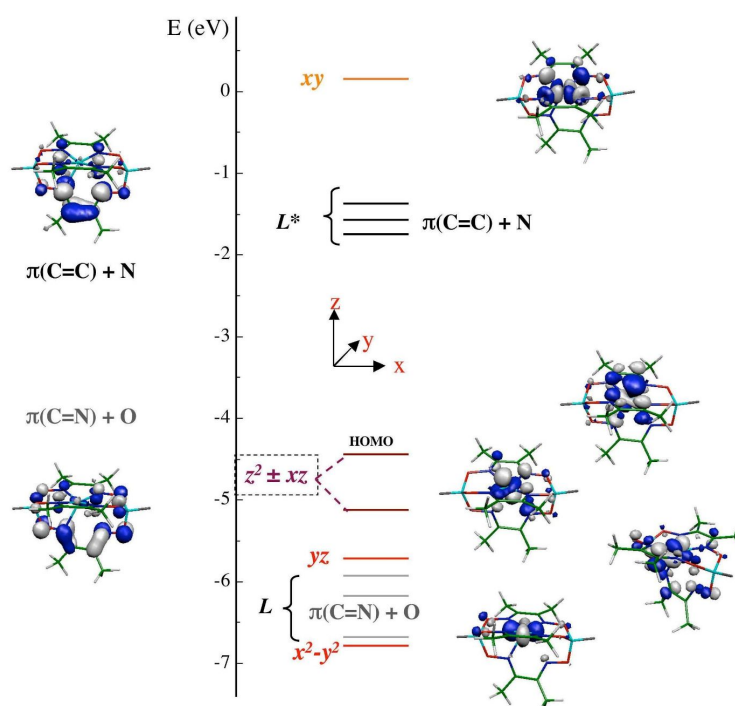


FIGURE 3.28 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  obtenu par calcul DFT pour  $S = 1$ .

Etant donné que les orbitales  $d$  sont mélangées avec les orbitales du ligand avec une contribution 50/50, nous ne pouvons pas attribuer à l'ion  $\text{Co}$  l'état d'oxydation  $+I$ . La densité de spin calculée est de  $\rho_{\text{Co}} = 2,39$  et est délocalisée sur les 6 atomes d'azote (0,01 pour chaque atome  $\text{N}$ ) et les  $\text{C}$  iminiques (-0,09 pour chaque atome  $\text{C}$ ). Pour obtenir une meilleure description de l'état électronique fondamental, les calculs ont été refaits en utilisant la méthode ab initio ORCA, en considérant la symétrie  $D_{3h}$  idéalisée. Ainsi, l'état électronique fondamental est décrit principalement comme un mélange de :



77% de  $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1 (L^*a_1)^0 (L^*b_1)^0 : Co^I_{S=1}L^0$

7% de  $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{xy})^1 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1 (L^*a_1)^1 (L^*b_1)^1 : Co^{III}L^2-$

7% de  $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{xy})^1 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1 (L^*a_1)^1 (L^*b_1)^0 : Co^{II}_{HS}L^{\bullet-}$

7% de  $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{xy})^2 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1 (L^*a_1)^0 (L^*b_1)^1 : Co^{II}_{HS}L^{\bullet-}$

Dans toutes les configurations constituant l'état électronique fondamental, les orbitales xz et yz contiennent toujours 1 électron chacune. La réduction du ligand contribue à 28 % de l'état électronique fondamental. La densité de spin obtenue pour cette considération est :

- $\rho_{Co} = 2,26$ ,
- $\rho_N = -0,01$  pour chaque atome N,
- $\rho_{C_{im.}} = -0,03$  pour chaque atome C lié à  $N_{imine}$ .

### 3.5.3.3 Propriété d'oxydo-réduction

A l'aide des calculs, nous avons obtenu les potentiels  $E^0$  dans l'acétonitrile de différents couples redox issus du complexe. Ces valeurs sont données dans le tableau ci-dessous et sont comparées avec celles obtenues en voltammétrie cyclique.

Valeurs calculées <i>vs.</i> ECS	Valeurs expérimentales <i>vs.</i> ECS
	deux vagues sont observées :
$E^0(Co^{III}/Co^{II}) = 0,48$ V	$E_{1/2}(1) = 0,38$ V attribué au couple $Co^{III}/Co^{II}$
$E^0(Co^{II}/Co^I(S=0)) = -0,93$ V	$E_{1/2}(2) = -0,66$ V attribué au couple $Co^{II}/Co^I$
$E^0(Co^{II}/Co^I(S=1)) = -0,53$ V	

Nous constatons que la valeur de  $E^0(Co^{III}/Co^{II})$  calculée est en assez bon accord avec la valeur de  $E_{1/2}(Co^{III}/Co^{II})$  expérimentale. Quant à la valeur de  $E_{1/2}(Co^{II}/Co^I)$  expérimentale, elle est intermédiaire entre les deux valeurs de  $E^0(Co^{II}/Co^I(S=1))$  et de  $E^0(Co^{II}/Co^I(S=0))$ . Cette observation permet de mettre en évidence le caractère "mixte" de l'état électronique fondamental de l'espèce réduite  $[Co(dmg)_3(BF)_2]^-$ .

### 3.5.3.4 Spectre d'absorption électronique

Nous reportons dans ce paragraphe les spectres d'absorption électronique calculés des trois états d'oxydation du complexe  $[Co(dmg)_3(BF)_2]$  ainsi que leur comparaison avec les spectres d'absorption en UV-Visible expérimentaux dans l'acétonitrile. Les spectres élec-

troniques calculés ont été obtenus en considérant les structures optimisées des complexes dans l'acétonitrile.

### Complexe oxydé $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$

Dans ce complexe, la différence d'énergie entre HOMO et LUMO est grande, il n'y a pas de transitions à faibles énergies. Le spectre électronique calculé montre des transitions pour  $\lambda < 500$  nm. Nous observons trois principales bandes d'absorptions : (i) les transitions d-d de faibles intensités centrées autour de 450 nm, (ii) les transitions de caractère mixte LMCT et ILCT entre 340 et 270 nm et (iii) une bande d'absorption de forte intensité à 270 nm de caractère ILCT (figure 3.29). Ces trois bandes d'absorption théoriques sont bien présentes sur le spectre expérimental au complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  ainsi que de faibles absorptions en continu entre 500 et 380 nm puis une bande intense à 293 nm.

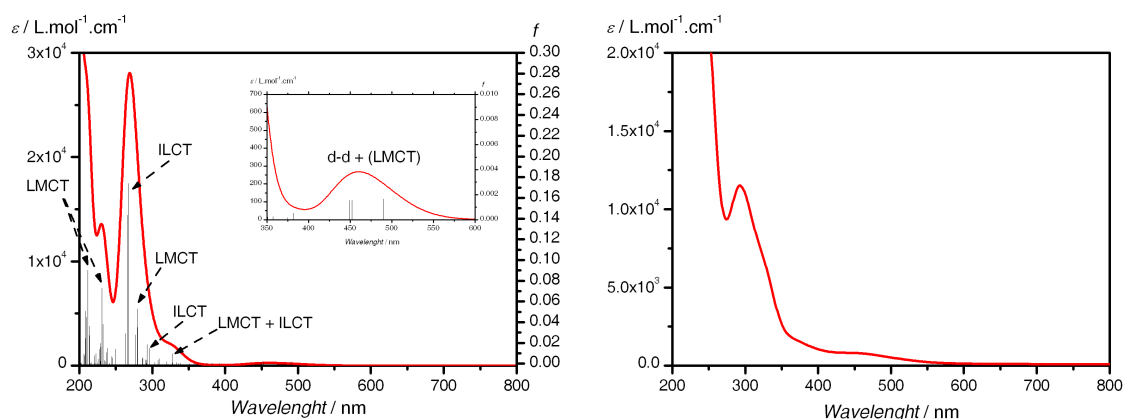


FIGURE 3.29 – Spectres d'absorption du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  obtenus par calcul théorique (à gauche) et par spectroscopie UV-Visible (à droite).

### Complexe neutre $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$

Les transitions d-d de faibles intensités se trouvent à des faibles énergies (de 880 à 950 nm). Le spectre électronique calculé comporte 3 transitions intenses de caractère MLCT à 500, 383 et 344 nm. La transition à 341 nm est de caractère mixte ILCT + LMCT. Le spectre expérimental du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  dans l'acétonitrile montre deux bandes absorption assez larges centrées aux alentours de 460 et 350 nm. A plus haute énergie ( $< 300$  nm), nous observons plusieurs transitions de fortes intensités. Nous n'avons pas comparé le spectre simulé et le spectre expérimental pour  $\lambda < 300$  nm car ces transitions pourraient provenir du milieu (solvant) et non du complexe étudié.

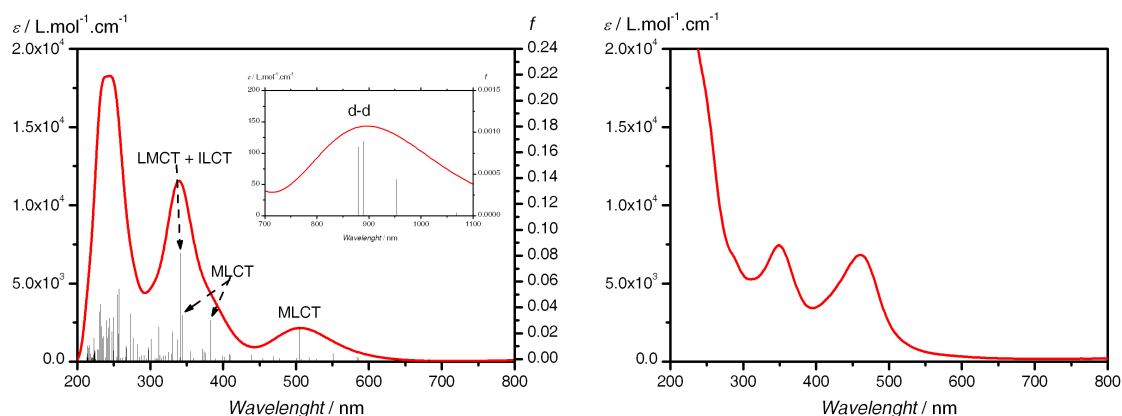


FIGURE 3.30 – Spectres d'absorption du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  obtenus par calcul théorique (à gauche) et par spectroscopie UV-Visible (à droite).

**Complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$**  De façon similaire aux résultats reportés précédemment, le calcul du spectre du complexe réduit est réalisé pour les deux états de spin :  $S = 0$  et  $S = 1$ .

**$S = 0$**  Le spectre électronique simulé du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  diamagnétique montre trois bandes de caractère MLCT à 760, 480 et 360 nm. Trois transitions intenses vers 420-440 nm sont de caractère mixte MLCT + d-d. Nous observons également des transitions de caractère ILCT dans la région 270-340 nm.

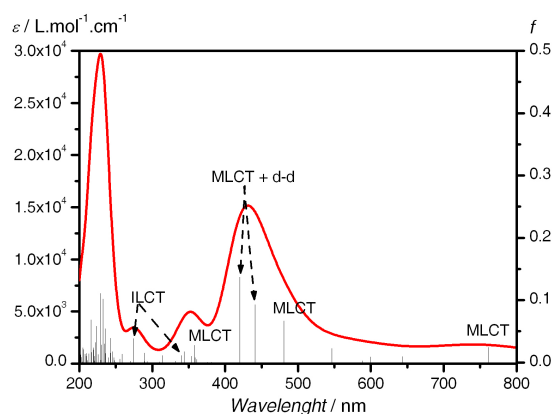


FIGURE 3.31 – Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  bas spin obtenu par calcul théorique.

**$S = 1$**  Pour l'état haut spin, le spectre électronique simulé du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  montre 2 bandes de caractère MLCT centrées vers 900 nm et 600 nm. La bande centrée autour de 900 nm est de faible intensité et traduit les transitions entre

les orbitales  $D+L^*$  et  $D-L^*$ . La bande centrée vers 600 nm de caractère MLCT est intense. Nous observons également deux autres bandes de caractère MLCT de fortes intensités à 330 et 290 nm. Les transitions d-d de faibles intensités se trouvent entre 400 et 500 nm.

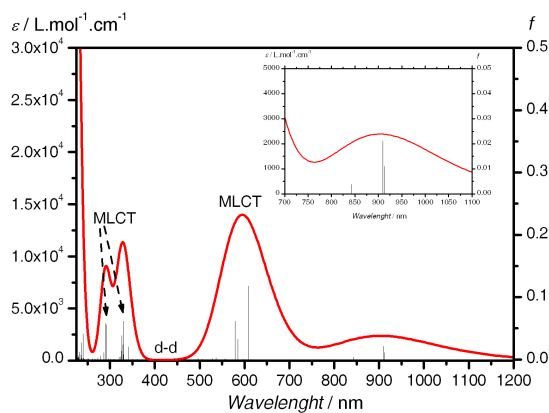


FIGURE 3.32 – Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  haut spin obtenu par calcul théorique.

Expérimentalement, le spectre UV-Visible du  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  dans l'acétonitrile est caractérisé par 2 bandes d'absorption se situant entre 700 et 550 nm. Ces 2 bandes impliquent des orbitales à caractère mélangé métal/ligand 50/50. Une telle observation a été reportée pour les complexes de structures similaires (figure 3.33).

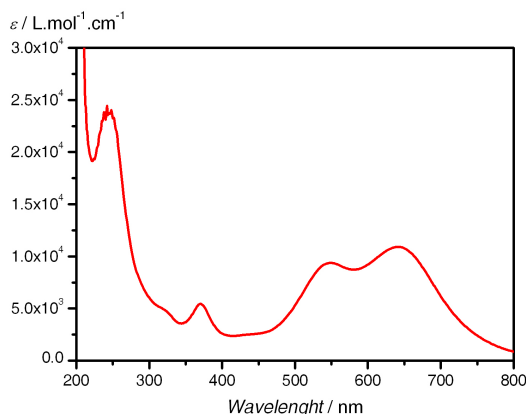


FIGURE 3.33 – Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  par spectroscopie UV-Visible.

Pour  $[\text{Co}^I(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 544$  et  $680$  nm [106].

Pour  $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^-$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 625$  et  $680$  nm [64].

Pour  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 545$  et  $614$  nm.

Or les calculs DFT classiques ne mettent pas en évidence la présence de ces bandes.

Nous nous sommes donc orientés vers des calculs CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) pour avoir une meilleure description de ce complexe, afin de retrouver les absorptions dans le spectre expérimental. Cette méthode nous donne accès aux fonctions d'ondes de l'état fondamental et de différents états excités. Ces fonctions sont reportées dans le tableau 3.6. Pour tous les états, les orbitales remplies et communes aux différents états :  $(d_{z^2})^2 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1$ .

Etat	Fonction principale	Occupation des orbitales				Transition	Energie par rapport à $E_0$
		$d_{xy}$ ( $b_1$ )	$d_{x^2-y^2}$ ( $a_1$ )	$L^*a_1$	$L^*b_1$		
$E_0$	72% $\text{Co}^{\text{I}}_{\text{HS}}\text{L}^{\bullet-}$	2	2	0	0		
$E_1$	76% $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^{\bullet-}$	2	1	0	1	$a_1 \rightarrow b_1$	1,31 eV
$E_3$	80% $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^{\bullet-}$	1	2	1	0	$b_1 \rightarrow a_1$	1,32 eV
$E_2$	41% $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^{\bullet-}$	2	1	1	0	$a_1 \rightarrow a_1$	1,31 eV
	41% $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^{\bullet-}$	1	2	0	1	$b_1 \rightarrow b_1$	

TABLEAU 3.6 – Occupations des orbitales de l'état fondamental et des trois premiers états excités du complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ .

Les niveaux  $E_1$  et  $E_3$  forment la bande  $E'$  de la symétrie  $D_{3h}$ . Ces 3 états excités sont dégénérés en énergie. Ils correspondent aux transitions autorisées et sont cohérents avec bandes expérimentales observées.

Par ailleurs, les calculs théoriques nous permettent d'affirmer que le complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  ne peut pas être diamagnétique ( $S = 0$ ) avec une géométrie base-carré distordue car la molécule nécessiterait une énergie de réorganisation trop importante pour arriver à cette géométrie. De plus, les expériences en voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'absorption UV-Visible vont dans le même sens. La voltampérométrie cyclique montre une vague de réduction  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  réversible, tandis que l'absorption UV-Visible montre des points isobestiques en accord avec un système réversible, ne nécessitant donc pas une énergie de réorganisation importante. Enfin, la présence de bandes d'absorption expérimentales à 545 et 614 nm correspond le mieux au diagramme d'orbitales moléculaire et aux transitions d'un complexe haut spin ( $S = 1$ ) que d'un complexe bas spin diamagnétique.

En conclusion, les descriptions des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$

par calcul DFT et TD-DFT sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_3]^-$  est quant à lui mieux décrit par la méthode CASSCF. Il s'agit d'un complexe Co(I) haut spin avec :

- Une structure à haute symétrie,
- Un mélange entre les orbitales  $d\pi$  et  $L^*$  (porté par les  $C_{\text{imine}}$ ) responsable de l'absorption à faibles énergies (545 et 614 nm).
- Un état fondamental décrit en partie (28 %) comme un transfert d'un voire de deux électrons du métal aux carbones iminiques du ligand dans les orbitales moléculaires  $[\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$ . Ce phénomène doit jouer un rôle important dans le mécanisme catalytique de réduction des protons du complexe.

## 3.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les caractérisations structurales et électrochimiques des complexes de cobalt oxime. Ces complexes montrent un même comportement en voltampérométrie cyclique : leur voltampérogramme présente deux vagues correspondant à 3 états d'oxydation du complexe. La deuxième vague, correspondant à la réduction Co(II/I) est très liée à la nature du ligand. L'état d'oxydation Co(I) de ces complexes est l'origine de leur activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons.

La stabilité des complexes **1**, **2** et **3** en milieu acide a été évaluée par spectroscopie UV-Visible. Ces complexes montrent une stabilité suffisante pour les études électrochimiques en milieu organique homogène. Les caractérisations plus approfondies ont été effectuées sur le complexe **3** afin de mieux comprendre son activité catalytique. La comparaison entre les résultats expérimentaux (spectroscopie UV-Visible et voltampérométrie cyclique) et les calculs théoriques permet de confirmer que le complexe réduit  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$  est une espèce paramagnétique avec une délocalisation électronique du centre métallique vers les carbones iminiques du ligand. Néanmoins, il est nécessaire d'effectuer d'autres caractérisations complémentaires telle que la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS/XANES) de cette espèce pour élucider le mécanisme catalytique de ce composé.



# Chapitre 4

## Catalyse en phase hétérogène : électrodes modifiées et cellule d'électrolyse PEM

Les résultats que nous avons obtenus par voltampérométrie cyclique en solution homogène indiquent que nos complexes de cobalt sont actifs vis-à-vis de la réduction des protons en solution organique. Par ailleurs, ils sont insolubles dans l'eau, une propriété importante pour leur utilisation dans des électrolyseurs de l'eau. Afin d'évaluer leur potentiel comme catalyseur à la cathode d'électrolyseur de technologie PEM (membrane acide en milieu aqueux), nous avons commencé par préparer et étudier le comportement d'électrodes de carbone vitreux modifiées en surface par adsorption de ces complexes de cobalt. Ces expériences ont été réalisées en milieu aqueux acide fort, c'est-à-dire dans des conditions similaires à celles qui existent dans les électrolyseurs PEM. Compte tenu des résultats obtenus en phase homogène (chapitre 3), il aurait été logique de n'utiliser que les complexes ayant des ligands diphénylglyoxime (c'est-à-dire le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$  à deux ligands et le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)]\text{BF}_4$  à trois ligands) car ce sont eux qui montrent l'activité catalytique la plus importante vis-à-vis de la réduction des protons et la plus grande stabilité en milieu acide fort. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à synthétiser les complexes substitués phényle en quantité suffisante pour effectuer des tests en électrolyse PEM sur cellule de 7 cm<sup>2</sup>. Pour cette raison, nous avons réalisés nos tests avec les complexes substitués méthyle. Nous verrons que les résultats sont malgré tout très intéressants. Dans ce chapitre, nous présentons donc les résultats obtenus à l'aide d'électrodes modifiées par les complexes suivants :  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2]$  (complexe



**1**),  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpgBF}_2)_2]$  (complexe **2**) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$  (complexe **3**) puis les résultats obtenus avec une cellule d'électrolyse PEM contenant des complexes **1** et **3** comme catalyseur de réduction des protons à la cathode.

## 4.1 Electrodes modifiées

### 4.1.1 Préparation des électrodes modifiées

Les électrodes de carbone vitreux ont été modifiées en déposant en surface, soit directement le catalyseur seul, soit un mélange de catalyseur/noir de carbone. Le noir de carbone utilisé est commercialisé sous le nom de Vulcan<sup>®</sup>XC72 (société Cabot Co.). L'utilisation d'un mélange de catalyseur/noir de carbone est très répandue dans les études sur les électrolyseurs ou les piles à combustible de type PEM [108,109]. Les catalyseurs utilisés sont souvent des métaux nobles (*cf.* chapitre 1). L'utilisation de noir de carbone (conducteur électronique stable en milieu acide à des potentiels inférieurs à 1,2 V *vs.* ENH) a pour but d'augmenter la surface réelle de la couche catalytique. Les complexes de cobalt que nous utilisons n'étant pas conducteurs électroniques, l'utilisation du noir de carbone a pour effet d'améliorer la conductivité de la couche catalytique. Ce noir de carbone permet également de rendre possible l'adsorption du complexe en très faible épaisseur.

D'un point de vue pratique, nous avons utilisé la même électrode de travail en carbone vitreux que celle utilisée dans le chapitre 3 pour les études de voltampérométrie cyclique en milieu organique. La surface géométrique de l'électrode de travail est de 0,07 cm<sup>2</sup>. La méthode de préparation est la suivante. Tout d'abord, nous préparons 2 mL d'une solution 2 mM de catalyseur dissout dans l'acétonitrile. La solution est homogénéisée à l'aide d'un bain d'ultrasons pour bien solubiliser la totalité du complexe. Dans le cas du mélange complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72, du Vulcan<sup>®</sup>XC72 finement broyé est ajouté à la solution du complexe. La suspension est laissée sous agitation pendant 2 heures sous ultrasons. Ensuite, 2  $\mu\text{L}$  du mélange sont déposés sur le disque de carbone vitreux (préalablement poli) à l'aide d'une micropipette. Le solvant est alors laissé à l'air jusqu'à évaporation totale. Après 1 heure environ, une solution alcoolique diluée de Nafion<sup>®</sup>117 (solution commerciale Fluka Co.) est déposée par dessus la couche de complexe. L'électrode est ensuite séchée pendant 1 heure à l'air. Ce second dépôt conduit à la formation d'un film de Nafion<sup>®</sup> qui joue le rôle de filet moléculaire, dans le sens où il maintient le complexe

au contact de l'électrode sans pour autant l'isoler des protons présents en solution. Ces derniers peuvent circuler librement au sein de la matrice polymère, les groupements sulfonates du Nafion<sup>®</sup> jouant le rôle de contre-anions immobiles. Après séchage, l'électrode modifiée est immergée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M pour hydrater la couche de Nafion<sup>®</sup> et désorber l'excès de catalyseur non adsorbé à la surface du disque.

#### 4.1.2 Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Pour les mesures électrochimiques, nous avons utilisé une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M. Les voltampérogrammes cycliques mesurés à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sur (a) une électrode de carbone vitreux polie et nue ; (b) une électrode de carbone vitreux modifiée en surface par un film de Nafion<sup>®</sup>117 seul et (c) une électrode de carbone vitreux modifiée en surface par un film de Vulcan<sup>®</sup>XC72 sans catalyseur recouvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117 sont tracés sur la figure 4.1. Le voltampérogramme d'une électrode en platine est également tracé pour comparaison.

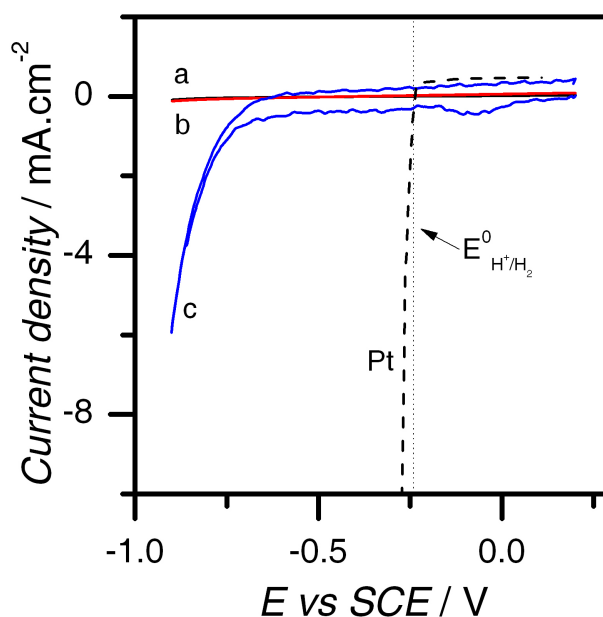


FIGURE 4.1 – Voltampérogrammes d'une électrode en carbone vitreux polie (a), modifiée avec un dépôt de Nafion<sup>®</sup>117 (b) et avec un dépôt de Vulcan<sup>®</sup>XC72 couvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117 (c) et d'une électrode de platine (Pt), solution d'acide sulfurique 0,5 M, vitesse de balayage  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La réduction des protons sur une électrode en platine démarre à un potentiel très

proche du potentiel standard  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$  (surtension faible). Le voltampérogramme (a) de l'électrode de carbone vitreux seule montre une très faible densité de courant de réduction des protons en hydrogène moléculaire, et ce, même au potentiel très négatif de  $-0,9 \text{ V vs. ECS}$ . Le même comportement est observé avec l'électrode modifiée avec un simple film de Nafion<sup>®</sup>117 (courbe b). En revanche, l'électrode modifiée par un film Vulcan<sup>®</sup>XC72-Nafion<sup>®</sup>117 ne donne pas la même réponse (courbe c). Le courant de réduction qui démarre vers  $-0,7 \text{ V vs. ECS}$  est beaucoup plus important à  $-0,9 \text{ V vs. ECS}$ . De même, le courant capacitif dans la zone de potentiel supérieure (de  $+0,2$  à  $-0,7 \text{ V}$ ) est plus élevé que celui mesuré dans les deux cas précédents. Le Vulcan<sup>®</sup>XC72 ayant une surface spécifique de  $254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [116], les particules de carbone en contact électronique avec le disque de carbone vitreux augmentent l'aire d'interface électrode/électrolyte. Par conséquent, le courant capacitif augmente. Nous avons pu vérifier par électrolyse prolongée que le dépôt obtenu par cette technique reste adhérent jusqu'à des densités de courant de plusieurs  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ce qui nous a permis de valider notre protocole expérimental. Il s'agit d'une condition préalable à la mesure de l'activité des films contenant les complexes de cobalt. Les voltampérogrammes cycliques mesurés en présence de catalyseurs adsorbés sont tracés sur la figure 4.2. Après adsorption, les vagues redox observées en solution homogène disparaissent. La réponse du complexe adsorbé à la surface de l'électrode de travail n'apparaît que par le biais de la réponse catalytique aux fortes surtensions. Les courbes obtenues avec catalyseur diffèrent de celles mesurées sans catalyseur. Le courant de réduction des protons démarre aux alentours de  $-0,4 \text{ V vs. ECS}$  et la densité de courant est beaucoup plus importante. Les bulles gazeuse sont observables à l'œil nu dès le potentiel de  $\sim -0,6 \text{ V vs. ECS}$ . En comparant les voltampérogrammes obtenus sans catalyseur (figure 4.2, courbe a) et avec catalyseurs (figure 4.2, courbes b, c et d), nous pouvons affirmer que l'augmentation de la densité de courant résulte de l'activité catalytique des complexes de cobalt et pas du fait de l'augmentation de la surface active en présence du Vulcan<sup>®</sup>XC72. Ces mesures montrent de manière reproductible une catalyse efficace en phase hétérogène. Aux faibles densités de courant, la croissance exponentielle de la densité de courant avec le potentiel d'électrode suggère l'existence d'une limitation cinétique par transfert de charge. A plus forte densité de courant, nous observons un comportement linéaire attribuable à la chute ohmique dans le film de surface et à la formation de microbulles de dihydrogène en surface. Aux fortes densités de courant, le voltampérogramme devient beaucoup plus bruité. Cela provient du dégagement gazeux d'hydrogène dans l'espace interpolaire.

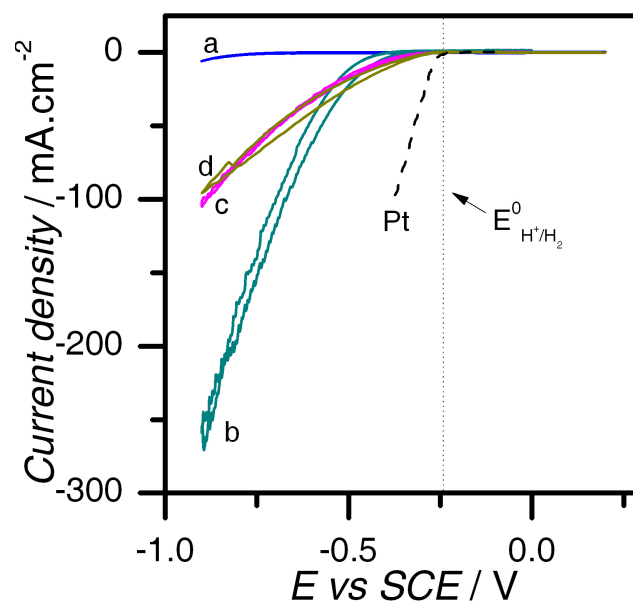


FIGURE 4.2 – Voltampérométrie d'une électrode en carbone vitreux modifiée avec : dépôt de Vulcan<sup>®</sup>XC72 couvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117 (a), un mélange de complexe **1**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (30/70 % massique) couvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117 (b), un mélange de complexe **2**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (30/70 % massique) couvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117 (c) et un mélange de complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (30/70 % massique) couvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117 (d), et d'une électrode de platine (Pt), solution d'acide sulfurique 0,5 M, vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>.

Nous remarquons également que les électrodes modifiées avec les complexes **2** et **3** (courbes c et d) donnent des réponses similaires alors que celle obtenue avec le complexe **1** (courbe b) donne une réponse environ 3 fois plus importante. Cette différence peut s'expliquer par la quantité de catalyseur déposée sur l'électrode. En effet, il serait plus rigoureux de reporter une densité de courant par unité de catalyseur déposée (masse ou mole, par exemple en mA.cm<sup>-2</sup>.mol<sup>-1</sup>) afin de pouvoir effectuer une comparaison plus pertinente. Cependant, il est difficile de mesurer la quantité exacte de catalyseur déposée à la surface de l'électrode car (i) seule les complexes en contact électrique avec le disque (percolation) donneront une réponse et (ii) une partie (difficile à évaluer) de la charge catalytique initiale est relarguée lors de la préparation. Nous avons effectué un calcul pour estimer la quantité maximale de catalyseur adsorbable en monocouche sur la surface active du Vulcan<sup>®</sup>XC72 (afin de savoir si les quantités de complexe non adsorbé ne seraient pas celles qui sont relarguées lors de l'activation de l'électrode). Dans ce calcul, chaque molécule de complexe occupe une surface équivalente à un rectangle ayant pour largeur

la distance F-F des atomes de fluor les plus éloignés l'un de l'autre et pour longueur la distance C-C des carbones des fonctions latérales R en position *cis* (figure 4.3).

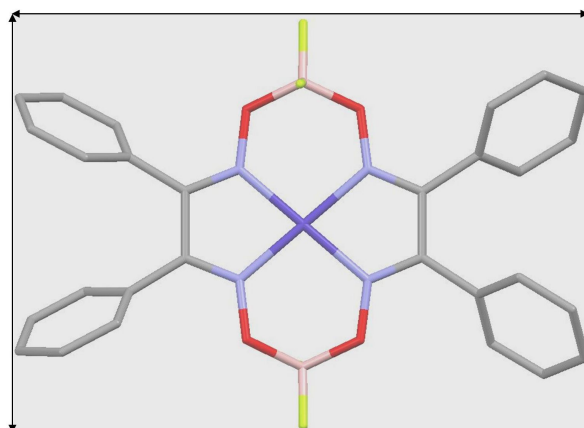


FIGURE 4.3 – Rectangle équivalent de la molécule **2** utilisée pour estimer la quantité de catalyseur adsorbée sur la surface de Vulcan<sup>®</sup>XC72.

Les quantités maximales de complexe déposées sont reportées dans le tableau 4.1. La valeur de la surface spécifique du Vulcan<sup>®</sup>XC72 utilisée dans ces calculs provient des mesures de Uchida et coll. citée plus haut ( $254 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Nous définissons le "taux de recouvrement monocouche" (en %) comme le rapport de la surface que peut couvrir complexe sur la surface déployé de Vulcan<sup>®</sup>. Si ce taux dépasse 100 %, la charge catalytique permet de former plusieurs monocouche sur le Vulcan<sup>®</sup>.

Composé	Surface du rectangle équivalent ( $\text{cm}^2$ )	Densité de matière ( $\text{mol}.\text{cm}^{-2}$ )		Taux de recouvrement monocouche (%)
		maximale sur Vulcan <sup>®</sup>	du mélange expérimental	
<b>1</b>	$8,01.10^{-15}$	$2,07.10^{-10}$	$3,60.10^{-10}$	170
<b>2</b>	$13,05.10^{-15}$	$1,27.10^{-10}$	$2,53.10^{-10}$	200
<b>3</b>	$7,40.10^{-15}$	$2,91.10^{-10}$	$3,08.10^{-10}$	106

TABLEAU 4.1 – Estimation de la quantité de catalyseur adsorbée sur la surface de Vulcan<sup>®</sup>XC72 d'un mélange complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72 30/70 % massique.

Nous remarquons que la quantité de complexe dans le mélange complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (30/70 % massique) dépasse la quantité maximale déposable en monocouche ( $4.10^{-4} \text{ mol}.\text{g}^{-1}$ , ce qui correspond à environ  $2.10^{-10} \text{ mol}.\text{cm}^{-2}$ ). Cette densité de matière est du même ordre de grandeur que celle reportée par Peters et coll. pour les complexes de

cobalt oxime-imine de structure similaire aux complexes **1** et **2** [60].

A partir des valeurs du tableau 4.1, nous pouvons calculer la densité de catalyseur déposée sur l'électrode en carbone vitreux. Lors de la préparation du dépôt, une quantité déterminée de Vulcan<sup>®</sup>XC72 est pesée puis dispersée dans la solution contenant le complexe. Le volume du mélange prélevé et déposé est de 2  $\mu\text{L}$ . La surface de l'électrode de carbone vitreux est de 0,07  $\text{cm}^2$ . Nous pouvons estimer la quantité de catalyseur par unité de surface géométrique de l'électrode de travail en carbone vitreux (tableau 4.2).

Composé	Densité sur électrode de travail ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
<b>1</b>	$3,27\cdot 10^{-8}$
<b>2</b>	$2,01\cdot 10^{-8}$
<b>3</b>	$5,86\cdot 10^{-8}$

TABLEAU 4.2 – Estimation de la quantité de catalyseur déposée sur l'électrode de travail en carbone vitreux.

La quantité de complexe déposée à la surface de l'électrode est du même ordre de grandeur pour les 3 complexes. Cela n'explique donc pas la différence des densités de courant de réduction observée sur la figure 4.2. Afin de quantifier de façon plus précise ces différentes efficacités catalytiques, nous avons tracé les courbes de Tafel de manière à remonter aux densités de courant d'échange pour chaque complexe (*cf.* §1.31 et §1.32). La courbe de Tafel obtenue avec le mélange de complexe **1**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 est présentée sur la figure 4.4. Il est notable de remarquer que ces complexes ont également une légère activité vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène (branche des surtensions anodiques sur la figure 4.4). Les valeurs de densité de courant d'échange apparentées ( $i_0$  exprimées par  $\text{cm}^2$  d'aire géométrique) sont rassemblées dans le tableau 4.3. Nous rapportons dans le même tableau le rapport de la densité de courant d'échange d'une électrode modifiée/densité de courant d'échange de l'électrode en carbone vitreux propre, pour faciliter les comparaisons.

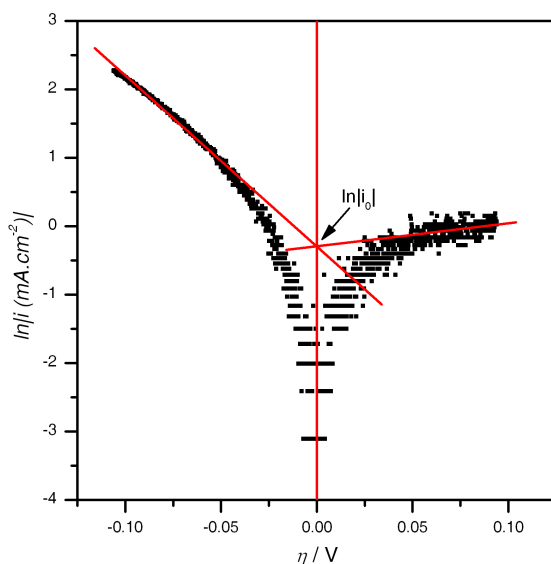


FIGURE 4.4 – Courbe de Tafel tracée à partir du voltampérogramme (b) de la figure 4.2 de l'électrode modifiée avec le mélange de complexe **1**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (30/70 % massique) couvert d'un film de Nafion<sup>®</sup>117

Dépôt	$i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Rapport $\frac{i_0}{i_0(\text{ECV propre})}$
ECV propre	$1,9 \cdot 10^{-3}$	1
ECV / Nafion <sup>®</sup> 117	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1,5
ECV / Vulcan <sup>®</sup> XC72 + Nafion <sup>®</sup> 117	$2,6 \cdot 10^{-2}$	13,7
ECV / <b>1</b> +Vulcan <sup>®</sup> XC72 + Nafion <sup>®</sup> 117	0,7	368,4
ECV / <b>2</b> +Vulcan <sup>®</sup> XC72 + Nafion <sup>®</sup> 117	0,2	105,3
ECV / <b>3</b> +Vulcan <sup>®</sup> XC72 + Nafion <sup>®</sup> 117	1,1	578,9

TABLEAU 4.3 – Densités de courant d'échange mesurées pour différentes électrodes modifiées à partir des courbes de polarisation des figures 4.1 et 4.2, ECV désigne l'électrode en carbone vitreux.

Malgré l'imprécision des mesures, la hiérarchie et l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour les densités de courant d'échange de ces différentes électrodes sont conformes aux résultats obtenus par voltampérométrie cyclique. A titre comparatif, la densité de courant d'échange du couple  $H^+ / H_2$  sur platine poli en milieu acide sulfurique 0,5 M est de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  ( $-\log|i_0| = 3$ ) [41]. Il s'agit d'une valeur exprimée par  $\text{cm}^2$  d'aire réelle (électrode de platine polie, de rugosité unitaire). Les valeurs reportées dans le tableau 4.3 sont légèrement inférieures, mais en plus, elles sont exprimées en  $\text{cm}^2$  d'aire géométrique.

Ces valeurs seraient encore plus faible si l'aire réelle était connue et si elles étaient exprimées en  $\text{cm}^2$  d'aire réelle d'interface électrode modifiée/électrolyte. Donc, il est clair que ces complexes de cobalt catalysent la réduction des protons de façon moins efficace que le platine. Néanmoins, leur activité catalytique reste suffisamment élevée pour envisager des applications.

#### 4.1.2.1 Influence du nombre de scans

Le comportement en voltampérométrie cyclique des complexes bis(glyoximate) et tris(glyoximate) n'est pas similaire. Dans le cas des complexe bis(glyoximate) **1** et **2**, la densité de courant atteint une valeur importante dès les premiers scans puis elle continue à augmenter et devient stable au bout d'environ 30 scans. Quant au complexe **3**, le courant augmente très lentement et devient stable seulement au bout de quelques jours de cyclage. La figure 4.5 montre l'évolution du voltampérogramme obtenu sur l'électrode modifiée avec différents mélanges de complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72 après plusieurs cycles.

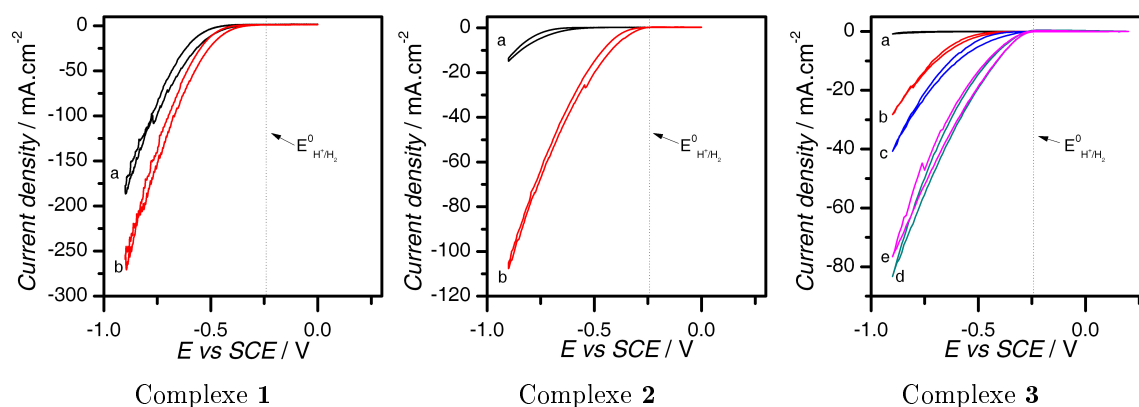


FIGURE 4.5 – Voltampérogrammes des électrodes modifiées avec un mélange de Vulcan<sup>®</sup>XC72 et : complexes **1** : premier scan (a), après 30 scans (b) ; complexe **2** : premier scan (a), après 30 scans (b) ; complexe **3** : premier scan (a), après 30 scans (1 jour) (b), après 2 jours (c), après 3 jours (d), après 4 jours (e).

L'effet du cyclage sur les performances électrochimiques est visible par les trois complexes. Pour le complexe **1** et le complexe **2**, ces effets sont attribués à une réorganisation rapide du film de Nafion<sup>®</sup> au cours du cyclage. Dans le cas du complexe **3** (le mécanisme de catalyse exact n'est pas connu), une des hypothèses possible est qu'il sert de pré-catalyseur qui se transforme, sous l'effet du cyclage de potentiel, pour former l'espèce catalytique proprement dite. Pour cette raison, le complexe devient "actif" après un temps



de cyclage plus long. Ce phénomène a déjà été observé avec les complexes de manganèse qui catalysent la réaction de dégagement de l'oxygène [117]. D'un point de vue pratique, dans tous les cas, l'étape d'activation de l'électrode modifiée par cyclage apparaît comme essentielle afin d'optimiser la mise en forme des électrodes modifiées avec nos composés.

#### 4.1.2.2 Influence de la quantité de Vulcan<sup>®</sup>XC72

Des électrodes de carbone vitreux modifiées en surface par des mélanges complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72 en proportions différentes ont été préparées dans le but de comparer l'effet de la quantité de Vulcan<sup>®</sup>XC72 sur l'efficacité catalytique des électrodes modifiées. Pour chaque complexe, nous avons testé 3 proportions massiques différentes : 20/80, 30/70 et 50/50 en complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72.

La méthode de préparation utilisée est la suivante. Dans un premier temps, nous avons préparé 2 mL d'une solution 2 mM de catalyseur dans l'acétonitrile. Une fois le composé bien solubilisé, le Vulcan<sup>®</sup>XC72 est ajouté. La quantité de complexe pesée est la même pour chaque préparation et la quantité de Vulcan<sup>®</sup>XC72 est ajustée pour obtenir la bonne proportion. Le mélange est ensuite laissé sous agitation sous ultrason puis déposé sur la surface de l'électrode de travail en carbone vitreux comme décrit précédemment.

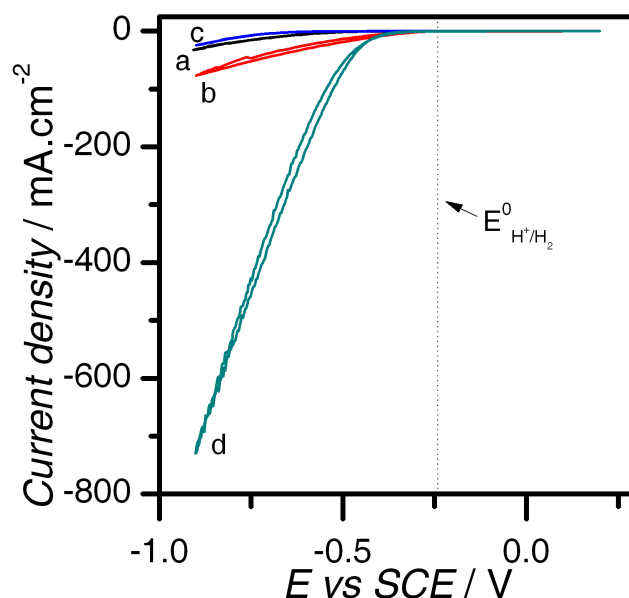


FIGURE 4.6 – Voltampérogrammes des électrodes modifiées avec un mélange de complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 à différentes proportions (% massique) : 20/80 (a), 30/70 (b), 50/50 (c), sans Vulcan<sup>®</sup>XC72 (d).

Nous avons tout d'abord testé un dépôt de complexe sans Vulcan<sup>®</sup>XC72. Le dépôt ob-

tenu avec les complexes **1** et **2** seuls n'est pas stable. Peters et coll. ont également essayé de préparer des électrodes modifiées par dépôt avec les produits de la famille bis(glyoximate) sur une électrode en carbone vitreux mais n'y sont pas parvenus. Par conséquent, ils ont réalisé le dépôt par voie chimique [60]. Par contre, nous avons réussi à préparer un dépôt à base de complexe **3** sans Vulcan<sup>®</sup>XC72. La quantité de complexe **3** déposée est estimée à  $5,71 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$  ( $2 \mu\text{L}$  d'une solution de  $2 \text{ mM}$  sur une surface de  $0,07 \text{ cm}^2$ ). La densité de matière déposée est du même ordre de grandeur que dans le cas du mélange complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 donnée dans le tableau 4.2.

La figure 4.6 montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec différentes proportions du mélange complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72. Nous remarquons qu'en présence de Vulcan<sup>®</sup>XC72, la densité de courant maximale est obtenue avec un mélange 30/70 % massique. Curieusement, la densité de courant obtenue sans Vulcan<sup>®</sup>XC72 (courbe 4.6 d) est significativement plus importante (environ 7 fois celle obtenue avec le mélange 30/70). Une explication possible à cette observation est que dans le cas du mélange complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72, la quantité de catalyseur adsorbé n'atteint pas la densité maximale. Il y a donc moins de catalyseur déposé dans le cas du mélange complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72, et la densité de courant est plus faible. Ces observations soulignent l'importance qu'il y a à quantifier le taux de catalyseur adsorbé à la surface de l'électrode pour chaque dépôt.

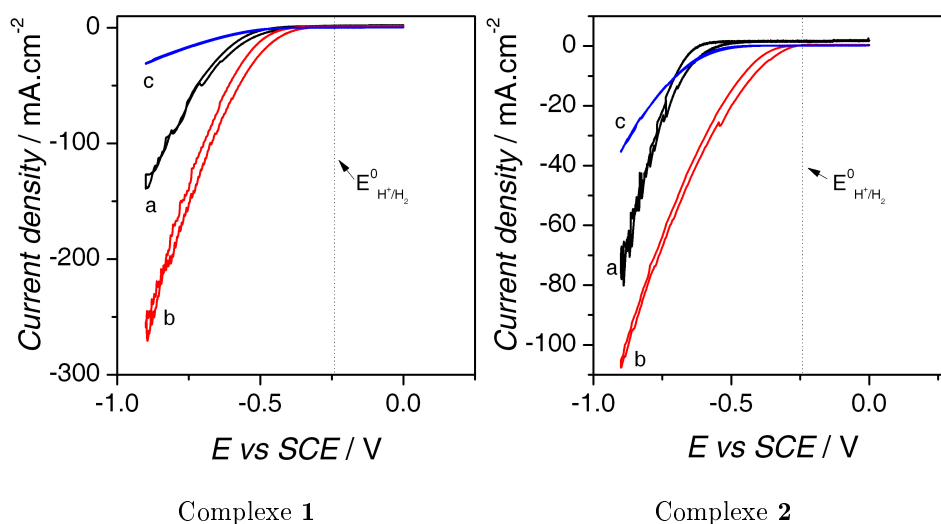


FIGURE 4.7 – Voltampérogrammes cycliques mesurés sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par un mélange de complexe **1**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 et **2**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 à différentes proportions (% massique) : 20/80 (a), 30/70 (b), 50/50 (c).

Néanmoins, nous observons le même comportement général pour les trois complexes : la densité de courant maximale est obtenue avec le mélange 30/70 (figure 4.6 et 4.7). Bien que la signature électrochimique des complexes de cobalt ne soit pas observée (absence des vagues redox observées en solution homogène), nos résultats permettent de montrer que ces complexes catalysent la réduction des protons en dihydrogène lorsqu'ils sont adsorbés à la surface d'une électrode en présence d'électrolyte liquide. Les résultats obtenus avec ces complexes en électrolyse de l'eau au sein d'une cellule d'électrolyse PEM de 7 cm<sup>2</sup> sont présentés dans le paragraphe suivant.

## 4.2 Cellule d'électrolyse PEM

### 4.2.1 Préparation et caractérisation du dépôt

La méthode utilisée pour déposer les catalyseurs sur les collecteurs de courant en titane poreux (société GKN) est décrite dans le chapitre 2. Nous avons utilisé des demi-AME (assemblage membrane-électrode) commerciaux (Fumatec, Allemagne) à base de membranes en Nafion<sup>®</sup>117 et munies d'un dépôt circulaire d'iridium sur l'une des faces (anode) pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Sur l'autre face (cathode), nous avons réalisé des dépôts à base des complexes **1** et **3**. Nous avons également réalisé des mesures de référence sur un AME commercial contenant du platine métallique à la cathode et de l'iridium métallique à l'anode.

Compte tenu des résultats obtenus sur les électrodes modifiées (§4.1), nous avons préparé des encres catalytiques contenant quatre constituants principaux pour nos préparations cathodiques : complexe + Vulcan<sup>®</sup>XC72 (30/70 % massique) + solution de Nafion<sup>®</sup> + solvant (isopropanol). Nous avons effectué des dépôts contenant une charge catalytique en complexe de cobalt de l'ordre de 2,5 mg.cm<sup>-2</sup> (le même ordre de grandeur que les charges catalytiques en platine utilisées dans les AME conventionnels). La teneur en Nafion<sup>®</sup>117 est de 5 % en masse. D'un point de vue pratique, les masses pesées pour la préparation de l'encre catalytique sont le double de la masse déposée. Les encres catalytiques ont été déposées par spray (à l'air comprimé) sur les disques de titane poreux. Le dépôt se fait à chaud, sur une plaque chauffante, en plusieurs fois. Le disque est pesé après chaque pulvérisation jusqu'à atteindre la charge souhaitée. Le disque de titane est alors séché à l'air pendant une nuit afin de permettre l'évaporation du solvant résiduel. La quantité de

Le catalyseur déposée est déterminée par pesée après séchage. Ensuite, le disque de titane est pressé contre la membrane Nafion<sup>®</sup> et la cellule d'électrolyse est assemblée.

Nous avons utilisé deux méthodes pour la préparation des encres catalytiques. La première a consisté à broyer ensemble et mélanger le complexe de cobalt et le Vulcan<sup>®</sup>XC72. Ensuite, de l'isopropanol et du Nafion<sup>®</sup>117 (solution ionomère) sont ajoutés. La seconde a consisté à solubiliser d'abord le complexe de cobalt dans l'acétonitrile. Ensuite, du Vulcan<sup>®</sup>XC72 préalablement broyé a été ajouté dans la solution contenant le complexe puis de l'isopropanol et du Nafion<sup>®</sup>117 (solution d'ionomère) ont été ajoutés. Les dépôts catalytiques obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de vérifier leur homogénéité (figures 4.8 et 4.9)

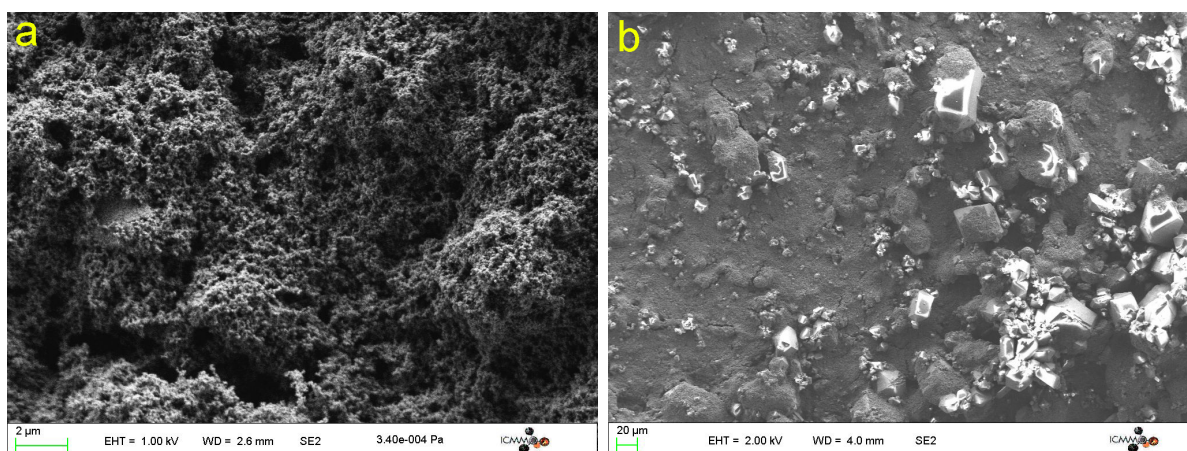


FIGURE 4.8 – Images MEB du Vulcan<sup>®</sup>XC72 (a), du mélange complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 montrant un dépôt hétérogène (b).

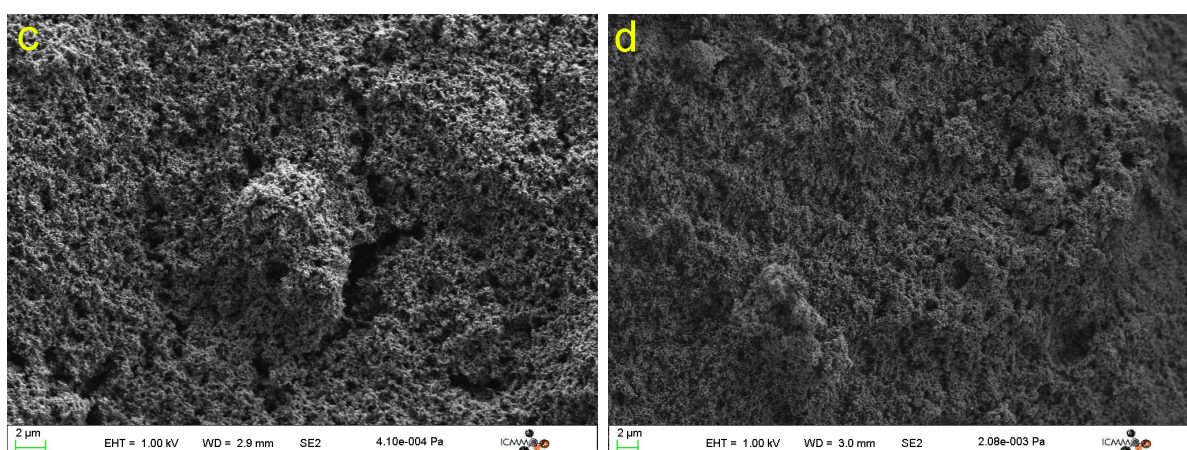


FIGURE 4.9 – Images MEB du mélange complexe **1**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (c) et complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (d) montrant un dépôt homogène.

La première méthode conduit en général à un dépôt hétérogène (figure 4.8). La figure

4.8 a montre un dépôt de noir de carbone seul. La figure 4.8 b montre un dépôt de noir de carbone + complexe. Le fond continu sombre correspond au noir de carbone. Les cristaux plus clairs sont les cristaux du complexe. Bien que le dépôt ait été réalisé à chaud de façon à accélérer l'évaporation du solvant, le complexe a tendance à cristalliser à part. Ce type de dépôt donne les plus mauvais résultats électrochimiques. Compte tenu du fait que les complexes ne sont pas conducteurs électroniques, il serait préférable d'obtenir un dépôt plus homogène avec une fine couche de catalyseur sur chaque particule de noir de carbone. C'est ce que nous sommes parvenus à obtenir avec les complexes **1** et **3** en utilisant la seconde méthode (figure 4.9).

Pour confirmer la présence des complexes de cobalt à la surface du noir de carbone dans les dépôts les plus homogènes, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) dont la résolution est supérieure à celle de la MEB. La figure 4.10 montre deux clichés MET du Vulcan<sup>®</sup>XC72 sans catalyseur adsorbé à deux grossissements différents. Les figures 4.11 et 4.12 montrent les clichés MET de mélanges complexe/Vulcan<sup>®</sup>XC72. Par comparaison, nous voyons que l'analyse MET ne permet pas d'observer directement l'existence de cristaux de catalyseur sur le carbone. Par contre, l'analyse par EDS (energy dispersive X-ray spectrometry) le permet. Les spectres EDS obtenus pour les deux mélanges complexe **1**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 et complexe **3**/Vulcan<sup>®</sup>XC72 (figure 4.13) montrent bien l'existence d'un signal du cobalt (présent en faibles teneurs). Les signaux du fer et du cuivre présents sur les spectres proviennent du porte-échantillon utilisé. Nous concluons de ces analyses que la méthode utilisée permet bien d'adsorber de faibles quantités de complexe de cobalt à la surface du noir de carbone, une situation à priori favorable pour la réalisation d'encre catalytiques efficaces.

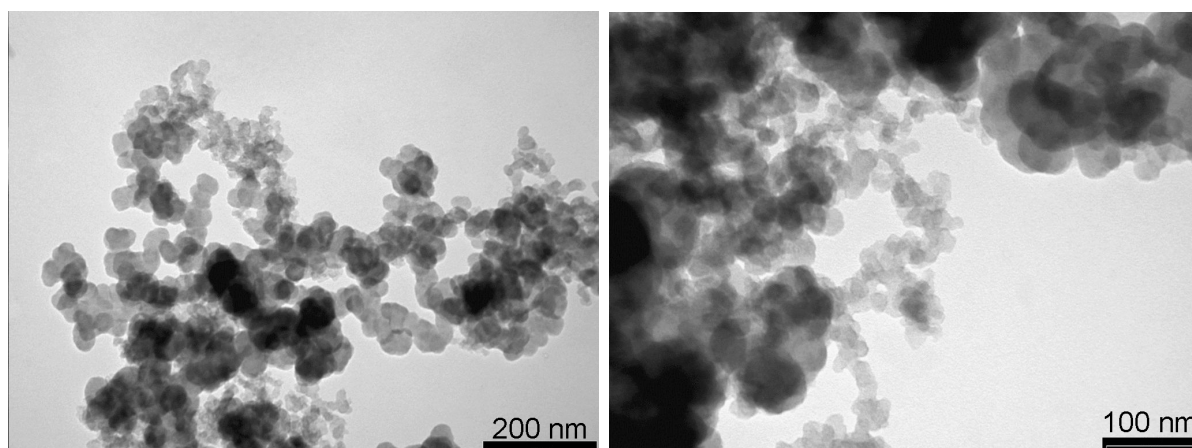
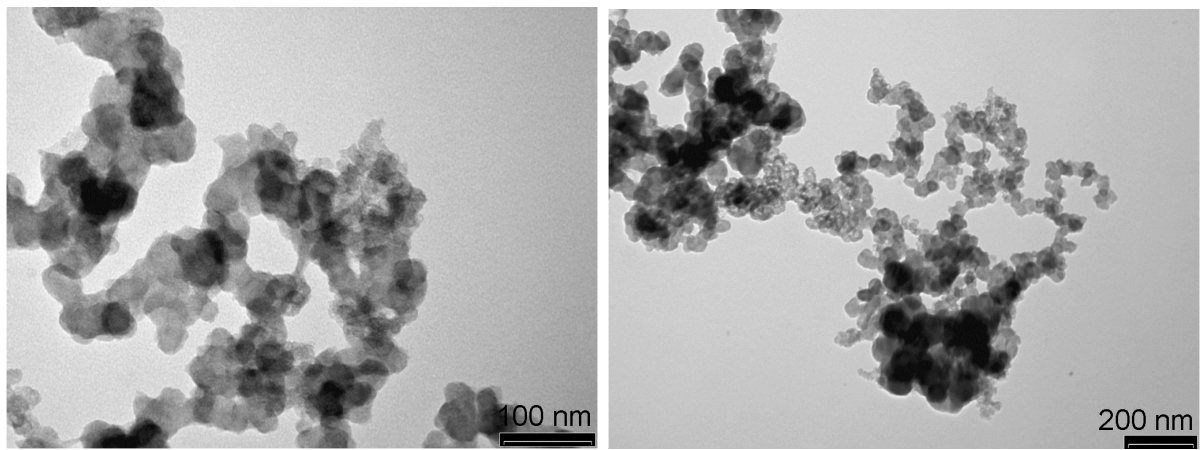
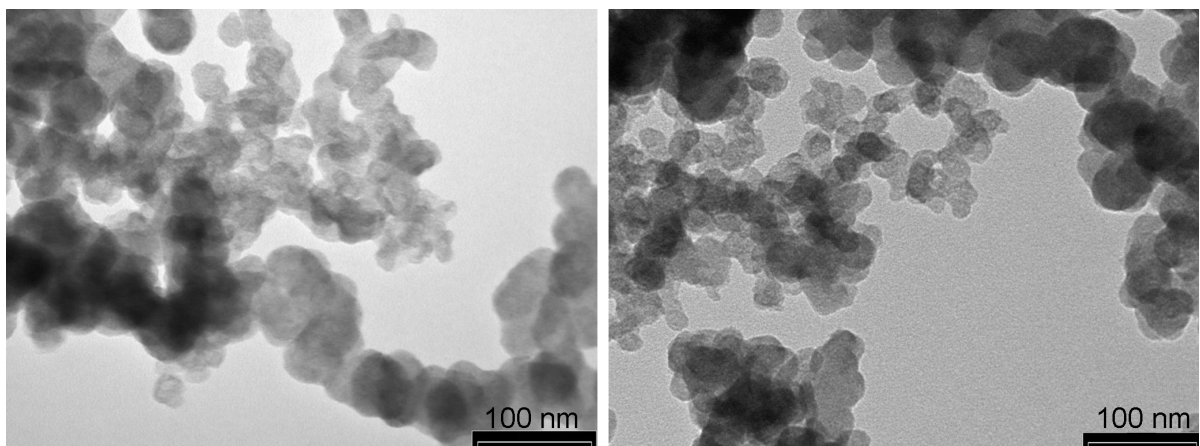
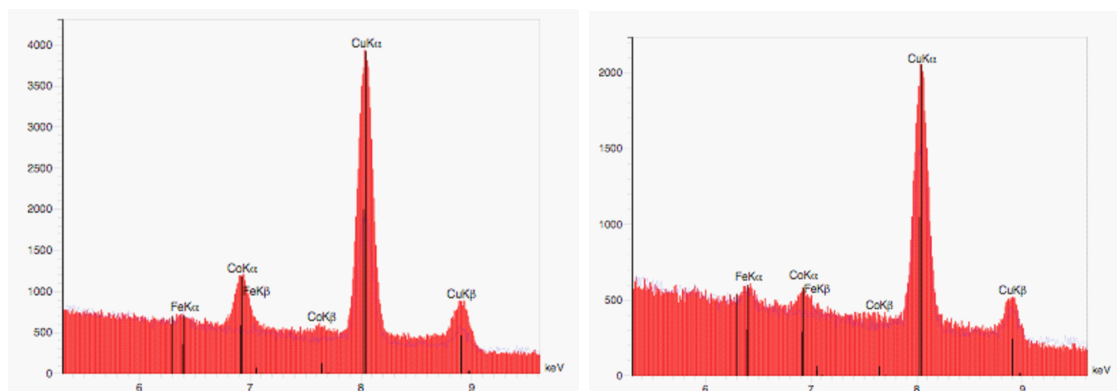


FIGURE 4.10 – Images MET du Vulcan<sup>®</sup>XC72.

FIGURE 4.11 – Images MET du mélange complexe **1** /Vulcan®XC72.FIGURE 4.12 – Images MET du mélange complexe **3** /Vulcan®XC72.FIGURE 4.13 – Spectres EDS du mélange complexe **1**/Vulcan®XC72 (à gauche) et du mélange complexe **3**/Vulcan®XC72 (à droite). La présence du Cu et du Fe proviennent de la porte-échantillon.

### 4.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation (courbes tension de cellule - densité de courant ou courbes U-I) ont été mesurées à 60 °C, la température usuelle de fonctionnement des électrolyseurs industriels. La cellule utilisée pour les mesures est en titane (*cf.* chapitre 2). Ces courbes U-I ont été mesurées sur la plage de densité de courant usuelles allant de 0 à 1 A.cm<sup>-2</sup>, mais avec une borne supérieure en tension de cellule de 2,8 V (au-delà, le rendement énergétique devient inférieur à 50 % ce qui ne présente qu'un faible intérêt pratique). Les mesures ont été faites en mode intensiostatique : la densité de courant de consigne est imposée par le générateur électrique externe et la tension nécessaire au maintien de cette consigne est ensuite mesurée, après une période de mise à l'équilibre allant de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes selon les cas.

Les mesures de performance proprement dites ont été faites sur des AME activés ayant des performances U-I stabilisées. Cela signifie concrètement que préalablement à l'enregistrement des courbes U-I, une densité de courant constante de 500 mA.cm<sup>-2</sup> a été imposée pendant plusieurs heures, parfois plusieurs jours, jusqu'à ce que les performances soient stables. C'est la période pendant laquelle les couches catalytiques fraîchement déposées se structurent et les chemins d'évacuation des productions gazeuses se construisent.

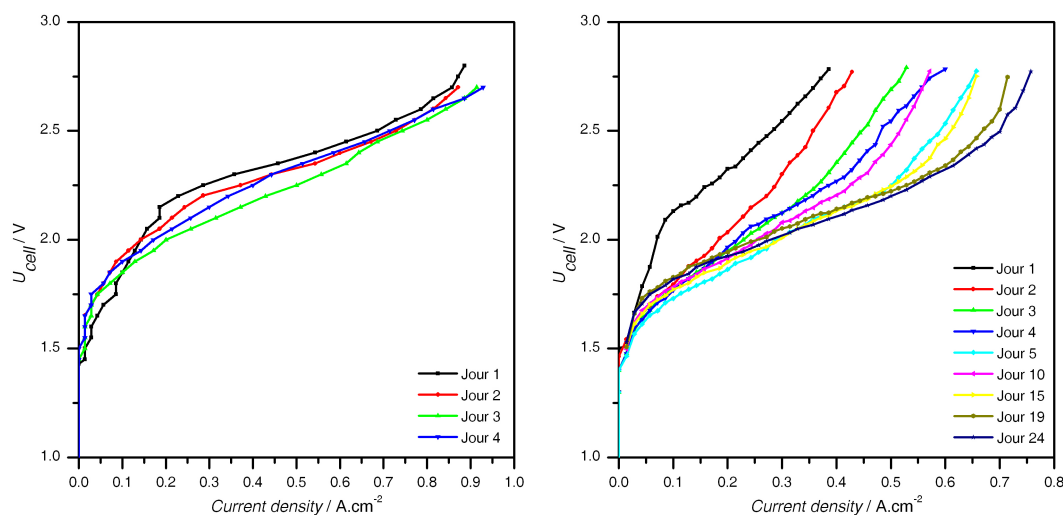


FIGURE 4.14 – Courbes de polarisation enregistrées en cours de fonctionnement de l'électrolyseur avec du noir d'Ir à l'anode et un mélange de complexe de cobalt/Vulcan à la cathode : le complexe **1** et du Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à gauche) ou le complexe **3** et du Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à droite). Les courbes ont été tracées sans correction de la chute ohmique liée à la résistance de la cellule de mesure.

Les courbes de polarisation intermédiaires présentées sur la figure 4.14 mettent en évidence l'importance de cette phase d'activation, quel que soit le catalyseur utilisé. Nous avons observé à plusieurs reprises que la phase d'activation a été plus longue pour le complexe **3**, sans qu'il soit possible d'en donner une explication totalement convaincante. Cependant, il s'agit du complexe tri-ligantaire, dans lequel le centre actif cobalt est d'avantage "encagé" que dans les complexes bi-ligantaires. Il est possible que la lenteur de la phase d'activation soit due à une moindre adsorption de ce catalyseur à la surface du noir de carbone ou à une plus grande distance cobalt-carbone. Il est également possible qu'en cours d'activation, ce complexe soit détruit progressivement et que ce soit le produit de décomposition qui soit actif. Nous reviendrons sur cette question de fond, c'est-à-dire de savoir si l'intégrité de nos complexes adsorbés est maintenue ou s'il s'agit de précurseurs détruits lors des phases d'activation.

Nous avons également mesuré les courbes de polarisation à différentes températures de fonctionnement (figure 4.15).

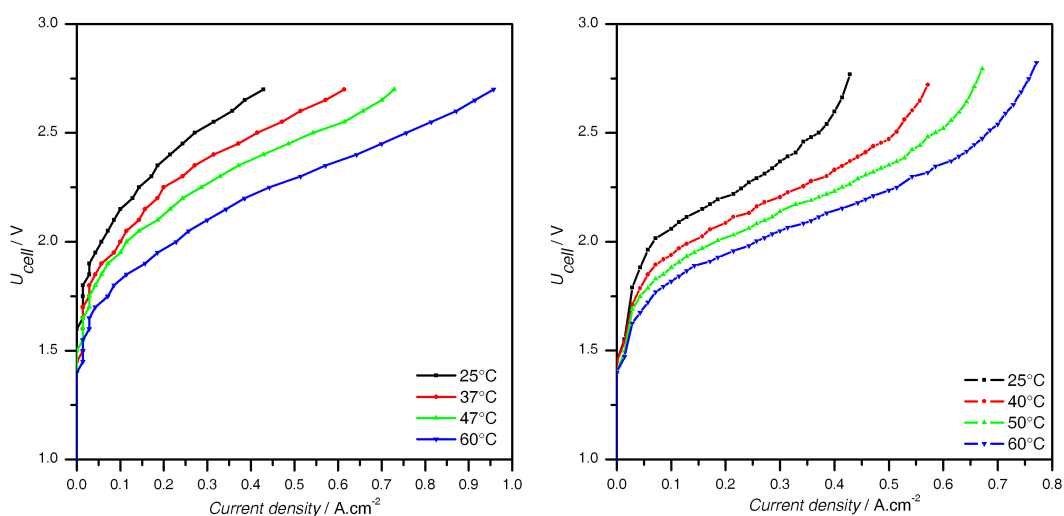


FIGURE 4.15 – Courbes de polarisation enregistrées à différentes températures d'électrolyse de deux AME : Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **1**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à gauche) et Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à droite). Les courbes ont été tracées sans correction de la chute ohmique liée à la résistance de la cellule de mesure.

Comme indiqué au chapitre 1, l'augmentation de la température dans l'intervalle 25 à 100 °C a une influence positive à la fois sur la thermodynamique et sur la cinétique de la réaction d'électrolyse de l'eau. La performance de la cellule est d'autant meilleure que la température de fonctionnement est élevée. Les points d'inflexion observés sur la figure 4.15



(complexe **3**) proviennent probablement d'un effet d'écrantage (problème d'évacuation de la production gazeuse à travers le poreux de titane) ou d'une charge insuffisante en catalyseur [118].

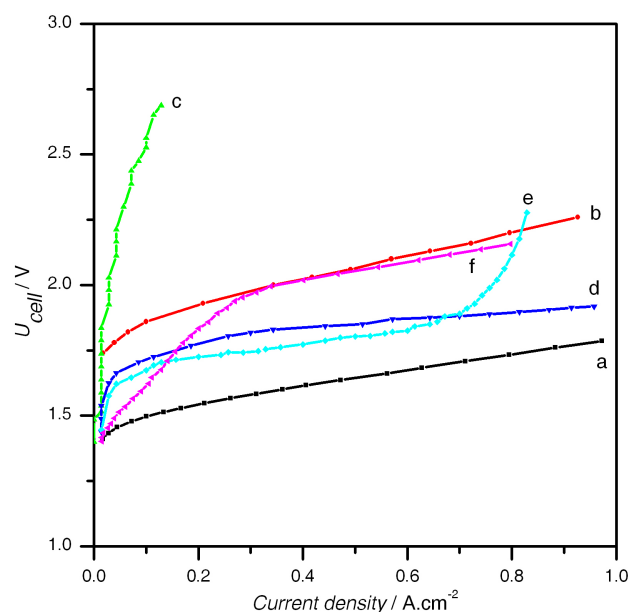


FIGURE 4.16 – Courbes de polarisation enregistrées à 60°C pour différents AME : Ir(O<sub>2</sub>)/Nafion<sup>®</sup>117/Pt(H<sub>2</sub>) (a), Pt/Nafion<sup>®</sup>117/Pt (b), Ir/Nafion<sup>®</sup>117/[Co(acac)<sub>3</sub>]-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (c), Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **1**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (d), Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (e), Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3** (f). Les courbes ont été tracées après correction de chute ohmique liée à la résistance pure de chaque cellule.

Sur la figure 4.16, les courbes (a) et (b) sont des courbes de référence, obtenues avec des catalyseurs conventionnels :

- (a) courbe de référence avec cathode = noir de platine à 2,5 mg.cm<sup>-2</sup> et anode = noir d'iridium avec la même charge ;
- (b) courbe de référence avec cathode = cathode = noir de platine à 2,5 mg.cm<sup>-2</sup> ;

Les courbes de polarisation ont été tracées après correction de la chute ohmique liée à la résistance ohmique de la cellule de mesure en titane (voir §4.2.4).

Comme indiqué plus haut, pour tester nos complexes, nous avons utilisé des demi-AME commerciaux comportant une anode à base de noir d'iridium. Nous avons déposé différentes cathodes (figure 4.16) :

- (c) cathode = Co(acac)<sub>3</sub> à 2,5 mg.cm<sup>-2</sup> mélangé avec du noir de carbone à 5,8 mg.cm<sup>-2</sup> ;

- (d) cathode = complexe **1** à  $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  mélangé avec du noir de carbone à  $5,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  ;
- (e) complexe **3** à  $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  mélangé avec du noir de carbone à  $5,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  ;
- (f) cathode = complexe **3** à  $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  sans noir de carbone.

L'ensemble de ces résultats appelle plusieurs commentaires. Tout d'abord, la comparaison des courbes 4.16 (a) et 4.16 (b) montre clairement que le platine catalyse la réaction de dégagement de l'oxygène de façon moins efficace que l'iridium, ce qui est conforme aux données de la littérature [119]. Ensuite, la comparaison des courbes obtenues avec le complexe **3** avec ou sans noir de carbone (figures 4.16 (e) et (f) respectivement), montre le rôle positif de ce substrat de carbone : les mêmes densités de courant sont atteintes pour des tensions de cellule plus faibles. Ce résultat est en partie en contradiction avec ceux obtenus avec les électrodes modifiées dans le paragraphe précédent (figure 4.6). Il est possible qu'en configuration PEM, le flux électro-osmotique (flux continu d'eau à travers la membrane, de l'anode vers la cathode, correspondant au relarguage des molécules d'eau de solvatation des protons qui migrent dans l'espace interpolaire) vienne progressivement entrainer le complexe. Bien que celui-ci ne soit pas soluble dans l'eau, la couche catalytique peut subir un effet de "lavage" dû à la circulation continue de cette grande quantité d'eau.

Troisièmement, en ce qui concerne les deux complexes de cobalt (courbes d et e), les performances enregistrées sont sensiblement identiques. Ce n'est pas vraiment une surprise, les deux complexes étant substitués par des groupements méthyles : le potentiel à partir duquel ils catalysent la réduction des protons est sensiblement la même et l'anode étant la même, les courbes U-I sont très proches. L'inflexion observée aux fortes densités de courant avec le complexe tris(glyoximate) (courbe e) a déjà été commentée précédemment (effet d'écrantage).

La courbes de polarisation obtenues avec un complexe de cobalt commercial à la cathode, le  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , montre une performance très médiocre. Bien que contenant du cobalt, le  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ne possède pas d'activité catalytique. Même si la question de l'intégrité du complexe adsorbé sous passage de courant reste posée, ce résultat démontre bien qu'il ne s'agit pas d'utiliser n'importe quel complexe moléculaire à base de cobalt pour en faire une cathode à hydrogène efficace.

Finalement, si l'on compare les résultats obtenus pour les complexes **1** et **3** (courbes d et e) avec ceux obtenus avec le noir de platine (courbe a), il apparaît clairement que ces

complexes de cobalt ne permettent pas d'atteindre une efficacité aussi élevée qu'avec le platine. Ce résultat n'est pas vraiment une surprise. Par contre, les performances globales ne sont pas aussi différentes qu'on aurait pu le craindre (la courbe c avec le complexe de cobalt inactif montre qu'il ne suffit d'apporter du cobalt à la surface pour obtenir de bonnes performances). Ce dernier point représente un vrai résultat positif. A tel point qu'il est désormais possible d'envisager le développement d'électrolyseurs PEM à coût réduit en remplaçant le platine de la cathode par ce type de composé moléculaire. Nous constatons que la principale différence entre les courbes (d) et (e) d'une part et la courbe de référence (a) de l'autre réside dans leur forme aux faibles densités de courant. Les courants mesurés avec des cathodes à base de cobalt démarrent à des tensions de cellule plus élevées. Cela s'explique simplement : la cathode ne peut débiter son rôle catalytique que lorsque le complexe de cobalt est dans sa forme réduite (*cf.* chapitre 3). Avec les substituants méthyles, ce potentiel est encore significativement inférieur au potentiel standard du couple  $H^+/H_2$ . De ce fait, il apparaît une surtension plus élevée sur les catalyseurs à base de cobalt par rapport au platine. L'utilisation de substituants phényles devraient permettre de réduire l'écart avec la courbe de référence (a).

En conclusion, les électrolyseurs fonctionnant avec nos complexes de cobalt ont des performances inférieures à ceux utilisant du platine. Bien que les résultats obtenus ici ne soient pas optimisés, ils sont cependant très encourageants : une densité de courant de  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  a pu être atteinte pour une tension de cellule de 1,9 V, ce qui correspond à un rendement enthalpique d'environ 80 %. Nous avons également vérifié que les cellules d'électrolyse utilisant les complexes de cobalt donnent des performances stables dans le temps. Les mesures faites à courant constant à raison d'environ 7 heures par jour pendant environ un mois n'ont pas permis de mettre en évidence des pertes de performance. Bien qu'en milieu acide fort, les complexes semblent se dégrader rapidement lorsqu'ils sont en solution homogène (*cf.* §3.3), la situation est différente lorsqu'ils sont adsorbés sur le noir de carbone. En plus de ces résultats positifs, nous pensons qu'il est encore possible d'optimiser ce type de système. Par exemple, nous avons noté lors des essais qu'une partie du catalyseur déposé à la surface de l'électrode de carbone désorbe pendant la phase d'activation (cela est facile à détecter car les complexes sont colorés et le flux d'eau circulant sur la boucle cathodique se colore progressivement). La quantité de catalyseur réelle participant à la catalyse est donc inférieure aux  $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  déposés au départ. Plusieurs pistes d'optimisation peuvent être envisagées pour améliorer l'adsorption du complexe à

la surface du Vulcan<sup>®</sup>XC72, par exemple :

- utilisation d'un noir de carbone de plus grande surface spécifique à propriétés de surface ajustées ;
- création de liaisons chimiques entre le substrat carboné et le catalyseur via les ligands ;
- fonctionnalisation des catalyseurs directement sur les supports en titane, ce qui améliorerait la conductivité de la couche catalytique et éviterait la désorption du catalyseur.

En ce qui concerne les applications, nous avons franchit une étape importante en démontrant l'activité de ces complexes en configuration PEM. Nous avons également pu vérifier leur stabilité sur des durées certes significatives, mais faibles si l'on considère la durée de vie que doit avoir une cellule pour des applications industrielles ( $> 50\,000$  heures). Afin de pouvoir suivre de manière plus précise l'évolution de la quantité de catalyseur présent sur les électrodes en fonction du temps, nous avons effectué un ensemble de mesures complémentaires par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance "in situ". (cf. §4.2.3 et §4.2.4).

### 4.2.3 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique peut être utilisée pour suivre l'évolution d'une charge catalytique dans le temps. L'idée est que la charge coulombique obtenue par intégration des transitoires en courant sur un domaine de potentiel restreint (de manière à rester dans le domaine capacitif et à éviter les courant faradiques) est directement reliée à l'aire d'interface catalyseur - électrolyte. Une variation de la charge catalytique (par dégradation ou perte du catalyseur) entraînera une variation de la réponse coulombique, ce qui offre un moyen commode de suivi des performances dans le temps. En électrolyse PEM, la faible distance interpolaire (0,2 mm) et l'utilisation d'un électrolyte solide (matériau polymère à conduction protonique) ne permet pas d'utiliser une électrode de référence conventionnelle. Il est possible d'utiliser une référence dite "externe" [18], mais cela pose un certain nombre de problèmes expérimentaux. Une autre approche consiste à se passer d'électrode de référence, et à mesurer la charge coulombique associée aux deux électrodes (anode et cathode) en même temps [120]. Cette approche ne permet pas de suivre de manière séparée l'évolution de chaque interface mais elle est simple de mise en œuvre et offre la possibilité d'un suivi quantitatif in situ de la variation d'aire active totale. Les détails

expérimentaux sont décrits dans le chapitre 2 (figure 2.6). Pour les mesures, l'électrode contenant les complexes de cobalt (cathode) sert d'électrode de travail et l'électrode en iridium (anode) sert de contre-électrode. Côté potentiostat, la sortie de la contre-électrode est court-circuitée avec la sortie de l'électrode de référence. Nous avons effectué des balayages de tension entre  $\pm 1$  V,  $\pm 1,1$  V,  $\pm 1,2$  V (la tension d'électrolyse à partir de laquelle un courant faradique peut traverser la cellule vaut 1,23 V à 298 K), à 4 températures différentes (25°C, 40°C, 50°C et 60°C), à une vitesse de balayage constante de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

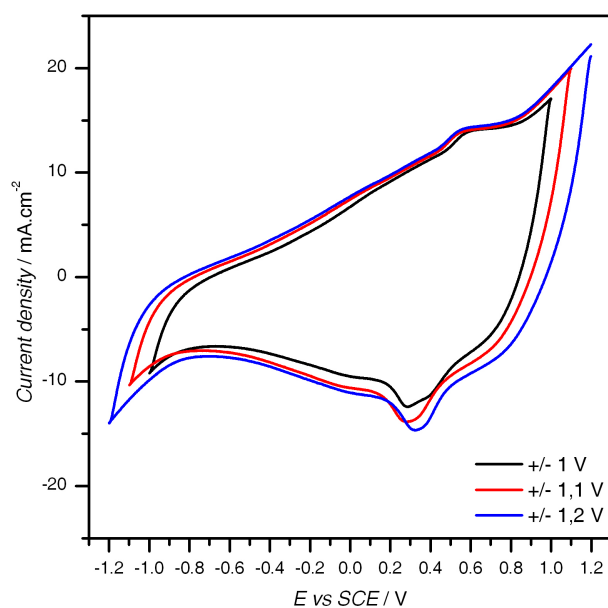


FIGURE 4.17 – Voltampérogrammes de l'AME : Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe 1-Vulcan<sup>®</sup>XC72 à 60° pour différentes tension de cellule.

Les voltampérogrammes cycliques mesurés à 60 °C sur des plages de tension croissante (complexe de cobalt **1** sur Vulcan<sup>®</sup>XC72 + anode en iridium) sont tracés sur la figure 4.17. L'analyse détaillée de ces voltampérogrammes est délicate car le potentiel de la référence est flottant. Nous avons simplement vérifié la reproductibilité des courbes en fonction du nombre de cycles, toutes conditions opératoires constantes par ailleurs. Nous observons une réponse en courant essentiellement capacitive. La charge coulombique associée est donc proportionnelle à l'aire réelle des interfaces catalyseur/électrolyte. Lorsqu'on se rapproche de la tension thermodynamique, l'amorce du courant faradique tend à augmenter (surtout pour les tensions de cellule négatives, c'est à dire lorsque l'électrode en iridium est polarisée en anode). Cependant, même à 1,2 V ce courant pré-faradique reste très faible. Nous pouvons donc effectuer des mesures de charge coulombiques jusqu'à une

tension de  $\pm 1,2$  V sans inclure de contribution faradique dans la mesure.

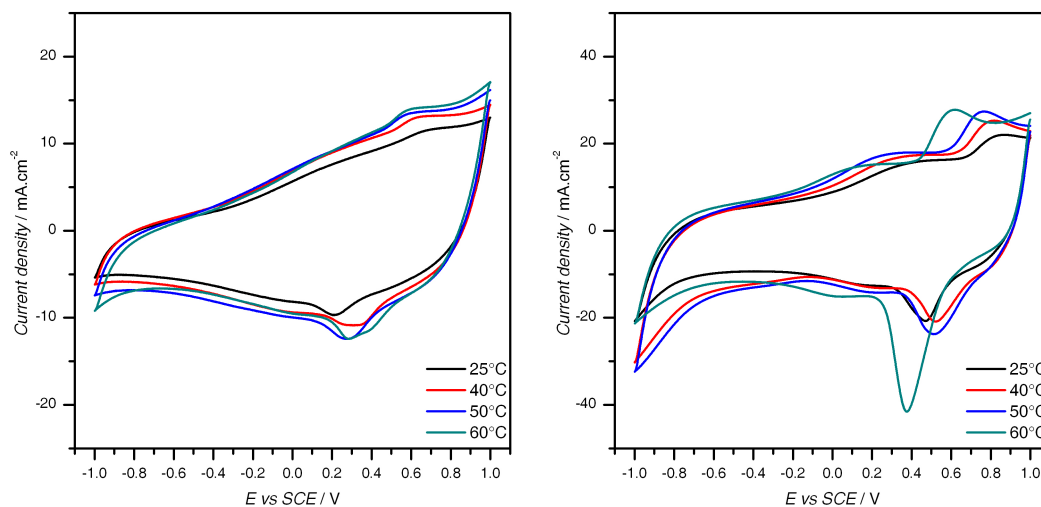


FIGURE 4.18 – Voltampérométries des deux AME : Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **1**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à gauche), Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à droite) en fonction de la température.

Les voltampérométries cycliques mesurés entre  $\pm 1$  V et à différentes températures sur des cellules d'électrolyse PEM expérimentales contenant les complexes **1** et **3** sont tracés sur la figure 4.18. La réponse des deux AME est différente. Tout d'abord, la forme des courbes diffère. Les vagues d'oxydation à 0,2 et 0,65 V qui peuvent être attribuées à la formation de la couche d'oxyde d'iridium à la surface de l'anode et les vagues de réduction à 0,35 et 0 V qui peuvent être attribuées à la réduction de cette couche d'oxyde [121] sont plus marquées pour le complexe **3**. Ensuite, à l'approche de la tension thermodynamique, la réponse pré-faradique est plus marquée pour le complexe **3**. Enfin, l'intensité du courant moyenne sur le cycle est plus grande pour le complexe **3** bien que les mesures aient été faites à la même vitesse de balayage. Nous interprétons ces résultats en disant que l'effet catalytique du complexe **3** est plus élevé que celui du complexe **1** (du fait d'une charge plus importante ou d'une meilleure propriété de la couche catalytique). En ce qui concerne l'effet de la température, elle modifie les tensions de cellule auxquelles se forment ces vagues ainsi que leur intensité.

D'un point de vue quantitatif, nous avons mesuré les densités de charge par intégration des différents voltampérométries cycliques. Les valeurs en  $\text{mC.cm}^{-2}$  sont rassemblées dans le tableau 4.4.

Température (°C)	U <sup>cell</sup> (V)	Densité de charge	
		1 (mC.cm <sup>-2</sup> )	3 (mC.cm <sup>-2</sup> )
25	± 1,0	496	894
	± 1,1	573	1027
	± 1,2	657	1175
40	± 1,0	576	1009
	± 1,1	664	1153
	± 1,2	761	1321
50	± 1,0	616	1101
	± 1,1	703	1239
	± 1,2	819	1418
60	± 1,0	626	1139
	± 1,1	744	1298
	± 1,2	878	1500

TABLEAU 4.4 – Densités de charge des AME Ir/Nafion<sup>®</sup>117/Complexe **1**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (**1**) et Ir/Nafion<sup>®</sup>117/Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (**3**) en fonctions de U<sup>cell</sup> à différentes température.

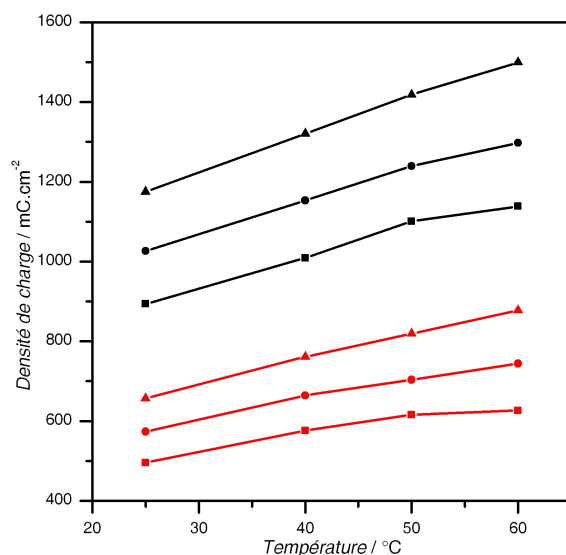


FIGURE 4.19 – Variation de la densité de charge pour deux AME : Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **1**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (rouge), Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (noir) en fonction de la température et pour différentes bornes de potentiel : ± 1 V (■), ± 1,1 V (●), ± 1,2 V (▲).

Les densités de charge dépendent logiquement des bornes de potentiels et de la température (figure 4.19). La variation de la densité de charge en fonction de la température s'explique par la variation de la conductivité ionique de la membrane et par les phénomènes d'adsorption à la surface des électrodes. Nous remarquons également que les densités de charge de la cellule fonctionnant avec l'AME Ir/Nafion<sup>®</sup>117/Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 sont plus élevées, quelle que soit la température et les bornes de potentiels. Cela permet de conclure que les facteurs de rugosité des interfaces dans ce cas sont plus élevés. Cela explique les meilleures performances mesurées sur les courbes de polarisation (figure 4.18). Remarque : à partir de la densité de charge d'une cellule, il serait possible de remonter au facteur de rugosité (le rapport adimensionnel de l'aire déployée sur l'aire géométrique projetée) des interfaces à condition de disposer d'un AME de référence ayant une rugosité connue. Cependant, cette conversion n'apporte aucune information supplémentaire. Les valeurs reportées dans le tableau 4.4 suffisent pour suivre l'évolution relative des couches catalyseurs dans le temps.

#### 4.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les courbes de polarisation (figures 4.14 à 4.16) sont constituées d'une suite de point courant - tension stationnaires. Un courant stationnaire peut être considéré comme un signal alternatif de fréquence nulle. Pour chacun de ces points, la spectroscopie d'impédance électrochimique (*cf.* chapitre 2) procure des informations supplémentaires sur un domaine de fréquence élargi, depuis les hautes fréquences (les impédances de transfert de charge sont court-circuitées par les capacités de double couche placées en parallèle) jusqu'aux basses fréquences (la limite basse fréquence d'une impédance électrochimique est égale à la valeur de la pente de la courbe de polarisation au point de mesure). Comme pour les mesures de voltampérométrie cyclique présentées dans le paragraphe précédent, nous avons mesuré les impédances de cellules complètes (incluant cellule de mesure, anode, cathode et électrolyte) et pas les impédances individuelles de chaque interface.

##### 4.2.4.1 Mesures d'impédance à des tensions de cellules inférieures à la tension thermodynamique

Les diagrammes d'impédance mesurés sur la cellule à des tensions inférieures à la tension thermodynamique (figure 4.20) ont une forme principalement capacitive (semi-droites le long de l'axe des imaginaires avec une limite basse fréquence infinie). La limite haute



fréquence sur l'axe des réels donne accès aux termes ohmiques (somme des résistances de cellule et d'électrolyte). On observe en général des droites semi-infinies, plus ou moins inclinées le long de l'axe imaginaire. Cette inclinaison provient de la non-idéalité des interfaces électrode-électrolyte, c'est-à-dire l'existence d'une rugosité à l'échelle microscopique qui introduit une distribution de micro-impédances. Ces capacités interfaciales se comportent comme des éléments à phase constante ou CPE [122] (*cf.* §2.4). En ce qui nous concerne, ces mesures servent à vérifier qu'il n'y a pas de court-circuit électronique dans la cellule (fut-il très localisé) et à mesurer l'impédance ohmique.

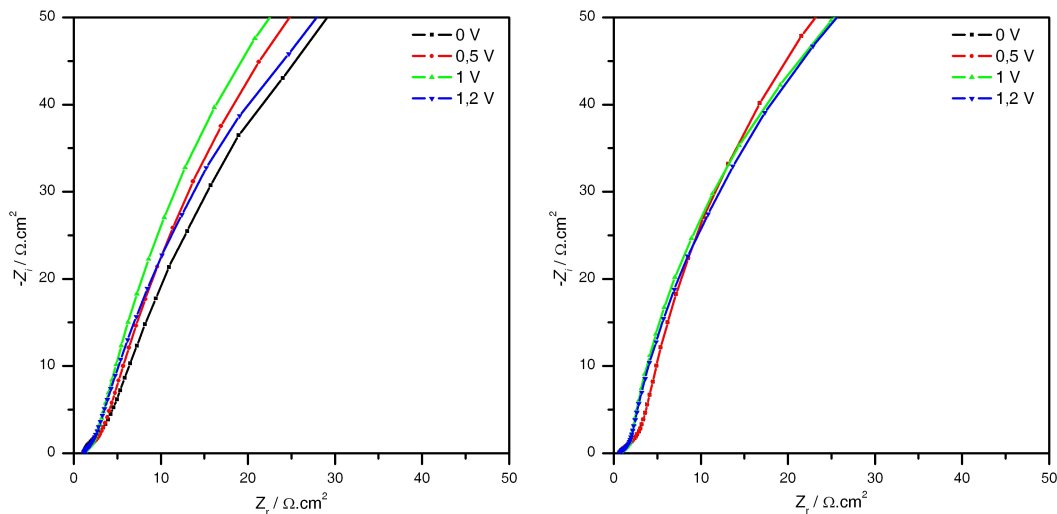


FIGURE 4.20 – Diagrammes de Nyquist des deux AME : Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe 1-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à gauche), Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe 3-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à droite) à 60°C, à différentes tensions de cellule inférieures à la tension thermodynamique.

#### 4.2.4.2 Mesures d'impédance à des tensions de cellules supérieures à la tension thermodynamique

La tension thermodynamique d'électrolyse de l'eau est de 1,23 V à 25°C (conditions standards) et de 1,18 V à 100°C [123]. Nos mesures à 60°C correspondent donc à une tension d'environ 1,20 V. En pratique, il faut des tensions supérieures à 1,45 V pour voir apparaître un courant faradique significatif. Cela est dû principalement à la forte irréversibilité du couple H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> et à la forte surtension de dégagement d'oxygène. Les diagrammes d'impédance capacitifs pour les tensions de cellules inférieures à 1,20 V (figure 4.20) se mettent à reboucler sur l'axe des réels en basse fréquence dès le passage d'un faible courant faradique (figure 4.21).

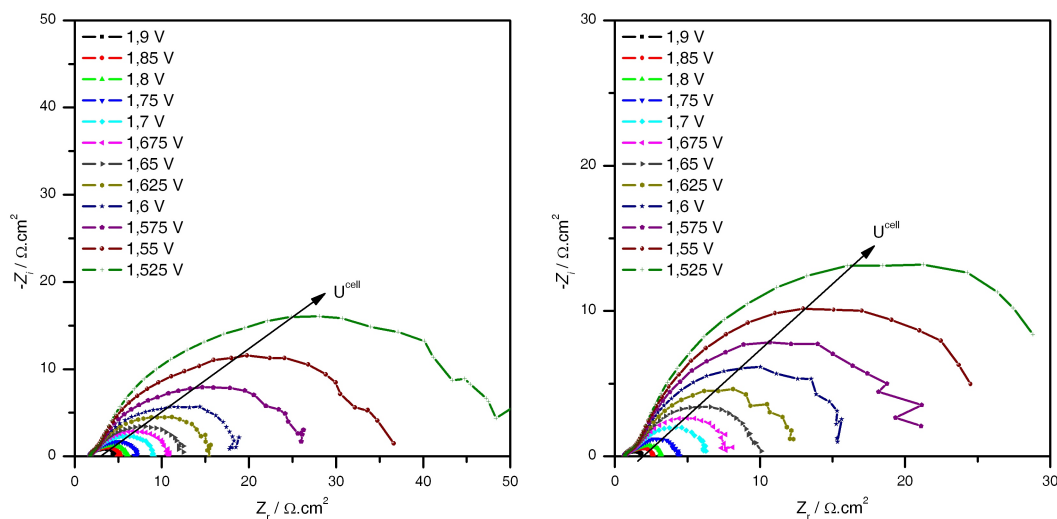


FIGURE 4.21 – Diagrammes de Nyquist des deux AME : Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **1**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à gauche), Ir /Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 (à droite) à 60°C, à différentes tensions de cellule supérieures à la tension thermodynamique.

La limite basse fréquence de l'impédance (en  $\Omega.cm^2$ ) est égale à la somme des impédances ohmique (électrolyte et transfert de charge). Plus la tension de cellule augmente, plus l'impédance de la cellule diminue et plus le courant faradique augmente. Les mesures effectuées sur les cellules PEM sont limitées aux faibles densités de courant car le potentiostat ne peut débiter qu'un courant maximum de 1 A. La cellule faisant 7  $cm^2$ , les mesures d'impédance sont limitées sur l'intervalle 0-140  $mA.cm^2$ , ce qui correspond à un domaine de tension compris entre 1,4 et 1,9 V.

Ces mesures permettent d'obtenir plusieurs informations.

### Limite haute fréquence

La limite haute fréquence des diagrammes d'impédance est ohmique (le déphasage donc la partie imaginaire est nul). Les valeurs des résistances haute-fréquence ( $R_{HF}$ ) sont tracées sur la figure 4.22. Elles correspondent à la résistance ohmique totale de la cellule, c'est à dire la somme de la résistance des fils de mesure, de la résistance de contact des fils d'amenée de courant branchés sur la cellule de mesure, de la résistance ohmique de la cellule (demi-éléments en titane et collecteurs de courant en titane poreux) et de l'électrolyte à conduction protonique.

Théoriquement, la résistance à haute fréquence  $R_{HF}$  est indépendante de la tension  $U^{cell}$  appliquée à la cellule mais elle décroît quand la température de travail augmente (surtout du fait de la résistivité ionique de la membrane qui décroît avec la température). C'est

globalement ce qui est observé expérimentalement (figure 4.22). Cependant, d'un montage à l'autre, le poids relatif de ces différentes résistances peut varier. En effet, rien n'est plus irreproductible qu'une résistance de contact. La somme de la résistance de la cellule et des résistances de contact à été calculée en soustrayant à la résistance totale  $R_{HF}$  la résistance de l'électrolyte (à 60°C, la résistance surfacique de la membrane Nafion®117 est de 0,13  $\Omega.cm^{-2}$  (cf. tableau 2.1) et celle des câbles de mesures ( $\approx 0,18 \Omega.cm^{-2}$ ). Les résultats sont compilés dans le tableau 4.5.

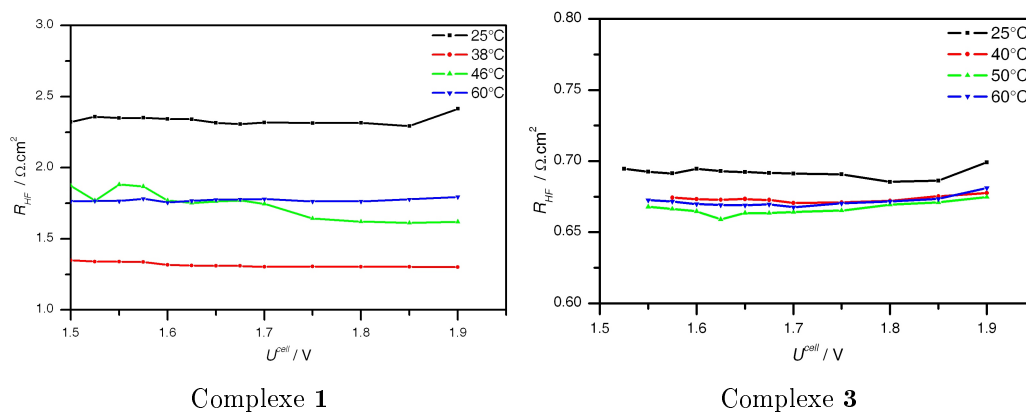


FIGURE 4.22 – Influence de la température sur les valeurs de la résistance haute fréquence  $R_{HF}$ .

Température (°C)	Résistance de cellule et des connections ( $\Omega.cm^{-2}$ )	
	Cellule avec complexe <b>1</b>	Cellule avec complexe <b>3</b>
25	2,025	0,382
40	1,014	0,363
50	1,445	0,356
60	1,406	0,361

TABLEAU 4.5 – Valeurs de la somme résistance de la cellule et résistance des connections à différentes températures.

Les expériences ont été réalisées avec la même cellule de titane. La résistance devrait être la même pour les deux cellules et indépendante de la température. C'est vrai pour la cellule avec laquelle les performances du complexe **3** ont été mesurées. Ce n'est pas vrai pour la cellule avec laquelle les performances du complexe **1** ont été mesurées. La différence provient sans doute (i) de la résistance des connections (en effet, les fils de

mesure sont branchés sur les cellules avec des pinces crocodiles et la résistance de contact peut varier significativement selon leur position); (ii) de l'état plus ou moins oxydé de la cellule et des collecteurs de courant en titane poreux d'une série à l'autre.

### Limite basse fréquence

La limite basse fréquence des diagrammes d'impédance correspond à l'impédance stationnaire de la cellule sous passage de courant faradique. On dispose d'une mesure d'impédance par valeur de potentiel. Cette impédance correspond à la pente de la tangente à la courbe de polarisation au point (courant-tension) de mesure.

### Résistance de transfert de charge

Pour la plupart des tensions de cellule, on voit apparaître **deux** arcs de cercle le long de l'axe des réels (figure 4.21). Il y a donc deux constantes de temps différentes. Comme la cellule comporte deux interfaces différentes, il est tentant de penser que chaque arc de cercle correspond à un processus électrochimique différent (*cf.* chapitre 2). C'est d'ailleurs l'apport essentiel de la SIE par rapport à la voltampérométrie cyclique (§4.2.3.) : même sans référence interne, il est possible de différencier les deux interfaces lorsqu'elles ont des caractéristiques cinétiques suffisamment différentes. La cinétique de dégagement d'hydrogène étant plus rapide que celle de dégagement d'oxygène, cela signifie que  $R_{tc}^c < R_{tc}^a$  (la résistance de transfert de charge cathodique  $R_{tc}^c$  est inférieure à la résistance de transfert de charge anodique  $R_{tc}^a$ ). En supposant que les deux interfaces aient le même facteur de rugosité (c'est-à-dire la même surface spécifique), on peut supposer qu'elles ont aussi la même capacité interfaciale. Donc que  $C_{dc}^a = C_{dc}^c$ . Il s'ensuit donc que la constante de temps cathodique  $\tau_c < \tau_a$ . Donc, on peut penser que l'arc de cercle haute fréquence correspond au dégagement d'hydrogène et que celui apparaissant en basse fréquence correspond au dégagement d'oxygène (cette hypothèse est à manipuler avec précaution car si la réduction du proton en hydrogène est un processus mono-électronique simple, l'oxydation de l'eau en oxygène est un mécanisme bi-électronique plus compliqué susceptible à lui seul de produire deux constantes de temps). L'impédance modèle associée au circuit électrique équivalent de la cellule (*cf.* chapitre 2) à été utilisée pour rendre compte des diagrammes d'impédance expérimentaux mesurés à 60°C (figure 4.21). L'ajustement paramétrique a été réalisé pour les deux AME (cathodes avec complexe cobalt **1** et **3**) sur tout le domaine de température et de tension exploré. Les valeurs de  $R_1$  et  $R_2$  (les résistances de transfert

de charge à la cathode et à l'anode respectivement) déduites de ces ajustements paramétriques sont tracées sur les figures 4.23 et 4.24.

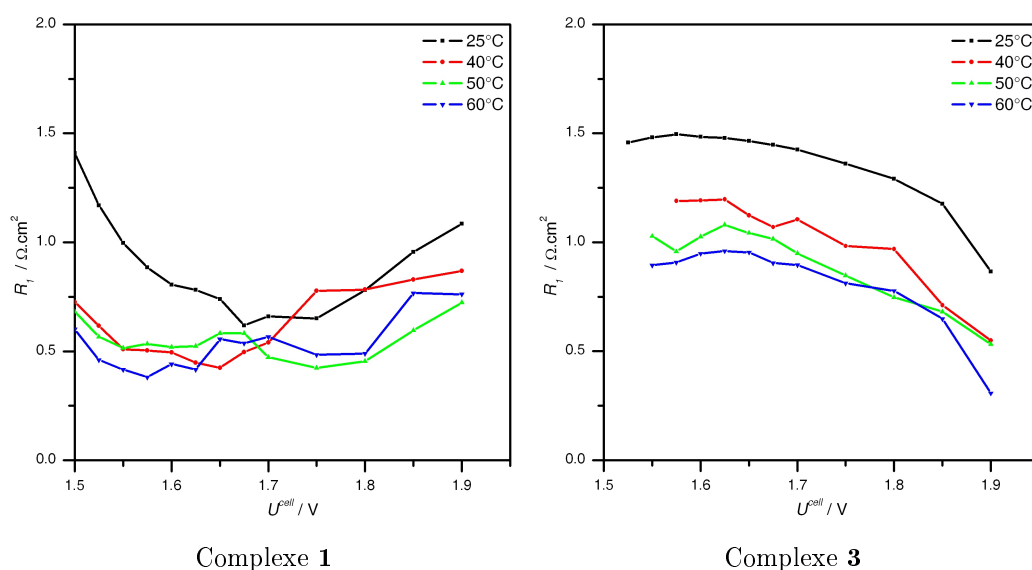


FIGURE 4.23 – Variation de  $R_1$  en fonction de  $U^{\text{cell}}$  et de la température.

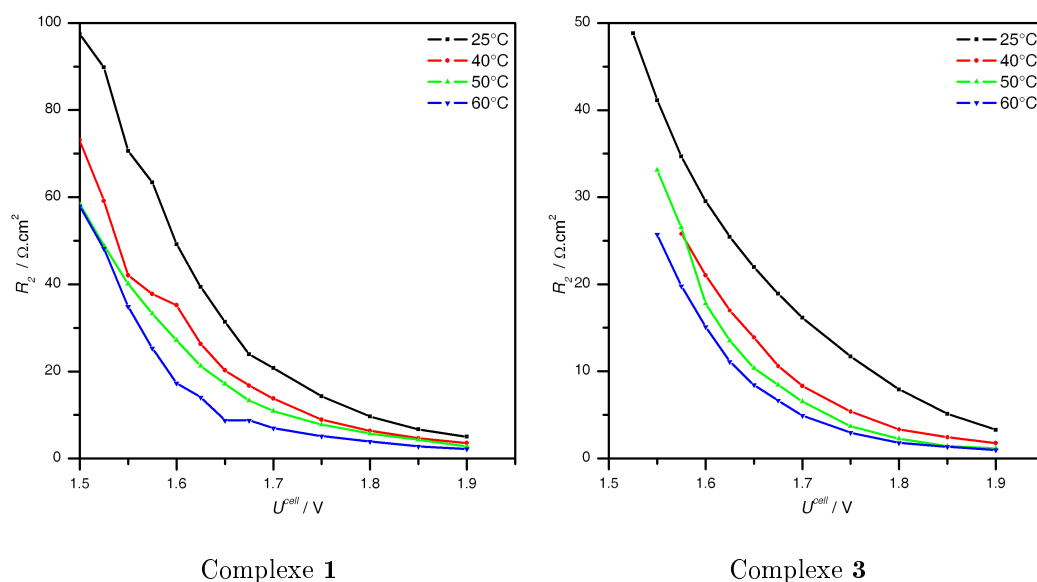


FIGURE 4.24 – Variation de  $R_2$  en fonction de  $U^{\text{cell}}$  et de la température.

Les valeurs de  $R_1$  (arcs de cercle haute fréquence de petit diamètre) sont à peu près indépendantes de la tension et diminuent légèrement avec la température. Au contraire, les valeurs de  $R_2$  décroissent de façon exponentielle avec la tension de cellule. Cette variation est caractéristique d'un transfert électronique lent décrit par la loi de Butler-Volmer

(chapitre 1, équation 1.26). Nous remarquons également que pour les deux cellules, la résistance de transfert de charge à la cathode ( $R_1$ ) est à peu près la même. Cela signifie que la charge en catalyseur et l'activité catalytique sont peu différentes. La différence entre les deux AME provient essentiellement de la résistance de transfert de charge à l'anode ( $R_2$ ). Nous observons une résistance environ 2 fois plus grande pour la cellule contenant le complexe **1**. Bien que ces membranes soient des produits commerciaux (Fumatec), cela traduit une assez forte hétérogénéité des dépôts. Des différences similaires ont été observées sur des AME de grande surface (250 et 600 cm<sup>2</sup>) ce qui traduit un procédé de fabrication mal contrôlé (société CETH2, communication personnelle).

### Composantes capacitives

Les éléments à phase constante (CPE) sont utilisés pour décrire les interfaces rugueuses réelles à la place des capacités de double couche. Les deux composantes de l'élément à phase constante sont le CPE-T qui donne le module de la capacité d'interface et le CPE-P qui traduit l'écart par rapport à une capacité idéale (*cf.* chapitre 2).

Les deux paramètres des deux constantes de temps sont peu sensibles à la variation de température. Les CPE-P (qui donnent l'écart à une capacité idéale) sont proches de 1 : les interfaces ne sont donc pas excessivement rugueuses. Les CPE-T (module de la capacité d'interface) de la première constante de temps (cathode à base de complexe de cobalt) sont supérieurs (facteur 2) à celui de la seconde constante de temps (anode en iridium).

### Cellule avec complexe 1

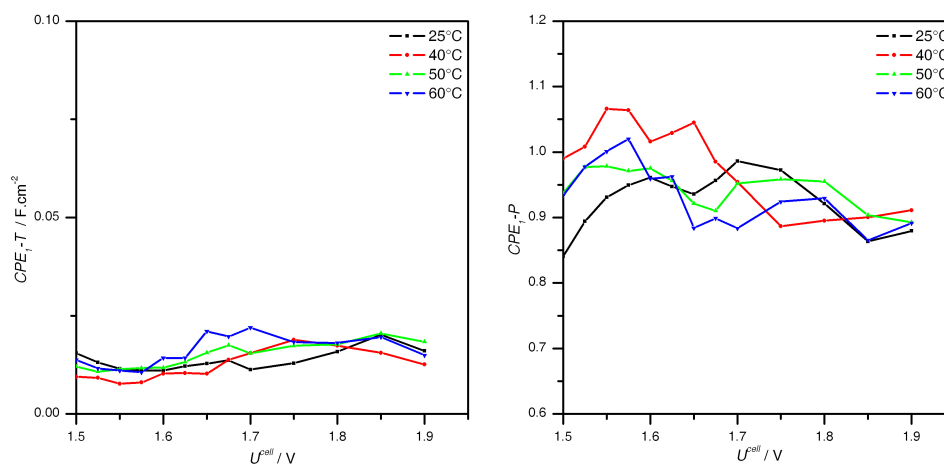


FIGURE 4.25 – Variation de  $CPE_{1-T}$  et  $CPE_{1-P}$  en fonction de  $U^{cell}$  et de la température.

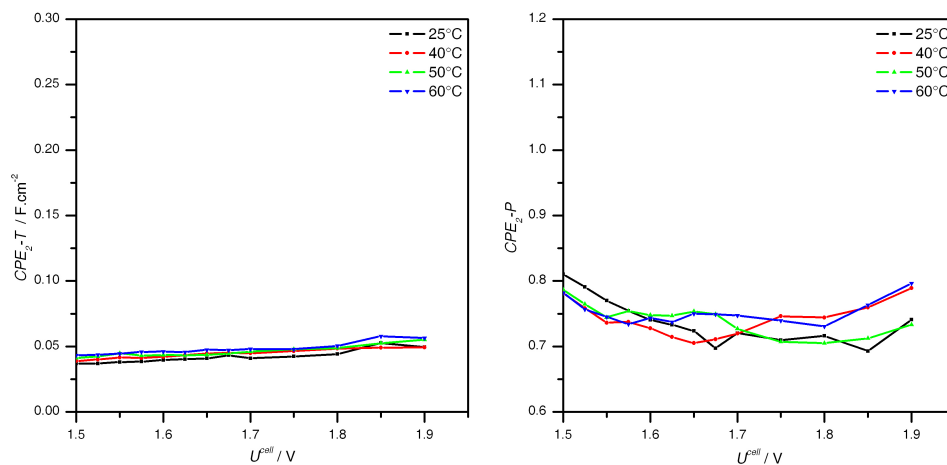


FIGURE 4.26 – Variation de  $CPE_{2-T}$  et  $CPE_{2-P}$  en fonction de  $U^{cell}$  et de la température.

### Cellule avec complexe 3

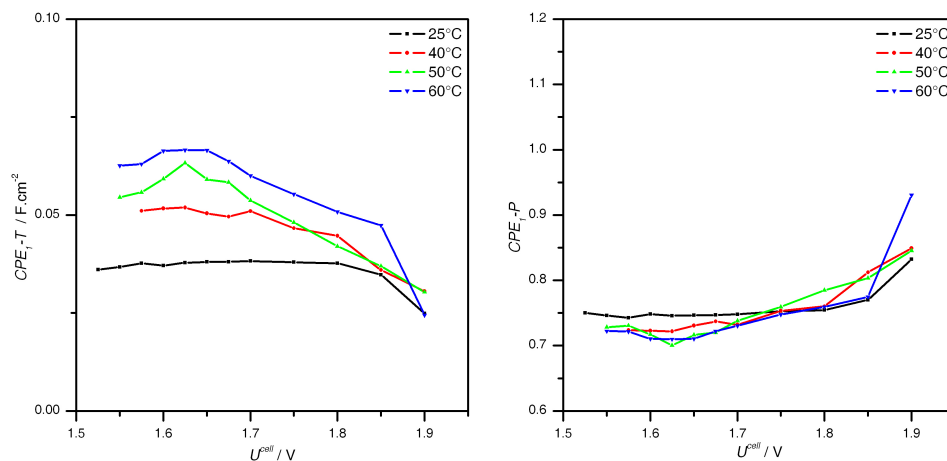


FIGURE 4.27 – Variation de  $CPE_{1-T}$  et  $CPE_{1-P}$  en fonction de  $U^{cell}$  et de la température.

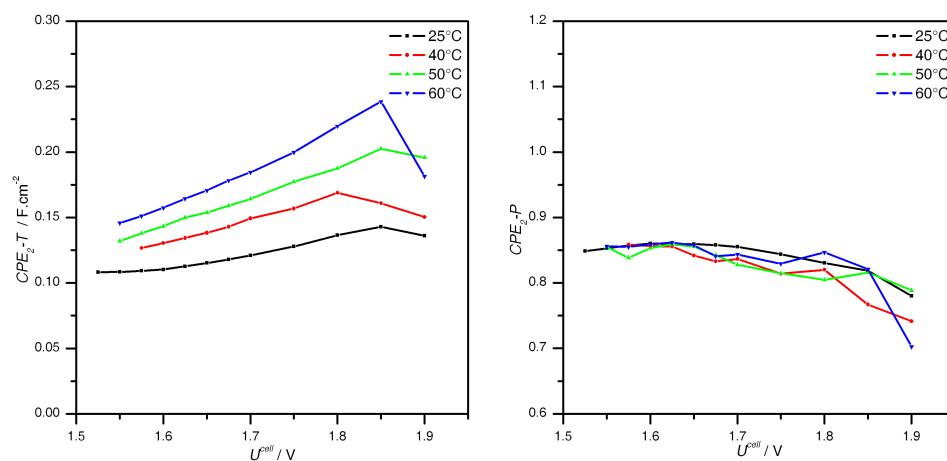


FIGURE 4.28 – Variation de  $CPE_{2-T}$  et  $CPE_{2-P}$  en fonction de  $U^{cell}$  et de la température.

Les deux paramètres des deux constantes de temps sont peu sensibles à la variation de température. Les CPE-P (qui donnent l'écart à une capacité idéale) sont proches de 1 : les interfaces ne sont donc pas extrêmement rugueuses. Les CPE-T (module de la capacité d'interface) de la seconde constante de temps (anode en iridium) sont cette fois supérieurs (facteur 3) à celui de la première constante de temps (cathode à base de complexe de cobalt).

### Comparaison des cellules avec complexe 1 et 3

A partir des valeurs des composantes capacitives CPE-T, nous avons estimé les valeurs des capacités de doubles couches selon l'équation 2.22 (chapitre 2). Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 4.6 et 4.7. En utilisant la capacité de double couche d'une électrode en platine massif (environ 60 F.cm<sup>-2</sup>) comme valeur de référence pour tout type d'interface, nous pouvons estimer le facteur de rugosité  $f_r$  des interfaces électrode-électrolyte (anode et cathode) de nos cellules. Il s'agit du rapport entre la capacité mesurée (CPE-T) et la capacité de référence. Les résultats obtenus pour les deux complexes de cobalt testés sont reportés dans les tableaux 4.6 et 4.7.

$U^{\text{cell}}$ (V)	Cathode		Anode	
	$C_{\text{dc}}^c$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$f_r^c$	$C_{\text{dc}}^a$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$f_r^a$
1,9	6,871	115	15,929	265
1,85	7,564	126	12,640	211
1,8	11,219	187	7,886	131
1,75	10,962	183	8,045	134
1,7	9,918	165	8,661	144
1,675	9,840	164	8,642	144
1,65	9,442	157	8,765	146
1,625	11,036	184	7,420	124
1,6	10,814	180	7,968	133
1,575	12,137	202	7,226	120
1,55	11,125	185	7,753	129

TABLEAU 4.6 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe 1-Vulcan<sup>®</sup>XC72 à 60°C.



$U^{\text{cell}}$ (V)	Cathode		Anode	
	$C_{\text{dc}}^{\text{c}}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$f_{\text{r}}^{\text{c}}$	$C_{\text{dc}}^{\text{a}}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$f_{\text{r}}^{\text{a}}$
1,9	15,556	259	35,628	594
1,85	10,299	172	110,335	1839
1,8	9,942	166	114,618	1910
1,75	10,050	168	94,034	1567
1,7	9,631	161	92,420	1540
1,675	9,655	161	87,658	1461
1,65	9,218	154	90,872	1515
1,625	9,170	153	88,982	1483
1,6	9,178	153	83,446	1391
1,575	9,467	158	77,994	1300
1,55	9,434	157	75,199	1253

TABLEAU 4.7 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion<sup>®</sup>117/ Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 à 60°C.

Nous remarquons que les facteurs de rugosité des cathodes sont du même ordre de grandeur pour les deux cellules (entre 100 et 200). Le facteur de rugosité de l'anode lors du test du complexe **1** est du même ordre de grandeur. Par contre, celui de l'anode lors du test du complexe **3** est plus important ( $\approx 1400$ ). Ces résultats qui concernent les aires d'interface catalyseur-électrolyte confirment ceux obtenus avec les résistances de transfert de charge. En effet, la quantité d'iridium à l'anode dans la cellule contenant le complexe **1** est inférieure à celle dans la cellule contenant le complexe **3**. Ainsi, la résistance de transfert de charge à l'anode est plus élevée et le facteur de rugosité est moins important. Ces résultats sont également à rapprocher de ceux obtenus par voltampérométrie cyclique (§4.2.3.) où les densités de charge de la cellule fonctionnant avec l'AME Ir/Nafion<sup>®</sup> 117/Complexe **3**-Vulcan<sup>®</sup>XC72 étaient plus élevées, quelle que soit la température et les bornes de potentiels et où nous avons conclu que les facteurs de rugosité des interfaces étaient plus élevés. Cela permet aussi d'expliquer les meilleures performances mesurées sur les courbes de polarisation (figure 4.16).

## 4.3 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent l'intérêt des complexes de cobalt oxime pour la réduction des protons en hydrogène à la cathode d'électrolyseurs de type PEM. Bien que ces complexes aient une activité moindre que le platine, les résultats obtenus sont suffisamment attractifs pour envisager des applications. De plus, les performances obtenues avec les complexes de cobalt restent stables dans les conditions expérimentales de l'électrolyseur PEM : ces électrolyseurs ont fonctionné pendant environ 1 mois en électrolyse de l'eau sans aucune baisse de performances. Puisque les complexes sont rapidement réduits lorsqu'ils sont libres en solution en milieu acide fort, ce résultat peut s'interpréter de deux façons : (i) le complexe adsorbé est plus stable que le complexe libre en solution. (ii) le complexe est détruit sous passage de courant et c'est le produit qui est électro-actif. Pour clarifier ce point, des mesures complémentaires en EXAFS/XALES seront nécessaires. Par ailleurs, nous pensons que les performances de ces cellules pourraient être améliorées en optimisant les dépôts. Les optimisations envisagées sont : (i) l'amélioration de la conductivité de la couche catalytique en utilisant un noir de carbone ayant une plus grande surface spécifique ou un autre matériau conducteur ; (ii) la modification du mélange catalyseur/noir de carbone de façon à minimiser la quantité de catalyseur utilisée ; (iii) l'automatisation des procédures de dépôt à l'aide d'imprimantes catalytiques.



# Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'activité électro-catalytique de divers complexes moléculaires de la famille des cobalt oximes vis-à-vis de la réduction des protons en dihydrogène et de déterminer s'il était possible de les utiliser en remplacement du platine à la cathode d'électrolyseurs industriels de type PEM (procédé d'électrolyse basse température à électrolyte polymère solide). Nous avons synthétisé, caractérisé et étudié les propriétés de deux familles de complexe de cobalt : des bis(glyoximate) et des tris(glyoximate). Plus précisément, nous nous sommes intéressés à trois complexes :  
complexe **1** :  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2]$  ; il possède deux ligands glyoximate substitués méthyle ;  
complexe **2** :  $[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2]$  ; il possède deux ligands glyoximate substitués phényle ;  
complexe **3** :  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]\text{BF}_4$  ; il possède trois ligands glyoximate substitués méthyle.  
Nous nous sommes particulièrement intéressés aux complexes tris(glyoximate) moins étudiés dans la littérature. Le complexe de départ  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$  peut subir deux réductions successives pour former successivement les complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  et  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$ . La structure et l'état de spin du complexe aux différents états d'oxydation ont été déterminés par diffraction des rayons X, spectroscopie RPE, spectroscopie UV-Visible avec un soutien par calcul de type DFT. Le complexe de départ  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$  possède un centre métallique au degré d'oxydation +III. Le cobalt est de configuration électronique  $d^6$  bas spin. Après une réduction mono-électronique, il se forme le complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$ . Le cobalt est de configuration  $d^7$  bas spin,  $S = 1/2$ . En ce qui concerne le complexe réduit à deux électrons  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^-$ , les analyses que nous avons effectuées ne nous ont pas permis d'atteindre des conclusions convaincantes. Ce complexe, obtenu par réduction de  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]$  est instable. Nos résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible et corroborés par des calculs DFT indiquent que la réduction ne concerne pas que le centre métallique mais également le ligand. Cependant, les résultats obtenus en spectroscopie RPE ne sont pas convaincants et nous n'avons pas pu déterminer l'état de spin du centre métallique à l'aide des spectres RPE.

L'activité électro-catalytique de ces complexes vis-à-vis de la réduction électrochimique des protons en hydrogène moléculaire a été mise en évidence en solution homogène. La différence d'activité entre les bis(glyoximates) et les tris(glyoximates) n'est pas très importante. Par contre, le rôle des substituants (méthyle ou phényle) est significatif. En rapprochant les potentiels redox du centre métallique vers le potentiel standard du couple  $H^+/H_2$ , il est possible d'augmenter l'activité vis-à-vis de la réduction des protons de manière significative. Puis nous avons étudié les propriétés électrocatalytiques de ces complexes en catalyse hétérogène (après fonctionnalisation sur une surface solide) afin de les utiliser à la cathode d'électrolyseurs de l'eau (technologie PEM) en remplacement du platine. Nous avons tout d'abord préparé des électrodes modifiées. Les complexes de cobalt ont été déposés à la surface d'une électrode de travail en carbone vitreux et étudiés dans une solution d'acide sulfurique. Les électrodes modifiées avec les complexes de cobalt montrent une activité catalytique intéressante, sont stables dans le temps en milieu acide fort sur tout le domaine de température habituellement utilisé en électrolyse de l'eau PEM (ambiante -90°C). Ensuite, nous avons utilisé ces complexes de cobalt pour la préparation d'assemblages membrane-électrodes (AME). Nous les avons pulvérisés sur des collecteurs de courant en titane fritté de 7cm<sup>2</sup> de surface géométrique et étudiés dans des cellules d'électrolyse expérimentales. Nous avons évalué leurs performances par différentes techniques électrochimiques : mesure de courbes de polarisation stationnaires, voltampérométrie cyclique à balayage et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation obtenues ont été comparées avec celles d'AME conventionnels utilisant le platine pour le dégagement d'hydrogène. Ces complexes de cobalt présentent une activité certes inférieure à celle du platine, mais les performances obtenues sont suffisamment bonnes (tension de cellule inférieure à 2 V à 1 A.cm<sup>-2</sup>) pour envisager des applications. Il devient en particulier possible de remplacer le platine par des catalyseurs bon marché dans les électrolyseurs de technologie PEM.

Les mesures complémentaires effectuées par voltampérométrie cyclique à balayage et par spectroscopie d'impédance nous ont permis d'approfondir la caractérisation des AME. Nous pouvons par exemple pu estimer le facteur de rugosité de chaque interface électrode-électrolyte ou différencier les deux réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode de l'AME. Ces résultats seront utiles à l'avenir pour analyser l'évolution des performances des AME sur de longues durées.

Compte tenu des résultats présentés dans ce manuscrit, nous pouvons considérer qu'une

grande partie des objectifs initiaux ont été atteints. Pour compléter ces résultats et améliorer les performances électrochimiques de ces cellules, nous pouvons faire les recommandations suivantes :

- il est nécessaire de déterminer si les complexes utilisés préservent leur intégrité après adsorption sur le substrat de carbone, s'ils restent stables sous passage de courant sur de longues durées, ou s'ils servent plus simplement de précurseurs pour la formation d'espèces électro-actives à déterminer ; des analyses complémentaires par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) pourraient permettre de répondre à ces questions ;
- les mécanismes électrochimiques de réduction des protons en hydrogène moléculaire ne sont pas totalement élucidés ; en particulier, l'étude du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) pourrait apporter les informations supplémentaires sur son état de spin, sa structure et son activité électro-catalytique ;
- en ce qui concerne les applications dans les électrolyseurs PEM, il est encore possible d'optimiser la composition des encres catalytiques (complexe/noir de carbone) de manière à (i) accroître les performances électrochimiques ; (ii) améliorer la reproductibilité ; (iii) optimiser la composition du dépôt catalytique pour accroître sa conductivité, obtenir des dépôts plus résistants mécaniquement et minimiser la quantité de catalyseur utilisée. Il est également nécessaire de réaliser des mesures de performance sur des durées plus longues afin de déterminer si l'activité mise en évidence est compatible avec les durées de vie requises en milieu industriel.



# Annexe A

## Partie expérimentale

### A.1 Produits chimiques et matériaux

Les produits chimiques utilisés pour les synthèses sont commercialisés et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Les produits chimiques utilisés pour les expériences électrochimiques sont :

- Eau permutée de forte résistivité à 18 M $\Omega$ .cm (MilliPore);
- Acétonitrile (Carlo Erba Reagents) distillé au laboratoire;
- Ethanol absolu (VWR International);
- Isopropanol (VWR International);
- Acide sulfurique suprapur 96 % (Merck);
- Tetrabutylammonium perchlorate (for electrochemical analysis)  $\geq 99,0$  % ((Fluka)
- Chlorure de potassium, poudre (Acros Organics);
- Noir de carbone Vulcan XC<sup>®</sup>72 (Cabot Corporation) purifié au laboratoire selon une procédure confidentielle;
- Solution d'ionomères Nafion<sup>®</sup>117 à 5 % (Fluka);
- Membrane de Nafion<sup>®</sup>117 (Ion Power Co.);
- Membrane de Nafion<sup>®</sup>117 avec dépôt d'Iridium sur un côté (Fumatec)
- Pates de diamant de 6, 3 et 1  $\mu$ m (Struers);
- Lubrifiants liquides pour les draps à 6, 3 et 1  $\mu$ m (Struers).



## A.2 Appareillage

**Analyse élémentaire :** Les analyses élémentaires ont été effectuées au Services de Microanalyse, ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette.

**Spectrométrie de masse :** Les analyses de spectrométrie de masse ont été effectuées en mode ESI-MS sur un spectromètre Finnigan MAT95S.

### Electrochimie :

Toutes les mesures en voltampérométrie cyclique ont été faites sous atmosphère d'argon, en utilisant des solvants dégazés, à température ambiante, dans des cellules électrochimiques à trois électrodes (chapitre 2).

Pour toutes les mesures électrochimiques (voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique), l'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat. Plusieurs potentiostat ont été utilisé : PAR 273A fabriqué par (EG&G Instruments), Voltalab PGZ 301 (Radiometer Analytical), Autolab (Metrohm).

Les courbes de polarisation à haute densité de courant ont été obtenus à l'aide d'un générateur de tension Microlab MX 10-50 (Micronics).

**Spectroscopie UV-Visible :** Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été effectuées avec un spectromètre Cary 5000 à double faisceau.

**Spectroscopie RPE :** Les spectres RPE ont été enregistrés en bande X ( $\sim 9.4$  GHz) avec un spectromètre Bruker ELEXSYS 500 équipé d'un cryostat Oxford E900. Les mesures ont été effectuées en mode perpendiculaire avec une cavité à haute sensibilité. Pour chaque spectre, les conditions de mesure (puissance micro-onde, sensibilité du détecteur, temps d'intégration) sont ajustés afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant tout en évitant tout effet de saturation du spectre.

Pour caractériser différents états d'oxydation du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ , ce dernier a été électrolysé dans une cellule d'électrolyse à 3 électrodes. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'un long tube à faible section. Le volume prélevé est d'environ  $100 \mu\text{L}$ . Les tubes RPE sont préalablement dégazés, mis sous pression d'argon et refroidis à  $-30^\circ\text{C}$ . Une fois le prélèvement accompli, le tube RPE est refroidi à la température de l'azote liquide.

Le spectre RPE du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  photoréduit ont été effectués en mélangeant  $500 \mu\text{M}$  de complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ ,  $100 \mu\text{M}$  de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$  et  $250 \text{ mM}$  de Triéthanolamine dans de l'acétonitrile.

**Diffraction des rayons X sur monocristal :** Les mesures de diffractions des rayons X sur monocristal ont été effectuées à 100 K à l'aide d'un diffractomètre Kappa X8 APPEX II Bruker (radiation Mo-Kalpha, monochromateur graphite 0,71073 Å). Le traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide du logiciel WINGX.

**Microscopie électronique à balayage :** Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope Zeiss SUPRA 55 VP FEG. Les images sont réalisées sous vide poussé avec une tension d'accélération de 1 kV afin de limiter les effets de charge et d'obtenir une bonne visualisation de la topographie de la surface. La taille des objets est ensuite déterminée en réalisant une statistique sur environ 200 particules mesurées à l'aide du logiciel de MEB. Les mesures de spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont été effectuées avec une tension d'accélération de 20 kV afin de pouvoir sonder la présence de Fer à son seuil K caractéristique.

## A.3 Synthèse

### A.3.1 Synthèse de $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

La synthèse est réalisée sous argon : Du diéthyl éther (75 mL) est ajouté dans un mélange de diméthylglyoxime (0,93 g, 8 mmol) et d'acétate de cobalt tétrahydrate (1 g, 4 mmol). Le mélange est laissé agité pendant 30 minutes puis du  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (5 mL, 18 mmol) est ajouté dans le mélange utilisant une seringue. Ce mélange est laissé agité sous argon pendant une nuit. Le produit formé est de couleur marron foncé. Ce produit est filtré à l'air, lavé à eau froide puis au diéthyl éther (1,12 g, 60 %). Le solide obtenu est recristallisé dans de l'acétonitrile.

Analyse élémentaire : calculé pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{N}_6\text{O}_4$  : C 30,87 ; H 3,89 ; B 4,63 ; Co 12,62 ; F 16,28 ; N 18,00 ; O 13,71. Expérimental : C 30,96 ; H 3,92 ; N 18,03.

EIS-MS m/z (%) : 386,0 (100)  $[\text{M-H}]^+$ .

### A.3.2 Synthèse de $[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Du diéthyl éther (75 mL) est ajouté dans un mélange de diphenylglyoxime (1,51 g, 6 mmol) et d'acétate de cobalt tétrahydrate (0,78 g, 3 mmol). Le mélange est laissé agité pendant 30 minutes puis du  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (4 mL, 15 mmol) est ajouté dans le mélange utilisant une seringue. Le mélange est laissé agité sous argon pendant une nuit. Le produit

formé, de couleur marron foncé, est filtré à l'air, lavé à eau froide puis au diéthyl éther (1,06 g, 53 %). Le solide obtenu est recristallisé dans du méthanol.

Analyse élémentaire : calculé pour  $C_{28}H_{24}B_2CoF_4N_4O_6$  : C 50,26 ; H 3,62 ; B 3,23 ; Co 8,81 ; F 11,36 ; N 8,37 ; O 14,35. Expérimental : C 50,29 ; H 3,71 ; N 8,33.

EIS-MS m/z (%) : 634,1 (100) [M-H]<sup>+</sup>.

### A.3.3 Synthèse de $[Co(dmg)_3((BF)_2)]$

Sous atmosphère argon, du diéthyl éther (75 mL) est ajouté dans un mélange de diméthylglyoxime (1,05 g, 9 mmol) et de chlorure de cobalt (0,38 g, 3 mmol). Le mélange est laissé agité pendant 30 minutes puis du  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (3 mL, 11 mmol) est ajouté utilisant une seringue. Ce mélange est laissé agité sous argon pendant une nuit. Le produit formé est de couleur marron foncé. Ce produit est filtré à l'air, lavé à eau froide puis au diéthyl éther. Ce solide obtenu est purifié par chromatographie sur alumine en utilisant un mélange dichlorométhane/acétonitrile (1/1) comme éluant. Le produit attendu constitue la première fraction. (0,23 g, 17 %).

Analyse élémentaire : calculé pour  $C_{12}H_{18}B_2CoF_2N_6O_6$  : C 31,27 ; H 3,94 ; B 4,69 ; Co 12,79 ; F 8,24 ; N 18,24 ; O 20,83. Expérimental : C 31,33 ; H 3,98 ; N 18,33.

EIS-MS m/z (%) : 462,1 (100) [M-H]<sup>+</sup>.

### A.3.4 Synthèse de $[Co(dmg)_3(BF)_2]BF_4$

Les réactifs chlorure de cobalt anhydre ( $CoCl_2$ ) (1,30 g, 10 mmol), diméthylglyoxime (3,50 g, 30 mmol) sont mélangés avec du KOH (2,38 g, 42 mmol) dans du 1-butanol (25mL). Le mélange est agité et chauffé à 50 °C pendant 40 minutes. Pendant ce temps, la couleur du mélange devient marron. La solution est portée à l'ébullition pendant 5 minutes puis refroidie à la température ambiante. Du  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (10 mL, 37 mmol) est ajouté lentement dans le mélange. La solution est laissée agiter pendant 10 min puis filtré sur Büchner. La solution obtenue est de couleur rouge orangé. Le volume de cette solution est réduit à environ 5 mL par évaporateur rotatif. De l'acétonitrile (25 mL) est ajouté pour diluer le liquide obtenu. Cette solution est filtrée sur frité pour enlever du sel restant puis de l'éther (100mL) est ajouté dans le filtrat. Un solide orange précipite. Ce solide est récupéré et lavé à l'éther puis redissous dans l'acétonitrile, filtré sur papier filtre. La solution est évaporée pour obtenir le produit (1,52g, 28 %). Le solide obtenu est

recristallisé par diffusion lente de l'éther dans une solution du complexe dans l'acétonitrile.

Analyse élémentaire : calculé pour  $C_{12}H_{18}B_3CoF_6N_6O_6$  : C 26,32 ; H 3,31 ; B 5,92 ; Co 10,76 ; F 20,81 ; N 15,35 ; O 17,53. Expérimental : C 26,38 ; H 3,35 ; N 15,37.

EIS-MS m/z (%) : 461,1 (100)  $[M]^+$ .

### A.3.5 Synthèse de $[Co(Nx)_3(BF)_2]BF_4$

Ce produit est synthétisé avec la même procédure que celle de  $[Co(dmg)_3((BF)_2)BF_4$  utilisant 0,39g de chlorure de cobalt anhydre (3 mmol), 2,16 g de nioxime (9 mmol), 0,84 g de KOH (15 mmol), 3 mL de  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (11 mmol) et 10 mL de 1-butanol. Le produit obtenu est un solide orange (0,43 g, 23%).

Analyse élémentaire : calculé pour  $C_{18}H_{24}B_3CoF_6N_6O_6$  : C 34,55 ; H 3,87 ; B 5,18 ; Co 9,42 ; F 18,22 ; N 13,43 ; O 15,34. Expérimental : C 34,57 ; H 3,41 ; N 15,41.

EIS-MS m/z (%) : 539,1 (100)  $[M]^+$ .

### A.3.6 Synthèse de $[Co(dpg)_3(BF)_2]BF_4$

Sous atmosphère argon, du diéthyl éther (50 mL) est ajouté dans un mélange de diphénylglyoxime (0,72 g, 3 mmol) et de chlorure de cobalt (0,13 g, 1 mmol). Le mélange est laissé agité pendant 30 minutes puis un excès de  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (5 mL, 18 mmol) est ajouté dans le mélange. Le mélange est laissé agité sous argon pendant une nuit au cours de laquelle un solide marron se forme. Après une nuit, le flux d'argon est arrêté, le mélange est laissé sous barbotage utilisant de l'air comprimé. La couleur du mélange change de marron en orange. Le solide orange est filtré à l'air, lavé à eau froide puis au diéthyl éther (0,20 g, 22%).

Analyse élémentaire : calculé pour  $C_{42}H_{30}B_3CoF_6N_6O_6$  : C 54,83 ; H 3,29 ; B 3,53 ; Co 6,41 ; F 12,39 ; N 9,13 ; O 10,43. Expérimental : C 54,88 ; H 3,32 ; N 9,21.

EIS-MS m/z (%) : 833,1 (100)  $[M]^+$ .

## A.4 Préparations des électrodes modifiées

Le complexe est pesé et solubilisé dans l'acétonitrile pour obtenir une solution de 2 mM de concentration. Du Vulcan<sup>®</sup>XC72 est ensuite pesé puis ajouté dans la solution de complexe pour obtenir la bonne proportion de mélange. La suspension est laissée agiter

pendant 2 heures à l'aide d'un bain d'ultrason. Après 2 heures, 2 mL de mélange est déposée à la surface de l'électrode en carbone vitreux de  $0,07 \text{ cm}^2$  à l'aide d'une micropipette. Le solvant est laissé évaporé à l'air pendant 1 heure. Ensuite, une solution de Nafion<sup>®</sup> commercial (Nafion<sup>®</sup>117 solution 5 % Fluka) préalablement dilué de 100 dans de l'isopropanol est déposée au dessus de la couche catalytique. L'électrode est laissée sécher encore pendant 1 heure à l'air. Une fois séchée, l'électrode est laissée tremper dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M pendant 20 minutes. L'électrode est ensuite utilisée pour les mesures en voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de 0,5 M d'acide sulfurique.

Les quantités de complexe et de Vulcan pesée sont données dans le tableau :

Complexe	Proportion complexe/ Vulcan(% massique)	Masse pesée (mg)	
		Complexe	Vulcan <sup>®</sup>
[Co(dm <sub>g</sub> BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]	20/80	1,89	7,54
	30/70	1,83	4,29
	50/50	1,91	1,97
[Co(dp <sub>g</sub> BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	20/80	2,74	10,9
	30/70	2,67	6,21
	50/50	2,71	2,77
[Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>3</sub> (BF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	20/80	2,23	8,91
	30/70	2,29	5,34
	50/50	2,31	2,43
	100/0	2,19	0

## A.5 Préparation de dépôt sur disque de titane $7 \text{ cm}^2$

### A.5.1 Nettoyage des éléments de la cellule d'électrolyse

Les disques de titanes poreux et les brides avant et arrière de l'électrolyseur sont nettoyés plusieurs fois en selon la procédure suivante. Ces éléments sont lavés en utilisant de la liquide vaisselle puis ils sont rincés plusieurs fois à l'eau MilliPore. Ensuite, ces éléments sont laissés dans une solution bouillante de KOH 10 % massique pendant environ 30 minutes. Après 30 minutes, la solution de potasse est enlevé, les composants de la cellule sont rincés à l'eau MilliPore puis ils sont laissés dans le l'eau bouillante (MilliPore)

pendant 10 minutes. Le lavage à l'eau MilliPore bouillant est répéter 4 fois, entre chaque lavage, ces composants sont rincés plusieurs fois avec de l'eau MilliPore. Au dernier lavage, ces éléments sont rincés à l'eau MilliPore puis laissé sécher à l'étuve à 100 °C pendant 1 heure.

### A.5.2 Mélange d'encre catalytique pour dépôt

Les mélanges catalytiques ont été préparés à la proportion 30/70 + 5 % massique en (Complexe/Vulcan) + Nafion<sup>®</sup>117. La quantité de complexe de cobalt déposée doit être de l'ordre de 2,5 mg.cm<sup>-2</sup>, pour une surface de 7 cm<sup>2</sup>.

Le mélange catalytique est préparé comme suit : 35 mg de complexe de cobalt est pesé puis solubilisé dans environ 10 mL d'acétonitrile. Une fois le complexe bien solubilisé, 82 mg de Vulcan finement broyé est ajouté dans la solution de complexe. La suspension est laissé agité à l'aide d'un bain ultrason pendant 2 heures puis 117 mg d'une solution de Nafion<sup>®</sup>117 5 % commercial (Nafion 117 solution 5 % Fluka) et 5 mL d'isopropanol y sont ajoutés. Le mélange est laissé encore pendant 2 heures à l'ultrason.

### A.5.3 Dépôt

Le disque de titane préalablement nettoyé est placé sur une plaque chauffante réglé à 100 °C. Le mélange catalytique est introduit dans un pistolet à air comprimé et pulvérisé lentement sur la surface du disque. Le dépôt se fait très lentement pour avoir une couche homogène. Au cours du dépôt de disque est pesée plusieurs fois pour contrôler la masse du dépôt. Une fois le dépôt fini, le disque est laissé sécher à l'air pendant une nuit pour évaporer tout le solvant restant.

Les quantités de complexe et de Vulcan déposées et utilisé au cours de nos expériences sont données dans le tableau.

<b>[Co(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]</b>				
<b>Mélange de départ</b>		<b>Proportion</b> (%)	<b>Dépôt</b>	
<b>Masse pesée (mg)</b>			<b>Masse (mg)</b>	<b>Densité (mg.cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>Complexe</b>	36,74	29,9	17,71	2,53
<b>Vulcan<sup>®</sup>XC72</b>	86,17	70,2	41,58	5,94
<b>Nafion<sup>®</sup>117</b>	solution 5 %	120,1	2,9	0,41
	sec	6,005		

<b>[Co(dmgl)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub></b>					
<b>Mélange de départ</b>			<b>Proportion</b>	<b>Dépôt</b>	
<b>Masse pesée (mg)</b>			<b>(%)</b>	<b>Masse (mg)</b>	<b>Densité (mg.cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>Complexe</b>		35,99	30,4	15,76	2,25
<b>Vulcan<sup>®</sup>XC72</b>		82,43	69,7	36,08	5,15
<b>Nafion<sup>®</sup>117</b>	solution 5 %	116,66	4,9	2,59	0,37
	sec	5,83			

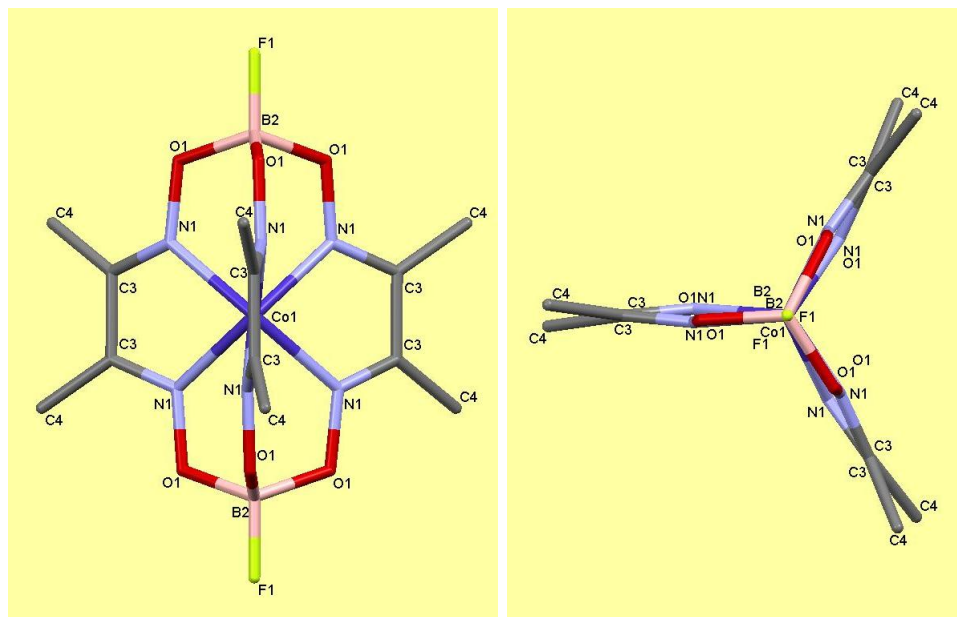
# Annexe B

## Données cristallographiques

Complexe	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$
Formule	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_6$	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	460,86	547,66
Système cristallin	trigonal	orthorhombique
Groupe d'espace	R-3c	F d d 2
a (Å)	11,5564(12)	16.2199(8)
b (Å)	11,5564(12)	20,7501(10)
c (Å)	22,835(4)	12,0061(6)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	120	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2641,05	4040,83

TABLEAU B.1 – Données cristallographiques des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$  et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$



B.1  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ TABLEAU B.2 – Distances (Å) pour  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$ 

N1-Co1	1,974(2)	C3-C4	1,4860(1)	B2-O1	1,4846(1)
N1-C3	1,289(3)	C3-C3	1,4555(3)	C3-C4	1,4860(1)
O1-B2	1,485(3)	C4-H4A	0,9603(2)	C4-H4A	0,9603(2)
Co1-N1	1,9740(2)	C4-H4B	0,9590(1)	C4-H4B	0,9590(1)
Co1-N1	1,9740(2)	C4-H4C	0,9604(1)	C4-H4C	0,9604(1)
Co1-N1	1,9740(2)	N1-O1	1,3710(2)	N1-O1	1,3710(2)
Co1-N1	1,9740(2)	N1-C3	1,2888(1)	N1-C3	1,2888(1)
Co1-N1	1,9740(2)	C3-C4	1,4860(1)	C3-C4	1,4860(1)
F1-B2	1,343(7)	C3-C3	1,4555(3)	C4-H4A	0,9603(2)
B2-O1	1,485(2)	C4-H4A	0,9603(2)	C4-H4B	0,9590(1)
B2-O1	1,485(2)	C4-H4B	0,9590(1)	C4-H4C	0,9604(1)
C3-C4	1,486(4)	C4-H4C	0,9604(1)	N1-O1	1,3710(2)
C3-C3	1,456(3)	N1-O1	1,3710(2)	N1-C3	1,2888(1)
C4-H4A	0,960(4)	N1-C3	1,2888(1)	C3-C4	1,4860(1)
C4-H4B	0,959(3)	O1-B2	1,4846(1)	C4-H4A	0,9603(2)
C4-H4C	0,960(4)	F1-B2	1,3427(2)	C4-H4B	0,9590(1)
N1-O1	1,3710(2)	B2-O1	1,4846(1)	C4-H4C	0,9604(1)
N1-C3	1,2888(1)				

TABLEAU B.3 – Angles (°) pour [Co<sup>II</sup>(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]

O1-N1-Co1	122,2(2)	Co1-N1-C3	119,08	C3-C3-N1	112,2(1)
O1-N1-C3	117,7(2)	O1-N1-C3	117,69	C3-C3-C4	123,1(1)
Co1-N1-C3	119,1(2)	B2-O1-N1	113,0(3)	N1-C3-C4	124,69
N1-O1-B2	113,0(3)	N1-C3-C4	124,69	C3-C4-H4A	109,45
N1-Co1-N1	86,06(7)	N1-C3-C3	112,21	C3-C4-H4B	109,51
N1-Co1-N1	86,06(7)	C4-C3-C3	123,06	C3-C4-H4C	109,50
N1-Co1-N1	76,39(7)	C3-C4-H4A	109,45	H4A-C4-H4B	109,43
N1-Co1-N1	139,73(7)	C3-C4-H4B	109,51	H4A-C4-H4C	109,42
N1-Co1-N1	127,58(7)	C3-C4-H4C	109,50	H4B-C4-H4C	109,51
N1-Co1-N1	86,06	H4A-C4-H4B	109,43	Co1-N1-O1	122,23
N1-Co1-N1	139,73	H4A-C4-H4C	109,42	Co1-N1-C3	119,08
N1-Co1-N1	127,58	H4B-C4-H4C	109,51	O1-N1-C3	117,69
N1-Co1-N1	76,39	Co1-N1-O1	122,23	B2-O1-N1	112,95
N1-Co1-N1	127,58	Co1-N1-C3	119,08	C3-C3-N1	112,21
N1-Co1-N1	76,39	O1-N1-C3	117,69	C3-C3-C4	123,06
N1-Co1-N1	139,73	B2-O1-N1	113,0(3)	N1-C3-C4	124,69
N1-Co1-N1	86,06	N1-C3-C4	124,69	C3-C4-H4A	109,45
N1-Co1-N1	86,06	N1-C3-C3	112,21	C3-C4-H4B	109,51
N1-Co1-N1	86,06	C4-C3-C3	123,06	C3-C4-H4C	109,50
O1-B2-F1	107,2(5)	C3-C4-H4A	109,45	H4A-C4-H4B	109,43
O1-B2-O1	111,6(4)	C3-C4-H4B	109,51	H4A-C4-H4C	109,42
O1-B2-O1	111,6(4)	C3-C4-H4C	109,50	H4B-C4-H4C	109,51
F1-B2-O1	107,2(5)	H4A-C4-H4B	109,43	Co1-N1-O1	122,23
F1-B2-O1	107,2(5)	H4A-C4-H4C	109,42	Co1-N1-C3	119,08
O1-B2-O1	111,6(4)	H4B-C4-H4C	109,51	O1-N1-C3	117,69
N1-C3-C4	124,7(3)	Co1-N1-O1	122,23	B2-O1-N1	112,95
N1-C3-C3	112,2(2)	Co1-N1-C3	119,08	C3-C3-N1	112,21
C4-C3-C3	123,1(3)	O1-N1-C3	117,69	C3-C3-C4	123,06
C3-C4-H4A	109,5(3)	N1-O1-B2	112,95	N1-C3-C4	124,69
C3-C4-H4B	109,5(3)	O1-B2-F1	107,22	C3-C4-H4A	109,45

C3-C4-H4C	109,5(3)	O1-B2-O1	111,62	C3-C4-H4B	109,51
H4A-C4-H4B	109,4(3)	O1-B2-O1	111,62	C3-C4-H4C	109,50
H4A-C4-H4C	109,4(3)	F1-B2-O1	107,22	H4A-C4-H4B	109,43
H4B-C4-H4C	109,5(3)	F1-B2-O1	107,22	H4A-C4-H4C	109,42
Co1-N1-O1	122,23	O1-B2-O1	111,62	H4B-C4-H4C	109,51

## B.2 [Co<sup>III</sup>(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>

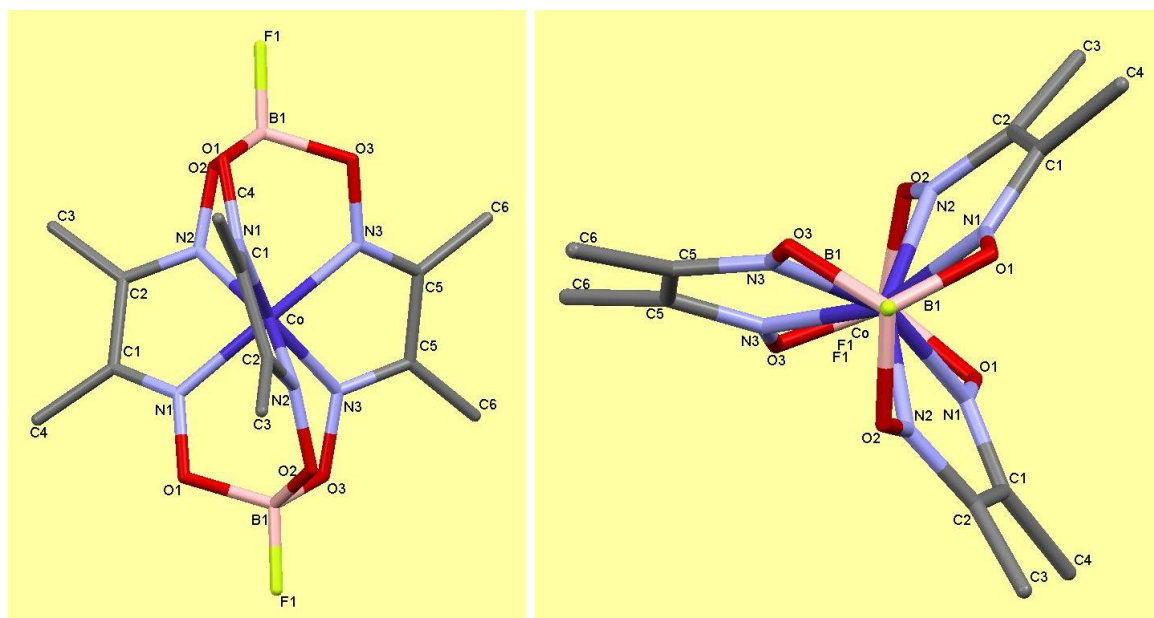


TABLEAU B.4 – Distances (Å) pour [Co<sup>III</sup>(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>

Co-N3	1,8877(8)	C3-C2	1,484(1)	C5-N3	1,295(1)
Co-N2	1,9050(8)	C1-C2	1,473(1)	C3-H3A	0,960(1)
Co-N1	1,8967(9)	C1-C4	1,487(1)	C3-H3B	0,959(1)
Co-N3	1,8877(8)	C1-N1	1,295(1)	C3-H3C	0,961(1)
Co-N2	1,9050(8)	C2-N2	1,297(1)	C3-C2	1,484(1)
Co-N1	1,8967(9)	B1-O2	1,493(1)	C1-C2	1,473(1)
F1-B1	1,358(1)	C4-H4A	0,960(1)	C1-C4	1,487(1)
O1-B1	1,493(1)	C4-H4B	0,960(1)	C1-N1	1,295(1)
O1-N1	1,361(1)	C4-H4C	0,960(1)	C2-N2	1,297(1)
O2-N2	1,366(1)	C6-H6A	0,960(1)	C4-H4A	0,960(1)

O2-B1	1,493(1)	C6-H6B	0,960(1)	C4-H4B	0,960(1)
O3-B1	1,494(1)	C6-H6C	0,960(1)	C4-H4C	0,960(1)
O3-N3	1,366(1)	F1-B1	1,358(1)	C6-H6A	0,960(1)
C5-C6	1,483(1)	O1-B1	1,493(1)	C6-H6B	0,960(1)
C5-N3	1,295(1)	O1-N1	1,361(1)	C6-H6C	0,960(1)
C5-C5	1,472(1)	O2-N2	1,366(1)	F3-B2	1,398(1)
C3-H3A	0,960(1)	O3-B1	1,494(1)	B2-F2	1,393(1)
C3-H3B	0,959(1)	O3-N3	1,366(1)	B2-F3	1,398(1)
C3-H3C	0,961(1)	C5-C6	1,483(1)	B2-F2	1,393(1)

TABLEAU B.5 – Angles (°) pour [Co<sup>III</sup>(dmg)<sub>3</sub>(BF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>

N3-Co-N2	111,70(4)	O1-B1-O2	110,07(8)	C4-C1-N1	124,68(9)
N3-Co-N1	87,96(4)	O3-B1-O2	110,52(8)	C3-C2-C1	123,28(9)
N3-Co-N3	80,04(4)	C1-C4-H4A	109,51(9)	C3-C2-N2	124,53(9)
N3-Co-N2	87,81(4)	C1-C4-H4B	109,49(9)	C1-C2-N2	112,15(9)
N3-Co-N1	158,25(4)	C1-C4-H4C	109,44(9)	O2-B1-F1	108,85(8)
N2-Co-N1	79,81(4)	H4A-C4-H4B	109,5(1)	O2-B1-O1	110,07(8)
N2-Co-N3	87,81(4)	H4A-C4-H4C	109,4(1)	O2-B1-O3	110,52(8)
N2-Co-N2	155,00(4)	H4B-C4-H4C	109,4(1)	F1-B1-O1	108,33(8)
N2-Co-N1	85,67(4)	C5-C6-H6A	109,5(1)	F1-B1-O3	108,18(8)
N1-Co-N3	158,25(4)	C5-C6-H6B	109,4(1)	O1-B1-O3	110,82(8)
N1-Co-N2	85,67(4)	C5-C6-H6C	109,4(1)	C1-C4-H4A	109,51(9)
N1-Co-N1	108,65(4)	H6A-C6-H6B	109,5(1)	C1-C4-H4B	109,49(9)
N3-Co-N2	111,70(4)	H6A-C6-H6C	109,4(1)	C1-C4-H4C	109,44(9)
N3-Co-N1	87,96(4)	H6B-C6-H6C	109,5(1)	H4A-C4-H4B	109,5(1)
N2-Co-N1	79,81(4)	Co-N3-O3	121,66(6)	H4A-C4-H4C	109,4(1)
B1-O1-N1	110,96(8)	Co-N3-C5	118,17(7)	H4B-C4-H4C	109,4(1)
N2-O2-B1	110,72(7)	O3-N3-C5	118,56(8)	C5-C6-H6A	109,5(1)
B1-O3-N3	110,94(7)	Co-N2-O2	121,07(6)	C5-C6-H6B	109,4(1)
C6-C5-N3	123,98(9)	Co-N2-C2	116,91(7)	C5-C6-H6C	109,4(1)
C6-C5-C5	124,56(9)	O2-N2-C2	118,49(8)	H6A-C6-H6B	109,5(1)

N3-C5-C5	111,46(8)	Co-N1-O1	121,98(6)	H6A-C6-H6C	109,4(1)
H3A-C3-H3B	109,4(1)	Co-N1-C1	118,45(7)	H6B-C6-H6C	109,5(1)
H3A-C3-H3C	109,5(1)	O1-N1-C1	119,06(8)	Co-N3-O3	121,66(6)
H3A-C3-C2	109,5(1)	B1-O1-N1	110,96(8)	Co-N3-C5	118,17(7)
H3B-C3-H3C	109,4(1)	B1-O2-N2	110,72(7)	O3-N3-C5	118,56(8)
H3B-C3-C2	109,5(1)	B1-O3-N3	110,94(7)	Co-N2-O2	121,07(6)
H3C-C3-C2	109,5(1)	C5-C5-C6	124,56(9)	Co-N2-C2	116,91(7)
C2-C1-C4	124,10(9)	C5-C5-N3	111,46(8)	O2-N2-C2	118,49(8)
C2-C1-N1	111,20(9)	C6-C5-N3	123,98(9)	Co-N1-O1	121,98(6)
C4-C1-N1	124,68(9)	H3A-C3-H3B	109,4(1)	Co-N1-C1	118,45(7)
C3-C2-C1	123,28(9)	H3A-C3-H3C	109,5(1)	O1-N1-C1	119,06(8)
C3-C2-N2	124,53(9)	H3A-C3-C2	109,5(1)	F3-B2-F2	109,1(1)
C1-C2-N2	112,15(9)	H3B-C3-H3C	109,4(1)	F3-B2-F3	109,3(1)
F1-B1-O1	108,33(8)	H3B-C3-C2	109,5(1)	F3-B2-F2	109,9(1)
F1-B1-O3	108,18(8)	H3C-C3-C2	109,5(1)	F2-B2-F3	109,9(1)
F1-B1-O2	108,85(8)	C2-C1-C4	124,10(9)	F2-B2-F2	109,5(1)
O1-B1-O3	110,82(8)	C2-C1-N1	111,20(9)	F3-B2-F2	109,1(1)

# Annexe C

## Données DFT supplémentaires

Absorption obtenues par calcul DFT pour les différents états d'oxydation du complexe  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$

$[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^+$	
$\lambda$ calculées	Transitions correspondants
440 - 490 nm	Transitions d-d de faibles intensités
$\lambda < 440$ nm	Absorption correspond à un mélange entre des transferts de charge du ligand vers le métal (LMCT) et des transferts de charge intraligand (ILCT) LMCT : transfert électronique entre L $[\pi(\text{C}=\text{N})+\text{O}]$ vers $d\sigma$ ILCT : transfert électronique entre L $[\pi(\text{C}=\text{N})+\text{O}]$ vers $L^* [\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$
270 nm	ILCT : de L $[\pi(\text{C}=\text{N})+\text{O}]$ à $L^* [\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$
$[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]$	
$\lambda$ calculées	Transitions correspondants
880-950 nm	Transitions d-d de faibles intensités
505 nm	MLCT de $d_{z^2}(\beta)$ vers $L^*(\beta)$
383 nm	MLCT de $d_{z^2}(\alpha)$ vers $L^*(\alpha)$
344 nm	MLCT de $d_{yz}(\beta)$ vers $L^*(\beta)$
341 nm	ILCT et MLCT de $L(\alpha)$ vers $L^*(\alpha)$ et vers $d_{xy}(\alpha)$ , bande est très intense.
$[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-$ (S=0)	
$\lambda$ calculées	Transitions correspondants
550-760 nm	MLCT de faible intensité de HOMO ( $d_{z^2} - d_{xz}$ ) vers $L^* [\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$
420-480 nm	Trois bandes de MLCT et d-d : $d_{z^2} - d_{xz}$ vers $L^* [\pi(\text{C}=\text{C})+\text{N}]$

360 nm	$d_{z^2} \pm d_{xz}$ vers $d_{xy}$
270-340 nm	MLCT de $d_{yz}$ ( $\alpha$ ) vers $L^* L [\pi(C=N)+O]$ ?
$\lambda < 270$ nm	ILCT de L vers $L^*$
	Absorption de caractères divers centrée autour de 230nm.
<b><math>[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]^-</math> (S=1)</b>	
$\lambda$ calculées	Transitions correspondants
$\sim 900$ nm	D + $L^*$ ( $\beta$ ) vers D - $L^*$ ( $\beta$ ) de faible intensité
$\sim 600$ nm	MLCT de D + $L^*$ ( $\beta$ ) vers a [ $\pi(C=C)+N$ ] ( $\beta$ ) (transition intense)
400-500 nm	Transition de caractère d-d de D + $L^*$ ( $\beta$ ) vers $dxz, dyz$ ( $\beta$ ) (transition faible)
330 nm	MLCT de e ( $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ) ( $\alpha$ ) vers e [ $\pi(C=C)+N$ ] ( $\alpha$ ) (transition intense)
290 nm	MLCT de e ( $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ) ' a [ $\pi(C=C)+N$ ] ( $\alpha$ ) (transition intense)

## Annexe D

### Résultats supplémentaires par SIE



T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
60	1,9	0,68117	0,30746	0,02448	0,93062	15,556	259	0,95832	0,1814	0,70275	35,628	594
	1,85	0,67351	0,64868	0,04737	0,77472	10,299	172	1,346	0,2385	0,82111	110,335	1839
	1,8	0,67155	0,77735	0,05082	0,75936	9,942	166	1,773	0,21978	0,84678	114,618	1910
	1,75	0,67032	0,81153	0,05532	0,74781	10,050	168	2,965	0,1998	0,82942	94,034	1567
	1,7	0,66765	0,89629	0,06004	0,73056	9,631	161	4,919	0,18451	0,84352	92,420	1540
	1,675	0,66962	0,9049	0,06373	0,722	9,655	161	6,651	0,17826	0,841	87,658	1461
	1,65	0,6689	0,95403	0,06654	0,71051	9,218	154	8,439	0,1707	0,85749	90,872	1515
	1,625	0,66913	0,95989	0,06657	0,70987	9,170	153	11,1	0,16437	0,86182	88,982	1483
	1,6	0,66985	0,94843	0,0664	0,71039	9,178	153	15,1	0,15743	0,85901	83,446	1391
	1,575	0,67163	0,90767	0,06302	0,72154	9,467	158	19,79	0,15113	0,85518	77,994	1300
1,55	0,67256	0,89503	0,0626	0,72222	9,434	157	25,72	0,14582	0,85612	75,199	1253	

TABLEAU D.1 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe

3-Vulcan® XC72 à 60 °C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
50	1,9	0,67476	0,53207	0,03033	0,84546	10,753	179	1,157	0,19579	0,7885	72,847	1214
	1,85	0,67104	0,68145	0,03698	0,80352	9,809	163	1,398	0,20256	0,81566	89,125	1485
	1,8	0,66935	0,748	0,04203	0,78485	9,876	165	2,251	0,18758	0,80479	76,950	1283
	1,75	0,66526	0,8479	0,04812	0,75937	9,473	158	3,678	0,17732	0,81469	76,321	1272
	1,7	0,66422	0,94954	0,05374	0,73788	9,089	151	6,531	0,16423	0,82783	75,037	1251
	1,675	0,66343	1,016	0,05835	0,72008	8,646	144	8,44	0,15904	0,84236	78,198	1303
	1,65	0,6635	1,043	0,05912	0,7165	8,521	142	10,35	0,1538	0,85583	80,761	1346
	1,625	0,65905	1,08	0,0633	0,70064	8,062	134	13,53	0,14988	0,85912	79,765	1329
	1,6	0,66469	1,026	0,05923	0,71728	8,600	143	17,79	0,14333	0,85348	73,522	1225
	1,575	0,66636	0,95763	0,05581	0,73072	8,960	149	26,54	0,13795	0,83855	64,802	1080
	1,55	0,66792	1,028	0,05453	0,72817	8,503	148	33,13	0,13209	0,85497	67,399	1123

TABLEAU D.2 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe 3-Vulcan® XC72 à 50°C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
40	1,9	0,67751	0,54935	0,03053	0,84929	11,288	188	1,76	0,15038	0,74163	39,336	656
	1,85	0,67533	0,71108	0,03596	0,81225	10,340	172	2,427	0,16093	0,76689	51,332	856
	1,8	0,67205	0,96894	0,04471	0,76008	8,866	148	3,335	0,16883	0,82016	75,092	1252
	1,75	0,67102	0,98329	0,04664	0,75334	8,834	147	5,373	0,15688	0,81411	66,614	1110
	1,7	0,67057	1,105	0,05098	0,73202	8,242	137	8,318	0,14931	0,8366	71,208	1187
	1,675	0,67265	1,07	0,04961	0,73701	8,305	138	10,6	0,14298	0,83315	66,396	1107
	1,65	0,67335	1,124	0,05042	0,73079	8,032	134	13,89	0,13831	0,84196	67,017	1117
	1,625	0,6728	1,197	0,05191	0,72176	7,700	128	16,99	0,13432	0,85586	69,793	1163
	1,6	0,67326	1,192	0,0517	0,72276	7,729	129	21,03	0,13046	0,85628	67,626	1127
	1,575	0,67428	1,19	0,05106	0,72356	7,654	128	25,8	0,12673	0,85864	66,221	1104

TABLEAU D.3 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe 3-Vulcan® XC72 à 40 °C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode					Anode				
			R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
25	1,9	0,6992	0,86669	0,02491	0,83246	7,992	133	3,284	0,13604	0,7803	46,367	773
	1,85	0,68633	1,177	0,03476	0,76999	7,198	120	5,121	0,14291	0,81865	62,191	1037
	1,8	0,68542	1,291	0,03771	0,75438	6,985	116	7,91	0,13651	0,83074	63,063	1051
	1,75	0,69064	1,361	0,03797	0,75269	6,955	116	11,71	0,12791	0,84391	62,771	1046
	1,7	0,69126	1,426	0,03827	0,74796	6,741	112	16,14	0,12103	0,85517	62,524	1042
	1,675	0,69162	1,447	0,0381	0,74686	6,637	111	18,91	0,11792	0,85792	61,564	1026
	1,65	0,69233	1,465	0,03807	0,74643	6,607	110	21,98	0,1153	0,8594	60,461	1008
	1,625	0,69292	1,479	0,03784	0,74585	6,520	109	25,45	0,11268	0,85979	58,999	983
	1,6	0,69451	1,484	0,03713	0,74832	6,505	108	29,54	0,11033	0,86027	57,728	962
	1,575	0,69133	1,496	0,03771	0,74264	6,302	105	34,69	0,10928	0,85706	56,113	935
	1,55	0,69257	1,481	0,03676	0,74634	6,301	105	41,14	0,10845	0,85297	54,391	907
	1,525	0,69462	1,458	0,03606	0,74996	6,348	106	48,83	0,10831	0,84866	53,035	884

TABLEAU D.4 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe

3-Vulcan® XC72 à 25°C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>ic</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>ic</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
60	1,9	1,79417	0,76202	0,01494	0,8914	6,871	115	2,19912	0,05637	0,79645	15,929	265
	1,85	1,77765	0,7672	0,01958	0,86519	7,564	126	2,78138	0,05789	0,76327	12,640	211
	1,8	1,7626	0,48931	0,01806	0,92939	11,219	187	3,91671	0,05041	0,73061	7,886	131
	1,75	1,76246	0,48332	0,0183	0,92428	10,962	183	5,15529	0,04797	0,73966	8,045	134
	1,7	1,77989	0,56631	0,02198	0,88359	9,918	165	7	0,048	0,74735	8,661	144
	1,675	1,77821	0,53692	0,01969	0,8988	9,840	164	8,764	0,04731	0,74911	8,642	144
	1,65	1,77583	0,55567	0,021	0,88396	9,442	157	8,75	0,04746	0,75021	8,765	146
	1,625	1,76778	0,41695	0,01424	0,96249	11,036	184	14,042	0,04575	0,73725	7,420	124
	1,6	1,75504	0,44185	0,01426	0,95933	10,814	180	17,304	0,04613	0,74365	7,968	133
	1,575	1,78171	0,38121	0,01061	1,02	12,137	202	25,305	0,04583	0,73403	7,226	120
	1,55	1,7654	0,41681	0,01105	1,001	11,125	185	34,853	0,04465	0,74528	7,753	129
	1,525	1,76638	0,46041	0,0116	0,97737	9,928	165	48,223	0,04369	0,75678	8,365	139
1,5	1,76365	0,60158	0,01372	0,93378	8,653	144	57,932	0,04322	0,78187	10,263	171	

TABLEAU D.5 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe

1-Vulcan® XC72 à 60 °C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
50	1,9	1,62001	0,72338	0,01838	0,89255	8,802	147	3,55656	0,0552	0,73349	9,392	157
	1,85	1,61126	0,59657	0,02051	0,90373	10,777	180	4,67866	0,05246	0,71243	7,212	120
	1,8	1,62064	0,4552	0,0177	0,95506	13,192	220	6,36153	0,04881	0,70514	6,083	101
	1,75	1,64318	0,42387	0,01737	0,95841	13,225	220	8,89	0,04778	0,70707	6,033	101
	1,7	1,74587	0,47252	0,01547	0,95206	11,223	187	13,783	0,04608	0,72688	6,973	116
	1,675	1,77016	0,58331	0,01751	0,9103	9,502	158	16,737	0,04456	0,74905	8,186	136
	1,65	1,76288	0,58286	0,0156	0,9214	9,099	152	20,244	0,04376	0,75347	8,319	139
	1,625	1,75189	0,52347	0,01324	0,95631	9,836	164	26,334	0,04333	0,74705	7,752	129
	1,6	1,76953	0,51909	0,01177	0,97513	9,940	166	35,175	0,04349	0,74782	7,849	131
	1,575	1,86816	0,53401	0,0117	0,97125	9,617	160	37,8	0,04311	0,7542	8,218	137
	1,55	1,88181	0,51548	0,01138	0,9783	9,817	164	42,028	0,04487	0,7444	7,936	132
	1,525	1,76834	0,56689	0,0108	0,97713	9,234	154	59,136	0,04229	0,76444	8,775	146
	1,5	1,87411	0,68145	0,01203	0,93725	7,759	129	73,08	0,0413	0,78678	10,293	172

TABLEAU D.6 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe

1-Vulcan® XC72 à 50°C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>ic</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>ic</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
40	1,9	1,3006	0,86898	0,01259	0,91122	6,743	112	2,76346	0,04934	0,789	13,187	220
	1,85	1,30207	0,82852	0,01558	0,90044	7,847	131	4,29408	0,04904	0,75972	10,342	172
	1,8	1,3041	0,78351	0,01736	0,89536	8,506	142	5,74231	0,04834	0,74415	8,885	148
	1,75	1,30452	0,77749	0,01889	0,88658	8,744	146	7,805	0,04644	0,74616	8,592	143
	1,7	1,30277	0,54044	0,01551	0,95437	11,483	191	10,906	0,04488	0,71963	6,426	107
	1,675	1,30893	0,49657	0,01381	0,98523	12,542	209	13,307	0,045	0,71097	5,934	99
	1,65	1,31026	0,42457	0,01023	1,045	13,688	228	17,15	0,04467	0,70515	5,549	92
	1,625	1,31257	0,44722	0,01042	1,029	12,596	210	21,238	0,04345	0,71444	5,856	98
	1,6	1,31754	0,49557	0,01026	1,016	11,405	190	27,139	0,04204	0,72795	6,379	106
	1,575	1,337	0,50445	0,00803	1,064	12,206	203	33,222	0,04123	0,73757	6,803	113
	1,55	1,33945	0,50926	0,00768	1,066	11,849	197	40,103	0,04159	0,73624	6,801	113
	1,525	1,33931	0,61697	0,00922	1,008	9,730	162	48,923	0,04005	0,75838	7,909	132
1,5	1,3482	0,72548	0,00946	0,99003	8,841	147	58,394	0,03885	0,78134	9,267	154	

TABLEAU D.7 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe

1-Vulcan® XC72 à 40 °C

T (°C)	U <sub>cell</sub> (V)	R <sub>HF</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cathode				Anode					
			R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE-T (F.cm <sup>-2</sup> )	CPE-P	C <sub>dc</sub> (mF.cm <sup>-2</sup> )	f <sub>r</sub>
25	1,9	2,41395	1,08514	0,01603	0,87958	6,996	117	5,00122	0,0496	0,74088	9,207	153
	1,85	2,29306	0,95522	0,02015	0,86355	8,001	133	6,71461	0,05263	0,69302	6,427	107
	1,8	2,31504	0,78015	0,01585	0,9212	9,391	157	9,632	0,04414	0,71611	6,288	105
	1,75	2,31357	0,65037	0,01294	0,97261	10,819	180	14,329	0,0424	0,70966	5,595	93
	1,7	2,31882	0,66031	0,01129	0,98592	10,291	172	20,797	0,04093	0,72028	5,913	99
	1,675	2,30566	0,61883	0,01366	0,95635	10,241	171	23,926	0,04326	0,69741	5,105	85
	1,65	2,31483	0,73997	0,01281	0,93578	8,290	138	31,395	0,04084	0,72369	6,097	102
	1,625	2,34101	0,78204	0,01214	0,94708	8,497	142	39,375	0,04025	0,73325	6,541	109
	1,6	2,34227	0,80605	0,01105	0,96102	8,498	142	49,217	0,03959	0,74056	6,843	114
	1,575	2,35053	0,88473	0,01105	0,94934	7,829	130	63,406	0,03845	0,75431	7,449	124
	1,55	2,34836	0,99722	0,01153	0,931	7,177	120	70,63	0,03809	0,77003	8,435	141
	1,525	2,35914	1,16942	0,01313	0,8942	6,271	105	89,81	0,03704	0,79071	9,666	161
	1,5	2,32197	1,40889	0,01545	0,84065	4,897	82	97,44	0,03699	0,81022	11,263	188

TABLEAU D.8 – Estimation de la capacité de double couche et du facteur de rugosité des deux interfaces de l'AME Ir/Nafion® 117/complexe

1-Vulcan® XC72 à 25°C





# Annexe E

## Publications

# Structural, Electronic, and Theoretical Description of a Series of Cobalt Clathrochelate Complexes in the Co(III), Co(II) and Co(I) Oxidation States

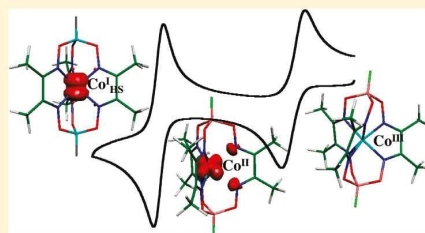
Minh Thu Dinh Nguyen,<sup>†</sup> Marie-France Charlot,<sup>\*,†</sup> and Ally Aukauloo<sup>\*,†,‡</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire de Chimie Inorganique, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay UMR 8182, Université Paris-Sud 11, F-91405 Orsay, France

<sup>‡</sup>CEA, iBiTecS, Service de Bioénergétique Biologie Structurale et Mécanismes (SB2SM), F-91191 Gif-sur-Yvette, France

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Encaged hexacoordinated metal complexes have long been a fascinating family of complexes, as they confer the same ligand environment to metal ions in different oxidation states. We recently reported that cobalt clathrochelate complexes behave as hydrogen-producing catalysts at quite modest overpotential (Pantani et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9948). The electrochemical properties evidenced two quasireversible one-electron reduction waves starting from the cobalt(III) derivative, indicating that there are no dramatic changes in the coordination sphere. The intriguing question is the mechanistic pathways for this observed reactivity. In this work, we compare our observed electrochemical and spectroscopic data (UV–visible and EPR spectroscopies) with our theoretical findings based on DFT, TD-DFT, and CASSCF calculations. The properties of the Co(III) and Co(II) species can be explained as low-spin complexes. In contrast, the doubly reduced species, the “Co(I)” form, is a high-spin complex and its electronic description involves partial reduction of the ligand cage. This point is of major importance to understand the catalytic activity.



## INTRODUCTION

The intrinsic properties of metal complexes stem from the combination of a metal ion and a set of surrounding ligands. The chemical reactivity of a metal-containing molecular catalyst is inherent to the oxidation states of the metal ion and also the lability of the ligands in the coordination sphere of the metal ion. In certain cases, the ligands surrounding the metal ion can also participate in the description of the oxidation states; these ligands are termed “non-innocent”. The reactivity pattern of these metal complexes is attracting much interest in the quest for molecular catalytic systems.<sup>1,2</sup> Metal cage compounds are a family of metal complexes in which the metal ion is wrapped by a macrobicyclic ligand, leading to a tight-fitting hexacoordinated sphere.<sup>3</sup> The original synthetic challenge was to capture labile oxidation states of metal ions, thereby inhibiting any ligand exchange. The pioneering work of Sargeson<sup>4</sup> on cobalt cage complexes evidenced the high chemical stability of their Co<sup>III</sup> oxidation states, as well as the corresponding lability of the Co<sup>II</sup> oxidation states.<sup>5–7</sup> The chemical reversibility of this redox process has allowed its tuning through variations in the nature of the surrounding ligands. In fact, these complexes have been used as electron-transfer agents in light-driven catalytic reactions, such as in the photoproduction of hydrogen using a molecular photoactive unit ([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) in the presence of a sacrificial electron donor and platinum as the catalyst.<sup>8</sup> The structural arrangements of the

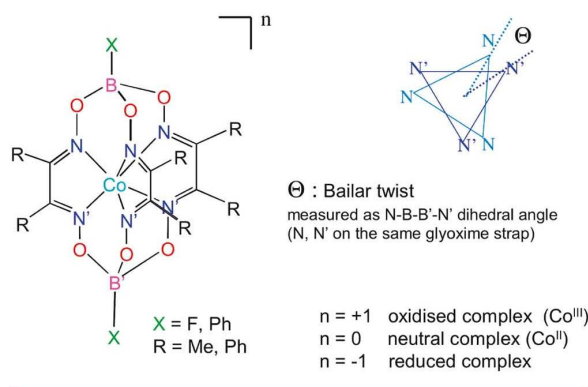
ligands around the metal ion after the redox process and the reorganization energy as a whole in these systems are elemental for these applications. A force field for molecular mechanics of cobalt(II) cage complexes has been used to analyze these effects in these systems.<sup>9</sup> The encapsulation of metal ions has also received particular interest from a biological viewpoint because of their inherent high binding constants, therefore preventing the release of metal ions.<sup>10</sup> It has also been argued that the organic scaffold around the metal ions prevents the access of small active molecules such as hydrogen peroxide, thereby inhibiting Fenton-like chemistry.<sup>4</sup> Recently, we reported that the cobalt clathrochelate complexes shown in Scheme 1 behave as potential candidates as electrocatalysts for hydrogen production.<sup>11</sup> Recent work by Sun et al.<sup>12</sup> demonstrated that these complexes can be activated through a photodriven process in the presence of a sacrificial electron donor and protons. Meanwhile, Lee et al.<sup>13</sup> demonstrated that cobalt clathrochelate complexes can be used as robust structural motifs in the elaboration of conducting polymers through the  $\pi$ -conjugated organic fragments and the metal center. The electrochemical behavior of these complexes shows two quasireversible waves for the Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup>

**Received:** October 29, 2010

**Revised:** December 20, 2010

**Published:** January 12, 2011

Scheme 1



processes. Moreover, spectroelectrochemical data indicate the lack of any chemical alteration of the identities of these complexes in solution. Crystallographic data for the cobalt complexes in the 2+ and 3+ oxidation states have been obtained for differently substituted clathrochelate complexes.<sup>11,14</sup> Voloshin and co-workers<sup>15</sup> even structurally characterized a cobalt(I) derivative in this family. In all cases, the six imino nitrogen atoms of the macrobicyclic ligand have been found in the coordination sphere of the cobalt ion. We have been interested in describing the electronic properties of cobalt clathrochelate complexes based on density functional theory (DFT), time-dependent DFT (TD-DFT), and complete active space self-consistent field (CASSCF) analyses. We also report on the structural changes in this constrained architecture for the Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup> redox processes. Knowledge of these electronic states should provide insight into the physical properties and chemical reactivities of these complexes.

In this article, we first compare the calculated optimized geometries of the cobalt complexes in the three different oxidation states to the crystallographic structures. For clarity reasons, we denote the different redox states of the complexes as oxidized when the total charge ( $n$ ) of the complex is +1, neutral for  $n = 0$ , and reduced for  $n = -1$  (see Scheme 1). We discuss the different structural rearrangements upon subsequent addition of an electron to the starting oxidized complex. Concerning the reduced species, we have investigated two different spin states ( $S = 0$  and  $S = 1$ ) that the complex can potentially adopt and draw conclusions at the end of this article on the appropriate state. We then describe the electronic structures for the three different oxidation states based on the molecular orbital (MO) diagram. For the three oxidation states, we interpret the electronic absorption spectra using comparisons between experimental data and computation results. Finally, we draw conclusions on the role of the ligand in the reduction processes and show how experimental electrochemical data can rule out the  $S = 0$  spin state for the reduced complex.

## ■ GEOMETRIC CONSIDERATIONS

At first glance, the ligand design of tris-dioximate clathrochelates with three equivalent chelates results in a highly symmetric structure. The  $N_6$  coordination sphere around the metal ion retains a pseudo- $C_3$  axis of the octahedron. An important structural parameter for such symmetries is the Bailar twist angle  $\Theta$  which expresses the rotation around the  $C_3$  axis of the

Table 1. Calculated Metric Data for Clathrochelates with X = F and R = Me

	oxidized $S = 0$	neutral $S = 1/2$	reduced $S = 0$	reduced $S = 1$
Co—N (Å)	1.92	1.90	1.86	2.02
	1.93	1.97	1.87	2.05
	1.93	1.95	1.89	2.03
	1.93	1.91	1.86	2.04
	1.91	2.16	2.16	2.01
	1.92	2.18	(2.67)	2.05
$\langle$ Co—N $\rangle$ (Å)	1.92	2.01	1.93	2.03
$\Delta$ (Co—N) <sup>a</sup> (Å)	0.02	0.28	0.29	0.04
$\langle$ N—C $\rangle$ (Å)	1.31	1.31	1.33	1.32
$\Delta$ (N—C) <sup>a</sup> (Å)	<0.01	0.02	0.05	<0.01
$\langle$ C—C $\rangle$ (Å)	1.48	1.48	1.47	1.48
$\Delta$ (C—C) <sup>a</sup> (Å)	<0.01	0.02	0.05	<0.01
$\Theta$ (deg)	31.7	10.5	—	0.8

<sup>a</sup>  $\Delta$  values = difference between the shortest and the longest distances.

$N \cdots N \cdots N \cdots$  triangle coordinated to the first borate ion with respect to the  $N' \cdots N' \cdots N' \cdots$  triangle coordinated to the second one (see Scheme 1). It is measured by the dihedral angle (N—B—B'—N') and equals 0° and 60° for  $D_{3h}$  and  $D_{3d}$  symmetries, respectively. This twist of the lateral straps of the macrobicyclic ligand allows metal ions of different oxidation states and hence different ionic radii to be accommodated. Furthermore, when the metal ion is a low-spin  $d^7$  Co<sup>II</sup> ion, a Jahn–Teller effect is expected to lower the  $D_3$  symmetry. We detail these points with both experimental evidence and DFT calculations on the tris-dioximate clathrochelates reported in Scheme 1. All calculations concern the compound with X = F and R = Me, and the main calculated metric data are reported in Table 1.

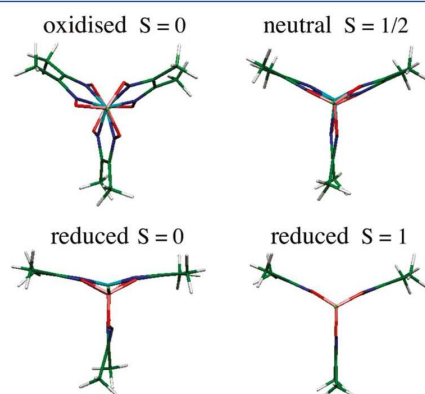
**Oxidized Complex.** Both crystallographic and calculated data on the Co<sup>III</sup> system with X = F and R = Me manifest a high symmetry close to  $D_3$ . The experimental Co—N distances were found to have a mean Co—N value of 1.893 Å<sup>16</sup> compared to the slightly larger value of 1.92 Å determined by DFT optimization. This rather small distance results from the small ionic radius of the Co<sup>3+</sup> ion. A twist of the lateral ligand strap is necessary to accommodate this small ion. The mean experimental value of  $\Theta$  is 31.3°, in good agreement with the computed value of 31.7°.

**Neutral Complex.** EPR spectroscopy of the neutral complex in frozen solution shows a multiline spectrum centered around  $g = 2$ , indicating the presence of a low-spin cobalt(II) complex. Furthermore addition of an external nitrogen-containing coordinating base does not alter the morphology of the spectrum, supporting the fact that no exogenous ligand enters the coordination sphere. To wrap this larger ion, a smaller twist is necessary. Experimentally,  $\Theta = 8.2^\circ$ .<sup>16</sup> However, when phenyl groups are attached to the iminic carbons, a value as high as 16.0° is observed (X = Ph, R = Ph),<sup>11</sup> probably resulting from steric congestion between the phenylene rings. The Bailar twists are clearly evidenced when viewed along the B—B' axis (Figure 1) and are indicative features of the oxidation state of the complex. The DFT-calculated  $\Theta$  value is 10.5°. The low  $\Theta$  value allows a widening of the coordinating cavity and a larger mean value of the Co—N distance (experimental, 1.973 Å; DFT, 2.01 Å).

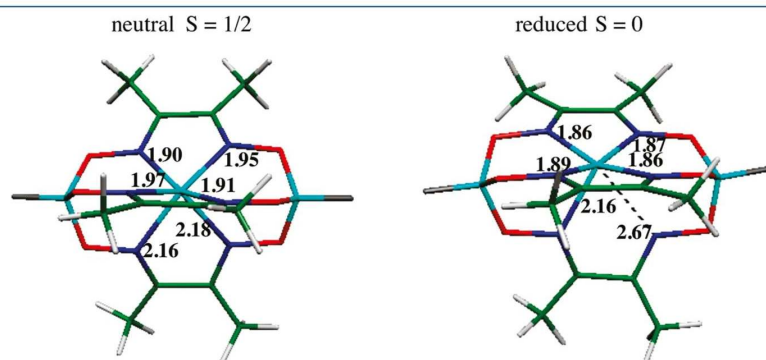
However, this description in  $D_3$  symmetry is only a rough approximation. Indeed, both crystallographic (for X = Ph, R = Ph)

and optimized structures evidence a 4 + 2 coordination around  $\text{Co}^{\text{II}}$  with four short and two long  $\text{Co}-\text{N}$  bonds (Figure 2). The mean distances are 1.909 and 2.087 Å from X-ray data and 1.93 and 2.17 Å from DFT calculations. The two long  $\text{Co}-\text{N}$  distances connect the  $\text{Co}^{\text{II}}$  ion to the two nitrogen atoms of the same dioximate chelate fragment, retaining a pseudo- $C_2$  symmetry. This distortion can be considered as an elongation of the  $\text{N}_6$  polyhedron of  $D_3$  symmetry along one  $C_2$  axis. In Figure 2, one can also view the structure as a square-planar arrangement of the four nitrogen atoms at small distance, and the cobalt ion shifted from this plane in the direction of the two nitrogen atoms at long distance. The  $\text{Co}^{2+}$  ion lies about 0.64 Å out of the mean plane, in the case of the crystallographic structure.

It is to be noted that such a description was not observed from crystallographic data for the cage with  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Me}$ , as the cobalt ion lies in a site of high symmetry, thus giving the same mean value for all  $\text{Co}-\text{N}$  bond lengths.<sup>16</sup> In the pseudo- $C_2$  symmetry of this clathrochelate, the degeneracy of the metallic d orbitals is removed, as described later. Based on the structural features, we expect an important reorganization of the macrocyclic ligand around the metal ion on going from the 3+ to the 2+ state. In solution, there is no alteration of the EPR spectrum. These observations are confirmed by electrochemistry: the cyclic voltammogram of the complex with  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Me}$  in



**Figure 1.** Computed Bailar twists evidenced when viewed along the B—B' axis for the oxidized ( $S = 0$ ), neutral ( $S = 1/2$ ), and reduced ( $S = 0$  and  $S = 1$ ) clathrochelates with  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Me}$ .



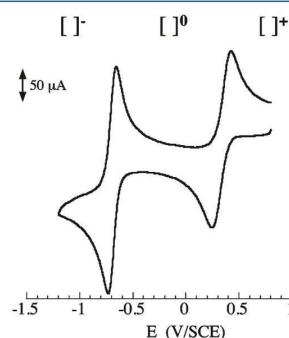
**Figure 2.** Computed  $\text{Co}-\text{N}$  distances for the clathrochelate with a pseudo-square-planar arrangement: (left) neutral ( $S = 1/2$ ) and (right) reduced ( $S = 0$ ).

acetonitrile exhibits a quasireversible  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  redox process (Figure 3), and the slightly large peak-to-peak value (150 mV)<sup>11</sup> expresses the significant reorganization energy involved.

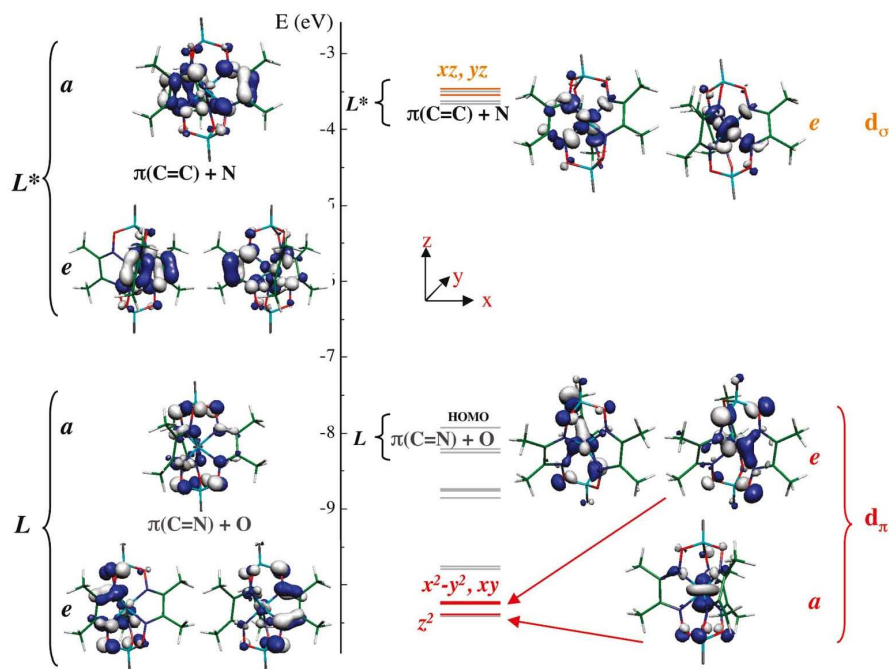
**Reduced Complex.** A second reversible reduction wave is observed in the voltammogram, with a peak-to-peak value of 80 mV for  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Me}$ .<sup>11</sup> Given that no X-ray data are available for the complexes with the same ligand environment, we focus now on the geometric changes related to this process. For the reduced complex, the total charge of the complex is  $-1$ , and we have considered two spin states: a singlet ( $S = 0$ ) and a triplet ( $S = 1$ ). Geometry optimizations result in two very different structures.

For  $S = 0$ , the geometry resembles that of the low-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex but is more distorted. Four nitrogen atoms of two different dioximate fragments are nearly coplanar; the cobalt ion lies out of the mean plane, and the corresponding  $\text{Co}-\text{N}$  distances are short with a mean  $\text{Co}-\text{N}$  value of 1.87 Å. Moreover, a more pronounced separation is observed for the two N atoms of the third strap. One nitrogen atom is situated 2.16 Å from Co, and the other one is 2.67 Å away and can be reasonably considered as a decoordinates nitrogen. The coordination sphere around the cobalt ion is essentially square-planar.

In contrast, the reduced clathrochelate complex in the triplet state presents a highly symmetric  $D_3$  structure. The computed  $\text{Co}-\text{N}$  distances are minimally dispersed around a mean value of 2.03 Å. We notice that this metal-ligand bond length is only 0.01 Å larger than that in the low-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex, a result not



**Figure 3.** Cyclic voltammetry of the clathrochelate  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Me}$ . Solution 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}$  with addition of 0.1 M of TBAP; scan rate of 100 mV/s.



**Figure 4.** Energy level diagram of the MOs of the oxidized ( $S = 0$ ) clathrochelate showing the d orbitals and the two sets of ligand orbitals: L occupied and  $L^*$  vacant. Labels refer to a pseudo- $D_3$  symmetry.

expected for a reduction of the cobalt center, which increases the ionic radius. The computed Bailar twist angle is close to  $0^\circ$ , as shown in Figure 2. These calculated data can be related to the only reported X-ray structure of a reduced trisglyoximate cobalt clathrochelate complex.<sup>15</sup> It corresponds to the formula with  $X = n\text{-C}_4\text{H}_9$  and  $R = \text{Cl}$  and has been characterized as paramagnetic ( $S = 1$ ) by magnetic measurements. This molecular structure is close to trigonal-prismatic with a Bailar twist of  $1.3^\circ$  and a mean value for the  $\text{Co}-\text{N}$  bond lengths of  $2.002 \text{ \AA}$ , which is only slightly larger than the mean value of  $1.984 \text{ \AA}$  also reported by Voloshin et al. for the X-ray structure of the  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex with the same ligands. Both calculated and X-ray structures of the reduced species present the same characteristic features when viewed along the  $B \cdots B'$  axis as in Figure 1.

## ■ ELECTRONIC CONSIDERATIONS

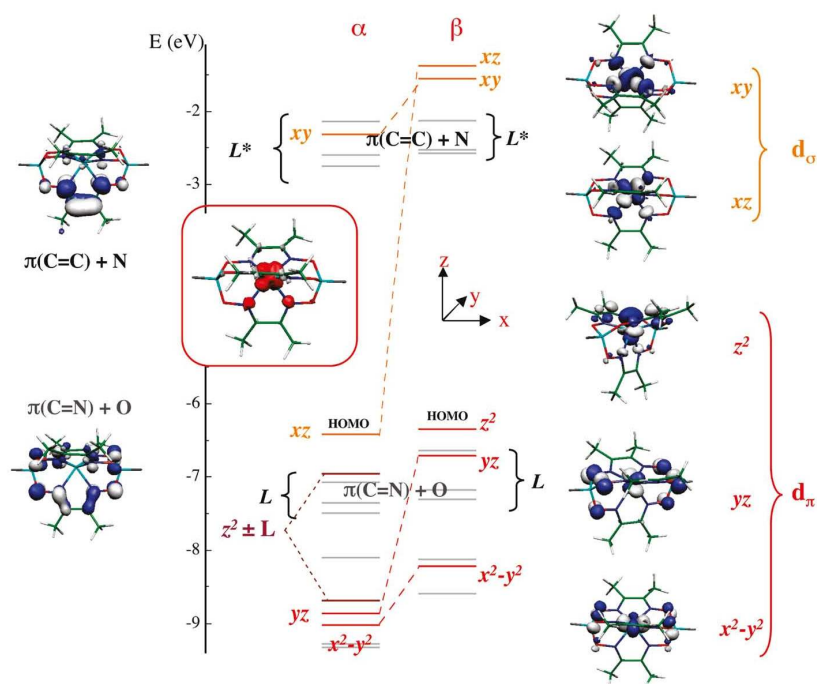
We now focus on the electronic structure of all complexes as indicated by our DFT calculations. As we have seen in the successive oxidation states, there is a change in the symmetry of the  $\text{N}_6$  coordination scheme. In the following sections, we discuss the implications on the splitting of the d orbitals of the cobalt ion for each total charge and eventually spin state. In the first step, we present the molecular orbital diagrams, and in the second, we describe the computed absorption spectra. We then compare these theoretical data with those obtained from the spectroelectrochemical studies upon the successive reduction processes. As discussed later, the limitations of the DFT method to properly describe the electronic structure of the reduced species led us to use the CASSCF method to obtain a more precise view of the electronic description of the complex.

**Molecular Orbital Description.** As a general trend, the tris-dioximate ligand cage is characterized by two sets of MOs in the

region of the frontier orbitals that remain essentially unchanged regardless of the oxidation state of the complex. Each of them develops on the  $\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}$  dioximate skeleton, providing each family with three MOs for the cage. At lower energy, the first set, L, of  $[\pi(\text{C}=\text{N}) + \text{O}]$  occupied orbitals involves both  $\pi$ -bonding  $\text{C}-\text{N}$  fragments and oxygen p orbitals. The second set,  $L^*$ , of generally vacant  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  orbitals consists of  $\pi$ -bonding  $\text{C}-\text{C}$  fragments and nitrogen p atomic orbitals (AOs) with an antibonding  $\text{C}-\text{N}$  character. Such typical orbitals are presented in the left part of Figures 4 and 5.

**Oxidized Complex.** The calculated energy gap,  $\delta$ , between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for the low-spin  $\text{Co}^{\text{III}}$  complex is as large as  $4.27 \text{ eV}$ . We focused on orbitals with significant d character. Owing to the +3 charge of the cobalt ion, these orbitals are highly stabilized. Indeed, the almost degenerate  $d_\pi$  MOs are HOMO - 8 to HOMO - 10 and present a small a + e splitting:  $d_{z^2} + (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  expected in  $D_3$  symmetry, with a lying lower in energy (Figure 4). The three HOMOs constitute the cage L orbitals with also an a + e splitting (a HOMO). Between the  $d_\pi$  and the L MOs, the other MOs are ligand orbitals containing  $\sigma$ -bonding  $\text{Co}-\text{N}$  fragments along with p(O) contributions. The five lowest unoccupied orbitals are close in energy. The LUMO and L + 1 orbitals constitute the e pair of the  $L^*$  family, the third a member being L + 3. In pseudo- $D_3$  symmetry, L + 2 and L + 4 are the  $d_\sigma$  ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) orbitals of the  $\text{Co}^{\text{III}}$  ion.

**Neutral Complex.** The reduction of  $\text{Co}^{\text{III}}$  to low-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$  lifts the metallic orbitals to higher energy relative to the orbitals of the ligand cage and decreases the HOMO-LUMO energy gap to  $\delta_\alpha = 3.66 \text{ eV}$  for spin-up spin-orbitals and  $\delta_\beta = 3.78 \text{ eV}$  for spin-down ones.



**Figure 5.** Energy level diagram of the (left)  $\alpha$  and (right)  $\beta$  spin-orbitals of the neutral low-spin ( $S = 1/2$ ) clathrochelate showing some typical shapes. The map of the spin density distribution is given in the inset.

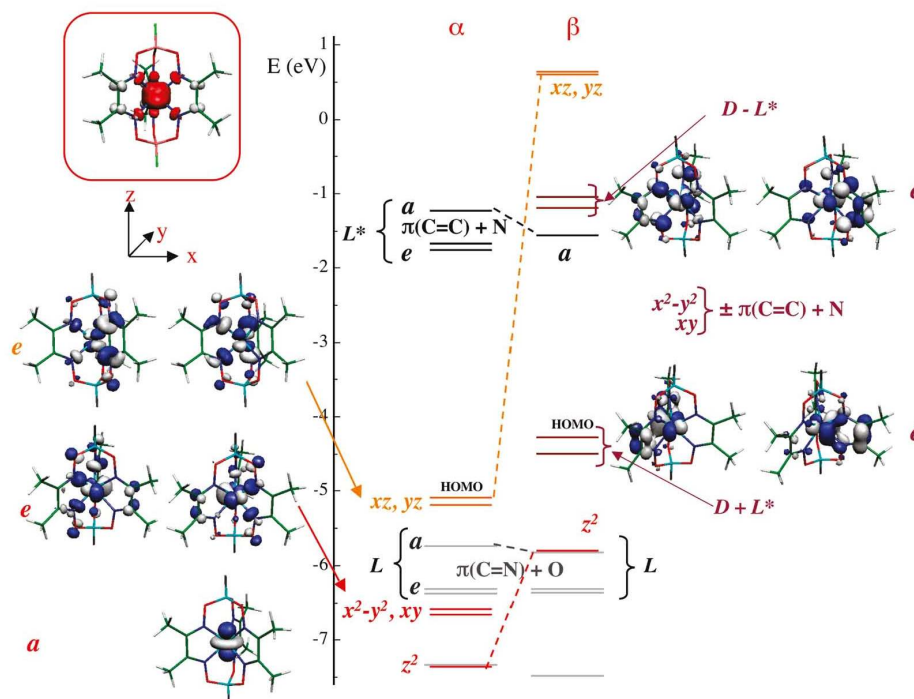
Four occupied  $\alpha$  spin-orbitals have essentially metallic character (three  $d_\pi$  type and one  $d_\sigma$  type). The two lowest orbitals, in increasing energy order, are  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{yz}$  ( $z = C_2$  axis and  $x = B-B'$  axis). The third  $d_\pi$  orbital stems from a strong mixing from  $d_{z^2}$  and ligand orbitals, generating a pair of spin-orbitals denoted as  $z^2 \pm L$  in Figure 5. The  $\alpha$  HOMO is the  $d_\sigma$ -type  $d_{xz}$  orbital located in the plane containing the two long Co–N bonds and delocalized on the two nitrogen atoms more remote from the metal center. The second  $d_\sigma$ -type  $\alpha$  spin-orbital  $d_{xy}$  is vacant and has an energy comparable to that of the  $L^*$  set of unoccupied ligand spin-orbitals.

For  $\beta$  spin-orbitals, only the three  $d_\pi$  orbitals are occupied, and  $d_{z^2}$  is the  $\beta$  HOMO. The three  $\beta$  LUMOs constitute the  $L^*$  ligand set, the  $\beta$   $d_{xz}$  and  $d_{xy}$  orbitals are slightly higher in energy, and  $d_{xz}$  is the highest metallic spin-orbital. Analysis of this diagram of spin-orbitals shows that orbitals  $d_{xz}$  and  $d_{xy}$  no longer play the same role as they did in the case for the  $Co^{III}$  ion in  $D_3$  symmetry. The distortion toward  $C_2$  symmetry occurs to collect the incoming electron of  $Co^{II}$  in a nondegenerate orbital, as stated in the Jahn–Teller effect. The orbital  $d_{xz}$  is the singly occupied molecular orbital (SOMO), as evidenced by the map of the spin density distribution (Figure 5 inset). The Mulliken atomic spin of the cobalt ion is  $\rho_{Co} = 1.00$ , characteristic of a low-spin cobalt(II) ion, and spin delocalization occurs only on the two more remote nitrogen atoms ( $\rho_N = 0.06$  for each). Concerning the nature of the distortion, one can also notice that, because a trans distortion of the  $D_3$  symmetry would not remove the orbital degeneracy, a cis distortion on the same dioximato strap occurred. As discussed by Alvarez et al.<sup>17</sup> regarding both X-ray and DFT results, the cis Jahn–Teller distortion, which is not the most frequent situation, is predominant in complexes constrained to a trigonal-prismatic structure by the ligand architecture.

**Reduced Complex.** As seen previously, two spin states can be considered for the reduced complex. The geometry of the diamagnetic reduced clathrochelate resembles that of the low-spin  $Co^{II}$  compound. Therefore, it is not surprising that our calculations give essentially the same ordering for the d orbitals (Figure S1 of the Supporting Information), although with mixing of the  $d_\pi$  and  $d_\sigma$  orbitals in the two HOMOs  $d_{z^2} \pm d_{xz}$ . The three  $[\pi(C=C) + N]$  orbitals are the LUMOs, and  $d_{xy}$  is the highest cobalt orbital. The HOMO–LUMO gap amounts to 2.70 eV. The electron distribution in the MO diagram points out that four d orbitals are occupied. To translate this to a chemical point of view, one must consider that the reduction has occurred on the metal center. To accommodate the large  $Co^I$  ion, the ligand cage is highly distorted, and one of the glyoximato ligands is almost decoordinates. Also note that the low-spin  $d^8$   $Co^I$  ion is reminiscent of a low-spin  $Ni^{II}$  ion preferring a square-planar geometry.

The calculated energy of the triplet state for the reduced clathrochelate is 0.72 eV lower than that of the singlet state, each system being considered in its own optimized geometry. The electronic description of this paramagnetic  $S = 1$  state based on the Kohn–Sham orbitals obtained from a spin-unrestricted calculation is somewhat subtle (Figure 6).

The d orbitals lie at energies comparable to those of the ligand orbitals, and this causes significant mixing in some frontier orbitals. The  $D_3$  symmetry is manifested in the  $a + e$  splitting of the  $d_\pi$  and ligand orbitals. All  $\alpha$  d spin-orbitals are occupied, with the  $a$   $d_{z^2}$  orbital lying lower than the  $e$  pair ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ). The  $e$  pair ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) are the HOMOs at higher energy than the  $e + a$   $[\pi(C=N) + O]$   $\alpha$  spin-orbitals. The  $\alpha$  HOMO–LUMO gap is large at 3.33 eV, and the  $e + a$   $[\pi(C=C) + N]$  spin-orbitals are the  $\alpha$  LUMOs. The diagram of  $\beta$  spin-orbitals is more complex. The  $d_{z^2}$  orbital lies at higher energy than the  $L$  set of



**Figure 6.** Energy level diagram of the (left)  $\alpha$  and (right)  $\beta$  spin-orbitals of the reduced paramagnetic ( $S = 1$ ) clathrochelate showing some typical shapes. Attention is called on the two pairs of  $\beta$  spin-orbitals with almost 50/50 metal/ligand contributions:  $D + L^*$  is occupied, and  $D - L^*$  is vacant. The map of the spin density distribution is given in the inset.

$e + a$  ligand spin-orbitals. Around the HOMO–LUMO gap, close to 50/50 mixing occurs between cobalt and ligand spin-orbitals: the  $e$  pair of  $d_{\pi}$  orbitals mixes with the  $e$  pair of the  $L^*$  set, generating one  $e$  pair of occupied ( $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ ) +  $e$  [ $\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}$ ] spin-orbitals (denoted as  $D + L^*$ ) and one  $e$  pair of vacant ( $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ ) –  $e$  [ $\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}$ ] spin-orbitals (denoted as  $D - L^*$ ). The  $D - L^*$  pair of orbitals lies slightly above the  $\beta$  LUMO, which is the [ $\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}$ ] spin-orbital of a symmetry. The energy gap of  $\delta_{\beta} = 2.71$  eV is relatively small and is responsible for absorptions in the infrared region (see later). The  $e$  pair of  $d_{\sigma}$  spin-orbitals ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) is encountered at higher energy. To obtain an electronic description of the  $S = 1$  state of the reduced clathrochelate, one must focus on the occupation of the metallic orbitals. In general, when occupied orbitals present a 50/50 mixing of metal and ligand character, as is the case for the  $D + L^*$  orbitals, it is not possible to assign an oxidation state to the metal ion<sup>18</sup> and also an electronic configuration to the ground state. The Mulliken atomic spin values are  $\rho_{\text{Co}} = 2.39$  for cobalt with delocalization on the nitrogen atoms (mean value  $\rho_{\text{N}} = 0.01$ ) and a high mean value of  $\rho_{\text{Cim}} = -0.09$  for the iminic carbons. Inspection of the spin density distribution (Figure 6 inset) gives confusing information on the electronic state. Indeed, the description of the paramagnetic reduced complex in term of a single-determinant wave function, intrinsic to the DFT method, is an oversimplification. This explains the spin contamination expressed by the deviation of  $\langle S^2 \rangle = 2.51$  from the ideal value of 2.00 for two unpaired electrons. We performed the same calculations on the reduced state of the cobalt clathrochelate ( $S = 1$ ) characterized by Voloshin et al., and here, too a similar electronic description was found.

To obtain a better electronic description of the ground state, ab initio calculations were undertaken with the ab initio package ORCA on the  $S = 1$  reduced complex with idealized  $D_{3h}$  symmetry deduced from the optimized DFT geometry. A complete active space configuration interaction CAS(6,6) calculation was performed starting from the natural orbitals (Figure S6, Supporting Information). The orbitals optimized by the CAS procedure are essentially localized as shown in Figure 7. The active space comprises the  $e'$  orbitals  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$ , the  $e''$  orbitals  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$ , and the  $e'$  [ $\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}$ ] orbitals ( $L^*$ ) (Figure 7). Although ORCA does not explicitly take into account the symmetry, it is convenient to label the degenerate orbitals in the  $C_{2v}$  subgroup ( $x = C_2$  axis).

The ground-state wave function is composed up to 72% by the configuration  $(d_{xy})^2(d_{x^2-y^2})^2(d_{xz})^1(d_{yz})^1(L^*a_1)^0(L^*b_1)^0$ . This configuration comprising eight electrons on cobalt and a total spin  $S = 1$  corresponds to high-spin  $\text{Co}^I$ . However, configurations formally constructed by single and double excitations from this  $\text{Co}^I_{\text{HS}}$  configuration also play a part in the ground-state wave function. The more important are  $(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^1(d_{xz})^1(d_{yz})^1 - (L^*a_1)^1(L^*b_1)^1$ , a  $\text{Co}^{\text{III}}L^2-$  form, with a weight of 7%, and also the two equivalent  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}L^*$  configurations  $(d_{xy})^2(d_{x^2-y^2})^1 - (d_{xz})^1(d_{yz})^1(L^*a_1)^1(L^*b_1)^0$  and  $(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^2(d_{xz})^1(d_{yz})^1 - (L^*a_1)^0(L^*b_1)^1$ , also with a weight of 7% each. Other terms weighting more than 1% are reported in Table 2. As can be noticed, all configurations retain one electron in  $d_{xz}$  and one electron in  $d_{yz}$ , regardless of the formal oxidation number of cobalt. In summing up, configurations with reduction on the ligand contribute to 28%, a fact that might be important for the catalytic properties. The density matrix allows the occupation



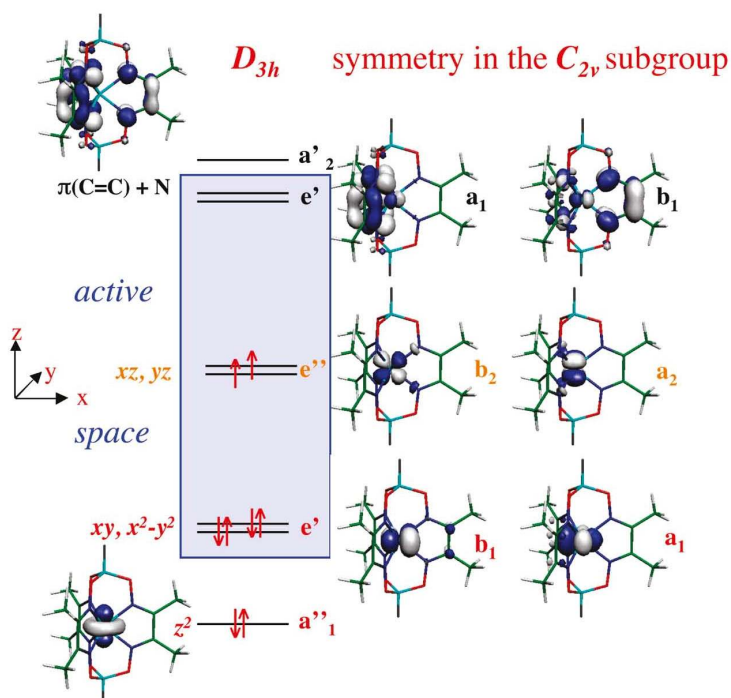


Figure 7. Optimized orbitals for the ground state of the reduced paramagnetic ( $S = 1$ ) complex as calculated by CAS(6,6).

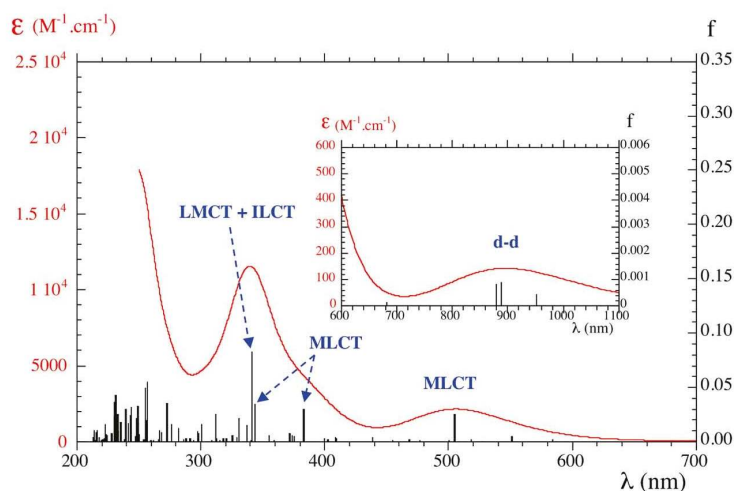
Table 2. Composition of the Wavefunctions of the Ground State and the Three Lower Excited States Obtained by CAS(6,6) Calculations

state	weight of the configuration in the wave function	occupation of the active orbitals in the configuration <sup>a</sup>						formal oxidation states <sup>b</sup>
		$d_{xy}$ ( $b_1$ )	$d_{x^2-y^2}$ ( $a_1$ )	$d_{xz}$ ( $b_2$ )	$d_{yz}$ ( $a_2$ )	$L^*a_1$	$L^*b_1$	
$E_0$	0.720	2	2	1	1	0	0	$Co_{s=1}^I L^0$
	0.067	1	1	1	1	1	1	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.067	2	1	1	1	1	0	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
	0.067	1	2	1	1	0	1	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
	0.033	2	0	1	1	2	0	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.032	0	2	1	1	0	2	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
$E_1^c$	0.798	1	2	1	1	1	0	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
	0.084	1	1	1	1	2	0	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.073	0	2	1	1	1	1	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.035	2	1	1	1	0	1	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
	0.415	2	1	1	1	1	0	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
$E_2^c$	0.413	1	2	1	1	0	1	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
	0.056	2	0	1	1	2	0	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.056	0	2	1	1	0	2	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.055	1	1	1	1	1	1	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.797	2	1	1	1	0	1	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$
$E_3^c$	0.084	1	1	1	1	0	2	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.074	2	0	1	1	1	1	$Co_{s=1}^{III} L^{2-}$
	0.033	1	2	1	1	1	0	$Co_{s=1}^{II} L^{\bullet-}$

<sup>a</sup> Active orbitals are named according to their main character. <sup>b</sup> Spin of cobalt is specified when unambiguous. <sup>c</sup> Excited states are described in terms of the orbitals dedicated to the ground state.

numbers ( $N_{occ}$ ) of the highly localized orbitals in the ground state to be specified. We found  $N_{occ} = 1.78$  for  $d_{xy}$  as well as

$d_{x^2-y^2}$ ,  $N_{occ} = 1.00$  for  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  and  $N_{occ} = 0.22$  for each of the ligand orbitals  $L^*a_1$  and  $L^*b_1$ . The Mulliken atomic spin on cobalt



**Figure 8.** Calculated electronic spectrum of the neutral low-spin ( $S = 1/2$ ) clathrochelate. Calculated stick spectrum drawn according to TD-DFT wavelengths and oscillator strengths  $f$ , and simulated spectrum obtained by convolution with Gaussian functions of fwhm  $3200 \text{ cm}^{-1}$ .

is  $\rho_{\text{Co}} = 2.26$ , not far from the value for two unpaired spins, and all other values are small ( $\rho_{\text{N}} = -0.01$  and  $\rho_{\text{C}_{\text{im}}} = -0.03$  for the iminic carbons). The spin density distribution reported in Figure S7 (Supporting Information) is essentially characteristic of a high-spin cobalt(I) ion. The radical character on the carbon atoms evidenced by DFT calculations (inset of Figure 6) was highly overestimated and is not evidenced by the CASSCF results.

**Redox Properties.** Frequency calculations performed on all complexes provide thermodynamic data that were used to compute redox potentials ( $E^\circ$ ), following a published protocol<sup>19</sup> as detailed in the Supporting Information. In acetonitrile, we found  $E^\circ(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$  at 0.48 V/SCE,  $E^\circ(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}_{S=0})$  at  $-0.93$  V/SCE, and  $E^\circ(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}_{S=1})$  at  $-0.53$  V/SCE. The experimental values from cyclic voltammograms run in acetonitrile are 0.38 and  $-0.66$  V/SCE for the  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  redox processes, respectively. These values compare rather well with the computed ones, and we thus attribute the more-cathodic wave to the reduction of the neutral cobalt(II) complex in the reduced high-spin complex.

**Electronic Absorption Spectra.** The low-lying singlet excited states of all complexes were studied in a water environment by COSMO/TD-DFT calculations, a method that describes these states in terms of single excitations from occupied to vacant MOs of the ground state. They allow the calculation of the corresponding stick spectra (oscillator strength  $f$  vs wavelength) as shown in Figures 7–10. Simulation of the absorption spectra was obtained by convolution with Gaussian functions with a full width at half-maximum (fwhm) of  $3200 \text{ cm}^{-1}$  and a band area proportional to the calculated oscillator strength  $f$ .

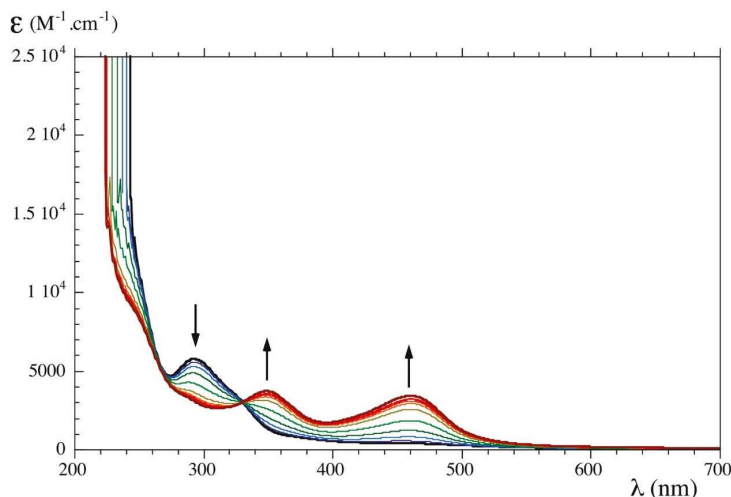
**Oxidized Complex.** For the cobalt(III) complex (Figure S2, Supporting Information), no transition was calculated at low energy, as expected given the large HOMO–LUMO energy gap. d–d transitions of vanishing intensity were found in the range 440–490 nm. At lower wavelength, the absorptions present significant mixing of ligand-to-metal charge transfers (LMCTs) from  $[\pi(\text{C}=\text{N}) + \text{O}]$  ligand orbitals (L set) to  $d_{\sigma}$  ones and of intraligand charge transfers (ILCTs) from  $[\pi(\text{C}=\text{N}) + \text{O}]$  to  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  orbitals ( $L^*$  set). Interestingly, the intense band

with a maximum at 270 nm results essentially from intraligand transitions.

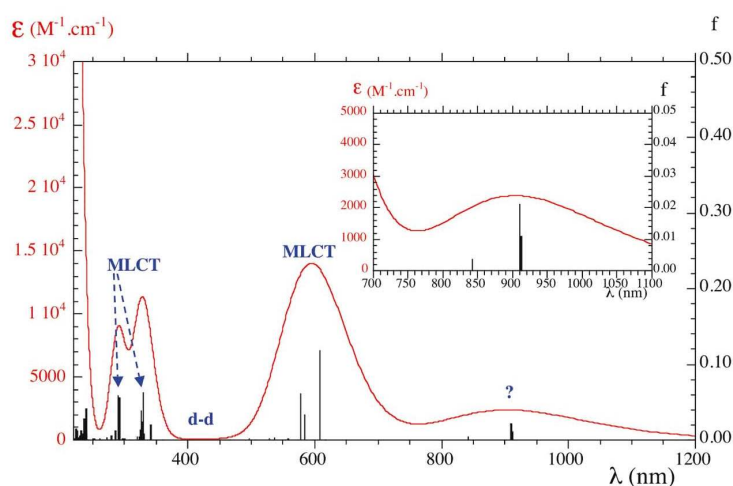
**Neutral Complex.** In the case of the  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex (Figure 8), our calculations indicate the presence of transitions in the infrared region, between 880 and 950 nm, that can be attributed to d–d transitions of very low intensity. An isolated absorption band was simulated around 505 nm. It results essentially from a unique excitation at 505 nm that corresponds to the promotion of a spin-down electron from  $d_{z^2}$  to one of the  $L^*$   $\beta$  spin-orbitals, thus depicting this band as reflecting metal-to-ligand charge transfer (MLCT). Other MLCT transitions of noticeable intensity were calculated at 383 nm ( $d_{z^2}$  to one  $L^*$ ,  $\alpha$  spin) and 344 nm ( $d_{yz}$  to one  $L^*$ ,  $\beta$  spin). The intense transition at 341 nm involves transfer of a spin-up electron from ligand orbitals L to both  $L^*$  and  $d_{xy}$   $\alpha$  spin-orbitals and therefore has mixed ILCT + LMCT characters. The absorptions at higher energy originate from several transitions with different characters.

The simulated spectra for  $\text{Co}^{\text{III}}$  and  $\text{Co}^{\text{II}}$  complexes compare rather well with the experimental ones. As can be seen in Figure 9, monitoring the reduction of  $\text{Co}^{\text{III}}$  to  $\text{Co}^{\text{II}}$  in a thin-layer optical cell indicates a similar change in the electronic absorption spectra. Indeed, for the oxidized complex, a broad band of low intensity is observed between 500 and 400 nm, and an intense absorption is observed around 300 nm. For the  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex, two absorption maxima are evidenced at 460 and 350 nm, separated by a low-absorption region. Beyond 300 nm, comparisons are of little interest for both theoretical (too high a number of transitions) and experimental (intense absorptions of the medium) limitations.

**Reduced Complex.** We computed the electronic spectrum for the diamagnetic reduced complex (Figure S3 of the Supporting Information). Absorptions of low intensity were calculated in the infrared region between 550 and 760 nm that are MLCT in nature, essentially from the HOMOs ( $d_{z^2} - d_{xz}$ ) to the  $L^*$   $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  orbitals. In the range of 420–480 nm, three intense transitions starting from orbital HOMO – 1 ( $d_{z^2} + d_{xz}$ ) were also found to be of MLCT nature and were mixed on the high-energy side with d–d absorption from the two HOMOs to  $d_{xy}$ . A charge transfer from  $d_{yz}$  to the  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  orbitals



**Figure 9.** Spectroelectrochemistry of the  $\text{Co}^{\text{III}}$  clathrochelate generating the low-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$  one. Solution 2.5 mM in the  $\text{Co}^{\text{III}}$  complex in  $\text{CH}_3\text{CN}$  with addition of 0.1 M TBAP; evolution at  $E = -0.15$  V/SCE; cell thickness = 1 mm;  $T = 20$  °C. This spectroelectrochemistry is completely reversible.



**Figure 10.** Calculated electronic spectrum of the reduced paramagnetic ( $S = 1$ ) clathrochelate. Calculated stick spectrum drawn according to TD-DFT wavelengths and oscillator strengths  $f$ , and simulated spectrum obtained by convolution with Gaussian functions of fwhm  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

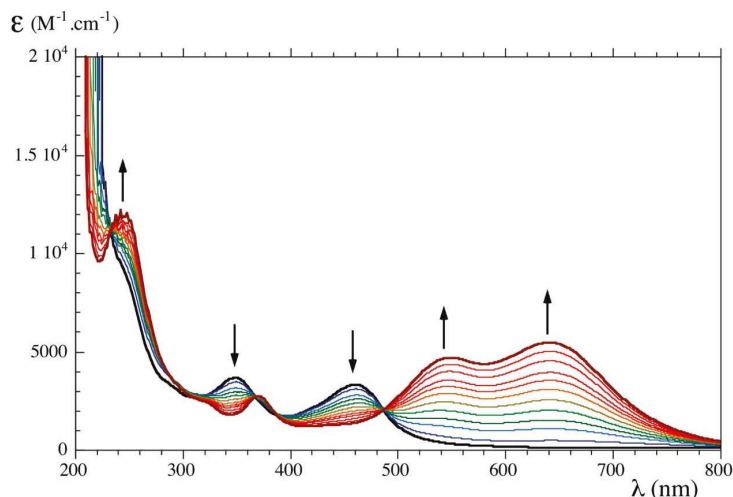
was calculated at 360 nm. The range of 270–340 nm is dominated by intraligand excitations from L to  $L^*$  orbitals. At higher energy, several absorptions of low intensity and mixed character result in a simulated band culminating around 230 nm.

Our calculations for the reduced complex in the triplet state present a very different and more complex absorption spectrum (Figure 10). Two simulated bands are present in the infrared and red regions, culminating around 900 and 600 nm. The first one is broad with a low-absorption maximum, and the second one is intense. Inspection of the origin of these absorptions reveals that all transitions of non-negligible intensities in these two bands result from charge transfers between  $\beta$  spin-orbitals; more precisely, charge is moved out of the  $\beta$  HOMOs pair  $D + L^*$ . The band around 900 nm is constituted by three almost-degenerate transitions (Figure 10 inset) from the members of the e pair  $D + L^*$  to the members of the e pair  $D - L^*$ . Hence, it is

difficult to assign a type to this band. For the band around 600 nm, charge is transferred from  $D + L^*$  to the a spin-orbital  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$ , giving this band an MLCT character.

d-d transitions to the  $\beta$  spin-orbitals  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  were calculated with low intensity in the range of 400–500 nm. A double band was simulated at higher energy resulting from MLCTs from  $\alpha$  spin-orbitals: from the  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  pair to the e pair  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  around 330 nm and from  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  to the a  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  spin-orbital around 290 nm.

The UV-visible spectrum of the paramagnetic reduced tris-dioximato cobalt clathrochelate complex reported by Voloshin et al. ( $X = n\text{-C}_4\text{H}_9$  and  $R = \text{Cl}$ )<sup>15</sup> presents two intense bands in the red region with  $\lambda_{\text{max}} = 544$  and 680 nm with comparable absorptions. Our spectroelectrochemical experiments concerning the one-electron reduction process of cobalt(II) derivatives also shows two intense overlapping bands of similar intensity at



**Figure 11.** Spectroelectrochemistry of the low-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$  clathrochelate generating a reduced species. Solution 2.5 mM in the  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex in  $\text{CH}_3\text{CN}$  with addition of 0.1 M TBAP; evolution at  $E = -1.15$  V/SCE; cell thickness = 1 mm;  $T = 20$  °C. This spectroelectrochemistry is completely reversible (see Figure S5, Supporting Information).

$\lambda_{\text{max}} = 625$  and  $680$  nm for  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Ph}^{\text{II}}$  and at  $\lambda_{\text{max}} = 545$  and  $641$  nm for  $X = \text{F}$  and  $R = \text{Me}$  (this work, Figure 11). These features seem to be very characteristic of the reduced glyoximate cobalt clathrochelates.

Our DFT simulated absorption spectrum (see Figure S4 of the Supporting Information for calculated/experimental comparison on an energy scale) poorly reproduces the shape and the wavelength values of these two bands, which involve orbitals with 50/50 d/ligand character. As explained above, this is due to the intrinsic limitations of the method. To gain better insight into the origin of the two characteristic bands, we attempted CASSCF calculations of the three lowest excited states proceeding in two steps.

- (i) The composition of the wave function of the excited states was determined by a CAS(6,6) calculation retaining the orbitals previously obtained that are appropriate to describe the ground state. The use of only one set of orbitals allow information on the nature of the electronic transitions to be obtained but is inappropriate for obtaining energy values and transition energies.
- (ii) Values for the transition energies from the ground state to the excited states were obtained by a state-average (SA) CASSCF calculation, which is a treatment based on a unique set of average orbitals appropriate to describe all considered states. The procedure is more extensively explained in the Computational Details section.

In the following description of the excited states, we no longer include the  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  orbitals in the configuration notations, as they remain unchanged with one electron in each. The composition of the wave functions for all excited states are reported in Table 2. The first excited state,  $E_1$ , is depicted up to 76% by the electronic configuration  $(d_{xy})^2(d_{x^2-y^2})^1(L^*a_1)^0(L^*b_1)^1$ . That is, starting from  $\text{Co}^{\text{I}}_{\text{HS}}$ , the most important configuration of the ground state, a  $a_1 \rightarrow b_1$  single excitation from  $d_{x^2-y^2}$  to  $L^*b_1$  has occurred. Other important configurations are reported in Table 2. We already note that this state does not retain the  $D_{3h}$  symmetry. So, we expect an excited state mainly constructed by a  $b_1 \rightarrow a_1$

single excitation from  $d_{xy}$  to  $L^*a_1$  starting from  $\text{Co}^{\text{I}}_{\text{HS}}$  to be present with the same energy. Indeed, this state was found as the third excited state (Table 2) and is degenerate with the first state within the precision of the CAS calculations, as will be shown later. Thus, the first and third states constitute an excited state of  $E'$  symmetry in  $D_{3h}$ . The second excited state,  $E_2$ , is essentially represented by the two symmetrically equivalent configurations  $(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^2(L^*a_1)^0(L^*b_1)^1$  and  $(d_{xy})^2(d_{x^2-y^2})^1(L^*a_1)^1(L^*b_1)^0$  (41% each). These are the  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}L^*$  configurations that were less important terms in the ground state. Starting from the major  $\text{Co}^{\text{I}}_{\text{HS}}$  contribution of the ground state, both  $a_1 \rightarrow a_1$  and  $b_1 \rightarrow b_1$  single excitations between d and  $L^*$  orbitals occur with the same weight. The other configurations formally correspond to double excitations starting from  $\text{Co}^{\text{I}}_{\text{HS}}$  (Table 2).

The transition energies obtained by the SA-CASSCF treatment are 1.31 eV for the excitation from the ground state to  $E_1$ , 1.31 eV for excitation to  $E_2$ , and 1.32 eV for excitation to  $E_3$ . That is, the three lowest excitation states were found to be degenerate owing to the precision of such calculations. Nothing can be said on the transition moments except that the excitations generating the three excited states from  $E_0$  are allowed. The transition energies correspond to absorptions at 950, 950, and 942 nm. These values, found in the infrared region, relate rather well to the experimental band at lower energy, considering the method used (small CAS and no dynamic correlation effects). Furthermore, these results recall our DFT calculations. Indeed, TD-DFT established that transitions at low energy involve MOs constituted by different amounts of  $(d_{x^2-y^2}/d_{xy})$  and  $e[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  localized fragments, and three almost-degenerate absorptions generate the band at low energy.

## CONCLUSIONS

We described herein the structural and electronic properties of a cobalt clathrochelate complex in three different redox states based on a theoretical approach. Our DFT and TD-DFT results conform to the experimental data for the formal  $\text{Co}^{\text{III}}$  and  $\text{Co}^{\text{II}}$  oxidation states. More interestingly, we can conclude that the reduced complex, which constitutes the activated form of the

hydrogen-evolving catalyst, cannot be the diamagnetic species with a distorted square-planar geometry. Indeed, to reach this state, the low-spin  $\text{Co}^{\text{II}}$  should suffer from a high intramolecular reorganization energy. However, this finding is in contradiction with the electrochemical experiments in which we observed that the second redox process was clearly reversible. This experimental fact was confirmed by the presence of isosbestic points on both the reductive process and the oxidative one (Figure 11 and Figure S5, Supporting Information). Furthermore, in the case of a putative closed-shell system, no electronic absorption would be observed in the near-infrared region of the UV-vis spectrum, as shown by our DFT calculations (Figure S3, Supporting Information).

We conclude that the generated reduced species is paramagnetic ( $S = 1$ ) and presents a highly symmetric geometrical structure with a 3-fold axis (or close to 3-fold). The significant mixing of  $d_{\pi}$ -type orbitals with ligand imine-type orbitals is responsible for the absorption spectrum at low energy. Cobalt has essentially a high-spin ( $S = 1$ )  $\text{Co}^{\text{I}}$  character. Nevertheless, we have pointed out that electronic configurations in which one (or even two) electrons are transferred from the metal to the  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  ligand orbitals play a non-negligible part (about 28%) in the electronic description of the ground state. As a consequence, an excess of electronic density is present on the iminic carbons, as evidenced by the occupation number of the localized orbitals. Furthermore, in the low-lying excited states, charge is transferred to these iminic carbons. This point is certainly of major importance to understand the catalytic activity. Work is in progress in our laboratory to decipher the reactivity pattern of these complexes from both electrochemical and theoretical approaches.

## ■ COMPUTATIONAL DETAILS

All calculations reported in this article were performed with the program package ORCA.<sup>20</sup>

DFT calculations were carried out using the B3LYP/G hybrid functional<sup>21,22</sup> with 20% Hartree-Fock (HF) exchange and the same definition as in the Gaussian package. The all-electron basis sets of the Ahlrichs group<sup>23</sup> were used: the triple- $\zeta$  basis set with one polarization function (TZVP) for cobalt and the double- $\zeta$  quality split valence (SV) sets for other atoms. Geometry optimizations were performed in a water medium described by the conductor-like screening model (COSMO) of Klamt.<sup>24</sup> For open-shell systems, calculations were unrestricted. Frequency calculations were performed to verify that all structures are true minima and to provide with thermodynamic data.

TD-DFT calculations in solvent were undertaken on the optimized geometries for each oxidation degree to compare with the experimental results and to specify the nature of the transitions. For each transition, the calculated wavelength  $\lambda$  and corresponding oscillator strength  $f$  allow for the representation of the stick spectrum ( $f$  vs  $\lambda$ ). Simulation of the absorption spectrum was performed by convolution with Gaussian functions with a full width at half-maximum (fwhm) of  $3200 \text{ cm}^{-1}$  and a band area proportional to the calculated oscillator strength.

Ab initio calculations were performed on the paramagnetic ( $S = 1$ ) reduced complex using the program ORCA. For this study, an ideal  $D_{3h}$  structure was constructed using the DFT-optimized geometry, and the solvent was not taken into account. The same Ahlrichs' basis set as for DFT (TZVP for cobalt and SV for other atoms) was employed. The natural orbitals (NOs) were

computed starting from a tightly converged unrestricted Hartree-Fock (UHF) calculation. Their nature and occupation numbers ( $N_{\text{occ}}$ ) allow a choice to be made for the active space to consider in the subsequent complete active space self-consistent field (CASSCF) treatment. In the description of the NOs (Figure S6, Supporting Information), it is interesting to notice that the  $e'$  d orbitals ( $d_{xz-yz}$ ,  $d_{xy}$ ) mix with the  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  orbitals ( $L^*$ ) of same symmetry, generating two sets of orbitals, one with preponderant metal character and one with preponderant  $L^*$  character, a fact reminiscent of DFT results. The computed occupation numbers are 1.491 in the first set and 0.509 in the second one. For the  $e''$  orbitals ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ),  $N_{\text{occ}} = 1.000$ . For other orbitals that might play a role in a post-SCF treatment, we obtained  $N_{\text{occ}} = 2.000$  for  $d_{z^2}$  ( $a''_1$ ) and  $N_{\text{occ}} = 0.013$  for the third  $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$  orbital ( $a'_2$ ). CASSCF calculations starting from the quasirestricted natural orbitals were performed to obtain the expression of the wave function for the ground state in terms of weighted configuration state functions of spin  $S = 1$ . As evidenced by the occupation numbers, a reference space CAS(6,6) was sufficient to obtain the more important configurations contributing to the ground state.

The study of the three first excited states was achieved in two steps. First, a CAS(6,6) calculation of the four lowest roots was performed, giving a weight of 1 to the first root, the ground state  $E_0$ . As the sum of the weights of all roots is unity, only the orbitals of the ground state were optimized, and all states were described using these orbitals. Second, a state-average CAS calculation on these four roots was achieved by giving the same weight to all four states. In such a way, a unique set of orbitals appropriate to the same degree of quality for all states was computed, and fairly good transition energies were obtained.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Supplementary figures and details as mentioned in the text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [marie-france.charlot@u-psud.fr](mailto:marie-france.charlot@u-psud.fr) (M.-F.C.), [ally.aukauloo@u-psud.fr](mailto:ally.aukauloo@u-psud.fr) (A.A.).

## ■ ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the CNRS ANR-HYPHO and the European Project SOLAR-H2 (FP7 Contract 212508). This article is dedicated to the memory of Alan M. Sargeson.

## ■ REFERENCES

- (1) Chaudhuri, P.; Hess, M.; Muller, J.; Hildenbrand, K.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599.
- (2) Grützmacher, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814.
- (3) Martin, L. L.; Martin, R. L.; Murray, K. S.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1387.
- (4) Sargeson, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *151*, 89.
- (5) Hupp, J. T.; Liu, H. Y.; Lay, P. A.; Petri, W. H. F.; Sargeson, A. M.; Weaver, M. J. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *163*, 371.
- (6) Hendry, P.; Moghaddas, S.; Dixon, N. E.; Bygott, A.; Gene, R. J.; Qin, C.; Sargeson, A. M. *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 164.
- (7) Symons, M. C. R.; Taiwo, T.; Sargeson, A. M.; Ali, M. M.; Tabl, A. S. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *241*, 5.

- (8) Lay, P. A.; Mau, A. W. H.; Sasse, W. H. F.; Creaser, I. I.; Gahan, L. R.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2347.
- (9) Bond, A. M.; Hambley, T. W.; Snow, M. R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1920.
- (10) Szczepaniak, L. S.; Sargeson, A.; Creasei, I. I.; Geue, R. J.; Tweedle, M.; Bryant, R. G. *Bioconjugate Chem.* **1992**, *3*, 27.
- (11) Pantani, O.; Naskar, S.; Guillot, R.; Millet, P.; Anxolabehere-Mallart, E.; Aukauloo, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9948.
- (12) Zhang, P.; Wang, M.; Dong, J. F.; Li, X. Q.; Wang, F.; Wu, L. Z.; Sun, L. C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15868.
- (13) Liu, W.; Huang, W.; Pink, M.; Lee, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11844.
- (14) Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Belov, A. S.; Vologzhanina, A. V.; Starikova, Z. A.; Dolganov, A. V.; Novikov, V. V. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 5144.
- (15) Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3400.
- (16) Zakrzewski, G. A.; Ghilardi, C. A.; Lingafelter, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4411.
- (17) Echeverria, J.; Cremades, E.; Amoroso, A. J.; Alvarez, S. *Chem. Commun.* **2009**, 4242.
- (18) Bill, E.; Bothe, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, K.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 204.
- (19) Baik, M.-H.; Friesner, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7407.
- (20) Neese, F. *ORCA, An ab Initio, DFT and Semiempirical Electronic Structure Package*, version 2.6; Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie: Mühlheim an der Ruhr, Germany, 2007.
- (21) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (22) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- (23) Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- (24) Klamt, A.; Schüümann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.

J Appl Electrochem (2011) 41:1033–1042  
DOI 10.1007/s10800-011-0341-9

ORIGINAL PAPER

## Characterisation of a electrochemical hydrogen pump using electrochemical impedance spectroscopy

M.-T. Nguyen · S. A. Grigoriev · A. A. Kalinnikov ·  
A. A. Filippov · P. Millet · V. N. Fateev

Received: 17 December 2010 / Accepted: 16 July 2011 / Published online: 23 August 2011  
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

**Abstract** Electrochemical hydrogen pumps are electrochemical devices which are used for hydrogen purification and pressurization purposes. In such cells, gaseous hydrogen is oxidized at the anode and released at the cathode. Results presented in this paper are related to the characterization and optimization of a proton-exchange membrane (PEM) hydrogen pump using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Only the case of hydrogen purification is considered here. Current–voltage characteristics have been measured. The kinetics and efficiency of the cell have been investigated using EIS. The roles played by the cell structure (in particular by the ion-exchange polymer content in the electro-catalytic layers) and by different operating parameters (the cell temperature, the relative humidity and the partial pressure of hydrogen) on the overall process efficiency have been evaluated and are discussed.

**Keywords** Proton-exchange membrane (PEM) · Hydrogen pump · Hydrogen purification · Hydrogen compression · Impedance spectroscopy · Optimisation

### 1 Introduction

With an annual consumption rate of nearly 650 billion Nm<sup>3</sup>/year, hydrogen is widely used as a raw material in the chemical industry. Currently, the dominant technology used for its direct production is the steam reforming of natural hydrocarbons such as natural gas. Over the last decades, hydrogen has also been considered as a potential energy carrier which could be used for the promotion of renewable energy sources and the replacement of natural hydro-carbonated fuels. In this general context, many industrial processes require purified and pressurized hydrogen. Electricity-assisted hydrogen extraction from miscellaneous gas mixtures and compression in order to meet the requirements of various downstream processes is therefore of great practical interest. According to the electrochemical literature, hydrogen purification and compression can be achieved using a two-step process: (i) a first electrochemical cell can be used for the purpose of purifying/concentrating hydrogen from raw industrial sources; (ii) a second electrochemical cell can be used to pressurize the purified hydrogen. However, it is also possible to combine both concentration and pressurisation steps using one single cell in order to produce pure and pressurized hydrogen from raw industrial gas mixtures [1]. Proton-Exchange Membrane (PEM) technology is frequently mentioned as an interesting technology for that purpose because PEM cells offer some significant advantages: because of the high selectivity of the electrochemical process and the reasonably low permeability of the solid

---

M.-T. Nguyen · P. Millet  
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux,  
UMR CNRS no. 8182, Université Paris Sud, bât 420,  
91405 Orsay Cedex, France

S. A. Grigoriev (✉) · A. A. Kalinnikov ·  
A. A. Filippov · V. N. Fateev  
Hydrogen Energy and Plasma Technology Institute,  
National Research Center “Kurchatov Institute”,  
Kurchatov sq., 1, Moscow, Russia 123182  
e-mail: s.grigoriev@hepti.kiae.ru

S. A. Grigoriev  
International Institute for Applied Physics and High  
Technologies, Raspletina str., 4/1, Moscow, Russia 123060

A. A. Kalinnikov  
LLC “Fast Engineering M”, Novocheryemushkinskaya str.,  
21-1-191, Moscow, Russia 117218

polymer electrolyte, pure (up to 99.99 vol.%) and pressurized (at pressures up to 50 bar and even more by connecting several compression units in series) hydrogen can be obtained. Also, due to the thin membrane-electrode assemblies (MEAs) used in PEM technology (less than 1 mm), a limited energy consumption of approximately 0.6 kWh/Nm<sup>3</sup> hydrogen (total power costs for separation and compression) is required [1]. In terms of applications, it is expected that hydrogen concentration and compression based on this technology will find applications in various industrial fields such as (i) separation and recycling of hydrogen used as cooling agent in turbines; (ii) separation of hydrogen from products of organic fuel conversion [2]; (iii) separation of hydrogen from waste gases of fuel cells; (iv) concentration and separation of hydrogen isotopes (cooling of nuclear reactors) [3, 4]; (v) separation of hydrogen from mixtures with natural gas (so-called, “hythane”), in particular, after transportation of hythane through gas pipelines [5].

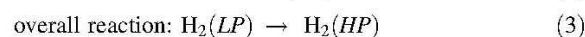
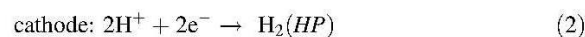
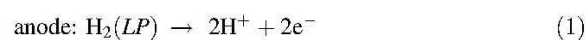
The main characteristics of PEM purification/compression cells have been described in a previous paper [1]. In the present study, we report on results related to the optimisation of electrode microstructure and to the critical issue of water management in such cells, using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as investigation tool. Only the case of hydrogen purification is considered here. Most results pertain to the case where pure hydrogen is used but mass transport limitations arising from the use of diluted hydrogen are also considered to a lesser extent. As for any other electrochemical process, the efficiency of the electrochemical purification step depends largely on the activity of the two electrodes [6]: the anode where the gas-phase hydrogen oxidation reaction (HOR) and the cathode where the hydrogen evolution reaction (HER) are respectively taking place. Carbon-supported platinum particles are known to be the most efficient catalysts for these reactions. However, catalysts must be coated onto the solid polymer electrolyte (SPE) in such a way that a maximum number of catalyst particles are made available for the electrochemical charge-transfer reactions. To some extent, the internal resistance of the MEA can therefore be adjusted by monitoring the amount of the ion-exchange polymer in the catalytic layers. We report on such issues and provide data on the most suited electrode composition. In terms of operating conditions, both the ohmic resistance of the ion-conducting polymer membrane and the catalytic activity of the MEAs are temperature-dependent. Appropriate operating conditions therefore play a significant role on the overall efficiency of the process. In conventional PEM technology, perfluorinated sulfonic acid polymer materials are used as SPE. The temperature domain of operation ranges from sub-zero up to a maximum value close to 100 °C (at higher operating temperatures, water

swelling become so important that membranes loose their mechanical properties and rapidly fall apart). A temperature close to 90 °C can be considered as an optimum at which the energy efficiency is maximized. Besides the temperature of operation, the water content of the SPE is another critical parameter. The membrane must be adequately humidified to minimize its resistivity and to avoid electrode flooding and related mass transport limitations which can significantly reduce the efficiency of the process. From a practical viewpoint, water management issues were treated by adding a gas humidifier in the feed line to the most sensitive electrode of the PEM cell (the anode where the HOR is taking place) and by monitoring the temperature of the PEM cell. The humidifier was used to set the water vapour content of the hydrogen source and the temperature of the cell was set to such values that risks of water condensation and electrode flooding were prevented.

## 2 Experimental section

### 2.1 Description of the MEA

Basic principles of hydrogen compression/concentration PEM cells can be found in Refs. [1, 7]. Hydrogen purification is an electron-driven process ( $\Delta G > 0$ ). Hydrogen is oxidized into protons at the anode, protons migrate across the cell according to the electric field and molecular hydrogen is evolved at the cathode. This is a highly efficient Faradic process which can potentially be used to extract and concentrate hydrogen from miscellaneous gas mixtures and produce purified hydrogen. Furthermore, it is possible to pressurize the cathodic compartment in order to increase delivery pressure. As a result, hydrogen is transferred from the low pressure (LP) anodic compartment to the high pressure (HP) cathodic compartment. Several tens of bars can be reached in a single step using single cells. Thus, purification and compression steps are combined in one single step. Electrochemical reactions taking place in the process at the electrode–solid polymer electrolyte (SPE) interfaces are those of Eqs. 1 and 2. Equation 3 is the overall cell reaction:



The extent to which hydrogen can be purified and compressed using PEM technology depends mostly on the characteristics of the solid polymer electrolyte (SPE) used in the cell. As in PEM fuel cell and water electrolysis technologies, SPE used in compression/purification PEM cells are made of perfluorosulfonic proton-conducting



materials. Gas solubility in such materials is relatively low but still sufficient to let significant permeation flows to occur when a gradient of chemical potential is set across the membrane. Gas transfer from one compartment of the cell to the other is a diffusion-driven process. This is why gas permeation flows are proportional to the gradient of pressure. As a result, gas purity and Faradic efficiency of the compression process tend to decrease when operating pressure is raised. In spite of these limitations, electrochemical purification/compression offers some interesting features. This type of system has no moving part and is very compact. MEAs can be stacked to form multi-stage compression units. Pressure of several hundred bars can potentially be reached. The partial pressure of water vapor in the feed gas, current density, operating temperature and hydrogen back diffusion due to the pressure gradient are the main parameters affecting the maximum output pressure and the overall efficiency of the process.

Assuming that hydrogen behaves as an ideal gas (an assumption which is reasonably acceptable up to pressures of several bars), the thermodynamic voltage of the compression process can be approached by the ratio of input and output pressures. A quantitative expression can be readily derived from the Nernst equation:

$$E(V) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{HP}}{P_{H_2}^{LP}} \quad (4)$$

When the cell is used only for hydrogen purification purposes (and not for compression),  $\Delta P = P_{H_2}^{HP} - P_{H_2}^{LP} = 0$  bar and, according to Eq. 4,  $E = 0$  V. When the cell is used for pressurizing hydrogen, a thermodynamic cell voltage of 30 mV is required at 298 K for a tenfold compression factor. Would reactions (1) and (2) take place at low current density (close to the thermodynamic voltage), no electric power would be needed. In practical cases however, high current densities are targeted to reduce investment costs and electric power is required to overcome overvoltages associated with reactions (1) and (2) as well as the resistivity of the SPE. However, the kinetics of interfacial charge transfer processes at platinum–SPE interfaces is known to be high and therefore, the electric power consumption should be limited to the ohmic drop across the SPE during operation. Experiments reported in this paper were obtained using 7 cm<sup>2</sup> MEAs. A lab-made electrocatalyst containing 40 wt% platinum deposited on a Vulcan XC-72 (Cabot company) carbon carrier of large (250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) specific area and referred to as Pt40/Vulcan XC-72 [8] was used at both anode and cathode. In most experiments, the noble metal content was 1.0 mg/cm<sup>2</sup> at the cathode and 0.7 mg/cm<sup>2</sup> at the anode. The carbon supported catalyst was then dissolved in isopropanol. A solution of

perfluorosulfonic acid ionomer in isopropanol was added under continuous and vigorous stirring. The polymer content at the anode was set to 15 wt. % and the polymer content at the cathode was adjusted in the 5–25 wt. % range. Catalytic inks thus obtained were then sprayed directly onto the surface of the Nafion-117 SPE. Sigracet 10 bb (SGL Carbon Group) carbon paper was used as anode gas diffusion layers. Porous titanium discs [9] with porosity of ca. 30% were used as current collectors at the cathode.

## 2.2 Description of the compression cell

The cell used for the measurements has been described elsewhere [1]. Briefly, the membrane–electrode assembly (MEA) of circular shape (7 cm<sup>2</sup>) is clamped between two current collectors. The anodic current collector is made of hydrophobic porous carbon material (as in PEM fuel cells), and the cathodic current collector is a porous titanium sheet (commonly used in PEM water electrolysis technology [10]). Two gaskets made of fluorine rubber are used to prevent gas leakage during operation. Current collectors are pressed against the membrane using two external titanium flanges. Millimeter-thick grooves were machine made in the flanges to manage a space for hydrogen admission at the anode and to collect hydrogen–water mixtures at the cathode. The cell was tight using stainless steel nuts and bolts. Nuts were covered with an insulating layer of silicon to avoid electrical short-circuits. Polarisation curves and impedance diagrams were recorded using a Solartron 1285 potentiostat/galvanostat. Only the global cell impedances were measured, not individual electrode impedances.

## 2.3 Relative humidity of hydrogen

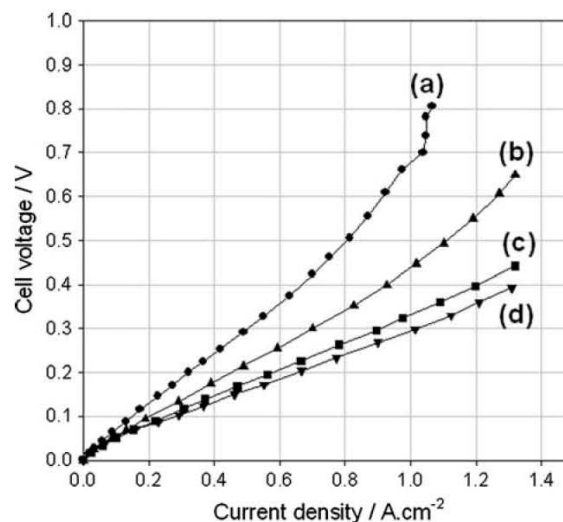
As in fuel cells [11–13], the relative humidity of the hydrogen gas supplied to the anode plays a critical role. A laboratory gas humidifier was used to set the relative humidity of the hydrogen gas. The humidifier was placed between the hydrogen source (a PEM water electrolyzer) and the measurement cell. The humidifier was operated as follows. First, liquid water in the humidifier, the hydrogen admission line to the measurement cell and the anodic cell compartment were air-purged by continuous circulation of dry hydrogen. The water vapor content of the hydrogen–water gas mixtures entering the measurement cell was not directly measured. However, it was possible to adjust the partial pressure of water vapor in hydrogen (and therefore the relative humidity) by setting the temperature of the humidifier. The hydrogen flow across the gas humidifier was sufficiently low to reach equilibrium. Therefore the water vapor concentration in hydrogen is assumed to be

close to the saturation partial pressure at the temperature of operation of the humidifier.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Polarisation curves

In a first set of experiments, polarization curves were recorded under various operating conditions. It rapidly turned-out that, for a given MEA, hydrogen humidification on the anodic side of the measurement cell was playing a critical role in the overall process efficiency. This is due to the fact that protons transferred across the solid polymer electrolyte during operation require hydration water molecules (electro-osmotic drag), a process also encountered in PEM fuel cells and in PEM water electrolysis cells. If water management issues are not properly managed, two limiting cases are observed: (i) when hydrogen supplied to the anode is not sufficiently hydrated, water depletion occurs and the resistivity of the membrane increases (at least in the vicinity of the anode); (ii) when the amount of water supplied to the anode is too important, water flooding occurs (causing mass transport limitations). To avoid such critical problems, it is necessary to manage hydrogen-hydration issues properly. For this purpose, a gas humidifier has been used on the anodic side (see experimental section) and both the temperature of the gas humidifier ( $T_{\text{hum}}$ ) and the temperature of the measurement cell ( $T_{\text{cell}}$ ) have been used as main experimental parameters. The sensitivity of the PEM cell to operating temperature is such that only minor temperature changes can lead to significantly different electrochemical performances. Some typical results (obtained at atmospheric pressure) using a MEA containing 25 wt. % of polymer at the cathode are plotted in Fig. 1 (values are corrected for the electronic impedance of the measurement titanium cell). As discussed above, the thermodynamic voltage at atmospheric pressure is zero but a significant voltage up to 1 volt (Fig. 1) is required experimentally to obtain a current density of practical interest (in the  $\text{A cm}^{-2}$  range). Irreversibilities are due to electrode charge transfer overvoltages (hydrogen oxidation at the anode and proton reduction at the cathode) and to the ohmic drop across the solid polymer electrolyte membrane. The shapes of the different polarisation curves are similar to those measured on PEM fuel cell [14]. This is not surprising and very typical of the presence of at least one gas-consuming electrode in the cell (hydrogen oxidation at the anode in the present case). At low current densities, polarisation curves are logically logarithmic in shape, suggesting that charge transfer processes at one or both electrodes are rate-determining. In the intermediate current density range, a linear relationship is observed and this can



**Fig. 1** Current-voltage characteristics measured under various operating temperature modes. (a)  $T_{\text{hum}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{cell}} = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T_{\text{hum}} = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{cell}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T_{\text{hum}} = T_{\text{cell}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T_{\text{hum}} = T_{\text{cell}} = 69\text{ }^{\circ}\text{C}$

be attributed to ohmic drop limitations inside the polymer electrolyte. At high current density values, there is a tendency to reach a limiting current value. This appears clearly for the two less efficient curves at 23 and 40 °C and less clearly the two more efficient curves at 60 and 69 °C (nevertheless an inflexion point is still observed at  $1.2\text{ A cm}^{-2}$  indicating a change in the kinetics). As for fuel cells, a simple interpretation for this current limitation is that mass transport phenomena are taking place. Since here there is only one gas-electrode, the limitations can be attributed to the anode where gaseous hydrogen is oxidized into protons. This can be due to electrode flooding (inadequate water content in the feed gas and water condensation) or to the transport of gaseous hydrogen to the reaction sites at such high current densities. From Fig. 1, it appears that, when  $T_{\text{hum}} > T_{\text{cell}}$ , there is a tendency to electrode flooding and mass transport limitations. The best performances were obtained when the cell and humidifier temperatures had close values ( $T_{\text{hum}} \approx T_{\text{cell}} \approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Under such conditions, anode flooding could be avoided and a sufficient amount of water could be supplied to the membrane for humidification purpose. When  $T_{\text{hum}} < T_{\text{cell}}$  (a case not represented in Fig. 1) the membrane is not adequately humidified and there is a tendency to higher ohmic resistance. From these different measurements and general observations, it can be concluded that improved electrochemical performances could be obtained by optimizing the structure of the MEAs and by meticulously controlling the water content of hydrogen (in order to balance the hydrogen flow and the humidification level). Results are reported in the next subsections.

### 3.2 Membrane resistance

Tests were carried out using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate the conductivity of the MEA and the efficiency of the catalytic layers as a function of water content in the feed hydrogen (water content was set by monitoring separately the temperatures of the humidifier and the measurement cell, as indicated above). In the followings, the expression “temperature mode” is making reference to a set of experimental conditions in which both the humidifier and measurement cell temperatures are set to particular values. Impedance diagrams measured at  $E = 0$  Volt for three different temperature modes are plotted in Fig. 2 (impedance values are corrected for the electronic impedance of the measurement cell). Two more or less separated semi-circles are observed along the real axis. Considering that only one-electron charge transfer processes are taking place at each of the two electrodes (the HOR at the anode and the HER at the cathode), each semi-circle can be attributed to each electrode. The resistance of the solid polymer electrolyte is given by the high frequency intercept of the impedance diagrams with the real axis. At 0 V, there is no stationary charge transfer process. However, the PEM cell cannot be seen as the series connection of two capacitances. The amplitude ( $\pm 10$  mV) of the ac sine potential perturbation used for the measurements is sufficient to let a Faradic current flow through the cell and, as a result, the low frequency impedance is real. However, as can be seen

from Fig. 2, impedance diagrams are significantly different for the three temperature modes under consideration. The ohmic resistance is minimized at optimal operating condition ( $T_{\text{cell}} = 70$  °C;  $T_{\text{hum}} = 65$  °C).

According to the literature, the resistivity  $\rho_m$  of the solid polymer electrolyte (reverse value of the membrane conductivity  $\sigma_m$ ) can be approximated (in the limited 288–373 K temperature range of investigation considered here) by [15]:

$$\rho_m = \frac{1}{\sigma_m} = \rho_m^{293\text{K}} \frac{T}{6,815 \cdot T - 1703,75}$$

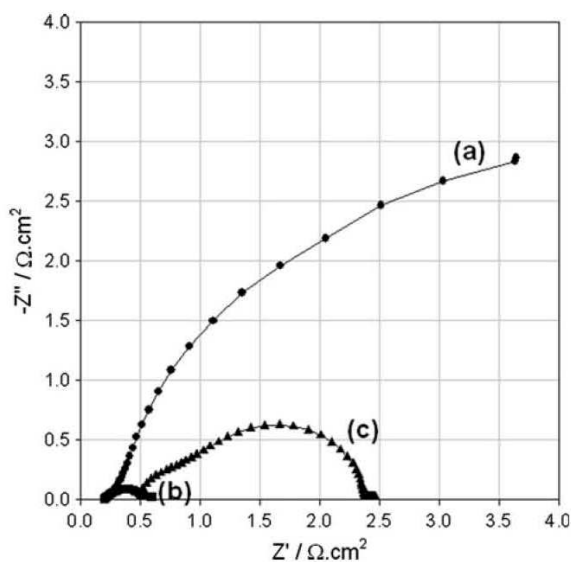
where  $\rho_m^{293\text{K}}$  is the specific resistance of the membrane saturated with water at 293 K. In the temperature range investigated here, the resistance of the membrane is approximately:

$$R_m(288\text{K}) = 0.21\ \Omega\ \text{cm}^2$$

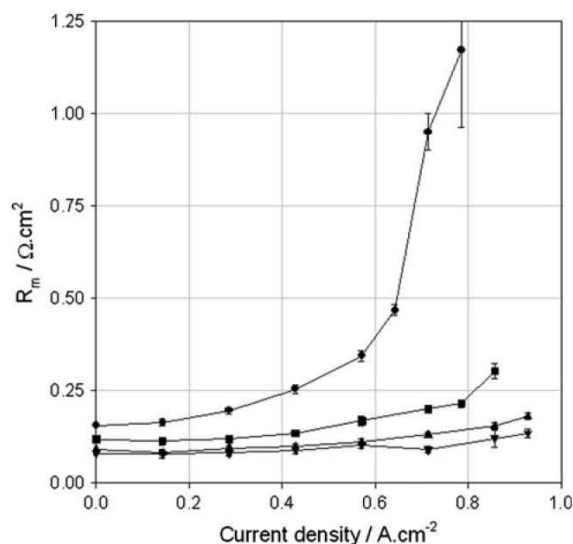
$$R_m(373\text{K}) = 0.11\ \Omega\ \text{cm}^2$$

Experimentally, it is observed that there is a tendency for the membrane resistance  $R_m$  (the high frequency limit of the impedance diagrams) to decrease with increasing relative humidity and to increase with operating current density (values measured for different cell temperatures are plotted in Fig. 3).

This is due to the transport of water with solvated protons from the anode to the cathode where liquid water is released. As the current density increases, the membrane becomes less hydrated and its resistivity increases. Best



**Fig. 2** Impedance diagrams measured at  $E = 0$  V ( $i = 0$  A.cm<sup>-2</sup>) for three different temperature modes: (a)  $T_{\text{hum}} = 55$  °C;  $T_{\text{cell}} = 60$  °C; (b)  $T_{\text{hum}} = 65$  °C;  $T_{\text{cell}} = 70$  °C; (c)  $T_{\text{hum}} = 65$  °C;  $T_{\text{cell}} = 78$  °C



**Fig. 3** Absolute electrolyte resistance measured as a function of current density at different temperatures of the gas humidifier: (filled circle) 23 °C; (filled square) 39 °C; (filled triangle) 60 °C; (filled inverted triangle) 70 °C.  $T_{\text{cell}} = 70$  °C

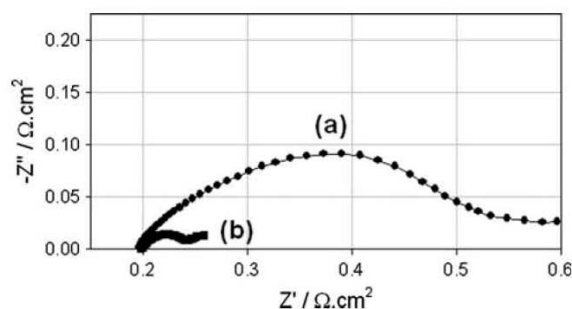
results are obtained when the temperature of the gas humidifier is higher than 65 °C (an optimum was found at  $\approx 70$  °C) and when the cell temperature equals that of the humidifier temperature.

### 3.3 Efficiency of the catalytic layers

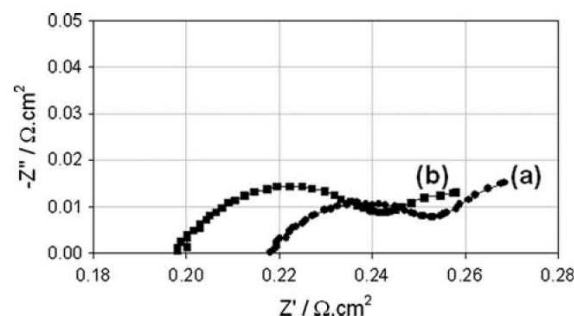
Then, the effect of  $T_{\text{hum}}$  and  $T_{\text{cell}}$  on the global cell impedance was investigated. Setting the temperature of the gas humidifier to 65 °C and the temperature of the measurement cell to 70 °C (i.e. the case where  $T_{\text{cell}} > T_{\text{hum}}$  to avoid water flooding), impedance diagrams have been measured at two different cell voltages (Fig. 4). Impedance values are corrected for the electronic impedance of the measurement cell. The high frequency limit of the cell impedance is the same in both cases (this is the ionic resistance of the membrane). The diameter of the two semi-circles (which are not fully separated) decreases when the cell voltage increases. At such low cell voltage values, charge transfer processes at electrodes are rate-determining (see Fig. 1) and the associated charge transfer resistance logically decrease with electrode potentials (Butler–Volmer). When the cell voltage is set to a constant value and when only the temperature modes differ (in Fig. 5 where impedance values are corrected for the electronic impedance of the measurement cell,  $T_{\text{cell}} > T_{\text{hum}}$  to avoid flooding in both experiments), then the impedance diagram is shifted along the real axis toward the origin (less resistive values) because the resistance of the membrane decreases when the temperature increases.

Three different impedance diagrams measured at the same cell voltage (0.1 V) but for three different temperature modes are plotted in Fig. 6 (impedance values are corrected for the electronic impedance of the measurement cell).

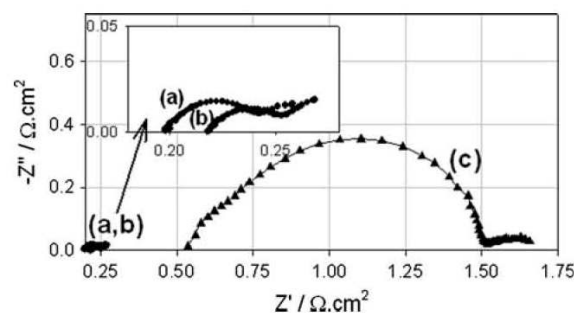
Plots (a) and (b) are those of Fig. 5. Plot (c) was obtained for  $T_{\text{cell}} = 78$  °C and  $T_{\text{hum}} = 65$  °C. Such temperature conditions should be favourable since  $T_{\text{cell}} > T_{\text{hum}}$  and in this case, electrode flooding is prevented. However,



**Fig. 4** MEA impedance diagrams measured at  $T_{\text{hum}} = 65$  °C and  $T_{\text{cell}} = 70$  °C for two different cell voltages: (a) 0 V; (b) 0.1 V



**Fig. 5** Impedance diagrams measured at 0.1 V for two different temperatures modes: (a)  $T_{\text{hum}} = 55$  °C;  $T_{\text{cell}} = 60$  °C. (b)  $T_{\text{hum}} = 65$  °C;  $T_{\text{cell}} = 70$  °C



**Fig. 6** Impedance spectra for three temperature modes (cell voltage = 100 mV): (a)  $T_{\text{hum}} = 55$  °C;  $T_{\text{cell}} = 60$  °C. (b)  $T_{\text{hum}} = 65$  °C;  $T_{\text{cell}} = 70$  °C. (c)  $T_{\text{hum}} = 65$  °C;  $T_{\text{cell}} = 78$  °C

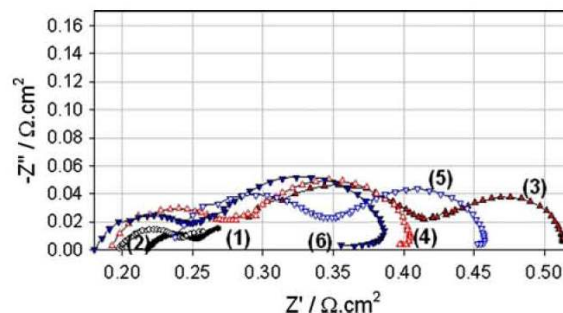
the difference  $T_{\text{cell}} - T_{\text{hum}} = 13$  °C is large. According to Fig. 1, a stationary current density of  $\approx 200$  mA cm $^{-2}$  is obtained at such cell voltage (0.1 V) and hydrogen supplied to the anode of the measurement cell is insufficiently hydrated to provide water molecules for each proton formed at the anode. As a result, the resistance of the membrane significantly increases (local drying) and the high resistance value of the impedance is shifted along the real axis to high resistance values. Also, the diameter of the first semi-circle (which can thus be attributed to the HOR at the anode) increases significantly. This is an indication that the kinetics of the charge transfer process at the anode is also impacted by the lack of water.

### 3.4 Optimisation of electrode structure

The ohmic resistance of the solid polymer membrane is expected to play a negligible role at low current densities. Therefore, the increasing current density with cell voltage observed in Fig. 1 at low current density values is mostly due to charge transfer kinetics at any or both electrodes. The exponential relationship between current and cell potential supports this viewpoint. To improve cell efficiency and reduce cell overvoltages at any given current

density value, it is necessary to choose efficient electrocatalysts (by selecting those offering the larger exchange current density value for the reaction of interest) or to increase as much as possible the roughness factor of the electrodes, and preferably to do both. Platinum is known to be the most efficient electrocatalyst for both the HOR and HER. Optimized carbon-supported platinum nanoparticles have become commercially available. They have high catalytic activity and the noble metal content is minimized to meet cost requirements in PEM fuel cell technology. To take full advantage of such catalysts, it is however necessary to improve the microstructure of the catalytic layers in order to obtain a high concentration of so-called 3D contact points, i.e. regions where the electron conducting phase (supported catalyst), the ion-conducting phase (polymer) and the gas phase (hydrogen) are in a sufficiently close vicinity to avoid that a substantial part of the catalyst particles remain inactive during cell operation. This issue is particularly critical at gas electrodes such as the anode of the concentration/compression PEM cells considered here. Therefore, in order to improve the cell efficiency, we tried to optimize the only parameter that was left, namely the polymer content of the electrodes, in order to avoid as much as possible idle catalyst particles. Different MEAs having a constant polymer content at the anode (15 wt. %) but different polymer contents at the cathode (from 5 up to 25 wt. %) have been prepared and tested. The polymer content is expected to play a role on the electrochemical performances of the cell because it is involved in both the conductivity and activity of the catalytic layer. Impedance spectra measured on a cell with a high (25 wt. %) and a low (5 wt. %) polymer content at the cathode for different operating temperatures and different cell voltages are plotted in Fig. 7 (impedance values are corrected for the electronic impedance of the measurement cell).

The purpose of Fig. 7 is not only to compare the high frequency limit of the impedance (due to the membrane resistance) but also the low frequency limit (which includes charge transfer overvoltages and therefore electrode structure with different polymer contents). The lowest overall MEA resistance value was obtained when the cell temperature was equal to the humidifier temperature (70 °C). Figure 7 also shows that, when the cell operates at the optimum temperature ( $\approx 70$  °C), the MEA with the larger polymer content (25 wt. %) at the cathode offers the lowest overall resistance. With a polymer content of 25%, the activity of the catalyst layer is therefore higher than when the polymer content is only 5% (the diameter of the semi-circle along the real axis is smaller). It can therefore be concluded that the polymer content in the catalytic layer plays a significant role in the sense that its concentration is



**Fig. 7** Impedance spectrums recorded at various operating temperatures using MEAs with different polymer contents (measurement cell impedance corrected): (1): 25wt.%;  $T_{\text{cell}} = 69$  °C;  $T_{\text{hum}} = 69$  °C;  $U_{\text{cell}} = 0.075$  V. (2): 25wt.%;  $T_{\text{cell}} = 60$  °C;  $T_{\text{hum}} = 60$  °C;  $U_{\text{cell}} = 0.075$  V. (3): 25wt.%;  $T_{\text{cell}} = 40$  °C;  $T_{\text{hum}} = 40$  °C;  $U_{\text{cell}} = 0.1$  V. (4): 25wt.%;  $T_{\text{cell}} = 25$  °C;  $T_{\text{hum}} = 25$  °C;  $U_{\text{cell}} = 0.15$  V. (5): 5wt.%;  $T_{\text{cell}} = 70$  °C;  $T_{\text{hum}} = 65$  °C;  $U_{\text{cell}} = 0.1$  V. (6): 5wt.%;  $T_{\text{cell}} = 60$  °C;  $T_{\text{hum}} = 55$  °C;  $U_{\text{cell}} = 0.1$  V

directly related to the amount of catalyst particles which are involved in the charge transfer processes at electrode-electrolyte interfaces.

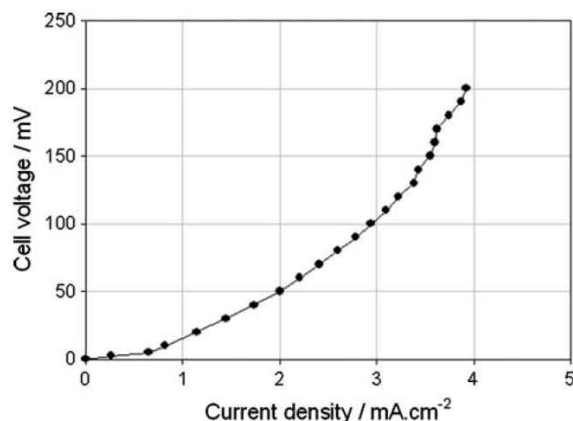
### 3.5 Water management issues

As discussed in the previous sections, if water management issues are not properly handled, liquid water forms at the anode and mass transport of dissolved hydrogen becomes the rate-determining step of the overall process. This effect is due of water flooding effects. It can be more or less significant. In some cases (when  $T_{\text{hum}} \gg T_{\text{cell}}$ ), water condensation in the cell is such that hydrogen transport to the reaction sites is extremely limited. As a result, very small limiting current densities (a few  $\text{mA cm}^{-2}$ ) are obtained. An example is provided in Fig. 8.

The shape of the impedance diagrams measured in such conditions differs from those obtained when there is no electrode flooding (Fig. 9: impedance values are not corrected for the electronic impedance of the measurement cell). In particular, the low frequency impedance values are not real. There is a tendency to form characteristic low frequency  $45^\circ$  semi-lines. This is an indication that diffusion-controlled processes become rate-determining. It is doubtful that hydrogen transport away from the cathode can have such a high impact on the overall cell impedance. Most probably, hydrogen dissolution in liquid water and transport up to the anode is responsible for this behaviour. The situation is reversible. When flooding conditions are met, the anode can be dried by a flow of dry and inert gas such as argon. The electrochemical performances obtained after this treatment are then close to those plotted in Fig. 1.

1040

J Appl Electrochem (2011) 41:1033–1042

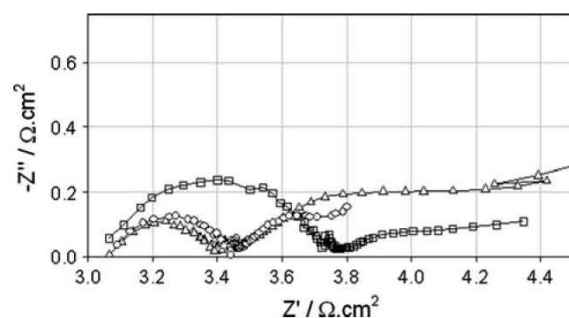


**Fig. 8** Current-voltage characteristics recorded under flooding conditions:  $T_{\text{hum}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{cell}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 3.6 Effect of hydrogen partial pressure

Additional experiments have been made to determine the effect of hydrogen partial pressure on cell characteristics at constant operating conditions. Hydrogen—argon gas mixtures have been used for that purpose. The water vapor concentration of the gas mixture is assumed to be close to the saturation partial pressure at the temperature of operation of the humidifier. To facilitate the interpretation of the data, a MEA containing an increased noble metal content of  $2.0\text{ mg/cm}^2$  at the cathode and only  $0.5\text{ mg/cm}^2$  at the anode has been prepared. Typical polarization curves recorded for three different  $\text{H}_2/\text{Ar}$  mole ratios are plotted in Fig. 10 (values are not corrected for the electronic impedance of the measurement cell; hence, performances are lower than those plotted in Fig. 1). The slope of the polarization curve significantly increases as the hydrogen content of the feed mixture decreases. For  $\text{H}_2/\text{Ar} = 0.3$ , a very small current density of  $1\text{ mA cm}^{-2}$  was measured.

AC impedance measurements have been performed for the three  $\text{H}_2/\text{Ar}$  compositions at a constant cell voltage of

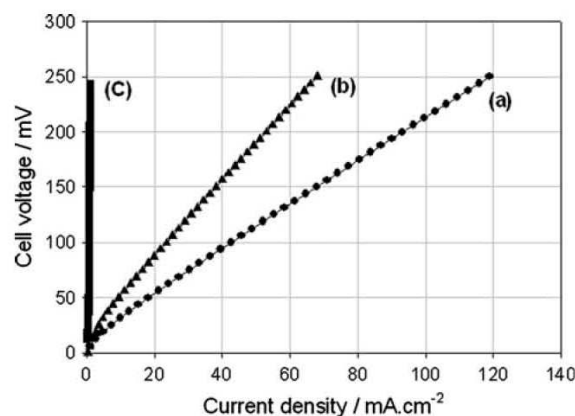


**Fig. 9** Impedance diagrams recorded under flooding conditions:  $T_{\text{hum}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  and: (square)  $E = 50\text{ mV}$ ;  $T_{\text{cell}} = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (circle)  $E = 50\text{ mV}$ ;  $T_{\text{cell}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (triangle)  $E = 100\text{ mV}$ ;  $T_{\text{cell}} = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$

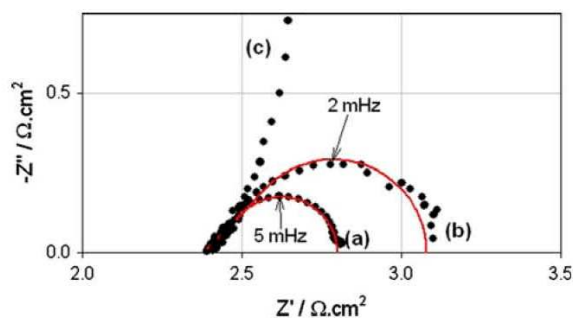
$E = 0.1\text{ V}$  and constant temperature. Results are plotted in Fig. 11 (impedance values are not corrected for the electronic impedance of the measurement cell). The slope of the polarization curves in Fig. 10 is a measure of the cell impedance in stationary conditions (at very low frequency). For consistency, it can be observed that the low-frequency limits of curves (a) and (b) on the real axis (Fig. 11) are similar to the slope of the corresponding curves in Fig. 10. In Fig. 11, only one semi-circle is obtained. This is an indication that the cell impedance is mostly due to the contribution of the anode and that the kinetics of the HER is fast (as mentioned above, the catalyst loading of the cathode was intentionally increased).

For the three  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ratios, the high frequency limit of the impedance is real. The limit on the real axis is due to the series connection of the resistance of the measurement cell and the resistance of the solid polymer electrolyte. It is known from the PEM fuel cell literature [16] that the ionic resistance of Nafion membranes depends on the hydrogen partial pressure. In particular, it has been reported that a surface proton transfer mechanism along pore walls predominates at low pressure values and that the membrane resistivity decreases when  $\text{H}_2$  partial pressure is lowered. However, this effect has been observed only for low  $\text{H}_2$  partial pressures ( $P_{\text{H}_2} < 10\text{ kPa}$ ) while the partial pressure in the most diluted gas mixture used in this work is  $30\text{ kPa}$ . This effect was not observed in our experiments (the high frequency resistance does not vary with  $\text{H}_2$  partial pressure).

For pure  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 100\text{ kPa}$ ) and for  $\text{H}_2/\text{Ar} = 1$  ( $P_{\text{H}_2} = 50\text{ kPa}$ ), a characteristic  $45^\circ$  semi-line is observed in the high frequency range. The low frequency impedances are real and a significant increase of the overall cell impedance is observed as the hydrogen content of the



**Fig. 10** Polarisation curves measured at  $T_{\text{cell}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for three different  $\text{H}_2/\text{Ar}$  mole ratios. (a) pure  $\text{H}_2$ , (b)  $\text{H}_2/\text{Ar} = 1$ , (c)  $\text{H}_2/\text{Ar} = 0.3$



**Fig. 11** Impedance diagrams at  $T_{\text{cell}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $E = 0.1\text{ V}$  for different  $\text{H}_2/\text{Ar}$  mole ratios. (dash) best fit from Eq. 3. (a) pure  $\text{H}_2$ , (b)  $\text{H}_2/\text{Ar} = 1$ , (c)  $\text{H}_2/\text{Ar} = 0.3$

hydrogen–argon gas mixture decreases. When hydrogen is strongly diluted (curve c), the  $45^\circ$  semi-line is also observed in the high frequency domain but over a limited range of frequencies. At low frequencies, there is a tendency to form a semi-circle as for less-diluted gas mixtures but the limit on the real axis is significantly larger (not shown in Fig. 11). This high frequency shape of the impedance diagrams suggest that diffusion-controlled mass-transport limitations are taking place. Such limitations can be due either to hydrogen diffusion in the gas phase to the electrode (gas convection due to the circulation of the gas mixture inside the cell is not expected to contribute to the efficient transport of hydrogen to the electrode in the vicinity of the reaction zone) or to hydrogen diffusion across a thin water film formed at the surface of catalysts particles (similar to flooding conditions). Both hypothesis (or a combination of the two) are consistent with the experimental observations. A simple model circuit can be used to fit experimental data. Assuming that the kinetics of the HER at the cathode is high, then the cell impedance ( $Z_{\text{cell}}$ ) can be approximated by considering the series connection of (i) the sum of the cell ( $R_{\text{cell}}$ ) and electrolyte ( $R_{\text{el}}$ ) resistance; (ii) the impedance of the anode ( $Z_a$ ). The impedance of the anode  $Z_a$  is due to the parallel connection of the double layer capacitance ( $C_{\text{dl}}$ ) and the charge transfer impedance. The charge transfer impedance is assumed to be limited by mass-transport limitations of  $\text{H}_2$  to the anode ( $Z_D$ ). According to the literature [17], the expression of  $Z_D$  is given by Eq. 5:

$$Z_D(\omega) = R_D(\omega) \frac{\coth(\tau p)^{1/2}}{(\tau p)^{1/2}} \quad (5)$$

where  $p = j\omega$  and  $j$  is the imaginary unit,  $\tau = \delta^2/D$  is a time constant homogeneous to the second scale.  $\delta$  (cm) is the thickness of the diffusion layer,  $D$  ( $\text{cm}^2\text{ s}$ ) is the hydrogen diffusion coefficient in the feed gas mixture.

$R_D(\omega)$  is the diffusion resistance defined as:

$$R_D(\omega) = \frac{\delta}{F D \left(-\frac{\partial C}{\partial E}\right)} \quad (6)$$

$F$  is the faraday ( $96,490\text{ C mol}^{-1}$ );  $\left(\frac{\partial C}{\partial E}\right)$  is the slope of the adsorption isotherm at the measurement point.

From the above-described model, the cell impedance  $Z_{\text{cell}}$  is finally given by:

$$Z_{\text{cell}}(\omega) = (R_{\text{cell}} + R_{\text{el}}) + \frac{1}{jC_{\text{dl}}\omega + \frac{1}{Z_D}} \quad (7)$$

Experimental impedance diagrams have been fitted using model Eq. 7. Results are plotted in Fig. 11. The characteristic pulsation  $\omega_c$  (in  $\text{rad s}^{-1}$ ) corresponding to the maximum value of the imaginary part of the impedance  $\{-Z''\}$  and the characteristic frequency  $f_c$  (in Hz) are related to the time constant of the mass-transport process [17]:

$$\omega_c = \frac{2.52}{\tau} = \frac{2.52 D}{\delta^2} = 2\pi f_c \quad (8)$$

Best fit parameters of curves (a) and (b) (Fig. 3) with model Eq. 7 are compiled in Table 1.

Due to the structure of the anode (a powder of platinum particles is used as electrocatalyst and a PTFE-impregnated carbon cloth is used at gas diffusion layer), it is difficult to provide an estimation of the thickness  $\delta$  of the diffusion layer. However, what can be determined from Fig. 11 is that, when the hydrogen content of the feed gas mixture decreases: (i) the diffusion impedance  $R_D(\omega)$  increases; and (ii) the characteristic pulsation  $\omega_c$  decreases. This is supporting the idea that hydrogen transport inside the gas phase plays a significant role in the overall kinetics. When the hydrogen concentration in the feed mixture is low (curve c in Fig. 11 where  $\text{H}_2/\text{Ar} = 0.3$ ), then the diffusion impedance becomes very high. As a consequence, the possibility to extract hydrogen from a gas mixture using such electrochemical pump should be limited to sufficiently rich ( $[\text{H}_2] > 50\%$ ) gas mixtures, in agreement with the results of Ref. [7]. The less concentrated the mixture is, the less efficient the process is.

**Table 1** Fit parameters of curves (a) and (b) of Fig. 3 using model Eq. 7

	$R_{\text{cell}} + R_{\text{el}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_{\text{dl}} (\mu\text{F cm}^{-2})$	$R_D (\Omega \text{ cm}^2)$	$\tau$ (s)	$f_c$ (Hz)
(a) Pure $\text{H}_2$	2.38	3.0	0.42	10.0	$5.0 \times 10^{-3}$
(b) $\text{H}_2/\text{Ar} = 1.0$	2.38	3.0	0.70	10.0	$3.2 \times 10^{-3}$

#### 4 Conclusions

The electrochemical performances of PEM membrane electrode assemblies used in hydrogen concentration cells have been analyzed using electrochemical impedance spectroscopy. Both cell conductivity and electrode activity have been measured. It is shown that the relative humidity of hydrogen plays a critical role. Best performances (lowest MEA resistances) were measured when the temperatures of the cell and gas humidifier were similar and close to 70 °C. Under such operating conditions, catalytic layers exhibited the highest activity. At lower temperatures, a larger membrane resistance and a lower activity of the catalyst layers were obtained. When the temperature difference between gas humidifier and measurement cell is too large (>10 °C), depletion of water required for membrane humidification is observed and the MEA resistance increases. It is also shown that the MEA resistance decreases when the ion-exchange polymer content in the cathode electrocatalytic layer is increased and when the humidifier temperature increases up to the cell temperature value. This is due to a better proton conductivity of the catalyst layer. Mass-transport limitations were observed in the gas phase when the hydrogen content in the gas mixture was decreased. It is shown that the use of such electrochemical pumps is limited to the treatment of gas mixtures in which the hydrogen content is sufficiently high (>50%).

**Acknowledgments** This work has been financially supported by the Ministry for Education and Science of the Russian Federation within the framework of the Federal Principal Scientific-Technical Programme “Researches and development on priority directions in development of scientific technological complex of Russia for 2007–2012” and by the ICTS (under contract no 00015.00010).

#### References

1. Grigoriev SA, Shtatniy IG, Millet P, Poremsky VI, Fateev VN (2011) Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology. *Int J Hydrogen Energy* 36(6):4148–4155
2. Gardner CL, Ternan M (2007) Electrochemical separation of hydrogen from reformat using PEM fuel cell technology. *J Power Sources* 171:835–841
3. Feindel KW, Bergens SH, Wasylishen RE (2007) Use of hydrogen–deuterium exchange for contrast in 1H NMR microscopy investigations of an operating PEM fuel cell. *J Power Sources* 173:86–95
4. Eichelhardt F, Cristescu I, Michling R, Welte S (2010) Modification of a solid polymer electrolyte (SPE) electrolyser to ensure tritium compatibility. *Fusion Eng Design* (in press)
5. Ibeh B, Gardner C, Ternan M (2007) Separation of hydrogen from a hydrogen/methane mixture using a PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 32:908–914
6. Springer TE, Zawodzinski TA, Gottesfeld S (1991) Polymer electrolyte fuel cell model. *J Electrochem Soc* 138(8):2334–2342
7. Lee HK, Choi HY, Choi KH, Park JH, Lee TH (2004) Hydrogen separation using electrochemical method. *J Power Sources* 132: 92–98
8. Grigoriev SA, Millet P, Fateev VN (2008) Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *J Power Sources* 177(2): 281–285
9. Grigoriev SA, Millet P, Volobuev SA, Fateev VN (2009) Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int J Hydrogen Energy* 34(11):4968–4973
10. Grigoriev SA, Millet P, Volobuev SA, Fateev VN (2009) Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int J Hydrogen Energy* 34:4968–4973
11. Saleh MM, Okajima T, Hayase M, Kitamura F, Ohsaka T (2007) Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H<sub>2</sub>/air PEM fuel cell at different temperatures. *J Power Sources* 164:503–509
12. Zhang J, Tang Y, Song C, Xia Z, Li H, Wang H, Zhang J (2008) PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochim Acta* 53:5315–5321
13. Riascos LAM (2008) Relative humidity control in polymer electrolyte membrane fuel cells without extra humidification. *J Power Sources* 184:204–211
14. Barbir F (2005) PEM fuel cells, theory and practice. Academic Press, Elsevier, Burlington
15. Grigor’ev SA, Khaliullin MM, Kuleshov NV, Fateev VN (2001) Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russ J Electrochem* 37(8):819–822
16. Vayenas CG, Tsampas MN, Katsaounis A (2007) First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes. *Electrochim Acta* 52:2244–2256
17. Barsoukov E, Macdonald JR (2005) Impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications. Wiley, New York





# Bibliographie

- [1] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*; Wiley & Sons, 2nd ed., 2001.
- [2] Sarmiento, J. L.; Gruber, N. *Physics Today* **2002**, 55(8), 30–36.
- [3] Bobin, J. L.; Huffer, E.; H., N. *L'énergie de demain : techniques, environnement, économie*; EDP Sciences, 2005.
- [4] Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Benford, G.; Criswell, D. R.; Green, C.; Herzog, H.; Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Lackner, K. S.; Lewis, J. S.; Lightfoot, H. D.; Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Mauel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L. *Science* **2002**, 298(5595), 981–987.
- [5] <http://www.worldenergy.com/>.
- [6] Chappellaz, J.; Barnola, J. M.; Raynaud, D.; Korotkevich, Y. S.; Lorius, C. *Nature* **1990**, 345(6271), 127–131.
- [7] Le Treut, H.; Jancovici, J.-M. *L'effet de serre : allons-nous changer le climat ?*; Flammarion, 2009.
- [8] Tissot, B. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **2001**, 333(12), 787 – 796.
- [9] Smil, V. *General Energetics : Energy in the Biosphere and Civilization*; Wiley-Interscience, 1991.
- [10] Alleau, T. *L'Hydrogène, énergie du futur ?*; EDP Sciences, 2007.
- [11] Suresh, B.; Schlag, S.; Kumamoto, T.; Ping, Y. Hydrogen Technical report, Chemical Economics Handbook, **2010**.
- [12] O'Brien, T. F.; Bommaraju, T. V.; Hine, F. *Handbook of Chlor-Alkali Technology*; Springer, 2005.
- [13] LeRoy, R. L.; Bowen, C. T.; LeRoy, D. J. *Journal of The Electrochemical Society* **1980**, 127(9), 1954–1962.

- [14] Chase, M. W. *NIST-JANAF thermochemical tables*; National Institute of Standards and Technology, 4th ed., 1998.
- [15] Millet, P. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, Vol. 2; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
- [16] Millet, P.; Alleau, T.; Durand, R. *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, *23*, 322–331.
- [17] Millet, P. *Électrolyseurs de l'eau à membrane acide* Technical Report J4810, Techniques de l'ingénieur, **2007**.
- [18] Millet, P.; Durand, R.; Pineri, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **1990**, *15*(4), 245 – 253.
- [19] Michas, A.; Millet, P. *Journal of Membrane Science* **1991**, *61*(0), 157 – 165.
- [20] Ledjeff, K.; Heinzl, A.; Peinecke, V.; Mahlendorf, F. *International Journal of Hydrogen Energy* **1994**, *19*(5), 453 – 455.
- [21] Andolfatto, F.; Durand, R.; Michas, A.; Millet, P.; Stevens, P. *International Journal of Hydrogen Energy* **1994**, *19*(5), 421 – 427.
- [22] Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **1981**, *19*(11), 1687–1704.
- [23] Kreuer, K. D. *Journal of Membrane Science* **2001**, *185*(1), 29–39.
- [24] Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chemical Reviews* **2004**, *104*(10), 4535–4586.
- [25] Ferry, A.; Doeff, M. M.; DeJonghe, L. C. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*(10-11), 1387–1393.
- [26] Millet, P. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*(2), 263–267.
- [27] Nouel, K. M.; Fedkiw, P. S. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*(16-17), 2381–2387.
- [28] Wakizoe, M.; Velez, O. A.; Srinivasan, S. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*(3), 335–344.
- [29] Yoshida, N.; Ishisaki, T.; Watakabe, A.; Yoshitake, M. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*(24), 3749–3754.
- [30] Rikukawa, M.; Sanui, K. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*(10), 1463–1502.
- [31] Millet, P.; Dragoe, D.; Grigoriev, S.; Fateev, V.; Etievant, C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*(11), 4974–4982.
- [32] Baranov, I.; Grigoriev, S.; Ylitalo, D.; Fateev, V.; Nikolaev, I. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*(2), 203–210.

- [33] Grigoriev, S.; Millet, P.; Volobuev, S.; Fateev, V. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*(11), 4968–4973.
- [34] Grigoriev, S.; Kalinnikov, A.; Millet, P.; Porembsky, V.; Fateev, V. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, *40*, 921–932.
- [35] Felton, G. A. N.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.; Evans, D. H. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*(23), 9181–9184.
- [36] Treimer, S. E.; Evans, D. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *449*(1-2), 39 – 48.
- [37] Ellis, W. W.; Raebiger, J. W.; Curtis, C. J.; Bruno, J. W.; DuBois, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*(9), 2738–2743.
- [38] Daniele, S.; Ugo, P.; Mazzocchin, G.-A.; Bontempelli, G. *Analytica Chimica Acta* **1985**, *173*(0), 141–148.
- [39] Izutsu, K. *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*; Blackwell Science, 1990.
- [40] Izutsu, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*; Wiley-VCH, 1st ed., 2002.
- [41] Trasatti, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *39*(1), 163 – 184.
- [42] Jones, A. K.; Sillery, E.; Albracht, S. P. J.; Armstrong, F. A. *Chemical Communications* **2002**, (8), 866–867.
- [43] Volbeda, A.; Charon, M.-H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *Nature* **1995**, *373*(6515), 580–587.
- [44] Volbeda, A.; Garcin, E.; Piras, C.; de Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*(51), 12989–12996.
- [45] Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C. *Science* **1998**, *282*(5395), 1853–1858.
- [46] Nicolet, Y.; Piras, C.; Legrand, P.; Hatchikian, C. E.; Fontecilla-Camps, J. C. *Structure* **1999**, *7*(1), 13–23.
- [47] Siegbahn, P. E. M.; Tye, J. W.; Hall, M. B. *Chemical Reviews* **2007**, *107*(10), 4414–4435.

- [48] De Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Rousset, M.; Cammack, R. *Chemical Reviews* **2007**, *107*(10), 4304–4330.
- [49] Fisher, B. J.; Eisenberg, R. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*(24), 7361–7363.
- [50] Kellett, R. M.; Spiro, T. G. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*(15), 2373–2377.
- [51] Krishnan, C. V.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*(7), 2005–2015.
- [52] Connolly, P.; Espenson, J. H. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*(16), 2684–2688.
- [53] Losse, S.; Vos, J. G.; Rau, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*(21-22), 2492 – 2504.
- [54] Hu, X.; Brunschwig, B. S.; Peters, J. C. July **2007**, *129*(29), 8988–8998.
- [55] Hu, X.; Cossairt, B. M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Peters, J. C. *Chemical Communications* **2005**, (37), 4723–4725.
- [56] Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*(13), 4786–4795.
- [57] Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*(5), 1817–1824.
- [58] Pantani, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*(1), 54 – 58.
- [59] Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*(49), 20627–20632.
- [60] Berben, L. A.; Peters, J. C. *Chemical Communications* **2010**, *46*(3), 398–400.
- [61] Houlding, V.; Geiger, T.; Kolle, U.; Gratzel, M. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, (12), 681–683.
- [62] Creaser, I. I.; Gahan, L. R.; Geue, R. J.; Launikonis, A.; Lay, P. A.; Lydon, J. D.; McCarthy, M. G.; Mau, A. W. H.; Sargeson, A. M.; Sasse, W. H. F. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*(17), 2671–2680.
- [63] Bernhardt, P. V.; Jones, L. A. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*(22), 5086–5090.
- [64] Pantani, O.; Naskar, S.; Guillot, R.; Millet, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*(51), 9948–9950.
- [65] Voloshin, Y. Z.; Dolganov, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. *Chemical Communications* **2011**, *47*(27), 7737–7739.

- [66] Creutz, C.; Schwarz, H. A.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*(10), 3036–3037.
- [67] Creutz, C.; Sutin, N. *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *64*(0), 321–341.
- [68] Schwarz, H. A.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*(3), 433–439.
- [69] Bigi, J. P.; Hanna, T. E.; Harman, W. H.; Chang, A.; Chang, C. J. *Chemical Communications* **2010**, *46*(6), 958–960.
- [70] Koelle, U.; Paul, S. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*(16), 2689–2694.
- [71] Jacobsen, G. M.; Yang, J. Y.; Twamley, B.; Wilson, A. D.; Bullock, R. M.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*(1), 167–174.
- [72] Wiedner, E. S.; Yang, J. Y.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Organometallics* **2010**, *29*(21), 5390–5401.
- [73] Schrauzer, G. N.; Windgassen, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*(16), 3738–3743.
- [74] Schrauzer, G. N. *Accounts of Chemical Research* **1968**, *1*(4), 97–103.
- [75] Lenhert, P. G.; Hodgkin, D. C. *Nature* **1961**, *192*(4806), 937–938.
- [76] Pratt, J. M. *Inorganic chemistry of vitamin B12*; London, New York, Academic Press, 1972.
- [77] Bresciani-Pahor, N.; Forcolin, M.; Marzilli, L. G.; Randaccio, L.; Summers, M. F.; Toscano, P. J. *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *63*(0), 1–125.
- [78] Schrauzer, G. N.; Parshall, G. W.; Wonchoba, E. R. In *Inorganic Syntheses*; Jolly, W. L., Ed.; McGraw-Hill : New York, 1968; Vol. 11 of *Inorganic Syntheses*; pages 61–70.
- [79] Adin, A.; Espenson, J. H. *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*(4), 686–688.
- [80] Gjerde, H. B.; Espenson, J. H. *Organometallics* **1982**, *1*(3), 435–440.
- [81] Andrieux, C.; Blocman, C.; Dumas-Bouchiat, J.; M'Halla, F.; Savéant, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *113*(1), 19–40.
- [82] Savéant, J.; Su, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *171*(1-2), 341–349.
- [83] Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*(16), 3982–3983.

- [84] Zhao, F.; Zhang, J.; Abe, T.; Wöhrle, D.; Kaneko, M. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **1999**, *145*(1-2), 245–256.
- [85] Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Rauchfuss, T. B. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*(38), 9476–9477.
- [86] Ott, S.; Kritikos, M.; Akermark, B.; Sun, L.; Lomoth, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*(8), 1006–1009.
- [87] Clathrochelates as olefin polymerization catalyst components. Nagy, S.; Tsuie, B. M. **2006**.
- [88] Voloshin, Y.; Kostromina, N.; Krämer, R. *Clathrochelates : Synthesis, Structure and Properties*; Elsevier, 2002.
- [89] Dicks, A. L. *Journal of Power Sources* **2006**, *156*(2), 128 – 141.
- [90] Grigoriev, S.; Millet, P.; Fateev, V. *Journal of Power Sources* **2008**, *177*(2), 281 – 285.
- [91] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*(9), 702–706.
- [92] Marken, F.; Neudeck, A.; Bond, A. M.; Springer, 2010; chapter 2, pages 57–270; *Electroanalytical Methods : Guide to Experiments and Applications*.
- [93] Randles, J. E. B. *Discussions of the Faraday Society* **1947**, *1*, 11–19.
- [94] Grahame, D. C. *Journal of The Electrochemical Society* **1952**, *99*(12), 370C–385C.
- [95] Lasia, A.; Conway, B. E.; Bockris, J. O.; White, R. E.; Springer US, 2002; Vol. 32 of *Modern Aspects of Electrochemistry*; chapter 2, pages 143–248.
- [96] Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. *Journal of The Electrochemical Society* **1980**, *127*(2), 343–350.
- [97] Brug, G.; van den Eeden, A.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *176*(1-2), 275–295.
- [98] Kaninski, M. P. M.; Nikolic, V. M.; Tasic, G. S.; Rakocevic, Z. L. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*(2), 703 – 709.
- [99] Jović, V.; Jović, B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *541*(0), 1 – 11.
- [100] Que, L., Ed. *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry : Spectroscopy and Magnetism*; University Science Books, 1999.

- [101] Palmer, G.; University Science Books, 2000; chapter 3, pages 121–186; Physical methods in bioinorganic chemistry : spectroscopy and magnetism.
- [102] Bakac, A.; Brynildson, M. E.; Espenson, J. H. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*(23), 4108–4114.
- [103] Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Novikov, V. V.; Strizhakova, N. G.; Vorontsov, I. I.; Vologzhanina, A. V.; Lyssenko, K. A.; Romanenko, G. V.; Fedin, M. V.; Ovcharenko, V. I.; Bubnov, Y. N. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*(34), 5401–5415.
- [104] Symons, M. C.; Taiwo, T.; Sargeson, A. M.; Ali, M. M.; Tabl, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *241*(2), 5 – 8.
- [105] Bond, A. M.; Lawrance, G. A.; Lay, P. A.; Sargeson, A. M. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 2010–2021.
- [106] Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*(22), 3400–3402.
- [107] Bakac, A.; Espenson, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*(18), 5197–5202.
- [108] Jackels, S. C.; Zektzer, J.; Rose, N. J.; Goeoken, V. L.; Chapman, R. In *Inorganic Syntheses*; McDiarmid, A. G., Ed.; McGraw-Hill, 1977; Vol. 17; pages 139–147.
- [109] Lingafelter, E. C.; Zakrzewski, G. A.; Ghilardi, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*(18), 4411–4415.
- [110] Borchardt, D.; Wherland, S. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*(7), 901–905.
- [111] Schrauzer, G. N.; Holland, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*(6), 1505–1506.
- [112] Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*(21), 11252–11262.
- [113] Boston, D. R.; Rose, N. J. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*(13), 4163–4168.
- [114] Kaizu, Y.; Yazaki, T.; Torii, Y.; Kobayashi, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43*, 2068–2071.
- [115] Kaizu, Y.; Yazaki, T.; Torii, Y.; Kobayashi, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43*, 3296–3297.



- [116] Uchida, M.; Aoyama, Y.; Tanabe, M.; Yanagihara, N.; Eda, N.; Ohta, A. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*(8), 2572–2576.
- [117] Najafpour, M.; Ehrenberg, T.; Wiechen, M.; Kurz, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*(12), 2233–2237.
- [118] Millet, P.; Ranjbari, A.; de Guglielmo, F.; Grigoriev, S.; Etiévant, C. In *International Conference on Hydrogen Safety, San Francisco, USA, 11-16 September 2011*.
- [119] Trasatti, S. *Electrochimica Acta* **1984**, *29*(11), 1503 – 1512.
- [120] Millet, P.; Mbemba, N.; Grigoriev, S.; Fateev, V.; Aukauloo, A.; Etiévant, C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*(6), 4134–4142.
- [121] Kotz, R.; Neff, H.; Stucki, S. *Journal of The Electrochemical Society* **1984**, *131*(1), 72–77.
- [122] Barsoukov, E., Macdonald, J. R., Eds. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*; Wiley, 2nd ed., 2005.
- [123] Millet, P.; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011; chapter 8; *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*.