



**HAL**  
open science

# Electrocatalyse de la réduction sélective du dioxyde de carbone sur électrodes à diffusion de gaz

Ziad Bitar

► **To cite this version:**

Ziad Bitar. Electrocatalyse de la réduction sélective du dioxyde de carbone sur électrodes à diffusion de gaz. Chimie inorganique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENV030 . tel-01555683

**HAL Id: tel-01555683**

**<https://theses.hal.science/tel-01555683v1>**

Submitted on 4 Jul 2017

**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

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie inorganique et bio-inorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Ziad BITAR**

Thèse dirigée par **Sylvie CHARDON-NOBLAT** et  
encadrée par **David PASQUIER** et **Antoine FECANT**

préparée au sein du **Département de Chimie Moléculaire**  
dans **l'École Doctorale Chimie et Sciences du vivant**

# Electrocatalyse de la réduction sélective du dioxyde de carbone sur électrodes à diffusion de gaz

Thèse soutenue publiquement le **21 octobre 2014** devant le jury  
composé de :

<b>Mme Sylviane SABO-ETIENNE</b> Directrice de recherche CNRS, Toulouse	Rapportrice
<b>M. Théo TZEDAKIS</b> Professeur à l'université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
<b>M. Frédéric MAILLARD</b> Chargé de recherche CNRS, Grenoble	Examinateur
<b>Mme Danielle TKATCHENKO</b> Directrice de recherche honoraire CNRS, Dijon	Examinatrice
<b>Mme Sylvie CHARDON-NOBLAT</b> Directrice de recherche CNRS, Grenoble	Membre
<b>M. Alain DERONZIER</b> Directeur de recherche émérite CNRS, Grenoble	Membre
<b>M. Antoine FECANT</b> Docteur ingénieur de recherche IFPEN, Lyon	Membre
<b>M. David PASQUIER</b> Docteur ingénieur de recherche IFPEN, Lyon	Membre









**A mon papa Mawsouf,**

**A ma maman Hayat,**

**A mon oncle Toni ...**



La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.  
Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne ... et personne ne sait pourquoi !

**Albert Einstein**

On ne voit bien qu'avec le cœur. L'essentiel est invisible pour les yeux.

**Antoine de Saint-Exupéry**

Besides, there is nothing wrong with the planet. The planet is fine. The people are f\*cked.

**George Carlin**

Quand on se déclare trop fort ... Il reste à le prouver !

**Ziad Bitar**





# Remerciements

*Me voilà, après trois ans de thèse en train de rédiger une partie délicate de ce manuscrit. J'avoue avoir pensé plusieurs fois durant ma thèse à ce moment-là et finalement, c'est une tâche bien plus complexe que je ne l'aurais cru. Aucun article ni revue sur lesquels je peux m'appuyer, même pas de cours théoriques... Rien que ma mémoire et des beaux souvenirs! Alors, préalablement à tout remerciement personnalisé, et pour être sûr de ne pas oublier quelqu'un, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé durant cette thèse et avec qui j'ai eu l'occasion de discuter et qui, de près ou de loin, ont contribué à rendre cette expérience plaisante et inoubliable.*

*Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre IFP Energies nouvelles (IFPEN) à Lyon et l'Université Joseph Fourier (UJF) à Grenoble. Je tiens tout d'abord à remercier les responsables de ces établissements pour leur accueil ainsi que **Jacques Jarrin** et **Véronique Ruffier-Meray**, directeurs successifs de la Direction Chimie et Physico-Chimie Appliquées (IFPEN). Je remercie également **Valérie Sauvant-Moynot**, chef du département Electrochimie et Matériaux (IFPEN), et **Tivadar Cseri** chef du département Catalyse Métaux/Solides (IFPEN), ainsi que **Serge Cosnier**, Directeur du Département de Chimie Moléculaire (UMR 5250, UJF). Je tiens aussi à remercier **Eric Saint-Aman**, responsable de l'équipe Chimie Inorganique Redox (CIRe) du DCM.*

*Je tiens à remercier **Sylviane Sabo-Etienne** et **Théo Tzedakis** d'avoir consacré de leur temps à examiner mon mémoire et juger mon travail, ainsi que **Danielle Ballivet-Tkatchenko**, **Alain Deronzier** et **Frédéric Maillard** pour avoir participé au jury de ma thèse. Je remercie également **Hélène Olivier-Bourbigou** et **Frédéric Maillard**, pour leurs conseils avisés lors des comités de suivi de ma thèse.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma directrice de thèse. « **Sylvie**, pour ta disponibilité, ta patience, tes remarques pertinentes et pour la confiance que tu m'as accordée. Je te remercie également pour ta contribution au développement de mon esprit de synthèse et d'organisation, et pour ce beau discours que tu as adressé à mon égard le jour de ma soutenance et qui m'a sincèrement touché. Je suis vraiment très ravi d'avoir croisé ton chemin ».*

*Mes plus sincères remerciements vont à mon co-directeur de thèse (même si les règlementations ne permettent pas qu'il ait ce titre !). « **David**, pour tous tes conseils précieux, toutes nos discussions enrichissantes et fructueuses tant sur le plan scientifique qu'humain, pour toutes les soirées, les jeux d'échecs, les voyages et pour la lettre de recommandation. David, j'ai eu un véritable plaisir de travailler avec toi et ceci a marqué ma vie ».*

*Je remercie également mon promoteur de thèse « **Antoine**, « mon Superman », pour ton esprit positif et ton soutien inégalable (même quand je ne le méritais pas !) et de tes encouragements,*

*lorsque j'en avais bien besoin. Je te remercie également pour ton discours touchant le jour de ma soutenance et je suis aussi fier d'avoir travaillé avec toi ! »*

*Je remercie tout le personnel du Département de Chimie Moléculaire, plus précisément tous les membres de l'équipe CIRE. Je remercie particulièrement **Alain** et **Jean-Claude**, les deux piliers de l'équipe ... « **Alain** pour tes conseils, ta précision, ton humour et toutes les pauses cigarettes et les discussions qui vont avec ; **Jean-Claude** pour ta simplicité, ta bonté et ton humanité irréprochable, pour toutes les anecdotes et ton amour du partage ; **Monsieur !** (Florian), pour ton aide au quotidien au labo mais surtout pour ta gentillesse et ton ouverture d'esprit, pour toutes les sorties, les randonnées, les laser games, et pour m'avoir fait découvrir que l'Ultimate frisbee est un vrai sport ! ; **Selim**, pour ta disponibilité et ta sympathie, pour toutes les aventures que nous avons partagées, pour les escalades, la pêche à la mouche, les randonnées courantes, les parties de Jenga et surtout de m'avoir fait découvrir ton petit village au bord de ton lac ; **Marc**, pour ta politesse extraordinaire, ton amabilité et ton anticonformisme, pour avoir facilité mon intégration dans le groupe, pour tous les restos, et autres soirées bien arrosées :p ... ; **Jérôme B.** pour ton hospitalité, ta gentillesse et ton amitié, pour toutes les soirées et les jeux d'échecs jusqu'au lever du soleil, et surtout de m'avoir fait découvrir que je suis bon à la pétanque !!! ; **Marcello** (Notre post-doc) pour ta gentillesse et ton humour, pour tes blagues et sourires diaboliques, pour toutes les soirées poker et surtout de m'avoir montré que même un Post-Doc très expérimenté peut semer le chaos dans un labo ... Tac ! ; **Khalid** « Abou el Hol » pour ton aide et ton soutien, pour les pauses-café où on faisait le tour du monde... je suis ravi d'avoir fait ta connaissance ; **Youssef** « Moudir », pour tous nos échanges et les bons moments passés ensemble, pour ta courtoisie et ton ouverture d'esprit ; **Ester**, pour ta bonté, nos échanges et les Casa De España ; **Jérôme C.**, pour ta gentillesse, ton intérêt à ma culture et toutes ces discussions lors de tes passages dans le labo ; **Eric G.**, **Jérôme F.**, **Carole**, **Déborah**, **Rajaa**, **Bertrand**, **Matthew**, pour votre gentillesse, votre soutien et nos fructueux échanges ; **Julie M.**, **Tiphaine**, **Miguel**, **Fabien**, **Lucienne** et **Camille** pour votre amitié et toutes nos sorties. Je remercie également les autres permanents de l'équipe CIRE : **Guy**, **Damien**, **Frédérique**, **Christophe B.**, **Catherine**, **Marie-Noëlle**, **Nicolas**, **Fabrice**, **Sonia**, **Gisèle**, **Marie-Thérèse** et **Caroline** pour votre sympathie et votre gentillesse ; et les non permanents : **Jean-Daniel**, **Pierre-Henri**, **Elina**, **Aude**, **Francisco**, **Nikita**, **Sébastien**, **Diego**, **Thibaut**, **Laureline**, **Amélie**, **Christophe K.**, pour tous vos conseils, et la bonne ambiance à l'intérieur comme à l'extérieur des labos.*

*Je remercie tout le personnel de l'IFPEN notamment, **Arnaud Baudot**, **Eugénie Rabeyrin**, **Isabelle Clemençon**, **Anne-Lise Taleb**, **Jean Ouvry**, **Nicolas Girod**, **Florent Moreau**, **Vincent Zozaya**, **Daniel Andry**, **Doriane Rigaud**, **Marie-Claude Beauvils**, **Amel Boukraa**, **Nicole Dayre**, **Hélène Scarabello**, **Martine Glo**, **Claire Simon**, **Anne Danré-Duclos** et **Andreas Ehinger** pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre soutien.*

*Je remercie particulièrement les membres du département Electrochimie et Matériaux (R073), pour tous les petits cadeaux, mais surtout pour le gros ... un vrai télescope !!! Je me souviendrai toujours des pauses-café, du carnet et de cette ambiance magnifique qui régnait au sein de l'équipe. **Dom**, pour tous les bons cafés que tu prépares, pour ta politesse, ton ouverture d'esprit et surtout de m'avoir cédé ton cher bureau historique ; **Roulio**, pour une fois JMBPLC et je te remercie pour ton amitié et pour toutes les soirées, les PHPs et tes bières bio-artisanales et pour avoir appris à bien prononcer le mot Arak !; **Alex**, pour ton aide au quotidien, tes passages dans mon bureau, et pour toutes les soirées et les barbecues ; **Anne** pour ton incroyable gentillesse et ton soutien ; le fameux*

*Serge « le Gonzalon », pour ton caractère unique, ton humour décalé, ta sagesse et surtout pour m'avoir montré qu'on peut rester jeune toute sa vie ! ; François G., pour ta sympathie, ta gentillesse et pour toutes les réponses que tu avais vis-à-vis mes réflexions ; Philippe « mon petit Philou », pour les Martines et autres taquineries, pour ton humour, ta serviabilité, ta bienveillance et toutes les bêtises que nous avons faites ensemble ! ; Rémy, pour ton amitié et ton soutien (surtout lors du dernier congrès :p) ; Martin, pour ton amitié, ton hospitalité, ton humour décapant, et toutes ces soirées amusantes ; Renaud, pour ton humanité, ton soutien et pour m'avoir amené le café dans mon bureau quand je plongeais dans la rédaction ; Manu, pour ta participation significative à la réussite de ma thèse, pour tous les délices que tu apportais aux pauses-café, pour ton humour masculin :p et pour toutes ces soirées délirantes ; Gilbert, pour ton aide, ton humour et tous ces contrepets surtout le dernier ! ; Clément « Fofo », pour ta gentillesse, ton amitié, tes passages dans mon bureau et les discussions qui vont avec et pour ce weekend de Kayak ... inoubliable ? Surement, puisqu'on a failli mourir :p ; Joseph, pour ta bonne humeur, ton soutien et pour cette belle ambiance amusante fondée sur des rumeurs (... ou pas ? :p) ; Sylvie S., pour ta gentillesse, ton soutien et toutes les pâtisseries délicieuses que tu ramenais ; Florence P. et Sylvie M., pour votre gentillesse, votre disponibilité et pour toutes les démarches administratives ! ; Jean-Louis, pour ta gentillesse et ton soutien ; Jacques, pour ton aide, tes remarques et pour m'avoir fait confiance en me prêtant ton matériel ; François R., pour ta gentillesse, tes conseils et pour avoir toléré ma grosse voix ! ; Sofiane, Jenny et Angélique, pour votre gentillesse et votre soutien, j'aurai bien aimé vous connaître d'avantage ... ; mes collègues de bureau pour la bonne ambiance et leur bonne humeur : Christian, pour toutes ces discussions enrichissantes lors des pauses cigarettes, pour ton esprit jeune, ton humour et ta franchise ; Salih pour l'ambiance musicale dans le bureau, pour ton amitié et pour toutes les superbes soirées que nous avons passées ensemble ; Clément « Doudou », car tu risques ne pas avoir ta thèse si je détaille :p je vais me limiter à des mots clés : élastiques, pétards, logo, porte, truc bleu, baseball et plus encore... je te remercie également pour ton amitié, ton soutien et toutes ces soirées agréables ; Sara pour ta bonté, ta amabilité et ta serviabilité, surtout le jour de ma soutenance ; Nadine, pour ta spontanéité, ta gentillesse et pour tous ces moments agréables que nous avons partagés.*

*Je tiens à remercier également Dane, mon « pote de déménagement » Grenoblyonnais, pour ton amitié, ton aide et pour tous les cinés et sorties ; Cécile et Arnaud pour votre politesse, Éric P., mon « wingman » pour ton amitié et pour tous les merveilleux « classiques »... ; Julie G. « la petite stagiaire » pour ta sympathie, ton humour et pour toutes les soirées, surtout celle d'halloween ! ; Amanda, pour ta gentillesse, ta politesse, et pour avoir accepté de me défendre si jamais je me trouvais à la cour pénale internationale :p ; Aurélie « Loulou », pour ton caractère adorable, ta gentillesse, ton amitié qui comptent beaucoup pour moi et pour avoir été présente le jour de ma soutenance.*

*Enfin, mes remerciements les plus chaleureux vont à ma famille, ma sœur Rita et mes frères Tarek et Walid, ma belle-sœur Anneta et ma nièce Sofia. Votre énergie positive, votre soutien et votre confiance étaient pour moi source de motivation.*

*Tout cela se termine en apothéose où mes remerciements les plus distingués vont vers mes parents Hayat et Mawsouf. « C'est grâce à vous que j'ai pu atteindre mes objectifs, je vous remercie du fond du cœur pour tout ce que vous m'avez apporté ».*



# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>13</b>
<b>1 Le dioxyde de carbone</b> .....	<b>13</b>
1.1 Les émissions de CO <sub>2</sub> .....	13
1.2 Valorisation du CO <sub>2</sub> .....	14
<b>2 Rappels</b> .....	<b>17</b>
2.1 L'électrochimie .....	17
2.2 L'électrolyse.....	22
<b>3 La réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub></b> .....	<b>24</b>
<b>4 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en phase liquide</b> .....	<b>27</b>
4.1 Electrocatalyse par les métaux .....	27
4.2 Electrocatalyse par les alliages métalliques.....	37
4.3 Electrocatalyse par les catalyseurs moléculaires.....	39
<b>5 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en phase gaz</b> .....	<b>45</b>
5.1 Les électrodes à diffusion de gaz .....	47
5.2 Les électrodes à phase triple .....	50
5.3 Les électrolytes polymères solides .....	51
<b>6 Conclusion</b> .....	<b>53</b>
<b>OBJECTIF DE LA THESE ET STRATEGIE</b> .....	<b>55</b>
<b>CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES</b> .....	<b>57</b>
<b>1 Synthèse et préparation des catalyseurs</b> .....	<b>57</b>
1.1 Poudres catalytiques contenant des phases métalliques .....	57
1.2 Poudres catalytiques contenant des complexes métalliques.....	58
<b>2 Préparation de GDE à partir de poudres catalytiques</b> .....	<b>60</b>
<b>3 Techniques de caractérisations physico-chimiques</b> .....	<b>61</b>
3.1 Granulométrie laser.....	61
3.2 Analyse thermogravimétrique .....	62
3.3 Mesure des surfaces spécifiques par physisorption d'azote .....	62
3.4 Porosimétrie par intrusion de mercure .....	63
3.5 Diffractométrie de rayons X.....	63
3.6 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à diffusion d'énergie.....	65
<b>4 Techniques électrochimiques</b> .....	<b>66</b>
4.1 Voltampérométrie cyclique .....	66
4.2 Electrolyse.....	70
<b>5 Techniques d'analyse</b> .....	<b>72</b>

<b>CHAPITRE III ELECTROCATALYSE PAR LES METAUX.....</b>	<b>75</b>
<b>1 Introduction.....</b>	<b>75</b>
<b>2 Etude et préparation des catalyseurs métalliques.....</b>	<b>76</b>
2.1 Choix et caractérisation du support.....	76
2.2 Les précurseurs de catalyseurs.....	78
2.3 Préparation des poudres catalytiques.....	78
2.4 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....	81
2.5 Caractérisations électrochimiques des catalyseurs.....	89
2.6 Conclusion relative aux caractérisations.....	92
<b>3 Etude des électrodes à diffusion de gaz.....</b>	<b>93</b>
3.1 Mise en forme des GDE-M/C.....	93
3.2 Caractérisations des GDE-M/C.....	94
3.3 Conclusion relative à la préparation et aux caractérisations des GDE-M/C.....	97
<b>4 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> sur GDE-M/C.....</b>	<b>98</b>
4.1 En phase aqueuse.....	98
4.2 En phase triple (demi-cellule à gaz).....	100
4.3 Optimisation de l'électrolyse en phase triple.....	109
<b>5 Conclusion.....</b>	<b>110</b>
<b>CHAPITRE IV ELECTROCATALYSE PAR LES COMPLEXES MOLECULAIRES.....</b>	<b>113</b>
<b>1 Introduction.....</b>	<b>113</b>
<b>2 Choix des catalyseurs moléculaires.....</b>	<b>116</b>
2.1 Propriétés électrochimiques des complexes.....	117
2.2 Electropolymérisation des complexes dimère de Ru.....	119
<b>3 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> avec des complexes métalliques.....</b>	<b>122</b>
3.1 Electrolyse en milieu hydro-organique.....	123
3.2 Electrolyse en milieu aqueux.....	124
<b>4 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> sur GDE modifiées.....</b>	<b>131</b>
4.1 Poudres de carbone microporeuses modifiées.....	131
4.2 Méthodologies d'immobilisation de C3 sur GDE.....	135
4.3 Electroréduction du CO <sub>2</sub> en milieu aqueux sur GDE contenant des catalyseurs moléculaires.....	137
<b>5 Conclusion.....</b>	<b>144</b>
<b>CHAPITRE V ELECTROREDUCTION DU CO<sub>2</sub> EN PHASE GAZEUSE.....</b>	<b>147</b>
<b>1 Introduction.....</b>	<b>147</b>
<b>2 Le système permettant la REC du CO<sub>2</sub> en phase gaz.....</b>	<b>148</b>
2.1 Cœur du système électrocatalytique.....	148
2.2 Dispositif expérimental.....	150
2.3 L'électrolyseur (cellule électrochimique).....	152
2.4 Analyse en ligne (microGC).....	154
<b>3 Développement d'une méthodologie d'étude pour la REC du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse.....</b>	<b>155</b>
<b>4 Premiers résultats.....</b>	<b>158</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>161</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>165</b>
<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>173</b>

# Introduction Générale

Un des enjeux majeurs du début de ce siècle est sans doute la réduction des émissions de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), principal gaz anthropique à effet de serre et produit majeur de la combustion des ressources fossiles (gaz naturel, pétrole et charbon) <sup>[1]</sup>. Face à la croissance démographique et à l'économie mondiale, les besoins en énergie ne cessent de croître. En tenant compte du taux de consommation d'énergie actuel et du niveau de vie élevé, la consommation mondiale totale d'énergie augmentera de 49 % à l'horizon 2035, soit un passage de 11,5 en 2007 à 17,1 Gtep (milliards de tonnes équivalent pétrole) en 2035 <sup>[2]</sup>. Au niveau national, la politique du développement des énergies renouvelables joue un rôle essentiel dans ce contexte, mais ne pourra pas satisfaire la demande croissante en énergie, même avec les scénarios les plus optimistes suite au Grenelle de l'environnement, visant à atteindre en 2020 l'objectif de 23 % d'énergies vertes dans la consommation totale d'énergie finale <sup>[3]</sup>. La combustion des espèces carbonées restera, pour l'avenir proche, la principale source d'énergie, ce qui entraînera une augmentation continue du taux de  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

En conséquence, plusieurs voies de captage, stockage et valorisation du  $\text{CO}_2$  sont à l'étude ou mises en place, non seulement dans le but de réduire la quantité de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, mais également pour valoriser ce gaz qui a, jusque-là, été considéré comme un déchet, en le recyclant en des composés plus intéressants. Parmi les différentes voies de valorisation du  $\text{CO}_2$  (chimique, thermochimique, et photochimique) la voie électrochimique paraît prometteuse d'autant que, l'excès d'électricité produit par des centrales nucléaires ou les énergies renouvelables (éolienne, photovoltaïque, hydraulique, etc. ...) pourrait servir comme source d'électrons pour cette conversion électrochimique. Dans ces conditions, l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  serait une piste pour créer une valeur ajoutée en convertissant le  $\text{CO}_2$  en produits chimiques pour l'industrie ou énergétiques comme par exemple le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Par le biais de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  il serait possible de donner des solutions à deux défis majeurs que sont la réduction d'émission de  $\text{CO}_2$  et le stockage de l'énergie.

Malheureusement les procédés électrochimiques, développés à ce jour pour l'électroréduction du  $\text{CO}_2$ , ne sont pas applicables à l'échelle industrielle, notamment pour des raisons économiques. Ces procédés traitent surtout le  $\text{CO}_2$  dissous en phase liquide et la faible solubilité de ce gaz engendre de faibles densités de courant, ce qui limite la viabilité de ces procédés.

La réduction électrocatalytique (REC) du  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse sur des électrodes à diffusion de gaz (GDE) est envisagée dans le cadre de ces travaux comme une solution potentielle aux limitations rencontrées en milieu  $\text{CO}_2$  dissous en phase liquide. Durant cette thèse, des électrodes à diffusion de



gaz seront étudiées tout d'abord en milieu aqueux avec  $\text{CO}_2$  dissous et, par la suite en présence de  $\text{CO}_2$  gaz, au vu de convertir sélectivement le  $\text{CO}_2$  en un composé liquide valorisable qu'est l'acide formique. Le choix des catalyseurs utilisés résulte d'une étude bibliographique. Pour parvenir à réduire le  $\text{CO}_2$  dans un milieu gazeux, deux types de catalyseurs ont été examinés, (métalliques ou moléculaires) en utilisant des approches dites « métallique » et « moléculaire ».

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres.

Le chapitre I présente une étude bibliographique qui relate, de façon assez large mais non exhaustive, l'état de l'art du domaine de recherche relatif à l'activation catalytique de la réduction du  $\text{CO}_2$ .

Le chapitre II « matériels et méthodes » expose les différents protocoles suivis durant cette thèse, la préparation et les caractérisations des produits utilisés, et les techniques mises en œuvre.

Le chapitre III concerne l'approche dite « métallique ». Tout d'abord, le choix du support de catalyseurs (poudre microporeuse de carbone) et des précurseurs des catalyseurs métalliques, ainsi que la technique utilisée pour la préparation des poudres catalytiques et des GDE correspondantes sont rapportés. La caractérisation et l'activité catalytique vis-à-vis la REC du  $\text{CO}_2$  de ces électrodes en milieux aqueux sont ensuite relatées.

Le chapitre IV traite de l'approche dite « moléculaire ». Nous expliquons pourquoi nous avons choisi certains complexes moléculaires plutôt que d'autres. Les techniques électrochimiques utilisées pour immobiliser les complexes choisis sur un support catalytique de type carbone microporeux sont décrites. L'efficacité catalytique des complexes déposés au sein de GDE pour la REC du  $\text{CO}_2$  est ensuite discutée et comparée à celle des mêmes complexes déposés sur des supports classiques, tels que des feutres de carbones vitreux.

Le chapitre V aborde le développement d'une méthodologie pour l'évaluation des performances électrocatalytiques en phase gazeuse des assemblages membrane-électrode, pour les catalyseurs métalliques et moléculaires.

Finalement nous concluons et nous donnons les perspectives potentielles de ce travail de recherche pour la mise au point d'un système électrochimique complet qui, à terme, devrait permettre de réaliser la REC du  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse.

# Chapitre I

## Bibliographie

### 1 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone, appelé aussi le gaz carbonique, est un composé inorganique dont la formule est  $\text{CO}_2$ . A température ambiante (TA) et sous pression atmosphérique ( $P_{\text{atm}}$ ), il se présente comme un gaz non toxique, non inflammable, non explosif et incolore. Le  $\text{CO}_2$  est utilisé par les organismes photoautotrophes, lors de la photosynthèse, pour réagir avec l'eau et produire de la matière organique (glucides, glucose ...) et du dioxygène ( $\text{O}_2$ ). Le  $\text{CO}_2$  est un des principaux gaz à effet de serre et est utilisé comme référence pour mesurer l'effet de réchauffement induit par les autres gaz à effet de serre ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  ...). On parle de l'équivalent  $\text{CO}_2$  appelé aussi potentiel de réchauffement global. Il est à signaler que la présence des gaz à effet de serre est naturelle, et que sans eux, la température moyenne de la surface terrestre ne serait pas de 15 °C aujourd'hui, mais de - 18 °C. Le problème actuel réside dans les émissions anthropiques de ces gaz (causées par l'activité de l'homme), principalement le  $\text{CO}_2$ .

#### 1.1 Les émissions de $\text{CO}_2$

Les émissions du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère sont à la fois d'origines anthropique et naturelle (majoritairement par les émissions volcaniques). Le gaz carbonique est un des composés rentrant en jeu lors du cycle naturel du carbone. Le taux de  $\text{CO}_2$  atmosphérique est équilibré naturellement durant ce cycle, où l'air, l'eau et le sol s'échangent continuellement des espèces carbonées. La civilisation, l'industrialisation et les nouvelles technologies ont certes assuré à l'humanité un niveau de vie plus confortable, mais aussi une atmosphère plus concentrée en  $\text{CO}_2$ . La figure 1 montre bien l'augmentation du taux de  $\text{CO}_2$  atmosphérique au cours des 50 dernières années, qui était à 319 ppm en 1961 alors qu'il est, en avril 2014 à 401 ppm, sachant que le taux optimal ne devrait pas dépasser les 350 ppm<sup>[3]</sup>. De nombreuses études ont montré qu'il y avait une corrélation entre l'augmentation du taux de  $\text{CO}_2$  et le changement climatique<sup>[4]</sup>. Il est à noter que les taux atteints aujourd'hui sont bien

supérieurs aux valeurs mesurées par l'analyse de carottes de glace prélevées et portant sur des milliers d'années et, dépassent largement l'intervalle de variation naturelle des 650 000 dernières années <sup>[5]</sup>.

Les émissions du CO<sub>2</sub>, qu'elles soient diffusées ou concentrées, ont déséquilibré le cycle du carbone, ce qui nécessite des interventions pour atteindre un rééquilibrage. Par exemple, les émissions concentrées de CO<sub>2</sub> d'origine industrielle et issues de la combustion des sources de carbone fossiles pourraient servir de matière première lorsque les systèmes de captage du CO<sub>2</sub> seront opérationnels. Ces émissions sont estimées en 2007 à 17,4 GT de CO<sub>2</sub> soit 58 % du total des émissions mondiales liées à la combustion d'énergies fossiles (30GT) <sup>[1]</sup>.

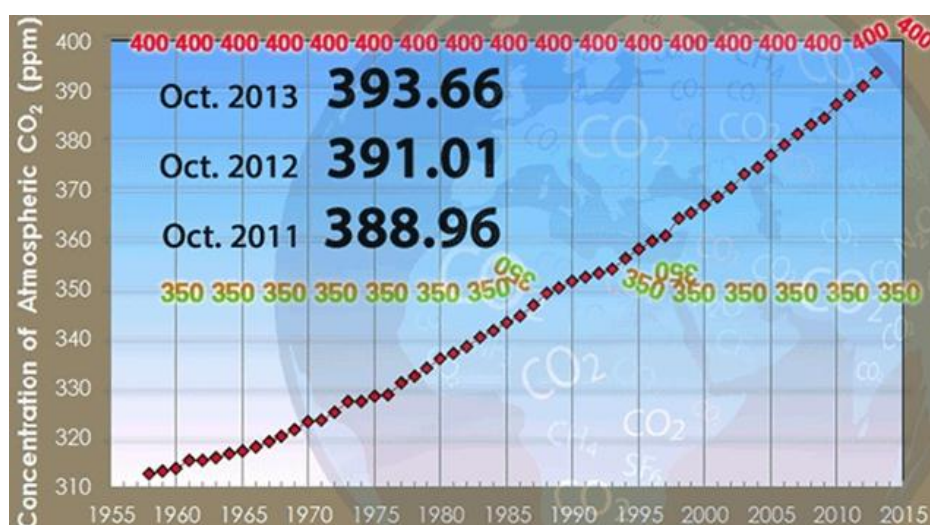


Figure 1 : Evolution du taux du CO<sub>2</sub> au cours du temps

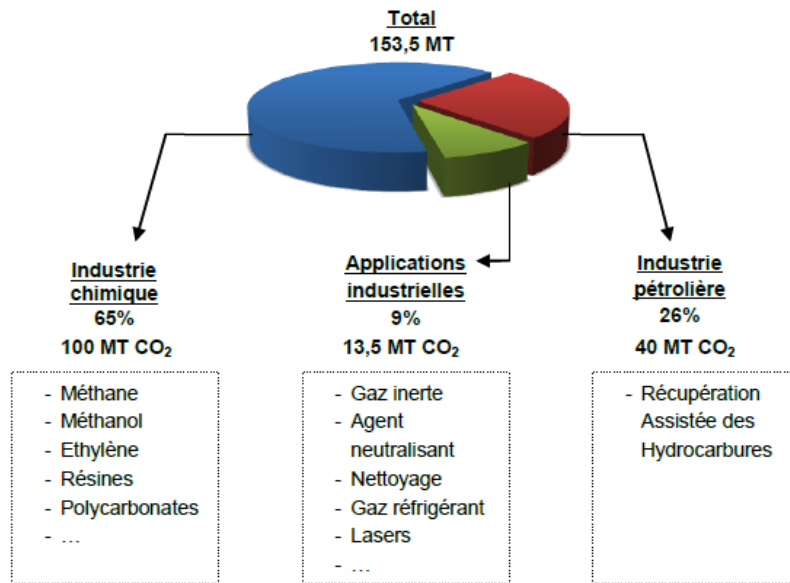
## 1.2 Valorisation du CO<sub>2</sub>

### 1.2.1 Utilisations actuelles du CO<sub>2</sub>

Une utilisation répandue en industrie consiste à employer le CO<sub>2</sub> sans transformation comme additif dans les boissons, conservateur alimentaire, bactéricide (conservation de céréales), agent d'extinction de feu, agent de traitement de l'eau, nettoyage à sec, moulage par soufflage (industrie mécanique) et conditionnement d'air, ou encore pour la récupération assistée du pétrole <sup>[6]</sup>. Le CO<sub>2</sub> est aussi utilisé comme réactif ou intermédiaire réactionnel, notamment pour la synthèse d'urée, d'acides carboxyliques, de lactones, d'époxydes, d'esters, d'oléfines, de carbonates, de carbamates et des polyuréthanes.

L'utilisation industrielle classique de CO<sub>2</sub> en 2008 (figure 2) au niveau mondial, correspond à 153,5 MT, ce qui représente 0,5 % des émissions de CO<sub>2</sub> anthropiques mondiales annuelles (30 GT) <sup>[1]</sup>.

Si la quantité de CO<sub>2</sub> anthropique consommée dans l'industrie n'augmente pas, alors l'utilisation du CO<sub>2</sub> par les procédés industriels ne contribuera pas significativement à la réduction de son taux atmosphérique et ne deviendra pas une solution de valorisation de cette molécule.



Source : Projet Gestinn, Guide sur l'Eco-Innovation, Valorisation du CO<sub>2</sub>, 2008

Figure 2 : Utilisation mondiale du CO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.

### 1.2.2 Les voies de valorisation

D'après le panorama des voies de valorisation du CO<sub>2</sub>, réalisé par l'ADEME<sup>[1]</sup>, parmi les différentes possibilités (figure 3) les solutions ayant un potentiel d'émergence industriel sont (i) à moyen-terme, la transformation biologique et (ii) à long-terme : la production de produits à valeur énergétique.

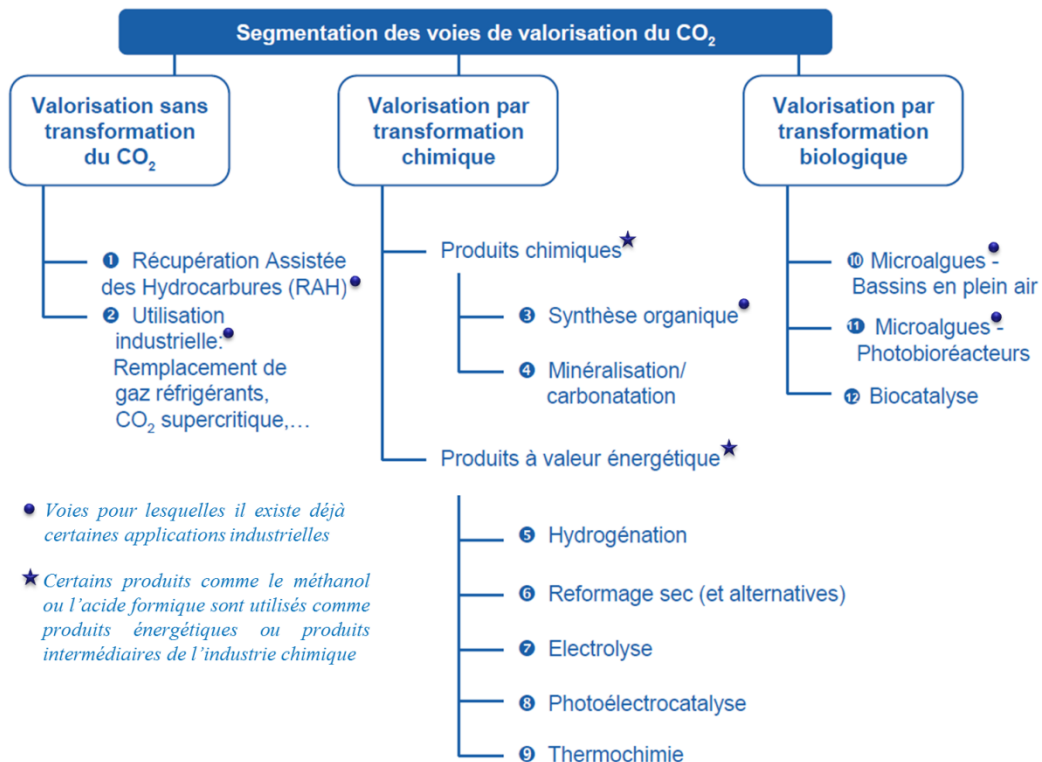


Figure 3 : Les différentes voies de valorisation du CO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.

### 1.2.3 *Stockage et restitution de l'énergie à partir du CO<sub>2</sub>*

L'enjeu principal de la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> par une valorisation consiste à repenser les applications existantes d'utilisation ou de transformation du CO<sub>2</sub> tout en trouvant de nouvelles et d'aller bien au-delà des 153 MT de CO<sub>2</sub> anthropique valorisées à ce jour. En d'autres termes, il faut trouver des technologies innovantes qui permettraient d'ouvrir des applications à grande échelle, tout en s'assurant de leur impact positif sur l'environnement <sup>[1]</sup>. L'une des applications les plus attractive et prometteuse consiste à stocker et restituer l'énergie en utilisant le CO<sub>2</sub> comme matière première.

Actuellement le stockage d'énergie est essentiellement assuré par les batteries, qui présentent des inconvénients majeurs limitant leurs utilisations : poids, coût, faible productivité et souvent dangerosité des composants ou risque de pollution, et finalement perte d'efficacité dans le temps.

Les piles à combustible quant à elles, sont en train d'être développées pour des applications à différentes échelles, allant de l'alimentation des appareils électroniques portables à l'industrie du transport. La pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile à dihydrogène (H<sub>2</sub>), mais son marché est limité à cause de la nature explosive de ce gaz et de son mode de stockage qui n'est toujours pas fiable. Cependant, la plateforme MYRTE (Mission hYdrogène Renouvelable pour l'inTégration au réseau Electrique) a été inaugurée récemment, visant l'électrolyse de l'eau en utilisant l'énergie photovoltaïque. Pendant les heures de faible consommation, l'électrolyseur convertit l'électricité solaire en hydrogène (vecteur énergétique) et en oxygène. Cette énergie est ensuite restituée via une pile à combustible, qui reconvertit l'hydrogène et l'oxygène en électricité sur le réseau pendant les heures de forte consommation, quand les panneaux photovoltaïques ne produisent plus.

D'une façon similaire à l'électrolyse de l'eau (stockage d'énergie sous forme d'hydrogène), l'électrolyse du CO<sub>2</sub> permettrait le stockage d'électricité sous forme de différents produits selon la nature du catalyseur mis en jeu. Les hydrocarbures (méthane, éthylène ou autre) sont des produits de la réduction du CO<sub>2</sub> et pourraient être utilisés comme carburants à bilan de carbone nul, c'est-à-dire que la quantité de CO<sub>2</sub> libérée dans l'atmosphère lors de la combustion serait égale à celle transformée par électrolyse. Quant au méthanol et à l'acide formique, qui sont aussi des produits de la réduction du CO<sub>2</sub>, ils ont l'avantage d'être des composés liquides, et pourraient être utilisés dans des piles à combustible. La DMFC (pile à combustible à méthanol direct) est déjà commercialisée, alors que la DFAFC (pile à combustible à acide formique direct) n'a pas atteint la même maturité et est toujours en voie de développement. Il faut noter par ailleurs que, comme le montre la figure 4, la densité d'énergie récupérable de l'acide formique dans les DFAFC est plus élevée que celle assurée par les technologies de stockage actuelles. L'autre avantage de l'acide formique (HCOOH) est qu'il est considéré comme un composé efficace et sûr pour le stockage et indirectement le transport du dihydrogène. Un système catalytique homogène <sup>[7]</sup>, permet la décomposition sélective de HCOOH en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> à 40 °C. La figure 5 montre que l'acide formique peut restituer l'énergie qu'il a emmagasiné lors de sa formation à partir de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, soit sous forme de H<sub>2</sub> (en utilisant le catalyseur adéquat), soit sous forme électrique (en utilisant la pile à combustible à acide formique directe).

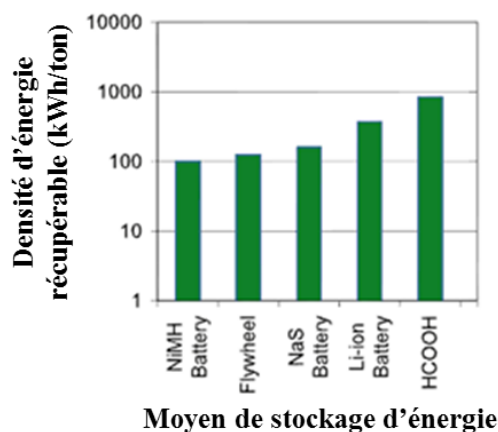


Figure 4 : Densité d'énergie récupérable en fonction de différents modes de stockage d'énergie.

A l'instar du projet MYTRE, pour la production de  $H_2$ , la société DNV a développé le procédé ECFORM<sup>[8]</sup> (*Electrochemical Reduction of  $CO_2$  to Formate/ Formic Acid*) qui permet la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  dissous dans l'eau en formiates ( $HCOO^-$ ) ou acide formique ( $HCOOH$ ). Un démonstrateur, alimenté par de l'énergie photovoltaïque, montre la faisabilité du procédé en utilisant les énergies renouvelables pour la valorisation du  $CO_2$ .

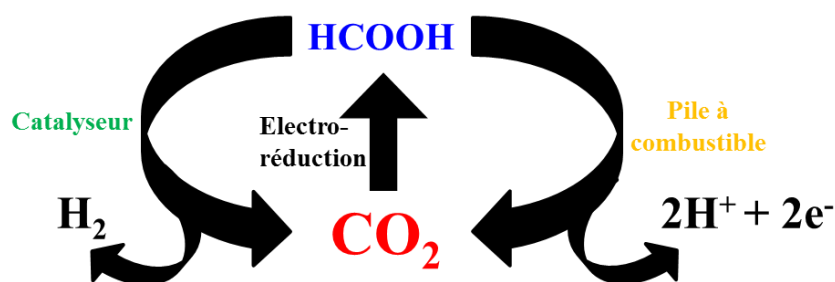


Figure 5 : Deux voies possibles de restitution de l'énergie à partir de l'acide formique.

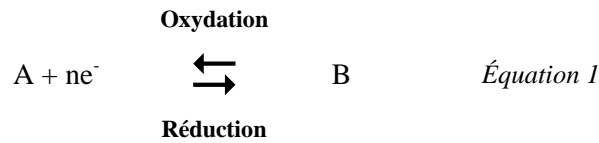
## 2 Rappels

### 2.1 L'électrochimie

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'électrons. Elle comprend toutes techniques et technologies issues des relations entre la chimie et l'électricité comme dans le cas de l'étude de la corrosion, des piles et batteries, de l'électrodéposition et de l'électrolyse.

Un système électrochimique est généralement composé de deux conducteurs électroniques (métal, carbone, semi-conducteur...) appelés électrodes, qui sont en contact avec un conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu, membrane échangeuse d'ions...) appelé milieu électrolytique, en présence de composés redox actifs (réactifs).

En général, les réactions électrochimiques qui ont lieu à l'interface électrodes-électrolyte peuvent être décrites selon l'équation 1:

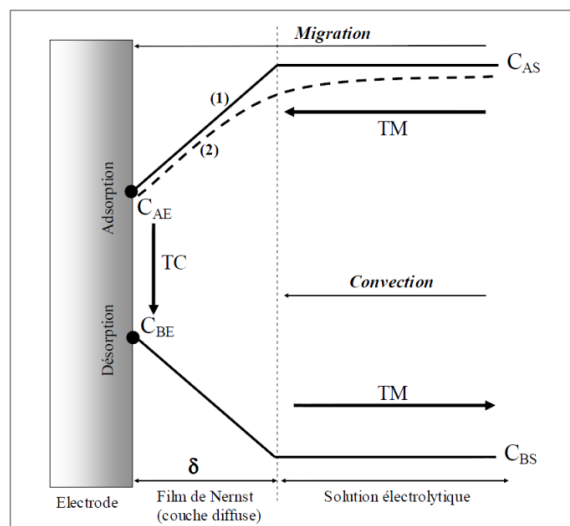


La  $tm$  : transport de matière ;  $tc$  : transfert de charge; **(1) et (2)** : profil linéaire et réel de concentration;

*$c_{ae}$  et  $c_{as}$  : concentration du produit a à la surface de l'électrode et dans la solution respectivement;  
 $c_{be}$  et  $c_{bs}$  : concentration du produit b à la surface de l'électrode et dans la solution respectivement.*

figure 6 illustre les mécanismes intervenant lors d'une réaction électrochimique:

- **le transfert de matière** : apport des réactifs à l'électrode et départ des produits de l'électrode. Ce transfert est composé de trois types :
  - la migration : déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique ;
  - la diffusion : déplacement de matière par diffusion, des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode ;
  - la convection : déplacement induit par déplacement macroscopique de matière, principalement par agitation mécanique de la solution ;
- **le transfert de charges** : échange électronique à la surface de l'électrode ;
- **des réactions de surface** : adsorption, désorption, croissance de cristaux ;
- **des réactions chimiques** : réarrangements moléculaires, avant ou après échange électronique, réactions de complexation, échanges de protons.



*$TM$  : transport de matière ;  $TC$  : transfert de charge; **(1) et (2)** : profil linéaire et réel de concentration;  
 $C_{AE}$  et  $C_{AS}$  : concentration du produit A à la surface de l'électrode et dans la solution respectivement;  
 $C_{BE}$  et  $C_{BS}$  : concentration du produit B à la surface de l'électrode et dans la solution respectivement.*

Figure 6 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale<sup>[9]</sup>

La réaction électrochimique peut être considérée comme étant la résultante de plusieurs processus complexes reliés principalement par des phénomènes de transfert de charge (TC) et de transport de matière (TM). La cinétique globale d'une réaction électrochimique sera déterminée par l'étape la plus lente due au transport de matière ou au transfert de charges.

Toute réaction électrochimique, met en jeu au moins un agent réducteur qui s'oxyde (cède des électrons) et un agent oxydant qui se réduit (capte des électrons). Nous rappelons la notion du degré d'oxydation, qui pour un atome donné est égale à la charge fictive portée par cet atome si les électrons de liaisons étaient attribués aux éléments les plus électronégatifs. Le degré d'oxydation est noté en chiffres romains. A titre d'exemple, dans la molécule de NaCl, le degré d'oxydation du Na<sup>+</sup> est de (+I) et celui de Cl<sup>-</sup> est de (-I).

Pour mieux comprendre une réaction d'oxydoréduction (redox) ; un parallèle avec les réactions acido-basiques peut être établi (tableau 1). En électrochimie, on s'intéresse au transfert des électrons (e<sup>-</sup>) et non pas des protons (H<sup>+</sup>). On appelle « **réducteur** » une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs e<sup>-</sup> et « **oxydant** » celle capable de **capter** un ou plusieurs e<sup>-</sup>.

Tableau 1 : Parallélisme entre réactions acido-basiques et réaction redox.

Réaction acido-basique			Réaction redox (Evs. ENH)			
K <sub>a</sub>	Equilibre acide/base (AH ↔ H <sup>+</sup> + A <sup>-</sup> )	K <sub>b</sub>	E° <sub>red</sub>	Réduction → (demi-équation)	← Oxydation (demi-équation)	E° <sub>ox</sub>
10 <sup>-2</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-12</sup>	-0,76	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	↔ Zn	+0,76
10 <sup>-4</sup>	HCOOH ↔ H <sup>+</sup> + HCOO <sup>-</sup>	10 <sup>-10</sup>	0,00	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	↔ H <sub>2</sub>	0,00
10 <sup>-9</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ↔ H <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	10 <sup>-5</sup>	+0,34	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	↔ Cu	-0,34
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> est l' <b>acide</b> le plus fort et NH <sub>3</sub> est la <b>base</b> la plus forte			Cu <sup>2+</sup> est l'agent <b>oxydant</b> le plus fort et Zn est l'agent <b>réducteur</b> le plus fort			

Chacune des réactions d'oxydo-réduction peut évoluer dans deux sens, de gauche à droite c'est la demi-équation de réduction, et dans le sens inverse, la demi-équation d'oxydation. La représentation conventionnelle des couples acido-basique et des couples redox, est la suivante : Acide/Base (ex : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) ; Oxydant/Réducteur (ex : Zn<sup>2+</sup>/Zn).

De la même manière que K<sub>a</sub> et K<sub>b</sub> renseigne de l'acidité d'une espèce, le potentiel standard E° renseigne sur le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce. E° représente le potentiel de la demi-réaction de réduction d'un couple, donc c'est un potentiel standard de réduction. A titre d'exemple, E°(Zn<sup>2+</sup>/Zn) = -0,76 V et E°(Cu<sup>2+</sup>/Cu) = +0,34 V et la règle du gamma permet de prévoir le sens de la réaction entre différents couples. Un exemple est présenté figure 7.

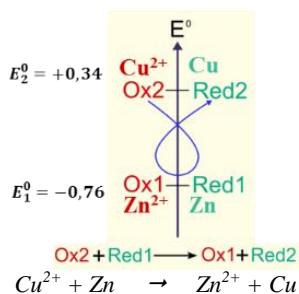


Figure 7 : Règle du gamma permettant de prévoir le sens d'une réaction redox.



Par convention,  $E^\circ$  est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) où le couple  $H^+/H_2$  est considéré comme ayant un potentiel nul. Cette électrode de référence est difficilement réalisable dans un laboratoire. On se sert plutôt d'autres électrodes de référence, comme celles au calomel saturée en KCl (ECS) ou Ag/AgCl, dont le potentiel peut être défini par rapport à ENH (figure 8).

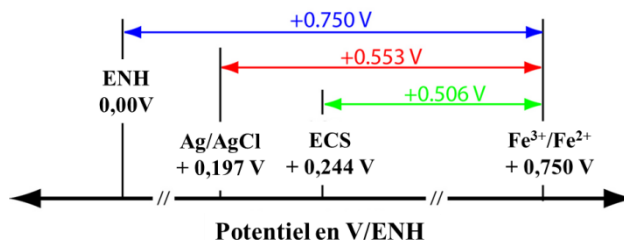
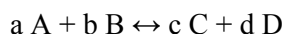


Figure 8 : Le potentiel de quelques électrodes de référence en milieu aqueux par rapport à ENH.

Après ce bref rappel, nous allons relier l'électrochimie à la thermodynamique. Prenons l'exemple de la réaction suivante :



a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques des espèces correspondantes et  $[A]_t$ ,  $[B]_t$ ,  $[C]_t$  et  $[D]_t$  les concentrations respectives de ces espèces à un instant t (hors équilibre) et  $[A]_{eq}$ ,  $[B]_{eq}$ ,  $[C]_{eq}$  et  $[D]_{eq}$  les concentrations respectives à l'équilibre.

Le quotient de réaction «  $Q_r$  » (hors équilibre) est donné par l'équation 2:

$$Q_r = \frac{[C]_t^c \times [D]_t^d}{[A]_t^a \times [B]_t^b} \quad \text{Équation 2}$$

Et la constante d'équilibre « K » est donnée par l'équation 3 :

$$K = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b} \quad \text{Équation 3}$$

La variation de la fonction enthalpie libre de la réaction notée  $\Delta_r G$  (où G est enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs) peut être présentée par soit par l'équation 4 ou l'équation 5:

$$\Delta_r G = RT \times \ln \frac{Q_r}{K} \quad \text{Équation 4}$$

$$\Delta_r G = -nFE \quad \text{Équation 5}$$

Avec,

$R$  : la constante des gaz parfaits, ( $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : la température en kelvin

$F$  : la constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ )

$n$  : le nombre d'électrons transférés

$E$  : le potentiel de la réaction en volt

En combinant l'équation 4 et l'équation 5 on peut écrire E (équation 6) :

$$E = \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{K}{Q_r} \quad \text{Équation 6}$$

A l'équilibre,  $Q_r = K$  ; et  $\Delta_r G = 0$  et  $E = 0$

Et si  $Q_r = 1$  ;  $\Delta_r G = -RT \ln K = \Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$

Avec,  $\Delta_r G^\circ$  : la variation de l'enthalpie libre **standard** ;  $E^\circ$  : le potentiel **standard**

Ceci permet d'avoir  $E^\circ$  (équation 7) et E (équation 8) :

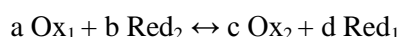
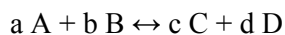
$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{Équation 7}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_r \quad \text{Équation 8}$$

Si l'on remplace R et F dans l'équation 8 par leurs valeurs à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et que l'on multiplie par  $\ln 10$  on peut obtenir l'équation de Nernst (équation 9) :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{F} \log Q_r \quad \text{Équation 9}$$

Si la réaction de départ n'était rien qu'une équation d'oxydoréduction :



dans ce cas :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}{[\text{Ox}_2]^c \cdot [\text{Red}_1]^d}$$

Où  $E^\circ = E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$

Le tableau 2 montre la variation de  $\Delta_r G$  et de E en fonction de K et permet de distinguer deux types de réactions :

Tableau 2 : Variation de  $\Delta_r G$  et de E en fonction de la constante d'équilibre (K).

Valeur de K	Thermodynamique	Electrochimie	Type de réaction
Si $K > 1$	$\Delta_r G$ est négative	E est positif	Réaction spontanée
Si $K < 1$	$\Delta_r G$ est positif	E est négatif	Réaction non-spontanée

Selon que la réaction soit spontanée ou non-spontanée on distingue deux systèmes électrochimiques :

- les piles (ou cellules galvaniques) ayant  $\Delta_r G < 0$  (et  $E > 0$ ) : les réactions électrochimiques, permettent de transformer l'énergie chimique en énergie électrique ;
- les électrolyseurs ayant  $\Delta_r G > 0$  (et  $E < 0$ ) : lors d'une électrolyse, une énergie électrique est nécessaire pour provoquer des réactions électrochimiques

Par convention, dans les deux systèmes, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est appelée **anode** et l'électrode où se produit la réduction est appelée **cathode**. Pour un électrolyseur la cathode a un signe (-) et l'anode un signe (+) alors que pour une pile les signes sont inversés.

Comme nous allons le voir ultérieurement, le potentiel de la réduction du  $\text{CO}_2$  est très cathodique ( $\Delta_r G > 0$ ), donc cette réduction nécessite un apport d'énergie pour se produire, raison pour laquelle nous parlons d'électrolyse du  $\text{CO}_2$  ou d'électroréduction du  $\text{CO}_2$ .

## 2.2 L'électrolyse

L'électrolyse permet de provoquer des réactions d'oxydoréduction dans le sens contraire à celui de l'évolution thermodynamiquement favorable. L'origine du mot vient de « *électro* » pour désigner l'électricité et « *lyse* » (du grec *lysis*) qui signifie dissolution ou décomposition. La première électrolyse a été celle de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), réalisée en 1800 ; elle permettait sous effet d'un courant électrique de décomposer  $\text{H}_2\text{O}$  en dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et dioxygène ( $\text{O}_2$ ). L'eau s'oxyde à l'anode pour produire  $\text{O}_2$  et se réduit à la cathode pour produire  $\text{H}_2$ . Lors d'une réaction d'oxydation, les électrons passent de l'électrolyte à l'électrode et le courant est considéré « positif ». Inversement, quand les électrons passent de l'électrode vers l'électrolyte, c'est une réaction de réduction et le courant est considéré « négatif ». Lors de l'électrolyse du  $\text{CO}_2$  tous les courants mesurés sont donc des courants négatifs.

Une électrolyse peut être réalisée selon trois approches, soit par application d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail (siège de la réaction) et l'électrode de référence et l'approche sera nommée électrolyse potentiostatique, soit par application d'un courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (électrode qui joue le rôle opposé à l'électrode de travail) et l'approche sera nommée électrolyse intensiostatique, soit par application d'une tension entre les bornes des électrodes de travail et auxiliaire, sans que l'emploi d'une électrode référence soit nécessaire.

- Durant l'électrolyse intensiostatique l'expérimentateur applique un courant constant à l'électrode de travail et mesure la variation du potentiel en fonction du temps. Le principal inconvénient est que l'intensité du courant n'est pas un paramètre qui permet de contrôler la sélectivité de la réaction car le potentiel varie. Cette technique est néanmoins généralement préférée pour les procédés d'électrosynthèse à l'échelle industrielle, car il n'y a pas de potentiostat de puissance en industrie.
- Pour l'électrolyse potentiostatique en continu, l'expérimentateur applique une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et la référence et suit la variation du courant en fonction de temps (mesure de la charge). Cette approche permet un meilleur contrôle de la sélectivité de la réaction car c'est le potentiel qui régit ce paramètre.

Le générateur utilisé pour une électrolyse est un potentiostat. Il peut être équipé d'un coulomètre permettant de mesurer la quantité de charge mise en jeu (équation 10).

$$Q(C) = \int idt(s) \quad \text{Équation 10}$$

On rappelle que la charge élémentaire  $e$  est de  $1,602 \times 10^{-19}$  C, et qu'une mole d'électrons correspond à une charge  $F = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La loi de Faraday permet de calculer la charge (équation 11) nécessaire pour produire un équivalent-gramme d'une substance quelconque.

$$Q = \frac{m}{M} \times n_e F \quad \text{Équation 11}$$

Avec

$n_e$  = nombre d'électrons nécessaire pour former la substance.

$M$  = masse molaire de la substance (g/mol).

$m$  = masse de substance (g).

Lors d'une électrolyse si la charge mise en jeu sert uniquement à produire cette substance, le rendement faradique (Rf) de formation de cette substance est de 100%.

Prenons l'exemple de l'électrolyse du  $\text{CO}_2$  en présence de protons, où plusieurs produits peuvent être formés comme  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{HCOOH}$ . Au cours de l'électrolyse, des échantillons (liquide et gaz) sont prélevés, analysés, et quantifiés pour calculer le nombre de mol expérimental ( $n_{ex}$ ). La charge, au moment des prélèvements, permet de calculer le nombre de moles théorique de chacun de ces produits ( $n_{th}$ ) en considérant que la transformation est quantitative. Le rendement faradique (Rf) de la réaction est alors donné par l'équation 12 :

$$Rf = \frac{n_{ex}}{n_{th}} \times 100 \quad \text{Équation 12}$$

Avec :

$n_{ex}$  : nombre de mol expérimentale

$n_{th}$  : nombre de mol théorique

Ce rendement nous renseigne sur la sélectivité de la réaction vers un produit donné, paramètre important pour l'évaluation des performances d'un électrocatalyseur.

Lors d'une électrolyse potentiostatique, il est possible de suivre l'évolution du courant  $i$  mesuré en fonction du temps. Sachant que  $i$  dépend de la surface ( $S$ ) de l'électrode, le courant est souvent normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté comme le montre l'équation 13 sous la forme d'une densité de courant :

$$j = \frac{i}{S} \quad \text{Équation 13}$$

Avec,

$j$  : densité de courant ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$i$  : courant (mA)

$S$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

La densité de courant renseigne de la cinétique de la réaction (relation de Butler-Volmer), et plus la densité de courant est importante, plus la réaction est rapide. Si l'on multiplie le Rf d'un produit quelconque par la densité de courant, on obtient la **densité de courant partielle** ( $j_p$ ) de formation de ce produit (équation 14) :

$$j_p = j \times Rf \quad \text{Équation 14}$$

Les densités de courants partielles renseignent à la fois de l'activité et de la sélectivité d'un électrocatalyseur.

Suite à ce bref rappel d'électrochimie, nous allons relater l'état de l'art relatif à la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>.

### 3 La réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>

Pour mieux comprendre la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub>, il est utile d'aborder méthodiquement cette chimie, à partir des étapes de réduction mono-électroniques successives de la forme la plus oxydée (+IV) du carbone qui est dans la molécule de CO<sub>2</sub> pour arriver au méthane, où le carbone est présent sous sa forme la plus réduite (-IV). Plusieurs autres produits peuvent être obtenus suite à la réduction du CO<sub>2</sub>, les plus rencontrés sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Produits issus des réductions mono-électroniques successives du CO<sub>2</sub>

Degré d'oxydation du carbone	Molécule ou radical	Formation de dimère	Nom de la molécule	Produits dérivés importants
+4	CO <sub>2</sub>	-	Dioxyde de carbone	Cl-CO-Cl (Phosgène) NH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub> (Urée)
+3	CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	HCO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	Acide oxalique	-
+2	HCOOH CO	-	Acide formique Monoxyde de carbone	-
+1	HC <sup>•</sup> =O	HCO-COH	Glyoxal	-
0	H <sub>2</sub> C=O	-	Formaldéhyde	Formol (en solution aqueuse)
-1	H <sub>2</sub> C <sup>•</sup> -OH	HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	Ethylène glycol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (Oxyde d'éthylène)
-2	CH <sub>3</sub> OH	-	Méthanol	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> (Éthylène) CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub> (DME)
-3	H <sub>3</sub> C <sup>•</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Éthane	-
-4	CH <sub>4</sub>	-	Méthane	-

Certaines réductions conduisent à la formation d'une espèce radicalaire qui spontanément dimérise, en formant une liaison C-C. C'est la raison pour laquelle apparaissent l'acide oxalique, le glyoxal, l'éthylène glycol et l'éthane comme produits de réduction. Pour un nombre pair d'électrons apporté au

CO<sub>2</sub> ce sont les formes monomères (acide formique, formaldéhyde, méthanol et méthane) qui sont stables.

Les potentiels standards de la réduction du CO<sub>2</sub> sont donnés à titre indicatif pour ces produits dans le tableau 4.

Tableau 4 : Potentiels standards pour différentes réactions de réduction du CO<sub>2</sub>

Produits	Réaction	E°(V) <sup>a</sup>
Ion radicalaire	CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	-1,90
Acide oxalique	2CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0,49
Acide formique	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCO <sub>2</sub> H	-0,61
Monoxyde de carbone	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0,53
Carbone	CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → C + 2H <sub>2</sub> O	-0,20
Formaldéhyde	CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0,48
Méthanol	CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0,38
Méthane	CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-0,24
Hydrogène <sup>b</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	-0,41

<sup>a</sup> Valeurs estimées sur la base des données thermodynamiques, en milieu aqueux à une température de 25 °C et par rapport à une électrode normale à hydrogène et à pH neutre <sup>[10]</sup>.

<sup>b</sup> l'hydrogène n'est pas un produit de réduction du CO<sub>2</sub> mais il est renseigné à titre comparatif.

Le potentiel d'équilibre des produits formés par réduction du CO<sub>2</sub> est très proche de celui de la réduction de l'eau en hydrogène (E° = -0,41 V/ENH) à pH neutre. Néanmoins, la réduction du CO<sub>2</sub> ne se déroule pas facilement, et les potentiels réels de l'électrolyse du CO<sub>2</sub> sont beaucoup plus négatifs dans la plupart des cas que les potentiels standards. Cette surtension est liée à plusieurs facteurs comme la nature du solvant et du catalyseur. Mais la raison est que l'espèce intermédiaire CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>, formée par le transfert d'un premier électron, semble être essentielle lors d'une conversion électrochimique d'une molécule de CO<sub>2</sub>, quel que soit le produit final <sup>5</sup> comme le montre l'équation 15 :



L'apport de ce premier électron est donc supposé comme étant l'étape clé de l'activation chimique du CO<sub>2</sub> et intervient à un potentiel fortement négatif, que cela soit dans un milieu aqueux, à ≈ -1,90 V/ENH <sup>[11-12]</sup>, ou à -2,45 V/ENH <sup>[13]</sup> dans un milieu non aqueux comme le diméthylformamide (DMF). Ce potentiel très cathodique est dû à l'énergie de réarrangement entre la molécule du CO<sub>2</sub> qui est linéaire et l'anion radicalaire CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> qui est courbé (figure 9). Cette étape a été considérée comme l'étape cinétiquement déterminante pour la réduction de CO<sub>2</sub> <sup>[14]</sup>.

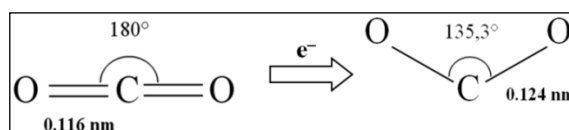


Figure 9 : Réarrangement de la molécule de CO<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>

Les premières études sur la réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone (REC du CO<sub>2</sub>) datent de plus d'un siècle. C'est en 1870, que la REC du CO<sub>2</sub> a été signalée pour la première fois, avec comme produit l'acide formique en solution aqueuse <sup>[15]</sup>. En milieu aqueux, la formation de l'acide formique est en concurrence avec celle de H<sub>2</sub>, due à la réduction de l'eau. Depuis le début des années 1900 jusqu'aux années 1980, la REC du CO<sub>2</sub> a été étudiée sur plusieurs types d'électrodes métalliques à forte surtension d'hydrogène, tels que le zinc amalgamé, le plomb, le cuivre amalgamé et le mercure, avec généralement l'acide formique comme produit principal <sup>[10]</sup>.

En 1967, Haynes et Sawyer <sup>[16]</sup> ont mené une étude potentiostatique sur des électrodes d' Au et de Hg dans le DMSO et ont montré que le CO et le formiate étaient les produits de la REC du CO<sub>2</sub>. En 1969, Paik *et al.* <sup>[17]</sup> ont réduit le CO<sub>2</sub> sur électrode de mercure dans une solution tamponnée neutre et acide. Le produit unique de réduction en solution neutre était l'acide formique, tandis que dans la solution acide, l'hydrogène était un coproduit. En 1970, Bewick *et al.* <sup>[18]</sup> ont utilisé un électrolyte à base d'ammonium quaternaire et ont observé la formation de l'acide glycolique sur des électrodes de Hg. Dans des conditions opératoires similaires Eggins *et al.* <sup>[19]</sup> ont obtenu l'oxalate sur une électrode de mercure et de graphite, alors que l'acide glycolique était observé sur une électrode en plomb.

L'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> par des complexes de métaux de transitions est plus récente. Ses origines remontent aux années 1970, mais le domaine a gagné en importance au cours des trente dernières années <sup>[20]</sup>. En 1975, Aresta *et al.* ont publié une structure cristalline du CO<sub>2</sub> lié à un complexe de métal de transition où ils montrent une liaison η<sup>2</sup>-bidentée impliquant un atome de carbone et un atome d'oxygène, avec courbure significative de la structure de la molécule du CO<sub>2</sub> <sup>[21]</sup>.

C'est à partir du début des années 1980, que la REC du CO<sub>2</sub> eut un regain d'intérêt, en raison des résultats prometteurs qui laissaient entrevoir la possibilité d'applications à l'échelle industrielle. En 1981, une étude aussi importante réalisée par Darensbourg *et al.* a montré l'intérêt des hydrures métalliques anioniques carbonyle, HM(CO)<sub>5</sub><sup>-</sup> (M = Cr, Mo, ou W) pour la REC. <sup>[22]</sup>

Au milieu des années 1980, Frese *et al.* <sup>[23]</sup> étudient la formation de méthanol par électroréduction du dioxyde de carbone sur plusieurs métaux et semi-conducteurs tels que le Ru, le Mo, le GaAs et le InP avec des résultats prometteurs, mais les densités de courant étaient inférieures à 1 mA.cm<sup>-2</sup> <sup>[23-25]</sup>. En 1985, Hori *et al.* découvrent que le cuivre métallique peut réduire le dioxyde de carbone en hydrocarbures (méthane, éthylène, etc.) <sup>[26-28]</sup> à des taux significatifs. Depuis, le cuivre est resté le métal le plus étudié pour la REC, étant le seul à donner des produits hydrocarbonés avec des rendements satisfaisants (> 50 %).

D'excellentes revues ont été publiées dans ce domaine et plusieurs articles de synthèse ont traité la REC <sup>[29-30]</sup>. Par exemple, Frese *et al.* <sup>[31]</sup> discutent de la réduction électrocatalytique sur des électrodes solides. Gattrell *et al.* <sup>[32]</sup> s'intéressent aux mécanismes fondamentaux de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>. En 2008, Hori a publié une revue générale <sup>[10]</sup>, dans laquelle il résume les progrès, en mettant l'accent sur les problèmes fondamentaux de la REC sur des électrodes métalliques et en particulier sur les aspects électrocatalytiques.

Cokoja *et al.* <sup>[33]</sup> publient une revue présentant un aperçu global des mécanismes catalytiques homogènes pour un grand nombre de complexes métalliques utilisés pour la REC. D'autres revues plus récentes comme celle de G. Vos *et al.* <sup>[34]</sup>, résument l'activité catalytique de différents complexes

de métaux de transition immobilisés sur des électrodes. Ils montrent que l'efficacité de ces électrodes modifiées est fonction de la nature du complexe, de l'électrolyte utilisé, du potentiel appliqué, mais surtout du procédé utilisé pour immobiliser ces complexes à la surface des électrodes.

D'une manière générale, en milieu liquide, deux facteurs majeurs influencent la sélectivité des produits ainsi que les mécanismes des réactions d'électroréduction du  $\text{CO}_2$ . Le premier facteur est lié à la nature du solvant aqueux ou organique, protique ou aprotique, alors que le deuxième est dû à la nature du catalyseur employé. Ce catalyseur peut être soit dissous et nous parlons dans ce cas d'une catalyse homogène, soit déposé sur l'électrode de travail ou formant lui-même l'électrode, c'est dans ce cas une catalyse hétérogène.

Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord des catalyseurs métalliques constituant eux-mêmes l'électrode et nous les classerons selon leur sélectivité en produits de réaction en milieu aqueux et non aqueux. Nous exposons l'influence de différents facteurs sur la sélectivité de la réaction.

Par la suite, une présentation des catalyseurs moléculaires du type complexe métallique, employés pour l'électrocatalyse homogène et hétérogène de la réduction du  $\text{CO}_2$  sera faite.

Finalement, l'utilisation des électrodes à diffusion de gaz pour La REC du  $\text{CO}_2$  en phase gaz sera abordée.

## 4 Réduction électrocatalytique du $\text{CO}_2$ en phase liquide

### 4.1 Electrocatalyse par les métaux

#### 4.1.1 *En milieu aqueux*

Il peut être avantageux que la réduction du  $\text{CO}_2$  soit étudiée en milieu aqueux, l'eau étant la molécule la plus abondante sur terre, c'est un solvant peu coûteux et non toxique. Par contre, plusieurs inconvénients sont attribués à l'utilisation de ce solvant, comme par exemple sa réduction qui rentre en compétition avec celle du  $\text{CO}_2$ , et cause une diminution du rendement faradique des produits de la réduction du  $\text{CO}_2$ . Le pH est un paramètre qu'il faut considérer dans une solution aqueuse étant donné qu'il favorise la présence ou non de certaines espèces dans le milieu. Sur la partie supérieure de la figure 10 est montrée l'espèce carbonatée prédominante en solution aqueuse en fonction du pH. Pour un pH basique entre 10 et 14, le  $\text{CO}_2$  est majoritairement sous la forme d'ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), entre 6,5 et 10 c'est l'ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  qui est la forme prédominante, alors qu'en milieu acide le dioxyde de carbone est présent sous la forme  $\text{CO}_2$  dissous (dans la limite de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans la solution aqueuse).

Les lignes obliques au centre de cette figure, montrent l'effet du pH sur le potentiel standard de certaines réactions de réduction du  $\text{CO}_2$ , il en est de même pour la réduction des protons (en pointillés). Plus la solution est basique, plus le potentiel d'équilibre est négatif. La partie inférieure de cette figure, représente l'équilibre acido-basique de l'acide formique en équilibre avec sa forme basique (ion formiate)  $\text{pK}_a=3,75$ .



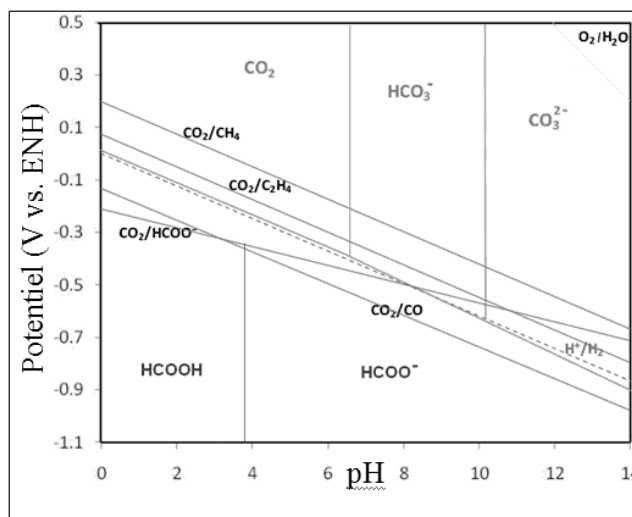


Figure 10 : Diagramme de Pourbaix pour différentes réactions de réduction du  $\text{CO}_2$  en milieu aqueux

Van Rysselberghe et Alkire <sup>[35]</sup> ont montré que la hauteur des vagues polarographiques ne dépendait pas de la concentration des espèces carbonatées dans la solution d'électrolyte, et ont conclu que durant la REC c'était la molécule de  $\text{CO}_2$  qui était concernée et que ce n'était ni le  $\text{HCO}_3^-$  ni le  $\text{CO}_3^{2-}$ . Hori et Suzuki ont vérifié ces derniers résultats en mesurant la densité du courant limite pour une solution mixte de 1 M de  $\text{HCO}_3^-$  et 0,05 M de  $\text{CO}_3^{2-}$  <sup>[26]</sup>. De plus, par une expérience de voltammétrie, ils ont pu montrer que ce n'était pas le  $\text{HCO}_3^-$  qui était réduit directement pour donner le  $\text{HCOO}^-$  mais le  $\text{CO}_2$  issu de la décomposition de  $\text{HCO}_3^-$  (équation 16):



Pour des meilleurs rendements de la REC il est préférable de travailler dans des conditions de pH où  $\text{CO}_2$  est majoritaire. Le  $\text{CO}_2$  dissous en milieu aqueux conduit à un pH acide. De ce fait, selon la nature de l'électrode, la réduction des protons en  $\text{H}_2$  l'emporte sur celle du  $\text{CO}_2$ . Dans des milieux neutres, où les protons ne sont pas majoritaires, les rendements faradiques de conversion du  $\text{CO}_2$  sont les plus élevés, et ce sont dans ces milieux que la plupart des études ont été réalisées.

Eggings *et al.* <sup>[36]</sup> ont étudié l'électroréduction du  $\text{HCO}_3^-$  en milieu aqueux neutre sur du carbone vitreux (CV) et ont confirmé que la décomposition du  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_2$  est bien l'étape déterminante pour cette réduction. De même, dans un milieu neutre, sur une électrode de Hg, ils ont montré que l'ion  $\text{HCOO}^-$  était le seul produit avec un rendement faradique proche de 100 %.

Schiffirin a effectué des mesures par photoémission pour l'étude de la réduction du radical anion  $\text{CO}_2^{\cdot -}$  formé sur une électrode de Hg, et a montré que le potentiel de la réduction du  $\text{CO}_2$  ne dépendait pas du pH <sup>[37]</sup>. Il a donc conclu que c'est l'eau qui fournissait les protons pour la formation de l'ion formiate via  $\text{CO}_2^{\cdot -}$ .

Hori et Suzuki ont confirmé cette dernière hypothèse et ont démontré que le potentiel d'électrode était constant pour un pH allant de 2 à 8, pour une densité de courant constante de 0,5 mA/cm<sup>2</sup>, pour la formation du  $\text{HCOO}^-$  sur une électrode de mercure <sup>[38]</sup>. Ils ont expliqué que le  $\text{CO}_2^{\cdot -}$  libre en solution,

ayant un carbone nucléophile, réagissait avec un proton de la molécule de H<sub>2</sub>O pour former le HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Le H<sup>+</sup> quant à lui ne va pas se lier à l'oxygène de CO<sub>2</sub><sup>-•</sup> vu que le pKa du couple CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>/ HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> est très bas (pKa=1,4)<sup>[39]</sup>. Ensuite c'est le HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> qui est réduit en HCOO<sup>-</sup>.

Différents types de matériaux à base de métaux ont été utilisés comme cathode pour la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>. Des semi-conducteurs<sup>[24]</sup>, des complexes<sup>[33]</sup>, des oxydes<sup>[40]</sup> et des alliages<sup>[41]</sup> ont été étudiés dans ce domaine, mais ce sont les métaux purs qui ont été les plus examinés<sup>[10]</sup>. Dans le domaine de la REC, le classement des métaux est fait en fonction de la sélectivité de la réaction. A conditions opératoires identiques, c'est la nature du catalyseur métallique qui régit la sélectivité de la réaction. Il existe deux voies principales pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> à deux électrons en présence de protons. La première mène au CO comme produit majeur et l'autre à l'ion formiate (HCOO<sup>-</sup>). Le Cu a une affinité particulière pour le CO adsorbé qui lui permet de réduire le CO<sub>2</sub> au-delà de deux électrons en méthane et autres hydrocarbures. Quant aux métaux comme le Ni et le Pt, ils présentent une faible surtension pour la réduction des protons, ce qui conduit à la formation de H<sub>2</sub> comme produit majoritaire. Le tableau 5 présente les quatre principaux groupes de métaux actifs pour l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> avec le rendement faradique des différents produits, le potentiel obtenu, ainsi que les densités de courant appliquées.

Tableau 5 : Classement des différents métaux en fonction des produits majoritaires<sup>[10]</sup>

Groupe	Métal	E (V vs. ENH)	j (mA/cm <sup>2</sup> )	Rendement faradique (%)							
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	EtOH <sup>a</sup>	PrOH <sup>b</sup>	CO	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	Total
(a)	Pb	-1,23	5	0	0	0	0	0	97,4	5	102,4
	Hg	-1,11	0,5	0	0	0	0	0	99,5	0	99,5
	Tl	-1,20	5	0	0	0	0	0	95,1	6,2	101,3
	In	-1,15	5	0	0	0	0	2,1	94,9	3,3	100,3
	Sn	-1,08	5	0	0	0	0	7,1	88,4	4,6	100,1
	Cd	-1,23	5	1,3	0	0	0	13,9	78,4	9,4	103
	Bi <sup>c</sup>	-1,56	1,2	-	-	-	-	-	77	-	-
(b)	Au	-0,74	5	0	0	0	0	87,1	0,7	10,2	98
	Ag	-0,97	5	0	0	0	0	81,5	0,8	12,4	94,6
	Zn	-1,14	5	0	0	0	0	79,4	6,1	9,9	95,4
	Pd	-0,80	5	2,9	0	0	0	28,3	2,8	26,2	60,2
	Ga	-0,84	5	0	0	0	0	23,2	0	79	102
(c)	Cu	-1,04	5	33,3	25,5	5,7	3	1,3	9,4	20,5	103,5 <sup>d</sup>
(d)	Ni	-1,18	5	1,8	0	0	0	0	1,4	88,9	92,4 <sup>e</sup>
	Fe	-0,57	5	0	0	0	0	0	0	94,8	94,8
	Pt	-0,67	5	0	0	0	0	0	0,1	95,7	95,8
	Ti	-1,20	5	0	0	0	0	0	0	99,7	99,7

a) éthanol ; b) n-propanol ; c) données prises de<sup>[42]</sup> à part pour le Bi de Kunugi et al.<sup>[43]</sup> ; d) la valeur totale comprend en plus du C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH (1,4 %), CH<sub>3</sub>CHO (1,1 %), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO (2,3 %) ; e) la valeur totale comprend en plus C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,2 %)

La figure 11 présente schématiquement les différentes voies possibles pour la conversion du CO<sub>2</sub>. La réaction notée "r.d.s." (*Rate determining step*), désigne l'étape limitante de la réaction, quel que soit le produit final. Une fois l'ion radicalaire CO<sub>2</sub><sup>-•</sup> formé, chaque groupe de métaux suit une voie réactionnelle qui dépend des interactions entre le métal et cet ion radicalaire. Les flèches pointillées en gris, présentent des réactions possibles comme par exemple l'association d'un H<sub>ads</sub> et d'un CO adsorbé voire d'un CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>.

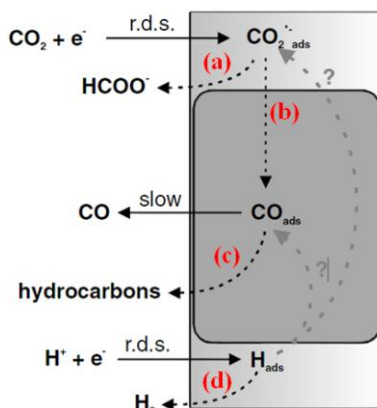


Figure 11 : Différentes voies de réduction du  $\text{CO}_2$  [32]

La géométrie exacte de  $\text{CO}_2^-$  n'est pas exactement connue et dépend de la nature de l'électrode. Des structures possibles pour le  $\text{CO}_2^-$  adsorbé sur la surface d'un catalyseur métallique, sont présentées figure 12 [32].

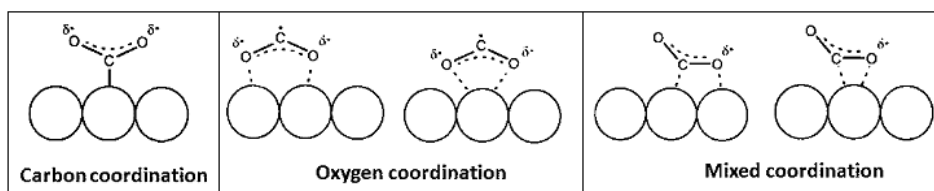


Figure 12 : Structures possibles pour le  $\text{CO}_2^-$  adsorbé

La répartition des différents métaux constituant chaque groupe ainsi que les mécanismes sont présentés ci-dessous :

- Le groupe (a) comprend notamment les métaux Pb [44], Hg, In [45], Sn [46], Cd, Tl et Bi, qui présentent une forte surtension d'hydrogène, une adsorption négligeable du CO, et une forte surtension  $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$  [14]. Le produit majeur obtenu avec les métaux de ce groupe est l'ion formiate. Le mécanisme est présenté dans la figure 13.

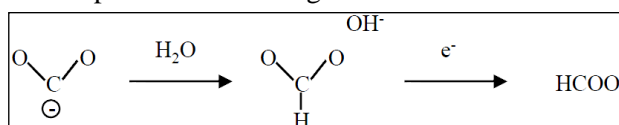


Figure 13 : Mécanisme de formation du  $\text{HCOO}^-$

- Le groupe (b) comporte notamment Au, Ag, Zn, Pd et Ga, qui présentent une surtension moyenne  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , une faible adsorption de CO, et conduisent majoritairement au CO. La raison est que ces métaux sont capables de catalyser la rupture d'une liaison (C-O) de la molécule de  $\text{CO}_2$  et ont tendance à adsorber faiblement le CO ce qui permet sa libération [14]. Le mécanisme est présenté dans la figure 14.

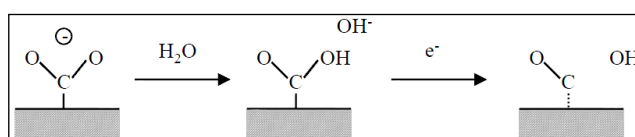


Figure 14 : Mécanisme de formation du CO

- Le groupe (c) ne comporte que le Cu. Ce métal a des propriétés uniques envers la réduction du  $\text{CO}_2$ . Il est le seul métal connu à pouvoir réduire le  $\text{CO}_2$  jusqu'au  $\text{CH}_4$ , où le carbone se trouve à son degré d'oxydation le plus bas (-IV). Le Cu peut être considéré comme un métal du groupe (b) ayant des interactions spécifiques avec le CO lui permettant de le réduire au-delà de deux électrons <sup>[14]</sup>.

D'autres produits peuvent être obtenus sur une électrode de cuivre comme l'éthylène, le méthanol, l'éthanol, le propanol, etc. A cause de sa réactivité spéciale envers la réduction du  $\text{CO}_2$ , le Cu est parmi les métaux les plus étudiés dans le domaine. Récemment, une nouvelle méthodologie expérimentale impliquant une cellule électrochimique couplée à la chromatographie gazeuse (GC) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour l'identification et la quantification des gaz et des produits liquides respectivement a été mise au point <sup>[47]</sup>. Avec cet équipement les auteurs ont étudié en détail l'activité électrocatalytique du cuivre à différents potentiels d'électrolyse et ont observé un total de 16 produits, dont cinq ont été détectés pour la première fois, offrant ainsi la vue la plus complète de la réaction de réduction électrocatalytique du  $\text{CO}_2$ . Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la REC sur le cuivre <sup>[48]</sup>. Les plus récents sont ceux de Schouten *et al.* <sup>[49]</sup>. Ils diffèrent un peu des mécanismes proposés précédemment, mais semblent être les plus cohérents avec les données expérimentales disponibles. Ils proposent une voie C1, pour les produits contenant un seul carbone (figure 15), comme le méthanol et l'éthane et une voie C2 pour les produits à deux carbones comme l'éthylène (figure 16).

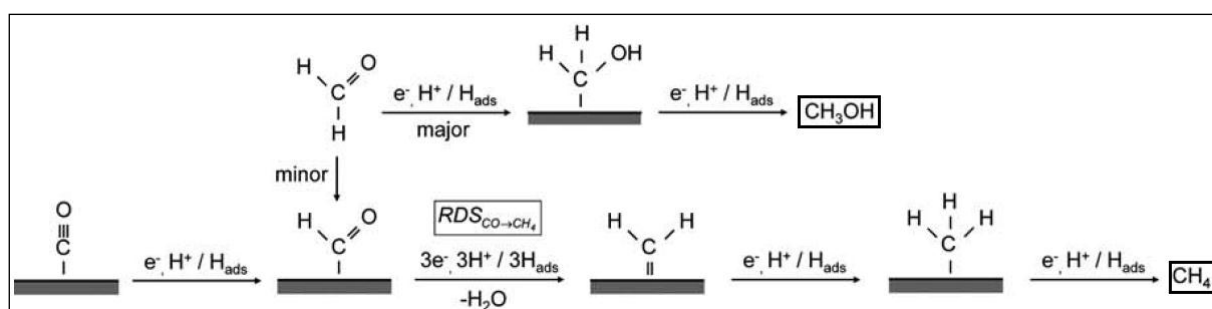


Figure 15: Mécanisme de formation du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur Cu, selon Schouten <sup>[49]</sup>

Pour la formation du méthanol, ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Bowker et de Nakatsuji <sup>[50-51]</sup> qui proposent la formation de l'ion formiate  $\text{HCOO}^-$  comme intermédiaire qui ensuite se réduit en formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Pour la formation du méthane, le mécanisme proposé est similaire à celui de Hori, alors que pour l'éthylène, Hori suggère l'association de deux  $\text{CH}_2$  pour la formation de  $\text{C}_2\text{H}_4$  <sup>[52]</sup>.

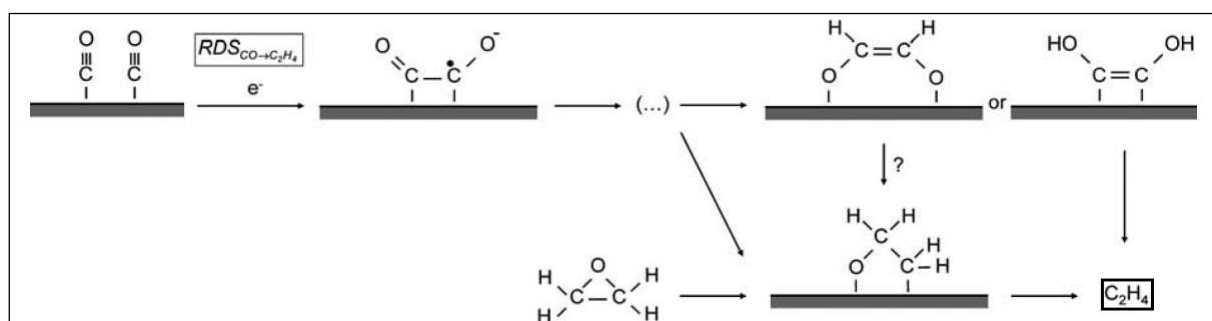


Figure 16 : Mécanisme de formation du  $\text{C}_2\text{H}_4$  sur Cu, d'après Schouten <sup>[49]</sup>

- Le groupe (d) est notamment composé des métaux Ni, Fe, Pt et Ti. Ces derniers ont une faible surtension  $H^+/H_2$  et présentent une forte adsorption du CO. La réaction principale sur ces métaux est donc la réduction de l'eau, ce qui produit du  $H_2$  majoritairement. Il faut noter que ce phénomène peut apparaître sur tous les métaux des autres groupes mais avec une moindre importance. Azuma *et al.* [53] ont montré qu'à haute pression en  $CO_2$  (60 bar) certains métaux de ce dernier groupe, comme le Ni et le Pt peuvent réduire le  $CO_2$  en CO et  $HCOO^-$ .

#### 4.1.2 En milieu organique

L'électroréduction du  $CO_2$  dans un milieu non aqueux présente plusieurs avantages sur celle en milieu aqueux. Notamment la solubilité du  $CO_2$  qui est plus élevée dans les solvants non aqueux utilisés pour la REC que celle des milieux aqueux. De plus, les solvants non aqueux permettent de travailler à des températures inférieures à 0 °C (ce qui augmente la concentration de  $CO_2$  dissous). La concentration du  $CO_2$  dissous peut être 10 fois celle dans l'eau dans des solvants comme le méthanol (tableau 6) [54].

Tableau 6 : Solubilité du  $CO_2$  dans différents solvants [54].

Solvant	Concentration du $CO_2$ dissous en mol/L (25 °C et 1 atm)
Tetrahydrofuran (THF)	0,205 ± 0,008
Acétonitrile (ACN)	0,279 ± 0,008
Diméthylformamide (DMF)	0,199 ± 0,006
Diméthylsulphoxide (DMSO)	0,138 ± 0,003
Carbonate de propylène (PC)	0,140 ± 0,003
Méthanol	0,33 ± 0,01

Dans un milieu hydro-organique, la quantité d'eau peut être connue avec précision, ce qui permet d'étudier l'effet de la réduction de l'eau sur les produits de la réaction. Le carbonate de propylène est le milieu non aqueux aprotique le plus utilisé, et le solvant plus connu comme milieu non aqueux protique est le méthanol. Dans ce dernier, des réactions d'estérification des produits formés peuvent intervenir, dans ce cas le formiate de méthyle est formé en plus de l'acide formique.

L'effet du milieu sur les produits de la réaction sur une électrode de Pb ainsi que sur le contrôle cinétique de la réaction sont présentés dans le tableau 7 [55]. Il faut remarquer qu'un même métal peut avoir une sélectivité différente dans différents milieux. Des produits comme l'acide oxalique et glyoxylique apparaissent en milieu aprotique, ceci est dû à la dimérisation des ions radicalaires  $CO_2^{\cdot-}$  qui en absence de protons ne conduisent pas à l'acide formique mais aux ions oxalate.

Tableau 7 : Produits formés dans différents milieux sur électrode de Pb [55]

Milieux étudiés	Contrôle cinétique	Potentiel de réduction	Produits formés
Aqueux basique	Diffusion	1,6 V vs. ECS	Formiate
Non-aqueux aprotique	Diffusion	2,5 V vs. Ag/AgCl	Acide formique Acide oxalique (traces de glyoxylique)
Non-aqueux protique	Complexe ( $v < 40mV/s$ ) Diffusion ( $v \geq 40mV/s$ )	1,58 V vs. Ag/AgCl	Acide formique

Milieu aqueux basique (pH entre 7 et 9) ; milieu organique (0,2 M TEAP – PC) ; milieu non-aqueux protique (0,2 M NaOH – MeOH)

Par analogie avec le milieu aqueux, le tableau 8 présente les rendements faradiques des produits de la réduction du CO<sub>2</sub> sur diverses électrodes métalliques dans 0,1M TEAP/ PC avec une teneur en eau de 300 ppm. La charge électrique mise en jeu est de 100 C et le potentiel appliqué est de -2,8 V vs. Ag/AgCl (0,01 M LiCl + 0,1 M TEAP)/PC.

En milieu non aqueux, les métaux peuvent aussi être divisés en trois groupes en fonction de la sélectivité de la réaction. Le groupe (I) ayant C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> comme produit majoritaire de la réduction du CO<sub>2</sub>. Bien que le solvant soit non aqueux, cela n'empêche pas la présence de traces d'eau, ce qui justifie la formation des acides glyoxylique et glycolique, qui sont des produits de réduction de l'acide oxalique, correspondant à des réactions impliquant nécessairement des protons.

Tableau 8 : Rendements faradiques sur des électrodes métalliques <sup>[10]</sup>

Groupe	Métal	Rendement faradique (%)					
		(COOH) <sub>2</sub>	HCOCOOH	HCOOH	CO	H <sub>2</sub>	Totale
(I)	Pb	76,6	2,9	2,5	10,4	0,0	92,4
	Hg	60,2	1,0	1,2	17,8	0,0	80,2
	Tl	70,4	1,0	2,1	3,1	0,0	76,6
(II)	Fe	46,1	-	1,4	15,6	22,2	85,3
	Cr	31,8	1,0	4,4	11,2	36,5	84,9
	Mo	29,5	-	5,4	13,9	40,9	89,7
	Pd	21,8	-	3,1	51,9	0,0	76,8
	Cd	21,6	3,9	1,5	63,1	0,0	90,1
	Ti	19,9	1,2	4,2	20,1	45,4	90,8
	Nb	7,5	0,8	8,1	6,8	49,4	72,6
(III)	Cu	0,6	-	-	74,9	0,0	75,5
	Sn	1,9	1,0	3,5	81,1	0,0	88,2
	Ag	1,4	-	2,1	77,4	1,9	82,8
	Zn	0,4	-	-	89,7	0,0	90,1
	In	0,2	-	2,3	89,2	0,0	91,7
	Au	0,2	-	3,7	83,2	13,9	100,9
	Ni	0,2	-	8,3	45,7	44,0	98,2
	Pt	1,0	-	7,7	66,6	17,4	92,7

Le groupe (III) ayant une sélectivité prédominante vers le CO. Le groupe (II) aboutit à des rendements comparables en CO et C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ces rendements ont été confirmés par d'autres chercheurs à l'exception pour le Pt. Tomita *et al.* ont remarqué que des ions Ag<sup>+</sup> peuvent facilement fuir de l'électrode de référence utilisée dans un milieu non aqueux comme l'acétonitrile. Ces ions peuvent alors se déposer sur l'électrode de Pt, ce qui modifie par conséquent la sélectivité de la réaction pour donner du CO comme produit majeur. Une électrode de Pt non contaminée par Ag donne majoritairement du (COOH)<sub>2</sub>.

Ikeda *et al.* ont étudié l'effet de traces d'eau dans le carbonate de propylène (PC) et ont montré leur influence sur les produits de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> (tableau 9).

Tableau 9 : Effet de la présence d'eau dans un milieu organique 0,1M TEAP/PC<sup>[56]</sup>

Cathode	Pourcentage d'eau ajouté (%) <sup>*</sup>	Rendement faradique (%)				
		(COOH) <sub>2</sub>	HCOCOOH	HCOOH	CO	Totale
Pb	0	73,3	3,4	2,2	11,0	89,9
	0,83	9,8	0	56,9	14,4	81,1
	4,2	traces	0	72,8	8,6	81,4
In	0	0,1	0	1,3	85,3	86,7
	0,83	0	0	33,3	57,8	91,1
	4,2	0	0	63,6	20,0	83,6

<sup>\*</sup>La concentration initiale de l'eau dans 0,1 M TEAP/PC est de 0,032 %

En milieu non aqueux aprotique, les deux voies principales de la REC restent les mêmes, mais en absence de protons, l'ion radicalaire CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> ne conduit pas à HCOO<sup>-</sup>, mais se dimérise en ion oxalate (COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Pour les métaux du groupe (b) le CO reste le produit majoritaire, mais les mécanismes réactionnels ne sont pas les mêmes. Pour d'autres métaux comme le cadmium, l'étain et l'indium la sélectivité change d'un milieu à un autre comme le montre le tableau 10<sup>[57]</sup>.

Tableau 10 : Sélectivité de la réaction dans différents milieux selon les métaux<sup>[57]</sup>

Milieu non-aqueux (PC)	Milieu aqueux	
	CO	HCOO <sup>-</sup>
CO	Au, Ag, Cu, Zn	Cd, Sn, In
COO <sup>2-</sup>	-	Hg, Tl, Pb

### 4.1.3 Paramètres influençant la REC

En égard du pH et de la nature (aqueux ou organique) du solvant, plusieurs paramètres peuvent influencer la sélectivité de la REC du CO<sub>2</sub> pour un même catalyseur.

#### a ) Effet de la température

Hori *et al.* ont étudié l'effet de la température sur les rendements faradiques des produits de réduction du CO<sub>2</sub> sur une électrode de cuivre dans différents solvants<sup>[28]</sup>. Pour une gamme de température allant de 0 à 40 °C, le rendement faradique en méthane formé va de 65 % à 5 % respectivement. L'effet inverse se produit pour l'éthylène: à 0 °C, le rendement est extrêmement faible (≈ 3 %) et atteint 20 % pour une température de 40 °C.

Plusieurs études ont montré l'effet de la température sur la REC du CO<sub>2</sub> surtout dans le méthanol, dans lequel il est possible de travailler à basse température. Otha *et al.* ont travaillé dans le méthanol<sup>[58]</sup> avec du KOH comme sel support sur une électrode de Ag à 0, -15 et -25 °C. A un potentiel de -5,75 V/ENH, ils observent également que la formation de H<sub>2</sub> diminue avec la température alors que le rendement faradique du produit majoritaire, qui est le CO, augmente pour atteindre son maximum (80 %) à une température de -25 °C. Les mêmes phénomènes ont été observés pour des électrolyses réalisées à -2,15 V/ENH mais sur une électrode de Au<sup>[59]</sup>.

**b ) Effet du potentiel appliqué**

Le potentiel appliqué influence les produits de la réduction. Kaneco *et al.* ont réalisé des électrolyses en milieu 5 mM TEAP/méthanol sur une électrode de cuivre, à une température de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  en faisant varier le potentiel de  $-2,25$  à  $-4,25$  V/ENH. Les rendements faradiques des différentes électrolyses sont résumés dans le tableau 11 <sup>[60]</sup>. On remarque que le rendement faradique en méthane est de 5,9 % pour un potentiel de  $-2,25$  V/ENH, puis il augmente avec la diminution du potentiel pour atteindre un maximum de 28,1 % à  $-3,75$  V/ENH. Pour l'acide formique, le meilleur rendement (23,2 %) est obtenu pour  $-2,75$  V/ENH, alors que pour le même potentiel, le Rf en CO est de 67,8 %.

Gupta *et al.* <sup>[32]</sup> ont aussi étudié l'influence du potentiel appliqué dans une solution de 0,1M  $\text{KHCO}_3$  sur une électrode en cuivre. Ils ont remarqué que la densité de courant pour tous les produits augmentait en allant vers des potentiels plus négatifs comme le montre la figure 17.

Tableau 11 : Variation du rendement faradique en fonction du potentiel appliqué <sup>[60]</sup>

Potentiel (V vs. ECS)	Rendement faradique (%)				
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	CO	HCOOH	$\text{H}_2$
-2,5	5,9	1,2	54,2	20,0	6,7
-3,0	16,4	5,2	67,8	23,2	4,9
-3,5	26,9	7,2	48,0	9,4	3,1
-4,0	28,1	6,6	66,7	16,0	4,1
-4,5	2,2	2,2	40,1	14,2	10,1

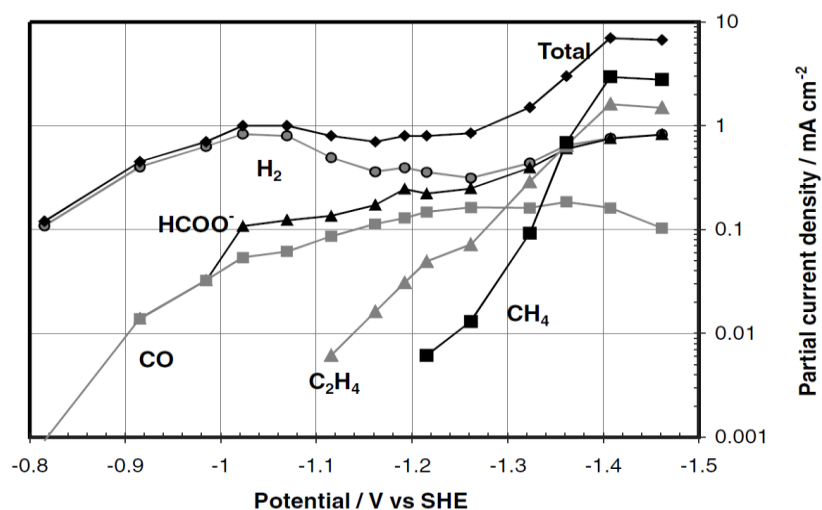


Figure 17 : Effet du potentiel appliqué sur la densité du courant partiel pour différents produits de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur une électrode de cuivre <sup>[32]</sup>

**c ) Effet de la pression**

Des études menées sur différents métaux (Pb, In, Hg) en milieu aqueux sous haute pression ont mis en évidence la possibilité d'obtenir d'excellents rendements faradiques en acide formique en imposant de fortes densités de courant. Sur des électrodes de Sn et de Pb, Hara *et al.* <sup>[61]</sup> obtiennent



respectivement des rendements faradiques en acide formique de 92 % et 95 % sous une pression de CO<sub>2</sub> de 30 bars.

Des travaux ont été réalisés sur une électrode de Ni sous pression pour augmenter la solubilité du CO<sub>2</sub> en solution aqueuse et par conséquent la quantité de molécules de CO<sub>2</sub> adsorbées à la surface du Ni <sup>[62]</sup>. En effet, la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'eau à 25 °C n'est que de 0,033 mol/L alors qu'en augmentant la pression à 60 bar, la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'eau à la même température est de 1,7 mol/L. Des travaux similaires ont été effectués sur une électrode de Fe <sup>[63]</sup>. Les électrolyses menées en milieu aqueux sous 30 bars de CO<sub>2</sub>, donnent de l'acide formique avec un rendement faradique de 60 %. En comparaison, Hori *et al.* <sup>[57]</sup> ont rapporté que le CO<sub>2</sub> ne peut pas être réduit sur une électrode de Fe sous 1 bar en milieu aqueux et que le seul produit obtenu est le dihydrogène.

Pour les métaux du groupe (a) et (b), il a été démontré que la haute pression a comme conséquence d'augmenter le rendement faradique des produits finaux mais n'affecte pas la sélectivité de la réaction. Par contre, pour le groupe (c), représenté par le Cu, l'effet de la pression est plus important et cause un changement dans la sélectivité de la réaction. A haute pression, le cuivre perd sa particularité de pouvoir réduire le CO<sub>2</sub> en hydrocarbures, et les produits finaux de la réaction sont le CO et le HCOOH. Pour le groupe (d), l'effet de la pression est aussi important et la réduction de l'eau en H<sub>2</sub> passe en réaction secondaire, par conséquent les rendements faradiques en CO et HCOOH augmentent. Le tableau 12 montre des résultats représentatifs de l'effet de la pression <sup>[54]</sup>.

Tableau 12 : Différents travaux présentant l'effet de la pression <sup>[54]</sup>.

Conditions	Electrode					
	Ag	In	Cu		Ag	DDB <sup>(a)</sup>
Electrolyte	KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	TBABF <sub>4</sub>	KOH	TBABF <sub>4</sub>
Solvant	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>(c)</sup>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH
Temperature (K)	298	298	273	298	248	298
Pression (atm)	30	60	1	40	1	40
Produit	CO	HCOOH	CH <sub>4</sub>	CO	CO	CO
Rendement faradique	76	108	40	87	90	42
DCP <sup>(b)</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	151	215	10	288	18	84
Potentiel appliqué	-	-	-1,9	-2,3	-6,0	-4,0
Electrode de référence	-	-	ECS	Ag	ECS	W

<sup>(a)</sup> Diamant dopé au bore ; <sup>(b)</sup> densité de courant partiel; <sup>(c)</sup> avec irradiation à l'ultrason

#### d ) Effet de l'électrolyte support

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'étude de l'influence de l'électrolyte support. Plusieurs études révèlent que le rendement faradique et la sélectivité sont liés à la nature du cation ou de l'anion présent dans la solution électrolytique.

Kaneco *et al.* <sup>[64]</sup> se sont intéressés à la REC sur une électrode de cuivre en milieu méthanol et en testant différents sels supports à base de lithium (LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>COOLi). Le meilleur rendement faradique en méthane obtenu est de 72 % en présence d'anion perchlorate.

D'autres études similaires ont été réalisées sur des sels à base de potassium <sup>[65]</sup> et de césium <sup>[66]</sup> en milieu méthanol et sur une électrode de cuivre. En se basant sur les travaux de Kaneco, on peut dire que l'espèce anionique de l'électrolyte a une influence sur le rendement faradique de la réduction du CO<sub>2</sub> en méthane. La sélectivité en produit est plus importante avec l'anion acétate et diminue suivant l'ordre  $CH_3COO^- > SCN^- > Cl^- > I^- > Br^-$ .

Kyriacou *et al.* <sup>[67]</sup> ont montré l'effet de la nature du cation de l'électrolyte support lors des électrocatalyses en réduction, menées sur du cuivre en milieu aqueux et à température ambiante. Il apparaît également que la formation d'éthylène est liée à la taille du cation. Les rendements faradiques sont d'autant plus importants que le cation est volumineux ( $Cs^+ \gg K^+ > Na^+ > Li^+$ ). Inversement, la formation d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la taille du cation ( $Li^+ > Na^+ > K^+ \gg Cs^+$ ) et les rendements faradiques en H<sub>2</sub> obtenus sont respectivement de 68 %, 59 % et 56 %. Ce dernier phénomène s'inverse dans le méthanol et la formation de H<sub>2</sub> diminue avec la taille du cation.

L'utilisation de cations non métalliques tels que NH<sub>4</sub><sup>+</sup> conduit presque exclusivement à la formation de H<sub>2</sub> avec un rendement faradique de 92 %. La désactivation des électrodes durant une REC est attribuée surtout aux impuretés présentes dans l'électrolyte support, mais pas aux intermédiaires réactionnels ni à aucun produit de la réduction. En effet, le plus pur des sels commerciaux contient quelques ppm de métaux lourds. A titre d'exemple le meilleur KHCO<sub>3</sub> contient 5 ppm de Pb et 5 ppm de Fe. Donc une solution de 0,1 M de KHCO<sub>3</sub> contient 1 μM d'ions métalliques, qui seront réduits en métaux au cours de la REC pour former une monocouche sur la cathode en moins de 10 min de réaction. Ce dépôt modifie la composition initiale de la cathode et change complètement la sélectivité de la réaction en favorisant la réduction de l'eau à celle du CO<sub>2</sub>. Des études effectuées par Hori *et al.* ont montré que même des adatoms déposés sur l'électrode, ont un effet énorme sur les produits finaux de la réaction. Dans une solution aqueuse (0,1M KHCO<sub>3</sub>) et pour un potentiel de -1,44 V/ENH, le Cu pur a une sélectivité de 69 % pour le CO, alors que celle du Cu modifié par des adatoms de Cd et de Pb est de 82 % et de 0 % respectivement <sup>[57]</sup>. Ce problème peut être résolu en purifiant la solution d'électrolyte par une pré-électrolyse avant de débiter l'étude sur une électrode quelconque, ou par recristallisation du sel électrolytique .

## 4.2 Electrocatalyse par les alliages métalliques

Après avoir étudié l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur plus de 32 métaux <sup>[68]</sup>, Azuma *et al.* se sont aussi intéressés à plusieurs alliages de Cu comme par exemple Cu/Ni, Cu/Sn, Cu/Pb, Cu/Zn, Cu/Cd et Cu/Ag en milieu aqueux (0,05M KHCO<sub>3</sub>) <sup>[41]</sup>. Le but n'était pas seulement de réduire la surtension nécessaire à la réduction du CO<sub>2</sub> mais surtout d'augmenter la sélectivité de la réaction vers CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Si la présence de quelques adatoms modifie la sélectivité de la réaction, un effet synergique entre les métaux d'un alliage pourra le faire aussi tout en réduisant la surtension nécessaire. C'est le cas d'un alliage Cu/Ni (90/10), où le méthanol est formé avec un rendement faradique de 7 %

à -0,9 V/ENH alors que sur les métaux élémentaires son rendement était nul. Il en est de même pour la formation du HCOOH sur un alliage Cu/Sn (57/43), comme le montre la figure 18. L'effet synergique entre ces 2 métaux est bien clair et la formation du HCOOH sur l'alliage commence vers -0,4 V/ENH alors que sur le Cu seul et Sn seul, elle débute vers -0,7 V/ENH et -0,95 V/ENH respectivement. Le rendement faradique en HCOOH est aussi affecté, et atteint un maximum de 56 % sur l'alliage à -1,3 V/ENH, alors qu'il n'est que de 30 % et 14 % sur le Cu et le Sn respectivement.

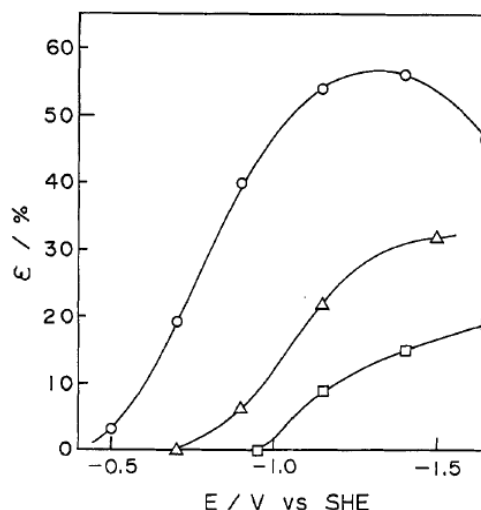


Figure 18 : Rendement faradique en HCOOH sur des électrodes de Cu ( $\Delta$ ), Cu/Sn ( $\circ$ ) et Sn ( $\square$ ) en fonction du potentiel appliqué <sup>[41]</sup>.

Christophe *et al.* se sont intéressés aux alliages Cu/Au en variant le pourcentage de Au ajouté, allant de 1 % à 50 % ( $Au_1Cu_{99}$ ,  $Au_{10}Cu_{90}$ ,  $Au_{20}Cu_{80}$ ,  $Au_{50}Cu_{50}$ ) <sup>[69]</sup>. Ils ont remarqué que la quantité de CO formé augmentait avec l'augmentation de la quantité de Au dans l'alliage, alors que celle du  $CH_4$  diminuait. Ils ont aussi étudié l'activité du Cu dans différents réseaux cristallins. Parmi les alliages c'est le  $Au_{50}Cu_{50}$  qui avait le rendement faradique le plus élevé en produit gazeux contenant du carbone (CO,  $CH_4$  et différents  $C_2$ ) pour un potentiel de -2,1 V/ENH pendant 3h, dans une solution aqueuse 0,01 M  $KH_2PO_4$  / 0,1 M  $K_2HPO_4$  et à 20 °C comme le montre le tableau 13.

Tableau 13 : Rendements faradiques en produits gazeux carbonés sur différentes électrodes <sup>[69]</sup>

Electrode	Rendement faradique (%) *
Cu (111)	22 ± 3
$Au_{50}Cu_{50}$	20 ± 5
Cu (100)	17 ± 9
$Au_{20}Cu_{80}$	16 ± 3
$Au_1Cu_{99}$	14 ± 3
$Au_{10}Cu_{90}$	12 ± 3
Cu (poly)	12 ± 8
Au	12 ± 2

\*  $E = -2,1$  V/ENH pendant 3h, dans une solution aqueuse 0,01 M  $KH_2PO_4$  / 0,1 M  $K_2HPO_4$  à 20 °C

Nogami *et al.* ont étudié l'électroréduction (par impulsions de potentiel) sélective de CO<sub>2</sub> en composés C<sub>2</sub> tels que CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur différents alliages Cu/Ag (87/13, 55/45, 28/72 et 13/87). Le rendement faradique des composés C<sub>2</sub> dépendait du rapport atomique dans les différents alliages ainsi que des impulsions anodiques et cathodiques appliquées. Le rendement maximum était de 54,2 % sur l'électrode Cu/Ag (28/72) pour des impulsions anodiques à -0,2 V/ENH et d'autres cathodiques à -1,8 V/ENH. Il a été constaté que la formation d'une couche d'oxyde de Cu ainsi que la désorption des intermédiaires de Ag sous polarisation anodique sont les facteurs clés pour la réduction sélective de CO<sub>2</sub> en composés C<sub>2</sub> sur des électrodes en alliage Cu/Ag [70].

Des études sur des alliages Sb-Pb-Pt/GC [71] ont également été présentées dans la littérature.

L'utilisation des alliages ne se limite pas à la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> mais elle est aussi impliquée dans la réduction chimique du CO<sub>2</sub> (en ajoutant un réducteur chimique). Komatsu et Kudo ont étudié l'effet catalytique de plusieurs alliages de type Raney (alliages contenant d'aluminium) dans le but de former du méthane à partir de la réduction chimique du CO<sub>2</sub>. L'addition de 0,2 g de Fe-Raney et 10 mmol de CsOH dans 8 mL H<sub>2</sub>O à 380 °C et à 320 atm, donne du formiate de césium avec un rendement de 32,9 %. L'addition supplémentaire de 0,05 g de Ru imprégné sur du carbone (Ru/C) modifie la sélectivité de la réaction et le produit majoritaire devient CH<sub>4</sub> avec un rendement faradique de 45,3 % alors que formiate de césium et le H<sub>2</sub> sont à 1,2 % et 30 % respectivement [72].

Malgré toutes les améliorations apportées à la REC du CO<sub>2</sub> sur des cathodes métalliques et les alliages de métaux, le problème de surtension n'est pas surmonté. Cette situation a incité des chercheurs à trouver des systèmes catalytiques capables d'améliorer la REC sur le plan de la sélectivité de la réaction ainsi que sur le plan énergétique en minimisant le potentiel de réduction.

### 4.3 Electrocatalyse par les catalyseurs moléculaires

Le but des études relatives à l'électrocatalyse de la réduction de CO<sub>2</sub> est de trouver le meilleur catalyseur, favorisant la réduction de CO<sub>2</sub> par rapport à celle des protons en H<sub>2</sub> et présentant une bonne sélectivité. Comme nous l'avons déjà vu, la réduction électrocatalytique directe du CO<sub>2</sub> sur des électrodes métalliques exige des potentiels standards allant jusqu'à -1,90 V/ENH (tableau 4) et entraînant la formation de produits divers, dépendant de plusieurs facteurs comme la nature du solvant, la température, la nature du sel conducteur, la pression et surtout le pH.

Une approche intéressante consiste à employer des complexes de métaux de transition en solution comme catalyseur. Cette catalyse, dite moléculaire, est prometteuse à bien des égards, en raison de la sélectivité et de l'efficacité associées à la catalyse homogène avec ces complexes en solution. Certains de ces complexes peuvent être déposés sur une électrode par plusieurs voies dont la plus utilisée est l'électrodéposition et dans ce cas, on parle de catalyse hétérogène. La figure 19 représente schématiquement le principe général de la catalyse homogène et hétérogène.

Les complexes de métaux de transition, qui ont une activité électrocatalytique pour réduire le CO<sub>2</sub>, sont regroupés dans les catégories suivantes :

- Les complexes phtalocyanine,
- Les complexes de porphyrine,
- Les complexes de phosphine,
- Les complexes polymétalliques et les clusters métalliques,
- Les complexes hexaazacyclophane biphénanthroline,
- Les complexes aza-macrocyclique,
- Les ligands macrocycliques liés par des macromolécules fonctionnalisées,
- Les complexes métalliques de la 2,2'-bipyridine (bpy) et les ligands similaires.

Il est à noter, qu'il existe des revues résumant les travaux sur les différentes catégories de complexes métalliques<sup>[20; 34; 73-74]</sup>. Ces complexes seront décrits dans ce qui suit.

D'un point de vue expérimental, la catalyse homogène est évidemment plus simple à mettre en œuvre. Mais malgré les inconvénients liés à la catalyse hétérogène (préparation des électrodes modifiées, accessibilité du centre actif vis-à-vis du substrat, etc.), il existe de multiples avantages à immobiliser le catalyseur à la surface d'une électrode, qui peuvent être résumés comme suit :

- la concentration du complexe à la surface de l'électrode peut atteindre 0,5 M ;
- la séparation produit/catalyseur est plus aisée ;
- la régénération de l'espèce catalytique est plus facile ;
- l'utilisation de faibles quantités de catalyseur ;
- l'élimination des problèmes de solubilité ;
- la stabilisation des catalyseurs.

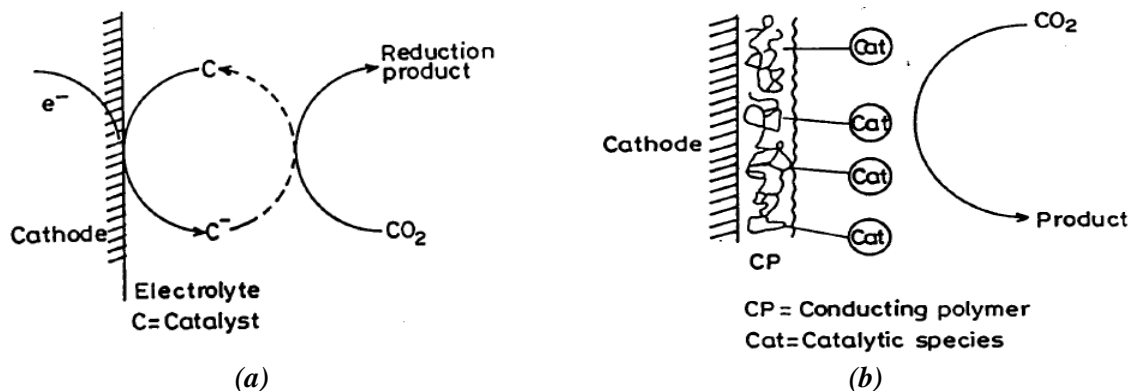


Figure 19 : Principe général de la catalyse homogène (a) et hétérogène (b)<sup>[73]</sup>

Pour notre étude, ce sont des complexes de métaux de transition immobilisés ayant des ligands polypyridiniques (surtout de type bipyridine : bpy) et carbonyle qui nous ont parus les plus intéressants. En effet, jusqu'à présent, l'un des seuls complexes métalliques pris comme électrocatalyseur conduisant à un rendement quantitatif de réduction du  $CO_2$  en formiate en milieu aqueux, appartient à cette famille de composés.

### 4.3.1 REC du $CO_2$ par catalyse homogène

De nombreux complexes de différents métaux (Re, Ru, Rh, Cr, Fe, Co, Ni et Os) contenant des ligands polypyridiniques ont été utilisés comme électrocatalyseurs en milieux homogène et

hétérogène. En général, avec de tels complexes, le CO<sub>2</sub> est réduit à deux électrons principalement en CO et/ou en HCOO<sup>-</sup>.

Un premier exemple de système électrocatalytique, pour la réduction du CO<sub>2</sub>, basé sur un complexe de coordination bipyridinique est le complexe de rhénium [Re(L)(CO)<sub>3</sub>(Cl)] (L= bpy). Les complexes de ruthénium du type [Ru(L)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup> ou [Ru(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ont aussi été étudiés avec beaucoup d'attention en raison de leur réactivité, de leur efficacité et de leur stabilité importante. Le mécanisme réactionnel de la réduction du CO<sub>2</sub> en présence de cette famille de catalyseurs sera détaillé, pour passer ensuite à l'étude des électrodes modifiées par différents complexes bipyridiniques.

### a ) Cas du [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]

Le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] (bpy = 2,2'-bipyridine) décrit la première fois en 1984 par Lehn *et al.*, est aussi un catalyseur photo-actif pour la réduction du CO<sub>2</sub> [75-76].

L'électroréduction du CO<sub>2</sub> en CO est catalysée par ce complexe à -1,25 V/ENH dans le DMF/H<sub>2</sub>O (9/1 ; DMF : N,N'-diméthylformamide) avec un rendement faradique de 98 % et un nombre de cycles catalytiques important (quelques centaines) sans perte d'activité significative. Plusieurs facteurs expérimentaux semblent influencer l'efficacité et la sélectivité du système. En particulier, la présence d'anions coordinants tels que les chlorures est très favorable, car ils empêchent la formation d'un dimère inactif fac-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [76]. Pour que le processus fonctionne, il est essentiel qu'un site vacant sur le centre métallique soit protégé par un excès d'anions coordinants afin d'inhiber la réaction de dimérisation, ainsi que la réduction des protons en H<sub>2</sub>. Le schéma 1 présente le cycle catalytique proposé par les auteurs qui suggèrent que le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(Cl)]<sup>-</sup> formé lors de la première réduction monoélectronique (équation 17), perd un ligand CO (équation 18) pour former un complexe pentacoordiné, pouvant coordiner le CO<sub>2</sub> et ainsi activer sa réduction [77].

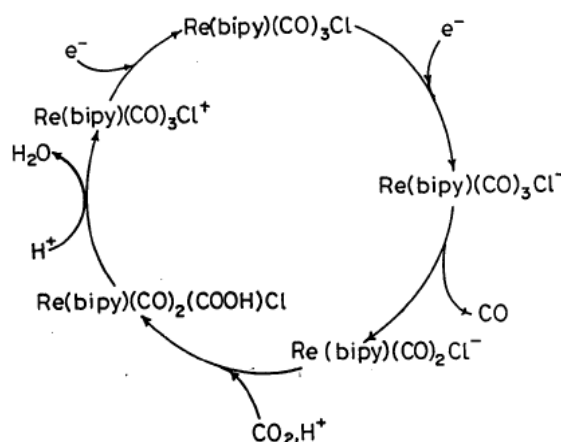
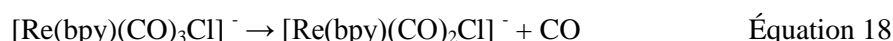


Schéma 1 : Mécanisme de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, catalysée par [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] [73]

D'autres groupes <sup>[78]</sup> ont étudié plus en détail le mécanisme de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> avec ce complexe, mais dans de l'acétonitrile anhydre. Selon ces auteurs, le CO peut être produit par deux voies réactionnelles, soit monoélectronique soit biélectronique (schéma 2). La voie monoélectronique fait intervenir l'espèce [Re<sup>I</sup>(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>] résultant de la réduction du [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl], suivie par la décoordination du ligand Cl<sup>-</sup>. Par contre, la voie biélectronique fait intervenir l'espèce [Re<sup>0</sup>(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> résultant de la réduction biélectronique du complexe initial et de la perte du Cl<sup>-</sup>.

Ces deux mécanismes diffèrent de celui proposé initialement, vu que l'espèce monoréduite pentacoordinée active ([Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]) résulte de la perte d'un ligand chlorure et non d'un ligand CO. Depuis ces premiers résultats, le mécanisme de la REC par [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] a été beaucoup discuté <sup>[79-83]</sup>.

Des études spectro-électrochimiques IR ont été conduites pour étudier la stabilité de la liaison Re-X (X = groupe partant) au sein du complexe monoréduit [Re(L)(CO)<sub>3</sub>X]<sup>-</sup> (L = ligand diimine). Cette liaison est moins forte dans le cas où L = bpy que dans le cas où le ligand est plus riche en électron, comme par exemple pour la 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (bppz). Par ailleurs pour un même ligand diimine, il a été montré que cette liaison est plus forte pour X = Cl<sup>-</sup> que pour X = Br<sup>-</sup> <sup>[80; 82]</sup>.

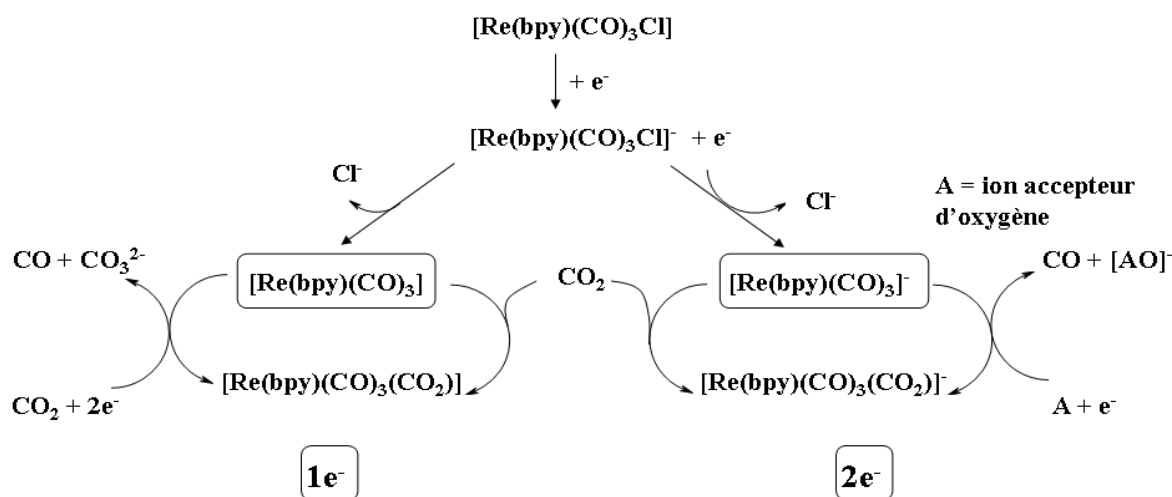


Schéma 2 : Mécanismes de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> par [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] en milieu anhydre

D'autres études spectro-électrochimiques IR confirment la réduction du CO<sub>2</sub> via les deux formes mono- et biréduites <sup>[84]</sup>. Une étude spectro-électrochimique RPE de la réduction de différents complexes du type [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>X] sous CO<sub>2</sub> dans l'acétone ou l'acétonitrile effectuée par Kaim *et al.* <sup>[81]</sup> a permis de mettre en évidence la formation de l'espèce intermédiaire radicalaire [Re(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>X].

Un complexe carboxylate [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>(COOH)] qui résulte de la réduction biélectronique du complexe initial a été proposé comme autre espèce intermédiaire. Ce complexe de rhénium(I) avec le ligand 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) a été synthétisé et étudié par Gibson *et al.* <sup>[85-86]</sup>. La réactivité en présence de CO<sub>2</sub> a permis de conclure que CO et HCOO<sup>-</sup> sont formés en parallèle et non consécutivement lors des réactions de réduction du CO<sub>2</sub>.

Des mécanismes plus récents sont ceux proposés par Agarwal *et al.* <sup>[87]</sup> en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui suggèrent la formation du [Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(OCO) intermédiaire

via la réduction à deux électrons de CO<sub>2</sub>. En présence de CO<sub>2</sub>, [Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(OCO) subit une insertion d'une molécule de CO<sub>2</sub> au niveau de la liaison rhénium-oxygène. Suite à des réarrangements, le CO est formé avec le [Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(OCO<sub>2</sub>) qui étaient observés expérimentalement.

Hamnett *et al.* [79] ont étudié le mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub> par le complexe [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]. Selon ces auteurs, ce complexe mettrait en jeu uniquement la voie monoélectronique. Ceci est dû à la plus grande basicité du ligand dmbpy par rapport au ligand bpy.

Wong *et al.* [83] ont démontré que l'ajout d'un acide de Brønsted, tel que H<sub>2</sub>O ou différents alcools, favorisait le processus catalytique et augmentait la durée de vie du catalyseur et ce, proportionnellement à leur acidité. Mais, dans ces dispositifs, la réduction de l'eau entre en compétition avec celle du CO<sub>2</sub>.

Plus récemment, Kubiak *et al.* [88] ont étudié la structure du dimère [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, du dimère réduit [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>, ainsi que celle du monomère anionique [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Ils ont remarqué que la première réduction ne correspond pas à la rupture de la liaison métal-métal, et que la structure du dimère reste la même jusqu'à l'ajout d'un deuxième électron. Ils attribuent cela à l'effet électro-actif de la bpy. Ils ont aussi étudié plusieurs complexes de la famille de [Re(R<sub>2</sub>bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] où la bpy est substituée en position 4,4' par différents groupes donneurs ou attracteurs d'électrons (R= COOH ; Me ; t-Bu ; OCH<sub>3</sub>). Dans l'acétonitrile et en présence du CO<sub>2</sub>, [Re(bpy-tBu)(CO)<sub>3</sub>Cl] a montré d'une part un courant catalytique trois fois et demi plus important que celui du complexe ayant une simple bpy, et d'autre part un rendement faradique en CO de 99 % à -1,75 V/ENH après 2 h. De plus, ce complexe conserve cette activité électrocatalytique pendant 5 h, alors que [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] n'est pas stable [89].

### b ) Autres complexes bipyridiniques

Les complexes de rhénium et de ruthénium ne sont pas les seuls complexes de métaux carbonyle fonctionnalisés par des ligands bipyridiniques étudiés dans ce domaine. Des complexes d'osmium et de manganèse ont aussi montré de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub>.

Sullivan *et al.* [90-91] se sont intéressés à l'étude du complexe [Os(bpy)<sub>2</sub>(CO)H]<sup>+</sup>. Dans l'acétonitrile anhydre, le produit principal était le CO avec un rendement faradique de 90 % et des traces d'oxalate et le glycolate ont été détectées. Suite à une addition d'eau, le rendement faradique en HCOO<sup>-</sup> s'élève à 25 % et l'hydrogène est le produit principal.

Bourrez *et al.* [92] ont récemment étudié l'activité électrocatalytique d'un complexe de manganèse [Mn(L)(CO)<sub>3</sub>Br] (L= bpy ou dmbpy). En absence du CO<sub>2</sub>, une électrolyse dans l'acétonitrile conduit à la formation du dimère [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Quand la solution est saturée en CO<sub>2</sub> et après ajout de 5 % d'eau, une augmentation significative du courant cathodique est observée. Les auteurs ont conclu que le dimère était l'espèce active dans ce processus électrocatalytique et ont suggéré que la présence d'eau était nécessaire comme dans le cas des complexes de rhénium analogues. Ce catalyseur présente un rendement faradique quantitatif pour la production de CO pendant 4 h. Dépassé ce temps, une diminution du courant catalytique et de la sélectivité de la réaction ont été remarquées. Au-delà du fait que le manganèse est un métal abondant, l'avantage du complexe de Mn par rapport à celui de Re est le gain en potentiel de 0,4 V (moins de surtension) en gardant la sélectivité et l'efficacité faradique pour la production de CO. La substitution de la bpy par une diméthyl-bipyridine augmente la stabilité du complexe et l'efficacité de la catalyse, tout en gardant la même sélectivité de la réaction [93].



D'autres complexes d'osmium, d'iridium, de rhodium et de ruthénium ont aussi été étudiés mais plutôt en catalyse hétérogène où le complexe n'est plus en solution mais déposé sur une électrode.

### 4.3.2 REC du CO<sub>2</sub> par catalyse hétérogène

Plusieurs techniques d'immobilisation de différents catalyseurs moléculaires sur des surfaces d'électrodes ont été utilisées et les résultats de la réduction du CO<sub>2</sub> étaient meilleurs sur ces électrodes modifiées (EM) que leurs correspondants en solution [94-97].

Meyer *et al.* [97] ont été parmi les premiers à étudier des EM obtenues à partir du complexe [Re(vbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] (vbpy = 4-vinyl-4'-méthyl-2,2'-bipyridine) après électroréduction des motifs vinyliques. Le film de polyvinyle fonctionnalisé ainsi formé se dépose sur une électrode de Pt. Dans l'acétonitrile, ce film catalyse la réduction du CO<sub>2</sub> en CO avec un rendement faradique de 92 % à un potentiel de -1,3 V/ENH et un nombre de turnover (nombre de cycles catalytiques; TON) de 516 contre 20-30 pour une solution contenant le complexe correspondant non polymérisé et cela pendant 80 min. L'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> n'a pas été détecté dans ces conditions, contrairement à ce qui avait été observé en électrocatalyse homogène. L'utilisation d'EM stabilise le catalyseur et le rend plus actif.

Cecchet *et al.* [98] polymérisent le même complexe mais cette fois sur du TiO<sub>2</sub> mésoporeux sur un substrat de SnO<sub>2</sub>, de manière à augmenter le nombre de sites accessibles à la réaction, afin d'améliorer les rendements de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en CO.

Deronzier *et al.* [94-96] ont obtenu d'autres EM à partir de complexes précurseurs du type [Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl] où L est une bpy substituée par un ou plusieurs groupes pyrrole (pyr). Lors d'une électrolyse à un potentiel de -1,65 V/ENH, la réduction du CO<sub>2</sub> dans ACN conduit à la formation de CO et d'oxalate avec des rendements faradiques de 80 % et 14 % respectivement. Il a aussi été observé la présence de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution. Ce type d'EM donne des résultats 10 à 15 fois meilleurs en termes de nombres de cycles catalytiques que ceux obtenus avec le complexe en solution homogène. Afin de rendre plus facilement réductible le complexe de rhénium, d'autres EM ont été obtenues avec des ligands où la bpy est substituée par des groupes électroattracteurs (par exemple : des fonctions esters) mais ce type d'EM est inactif vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> car le complexe de Re<sup>I</sup> est stabilisé.

Des complexes d'iridium et de rhodium ont aussi été étudiés par Deronzier *et al.* [99] en utilisant la même technique de polymérisation du pyrrole N-fonctionnalisé sur des électrodes de carbone vitreux. Les auteurs ont montré que pour ce type de complexes [M(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> (avec Cp\* = η<sup>5</sup>-Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub> et M= Ir ou Rh) l'étape initiale de l'électrocatalyse impliquait la formation du complexe hydrure correspondant [M(bpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup> et, comme le montre le schéma 3, ce processus entre en compétition avec la réduction des protons. L'activité de ces catalyseurs dans l'acétonitrile a été étudiée en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Pour les solutions de 1 et 20 % en H<sub>2</sub>O le rendement faradique en H<sub>2</sub> était de 1 et 39 % respectivement, alors que pour une solution à 40 % en H<sub>2</sub>O le rendement de H<sub>2</sub> n'était que de 19 %. L'immobilisation de ces complexes sur l'électrode de travail entraîne une diminution de l'activité du complexe. Ceci peut être dû à une moindre efficacité de pénétration du CO<sub>2</sub> dans le film jusqu'à la liaison complexe hydrure. En effet, quand le complexe de Rh est en solution homogène, l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> conduit à la formation de HCOO<sup>-</sup> et de dihydrogène avec des rendements faradiques respectivement de 49 % et 16 % dans un milieu hydro-organique H<sub>2</sub>O/ACN

(1/5) à -1,15 V/ENH. Dans les mêmes conditions, avec le complexe immobilisé sur l'électrode, le rendement de formation de dihydrogène était supérieur à celui du formiate. Dans ce cas, la meilleure sélectivité envers  $\text{HCOO}^-$  a été obtenue pour une solution à 5 % en  $\text{H}_2\text{O}$ , à un potentiel de -1,05 V/ENH avec les rendements faradiques suivants :  $\text{HCOO}^-$  (22 %) ;  $\text{H}_2$  (60 %) et  $\text{CO}$  (5 %).

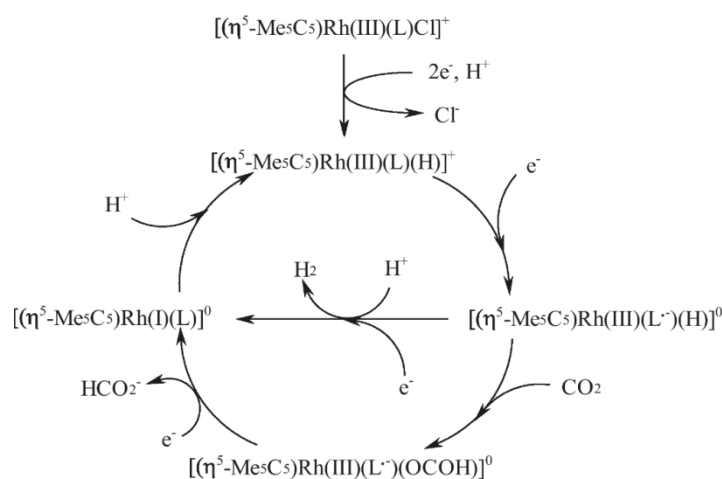


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel proposé pour la REC du  $\text{CO}_2$  par le complexe  $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{Cp}^*)(\text{Cl})]^+$

D'une manière générale, qu'ils soient en solution ou immobilisés sur une électrode, les complexes  $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]^+$  sont de meilleurs catalyseurs pour la REC que leurs analogues d'iridium. C'est la conséquence de la plus faible stabilité, donc de la plus grande réactivité du complexe hydrure réduit à un électron <sup>[99]</sup>.

Des complexes de ruthénium comme  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  ont montré une affinité à réduire sélectivement le  $\text{CO}_2$  en acide formique en milieu aqueux. Pour cette thèse, des complexes appartenant à cette famille de composés ruthénium carbonyle ont été étudiés. La bibliographie relative à ces complexes est détaillée au début du Chapitre IV.

## 5 Réduction électrocatalytique du $\text{CO}_2$ en phase gaz

Les limites rencontrées suite à la REC du  $\text{CO}_2$  en phase liquide, que ce soit sur des électrodes massives en métal ou modifiées par différents complexes métalliques, sont les suivantes :

- la faible concentration du  $\text{CO}_2$  dissous ;
- la densité du courant atteignable inférieure à quelques dizaines de  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ;
- les réactions secondaires avec le solvant qui diminuent le  $R_f$  de la réaction ;
- les surtensions qui augmentent le coût énergétique ;
- la faible tolérance aux impuretés causant la désactivation des électrodes.

Les électrodes à diffusion de gaz (GDE), les électrolytes polymères solides (SPE) et les différentes techniques permettant l'introduction du  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse, sont utilisées pour les études d'électroréduction du  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse. Lors de la préparation de ces électrodes, il est important

d'assurer la présence d'un maximum de points triples. Ces points sont le siège de la REC du CO<sub>2</sub> et doivent assurer le contact avec tous les réactifs de la réaction ainsi qu'avec les différents composants de l'électrode. Un point triple est schématisé sur la figure 20 et les propriétés qu'il doit satisfaire sont les suivantes :

- une continuité physique avec l'électrolyte (le polymère conducteur ionique) pour assurer la conduction des protons H<sup>+</sup> nécessaires pour la REC du CO<sub>2</sub> ;
- un contact électrique avec le conducteur électronique, généralement une couche à diffusion de gaz (GDL) pour lui procurer les électrons nécessaires à la réaction ;
- Une accessibilité du CO<sub>2</sub> gazeux pour qu'il puisse réagir à l'interface du catalyseur.

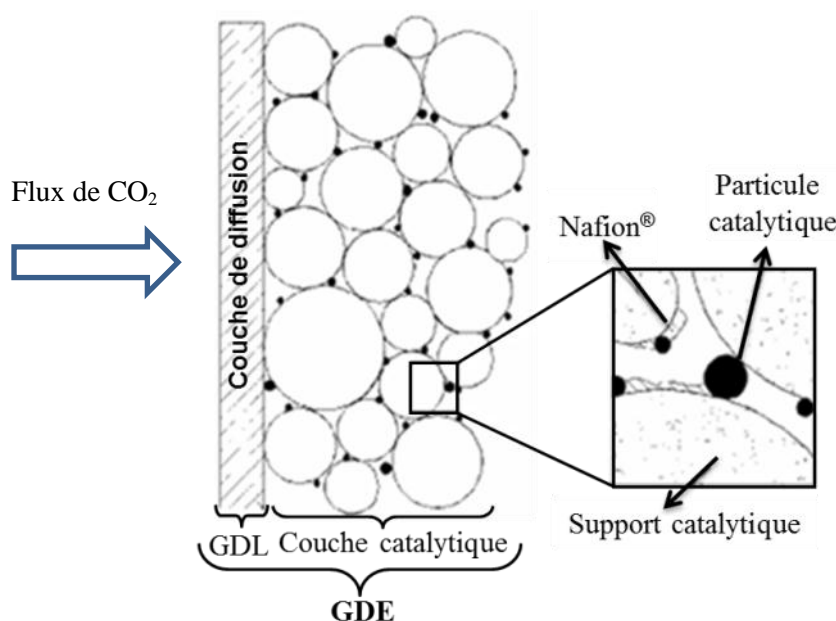
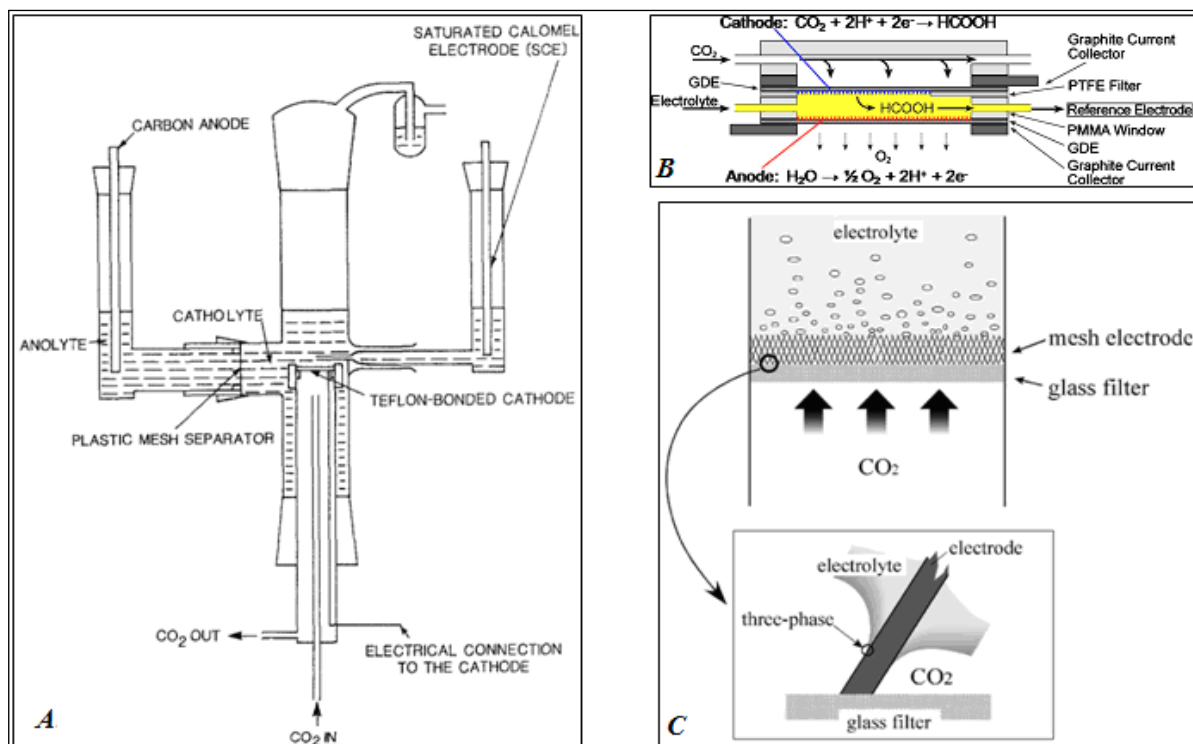


Figure 20 : Schématisation d'une GDE et d'un point triple

Les principaux avantages de ces électrodes peuvent être résumés comme suit :

- diminution des limitations cinétiques liées au transport de matière en raison de l'apport du CO<sub>2</sub> gazeux dont la concentration et la vitesse de diffusion peuvent être bien supérieures par comparaison à un milieu liquide ;
- amélioration des densités de courant pouvant dépasser 500 mA/cm<sup>2</sup> par augmentation de la surface spécifique des électrodes ;
- amélioration du rendement faradique lié à l'absence de réaction secondaire avec le solvant.

Actuellement, les systèmes utilisant ces différents types d'électrodes ne sont pas adaptés à la réduction du CO<sub>2</sub> en phase complètement gaz. Dans la plupart des cas, bien que le CO<sub>2</sub> soit introduit en phase gaz dans le compartiment cathodique, l'électrode poreuse est directement en contact avec un électrolyte liquide. La figure 21 montre les différents modèles d'électrolyseurs permettant l'introduction du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse. Des exemples avec chaque type d'électrodes sont présentés à la suite.



A: Electrolyseur à deux compartiments séparés <sup>[100]</sup> ;  
 B: Electrolyseur en flux continu d'électrolyte employant une GDE <sup>[101]</sup> ;  
 C: Electrolyseur montrant une couche catalytique déposée sur du verre fritté à phase triple <sup>[102]</sup>

Figure 21: Modèles d'électrolyseurs à diffusion de gaz

## 5.1 Les électrodes à diffusion de gaz

La GDE est une électrode composite poreuse développée initialement pour les piles à combustible (à membrane échangeuse de protons), composée généralement d'un conducteur poreux nommé souvent GDM (*Gas Diffusion Membrane*) ou GDL (*Gas Diffusion Layer*), tel qu'un feutre de carbone, sur lequel est déposée une couche active. Cette dernière contient du noir de carbone, des catalyseurs (métaux, oxydes de métaux et complexes métalliques), parfois un conducteur protonique solide (généralement le Nafion<sup>®</sup>) et éventuellement du Téflon<sup>®</sup> comme liant, qui confère en plus au matériau un caractère hydrophobe.

### 5.1.1 Exemples de GDE impliquant des métaux

L'application des GDE débute en 1987 avec les expériences de Mahmood *et al.* dont le but était de former sélectivement de l'acide formique en milieu acide (pH=2). Des GDE ont été préparées à partir de noir de carbone imprégné par différents sels métalliques <sup>[100]</sup>. Pour les GDE contenant du plomb, un rendement faradique de 89 % en acide formique avec une densité de courant de 50 mA/cm<sup>2</sup> à -1,55 V/ENH est obtenu. Dans cette même étude l'utilisation d'indium et d'étain à la place du plomb a montré une moindre sélectivité envers HCOOH, avec du CO comme coproduit. Il est à noter que le noir de carbone imprégné était déposé et pressé sur un treillis de Pb (figure 21 A). Ce n'est pas le cas des GDE utilisées actuellement, où le noir de carbone est déposé sur une feuille de carbone généralement. Le tableau 14 résume quelques travaux sur des GDE.

Tableau 14 : Résumé de différents travaux sur des GDE utilisant des catalyseurs métalliques <sup>[54]</sup>

Conditions	Electrode						
	Pb	Pt	Cu	Ag		Ru-Pd	Ni/FCA <sup>(a)</sup>
<b>Electrolyte</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KHCO <sub>3</sub>	KOH	KHCO <sub>3</sub>	KOH	KHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>
<b>Solvant</b>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
<b>Température (K)</b>	293	298	275	298	298	298	298
<b>Pression (atm)</b>	1	30	1	20	30	1	1
<b>Produit</b>	HCOOH	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO	HCOOH	CO
<b>Rendement faradique</b>	89	35	69	86	-	90	67
<b>DCP<sup>(b)</sup> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	50	313	268	258	3050	72	60
<b>Potentiel appliqué (V)</b>	-1,8	-1,92	-3,0	-1,22	-	-1,1	-1,6
<b>Electrode de reference</b>	ECS	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	-	ENH	ECS

(a) Fibres de Carbone Activées ; (b) densité de courant partielle

Hara *et al.* ont travaillé avec des GDE imprégnées de Pt dans un milieu aqueux (0,5 M KHCO<sub>3</sub>) et ont montré qu'à pression atmosphérique le CO<sub>2</sub> est à peine réduit alors qu'à pression élevée (30 atm), du CH<sub>4</sub> est obtenu avec un rendement faradique de 35 % et une densité de courant de 313 mA/cm<sup>2</sup> à -1,72 V/ENH <sup>[103]</sup>. Ils ont par ailleurs observé une densité de courant assez élevée atteignant 900 mA/cm<sup>2</sup> avec un rendement faradique de 43 % en méthane sous pression de CO<sub>2</sub> de 50 atm. L'étude de la réactivité comparée du Fe, Pd et Ag montre que la densité du courant maximale de réduction du CO<sub>2</sub> en CO (3,05 A/cm<sup>2</sup>) est atteinte pour la GDE imprégnée d'argent <sup>[104]</sup>.

Machunda *et al.* ont préparé des GDE modifiées (électrodépôt) par de l'étain et ont obtenu du formiate avec un rendement faradique de 18 % durant les cinq premières minutes de réaction, puis ce rendement a chuté à 12 % après 1 h. Ils ont conclu qu'il fallait contrôler la distribution du catalyseur sur l'électrode afin d'améliorer le rendement de la réaction <sup>[105]</sup>. Le même groupe s'est intéressé aussi aux changements microstructuraux de la surface de la GDE après son utilisation pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Du plomb a été électrodéposé sur la GDE, formant ainsi des particules dont la taille est comprise entre 2 et 5 µm. Après exposition au gaz CO<sub>2</sub> saturé de vapeur d'eau pendant 1 h, les particules se transforment en aiguilles de PbO<sub>2</sub> (de longueur ≈20µm). En électroréduction, le rendement faradique maximal atteint est de 65 % en acide formique après 1500 s à -1,8 V/ENH. La densité de courant initiale atteint environ 52 mA/cm<sup>2</sup>, diminue à moins de 46 mA/cm<sup>2</sup> dans les 500 s, puis se stabilise durant 3500 s <sup>[106]</sup>.

Tryk *et al.* ont préparé des GDE à bases de fibres de carbone imprégnées par du Ni, Fe et Pd. Ils ont obtenu une densité de courant maximale de 80 mA/cm<sup>2</sup> pour la production majoritaire de CO sous pression atmosphérique de CO<sub>2</sub> <sup>[107-109]</sup>.

D'autres études ont été menées avec des GDE en utilisant le Cu comme catalyseur. Ikeda *et al.* ont montré que le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sont les produits majoritaires sur de telles électrodes avec une densité de courant de 300 mA/cm<sup>2</sup> mais à -1,25 V/ENH <sup>[110]</sup>. Ils ont travaillé sur des GDE avec des particules de cuivre de différentes tailles, dans une solution de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ont obtenu comme produits CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO et HCOO<sup>-</sup>. Pour les particules les plus pures et de plus petite taille, la sélectivité envers le CO et les hydrocarbures est la plus élevée. Sur des GDE de cuivre, Cook *et al.* <sup>[111]</sup> ont obtenu du CH<sub>4</sub> et du C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> avec un rendement faradique total de 79 % dans une solution de 0,5 M KOH pour une densité de courant de 25 mA/cm<sup>2</sup>.

### 5.1.2 Exemples de GDE impliquant alliages et oxydes métalliques

Furuya *et al.* ont étudié la réduction du CO<sub>2</sub> sur des GDE imprégnées de Ru, Pd et leur alliage Ru/Pd (1/1), dans un électrolyte aqueux (KHCO<sub>3</sub> 0,5 M). Ils ont obtenu un rendement faradique de 90 % en acide formique sur une GDE imprégnée par l'alliage à un potentiel de -1,1 V/ENH avec une densité de courant de 80 mA/cm<sup>2</sup> [112].

Whipple *et al.* ont utilisé comme catalyseur du Ru-Pd/C en variant le pourcentage en masse métal/carbone (17 et 30 %) et ont comparé les résultats avec ceux obtenus sur une nanopoudre de Sn. Pour le catalyseur en 30 % de métal, la densité de courant était la plus haute, alors que le rendement faradique le plus élevé en HCOOH était pour le catalyseur en nanopoudre de Sn. Sur ce dernier, ils ont étudié l'influence du pH de l'électrolyte aqueux sur la sélectivité de la réaction et ont montré qu'à pH 4 le rendement faradique et la densité du courant sont les meilleurs [109].

Ikeda *et al.* ont testé des GDE chargées en CuO/ZnO = 3/7. Dans ce cas, l'éthanol est le produit principal (après l'hydrogène) avec une efficacité de 17 % et une sélectivité de 88 % à -1,32 V/ENH. L'utilisation d'autres GDE de Cu/ZnO = 3/7 réduites sous H<sub>2</sub> a montré une diminution de la formation de n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ce qui a permis aux auteurs de conclure que la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en éthanol était contrôlée par ZnO et CuO, et non pas le Cu métallique [40; 113].

Schwarz *et al.* ont introduit des céramiques à base de Cu telles les pérovskites de type A<sub>1,8</sub>A'<sub>0,2</sub>CuO<sub>4</sub> (avec A = La, Pr, et Gd; A' = Sr et Th) dans les GDE et ont mené des expériences d'électroréduction du CO<sub>2</sub> dans KOH. Ils ont observé la formation de CH<sub>3</sub>OH, de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et de n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH avec un rendement faradique global de 40 % et une densité de courant de 180 mA/cm<sup>2</sup>. Ils ont par ailleurs étudié d'autres pérovskites de type oxyde et ont montré qu'aucune activité catalytique n'était enregistrée en absence de cuivre [114]. Plus récemment, Mignard *et al.* ont étudié le même catalyseur supporté sur GDE mais ont obtenu des produits différents. Dans des conditions opératoires identiques le CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et le CO étaient les produits majoritaires. Ils ont suggéré que ce changement de sélectivité (des alcools vers des hydrocarbures) pourrait être dû à l'utilisation de réactifs et d'électrolytes provenant de fournisseurs différents, ou à un manque de circulation de l'électrolyte dans le système utilisé [115].

### 5.1.3 Exemples de GDE impliquant des complexes métalliques

Mahmood *et al.* ont montré que l'acide formique était le produit majoritaire sur une GDE phtalocyanine de cobalt(II) alors que le CO était produit sur une GDE imprégnée de phtalocyanines manganèse, cuivre ou zinc [116]. Notons que l'utilisation des complexes métalliques dans des GDE n'est pas très courante, et ces auteurs sont parmi les premiers à les employer.

Furuya *et al.* ont étudié la réduction simultanée de dioxyde de carbone et des ions nitrate sur des GDE de phtalocyanines de différents métaux. Le but était de produire de l'urée par réduction de ces deux réactifs mais finalement à -1,5 V/ENH, ils n'ont obtenu que du CO avec des rendements de 30 %, 99 %, 94 %, 25 % et 62 % pour les phtalocyanines de Fe, Co, Ni, Cu et Pd respectivement [117].

Sakata *et al.* ont imprégné des GDE par des complexes métalliques de la méso-tétraphénylporphyrine (MTPP). La REC a été étudiée à densité de courant constante de 100 mA/cm<sup>2</sup> et pour des pressions de 1 et 20 atm de CO<sub>2</sub>. La CoTPP, FeTPP et ZnTPP ont montré une réactivité

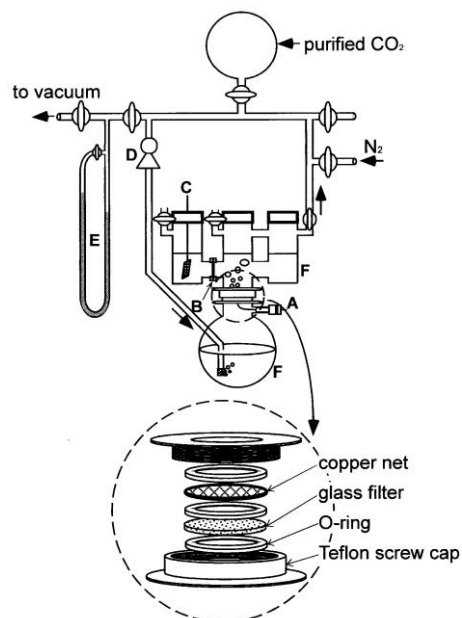
élevée pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  à pression atmosphérique avec des rendements faradiques de 75, 42 et 27 % respectivement. En augmentant la pression, les rendements faradiques passent à 97, 81 et 62 % respectivement. La NiTPP, CuTPP, MgTPP, MnTPP ainsi que la  $\text{H}_2\text{TPP}$  n'ont montré aucune activité catalytique significative pour la réduction du  $\text{CO}_2$  même sous haute pression et le produit majeur n'était que  $\text{H}_2$ . La CuTPP, avait le rendement faradique le plus élevé en acide formique avec 10,4 % et 22 % à 1 et 20 atm respectivement <sup>[118]</sup>.

Tryk *et al.* ont étudié des GDE imprégnées par des complexes métalliques tels que les porphyrines et phtalocyanines de Cu et Co ; un rendement faradique en  $\text{CO}$  de 70 % est atteint. Alors qu'avec des molécules plus volumineuses comme celles substituées par des groupes tetra-*tert*-butyl le rendement en  $\text{CO}$  s'élevait à 85 % <sup>[118]</sup>.

## 5.2 Les électrodes à phase triple

D'autres systèmes électrocatalytiques permettant l'utilisation du  $\text{CO}_2$  gazeux ont été étudiés, comme par exemple les électrodes à phase triple (gaz/solide/liquide) formées par une couche catalytique déposée sur un treillis en métal qui repose sur du verre fritté.

Ogura *et al.* ont utilisé le système de la figure 22, qui permet l'introduction du  $\text{CO}_2$  en phase gaz dans le compartiment cathodique dans le but de le transformer en éthylène. L'électrode est constituée d'un treillis en cuivre sur lequel ils ont déposé du  $\text{CuBr}$  <sup>[102]</sup> ou  $\text{CuCl}$  <sup>[119]</sup>. Ils ont remarqué que l'épaisseur de la couche déposée influençait le rendement faradique en  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Par exemple, à -1,6 V/ENH et pendant 30 min, le rendement faradique en éthylène sur un treillis de Cu non modifié était de 51 % alors qu'avec une couche de  $\text{CuCl}$  de 1,4  $\mu\text{m}$  et 16,8  $\mu\text{m}$  le rendement est de 63,1 et 69,5 % respectivement <sup>[119]</sup>.



A : Electrode de travail ; B : Membrane échangeuse de protons ; C : Contre électrode ;  
D : Pompe ; E : manomètre ; F : Solution d'électrolyte.

Figure 22 : Schéma d'un système d'électrolyse en phase triple <sup>[120]</sup>

Koleli *et al.*<sup>[121]</sup> ont utilisé un réacteur dit « lit fixe » qui permet d'appliquer des pressions allant jusqu'à 50 bar, sur lequel ils ont déposé des granulés de Sn et de Pb en utilisant le  $K_2CO_3$  ou le  $KHCO_3$  comme électrolyte. Un rendement faradique de 94 % en acide formique a été obtenu à -1,55 V/ENH avec une densité de courant de  $0,7 \text{ mA/cm}^2$ , à 50 bars et  $80^\circ\text{C}$ . D'autres systèmes d'électrodes à phase triple ont été utilisés par Akahori *et al.* comme par exemple celles à base de fibres de carbone imprégnées d'indium ou à base de fibres de verre sur lesquelles est déposé du plomb. Dans le cas de l'indium imprégnée sur un fil de plomb, un rendement faradique de 100 % en acide formique a été enregistré mais le courant est de l'ordre de  $0,1 \text{ mA}$ <sup>[122]</sup>.

### 5.3 Les électrolytes polymères solides

L'utilisation des électrolytes polymères solides (SPE) comme les membranes échangeuses de cations (CEM) ou d'anions (AEM) permet aussi de réaliser la REC du  $CO_2$  en phase gaz. Les premiers essais ont commencé avec Ito *et al.* avec une CEM couverte d'une couche d'or poreux du côté de la cathode, mais le rendement faradique de la réduction du  $CO_2$  en CO n'a pas pu être amélioré.

Dewulf *et al.* ont utilisé une CEM (Nafion<sup>®</sup> 115) sur laquelle ils ont déposé du Cu, et ont détecté la formation de  $CH_4$  et de  $C_2H_4$  durant les premières minutes de réaction avant que la densité de courant ne diminue pour atteindre moins de  $1 \text{ mA/cm}^2$  après 70 min<sup>[123]</sup>. Cook *et al.* ont aussi utilisé du Cu sur une CEM en Nafion<sup>®</sup> 117 et ont obtenu comme produits du  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  avec une densité de courant allant de 10 à  $30 \text{ mA/cm}^2$  et un rendement faradique inférieur à 10 %<sup>[124]</sup>.

Il est à noter qu'une CEM comme le Nafion<sup>®</sup>, peut être détruite en une période très courte suite à la réduction du  $CO_2$  si elle est utilisée avec un électrolyte en solution qui n'a pas un pH très acide. A titre d'exemple, dans le cas où l'électrolyte est  $KHCO_3$ , les ions  $K^+$  étant des cations sont donc transportés par la CEM et seront accumulés à l'interface métal/membrane du côté du compartiment cathodique pendant l'électrolyse. En plus, la réduction du  $CO_2$  génère des ions  $OH^-$  à l'interface, ce qui entraîne la formation du KOH qui est neutralisé par le  $CO_2$  pour donner du  $KHCO_3$ . L'accumulation de ce dernier peut engendrer la baisse de l'activité du catalyseur à l'interface métal/membrane<sup>[125]</sup>.

Komatsu *et al.* ont travaillé sur le Cu déposé sur différents types de SPE. Ils ont remarqué que sur une CEM de Nafion<sup>®</sup> le rendement faradique total atteint un maximum de 19 % alors qu'il est de 27 % sur une AEM (Selemon AMV fabriquées par Asahi Glass Co. Ltd.) composée d'un copolymère styrène divinylbenzène fonctionnalisé. Sur les deux types de SPE,  $H_2$  était le produit majoritaire, avec  $C_2H_4$  comme coproduit principal sur la CEM, alors que CO et HCOOH étaient les principaux coproduits sur l'AEM<sup>[126]</sup>.

Centi *et al.* ont étudié plusieurs types de GDE contenant du Pt déposé sur du Nafion<sup>®</sup> 117 (même composition chimique du Nafion<sup>®</sup> 115 mais avec une épaisseur différente) en changeant la configuration de la cellule électrochimique (figure 23). Dans les deux configurations a) et b), le compartiment anodique est rempli d'électrolyte liquide et l'anode est constituée d'un fil de platine. La différence est dans le compartiment cathodique en phase gaz où le flux de  $CO_2/H_2O$  est en mode continu dans b) alors qu'en a) il est en mode stationnaire<sup>[127]</sup>. Pour la configuration c) le compartiment cathodique est identique à b) mais la différence réside dans le compartiment anodique qui est aussi en



phase gaz avec un flux de  $H_2/H_2O$  ; l'anode dans cette configuration est aussi une GDE de Pt (la réaction anodique est alors la dissociation de l'hydrogène).

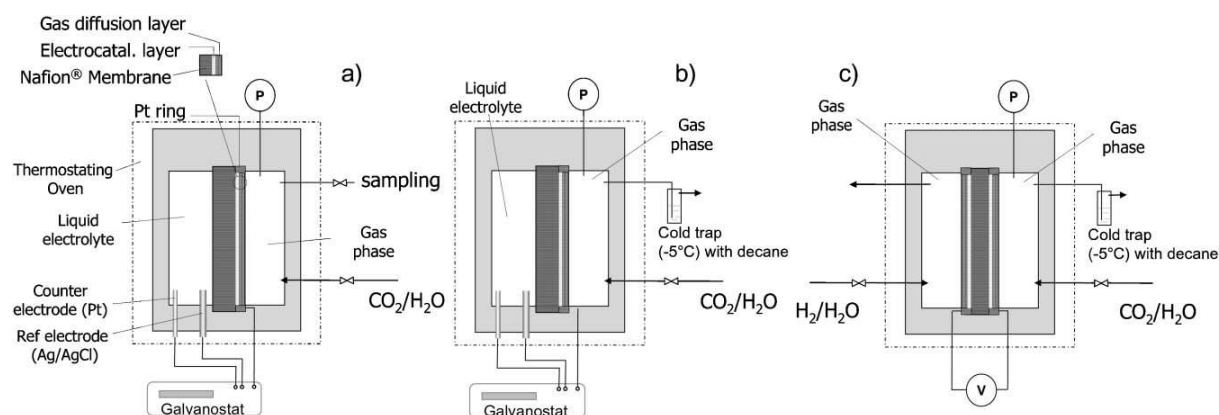


Figure 23 : Configurations de : a) demi cellule discontinue, b) cellule continue, et c) demi-cellule continue <sup>[127]</sup>.

En utilisant une GDE commerciale contenant du Pt (E-tek), il a été montré que la configuration de la cellule influence la sélectivité de la réaction (figure 24). Il est par ailleurs mentionné que c'était la première fois que des produits  $\geq C5$  étaient détectés suite à la réduction électrocatalytique du  $CO_2$ .

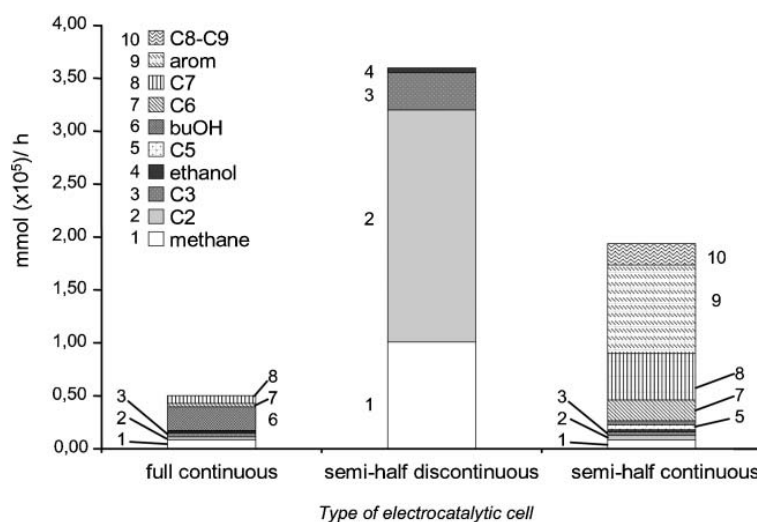


Figure 24 : Produits de la REC sur GDE de Pt commerciale en utilisant les différentes configurations de cellules avec un courant imposé de 20mA pendant 1h <sup>[127]</sup>.

Hori *et al.* <sup>69</sup> ont travaillé sur des AME (Selemon) mais avec des dépôts d'Ag. Ils ont obtenu des couches plus poreuses en faisant un traitement aux ultrasons durant l'électrodéposition <sup>[125]</sup>. Ceci eut pour effet d'augmenter la densité de courant durant l'électrolyse par rapport aux électrodes n'ayant pas subi ce traitement. CO a été produit à partir de  $CO_2$  avec une densité de courant de 60 mA/cm<sup>2</sup> à un potentiel de -2,8 V/ENH.

Kaneko *et al.* <sup>[128]</sup> ont incorporé des complexes de Re,  $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (L= bpy ou terpy) dans une membrane de Nafion<sup>®</sup>, et ont étudié cette dernière dans des électrolytes purement aqueux (tampon phosphate pH 7). Cependant, en plus du CO et du HCOO<sup>-</sup>, ces systèmes produisent du dihydrogène résultant de la réduction des protons du milieu, malgré l'environnement hydrophobe du Nafion<sup>®</sup>. Pour L= bpy, le rendement faradique en acide formique était de 48 % à -1,05 V/ENH, alors que celui du CO et du H<sub>2</sub> était 17 et 39 % respectivement. Pour des potentiels plus négatifs, le rendement faradique en H<sub>2</sub> s'élevait à 60 % pour un potentiel de -1,35 V/ENH alors que celui du HCOOH et du CO était de 7 et 8 % respectivement. Pour le même potentiel mais avec L= terpy, le rendement faradique en H<sub>2</sub> était de 51 %, celui du HCOOH était de 15 % avec des traces de CO.

Bien que l'utilisation des complexes métalliques pour la REC en phase gaz n'ait pas été très étudiée, elle semble être très intéressante à bien des égards. Elle permet de travailler à des densités de courant élevées en appliquant des faibles surtensions tout en gardant la sélectivité et l'efficacité associées aux complexes métalliques. C'est le cas par exemple des GDE imprégnées de CoTPP, sur lesquelles le rendement faradique en CO est de 75 % à -0,76 V/ENH avec une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup> à pression atmosphérique et de 97 % à 20 atm <sup>[118]</sup>.

## 6 Conclusion

A partir de ce bilan bibliographique non exhaustif, quelques conclusions assez générales peuvent être énoncées :

La réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> dissous est un sujet de recherche développé depuis plus d'un siècle, et la majorité des catalyseurs utilisés conduisent principalement à des produits de réduction à deux électrons/deux protons, soit CO et HCOOH. La réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub>, conduisant à l'oxalate, n'est observée qu'en milieu aprotique. En milieu hydro-organique ou aqueux, la réduction des protons en dihydrogène est en concurrence avec celle du CO<sub>2</sub> mais la présence de protons est nécessaire. Les processus couplés de transfert électrons/protons sont d'autant plus difficiles que la réduction du CO<sub>2</sub> se fait à plus de deux électrons (milieux hydro-organique ou aqueux) et les produits de ces réductions ne sont obtenus que rarement. Le Cu est le seul métal permettant la REC du CO<sub>2</sub> à plus de deux électrons pour obtenir CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Bien que les catalyseurs les plus étudiés dans ce domaine soient des métaux, il est important de souligner l'utilisation de catalyseurs moléculaires de type complexes métalliques. Ces derniers ont montré une bonne sélectivité de réaction et une activité catalytique intéressante pour des potentiels de REC peu négatifs. L'immobilisation de ce type de catalyseurs à la surface d'électrodes (cathodes modifiées) permet d'améliorer l'efficacité et la stabilité de ces catalyseurs. En milieu aqueux, l'un des seuls complexes métalliques capable de réduire électrochimiquement et quantitativement le CO<sub>2</sub> en ions formiate est un polymère à liaison métal-métal de formule générale  $[\text{Ru}(\text{bipyridyle})(\text{CO})_2]_n$ . Nous relaterons l'activité de ces complexes dans le chapitre IV.

Quels que soient les systèmes catalytiques considérés, des problèmes de sélectivité sont rencontrés. Ils sont liés en grande partie à la nature des catalyseurs qui, dans des conditions opératoires identiques,

régissent la sélectivité de la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$ . Dans un cas idéal, tous les électrons mis en jeu devraient servir préférentiellement à réduire le  $\text{CO}_2$  vers le produit désiré. Un manque de sélectivité peut entraîner des réactions secondaires et engendrer une diminution du rendement faradique de la réaction ciblée. Un autre problème rencontré sur les électrodes massives est leur faible tolérance aux impuretés, conduisant à leur désactivation par empoisonnement. Ces électrodes ont par ailleurs une surface électro-active faible, limitant la densité de courant catalytique à quelques dizaines de  $\text{mA/cm}^2$ . S'ajoute à ces problèmes, la faible solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les solutions d'électrolytes utilisées qui engendre un faible apport de réactif à l'interface de l'électrode et limite l'efficacité.

A l'heure actuelle, les systèmes décrits dans la littérature et utilisant des électrodes telles que les GDE et les SPE ne semblent pas être adaptés à la réduction du  $\text{CO}_2$  en phase gaz. Dans la plupart des cas, le  $\text{CO}_2$  gazeux est introduit dans le compartiment cathodique de la cellule d'électrocatalyse mais la cathode est en contact avec un électrolyte liquide. L'avantage le plus important des GDE est le gain en densité de courant qui, ramenée à la surface géométrique, peut atteindre une valeur supérieure à  $1 \text{ A/cm}^2$ . Ceci est dû à une surface électroactive beaucoup plus importante dans ces électrodes que celle des électrodes massives classiquement utilisées en phase liquide. De plus, dans ce cas le  $\text{CO}_2$  étant gazeux sa solubilité n'est plus un facteur limitant. Il est important de noter que les systèmes utilisant les GDE et le SPE permettent la réalisation de la REC à pression élevée, ce qui induit une augmentation de la densité de courant, et favorise souvent des voies réactionnelles pouvant modifier favorablement la sélectivité de la réduction du  $\text{CO}_2$ . La REC du  $\text{CO}_2$  en phase gaz peut donc ouvrir de nouvelles perspectives qui n'étaient pas envisageables par la voie en phase liquide.

# Objectif de la thèse et stratégie

Dans cette étude, la réduction catalytique (REC) du  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse sur des électrodes à diffusion de gaz (GDE) est envisagée comme une solution potentielle pour répondre aux problèmes que pose cette réaction quand elle est réalisée en milieu liquide.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les différents phénomènes qui régissent la réduction electrocatalytique du  $\text{CO}_2$  sur des GDE. Ces phénomènes, liés à des paramètres expérimentaux, ont une influence sur la sélectivité, la cinétique et les rendements faradiques et énergétiques. Ces paramètres sont déterminants et leur étude permet d'évaluer les performances electrocatalytiques des GDE en les comparant à celles des électrodes classiquement utilisées en phase liquide.

Compte tenu de l'étude bibliographique réalisée et de l'objectif de cette thèse, une cellule électrochimique complète a été pensée et conçue spécialement pour la REC du  $\text{CO}_2$  en phase gaz. Cette cellule est inspirée d'une pile à combustible classique dont le fonctionnement a été inversé pour en faire un électrolyseur (cf. Chapitre V). Le cœur de ce système schématisé dans la figure 25, est constitué de deux couches catalytiques (anodique et cathodique) séparées par une membrane échangeuse d'ions.

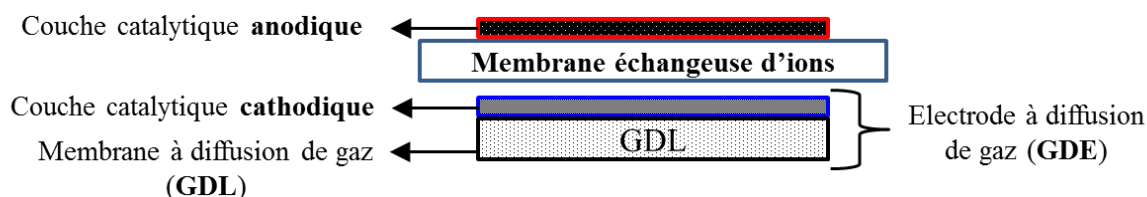
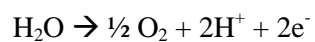
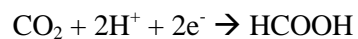


Figure 25 : schéma du cœur du système électrochimique étudié

Notre étude s'est concentrée plus spécifiquement sur la couche catalytique cathodique, siège de la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$ . Le but de cette étude est de parvenir à élaborer une cathode contenant un catalyseur capable d'orienter la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$  vers la formation d'acide formique. La réaction anodique que nous avons choisie est l'oxydation de l'eau (équation 19). La couche catalytique anodique a été fixée pour toute l'étude, elle consiste en une couche poreuse de noir d'iridium. L'oxydation de l'eau génère des protons qui migrent à travers la membrane vers le compartiment cathodique pour participer à la réduction du  $\text{CO}_2$  en acide formique (équation 20).



Équation 19



Équation 20

Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'élaboration de catalyseurs (métalliques et moléculaires) supportés sur une poudre de carbone. Les propriétés redox et physico-chimiques des poudres catalytiques résultantes ont été étudiées. Ces poudres ont par la suite été formulées et utilisées pour obtenir des encres afin de réaliser les dépôts de catalyseurs sur feuillets de carbone (membrane à diffusion de gaz : GDL) et ainsi former des GDE. Les performances des GDE ont tout d'abord été étudiées en phase aqueuse, et les GDE ayant montré les meilleures performances ont été choisies pour étudier la réduction électrocatalytique du  $\text{CO}_2$  en phase gaz.

# Chapitre II

## Matériels et méthodes

### 1 Synthèse et préparation des catalyseurs

#### 1.1 Poudres catalytiques contenant des phases métalliques

Les poudres catalytiques sont formées d'un support en carbone poreux (Vulcan XC-72R de la société Cabot), sur lequel sont déposés des précurseurs de métaux, du type nitrates métalliques, de formule générale  $M(NO_3)_m \cdot zH_2O$  ( $M = \text{métal}$ ). Les sels métalliques utilisés sont :  $Cu(NO_3)_2$ ;  $Co(NO_3)_2$ ;  $In(NO_3)_3$ ;  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ;  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et  $Pb(NO_3)_2$ . Ces nitrates déposés ont ensuite été transformés par réduction chimique pour obtenir les poudres catalytiques correspondantes (M/C). Le protocole standard de préparation de ces poudres M/C comporte deux étapes successives:

##### a) Imprégnation

Une solution aqueuse de nitrates métalliques est préparée de façon à ce que la concentration massique en métal soit de 100 g/L. 25 mL de cette solution sont introduits goutte à goutte ( $\sim 1 \text{ mL/min}$ ) à l'aide d'une burette dans d'un récipient contenant 10 g de carbone poreux. Un axe vertical rotatif avec des pales horizontales en treillis d'inox assure l'agitation ( $\sim 25 \text{ tr/min}$ ) et la dispersion homogène de la solution de nitrates sur le carbone solide. La poudre imprégnée, humide et agglomérée, est placée dans un cristalliseur dans une étuve ventilée à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $\sim 18 \text{ h}$ . Après séchage, elle est broyée au mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine qui ensuite est introduite dans une cellule munie d'un fritté en verre pour subir un traitement thermique d'hydrogénolyse pour l'élimination des nitrates.

##### b) Hydrogénolyse

La cellule contenant la poudre est introduite dans un four tubulaire programmé pour monter en température de  $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$  avec un palier de 2 h à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durant le chauffage, un flux de dihydrogène passe à travers la cellule avec ( $1 \text{ L/h/g}$ ). A la fin du palier à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , le chauffage est arrêté et la poudre

est refroidie sous flux d'hydrogène réduit (0,1 L/h/g). Quand la température atteint 100 °C, un flux d'azote remplace celui d'hydrogène et demeure ~18 h. Finalement, un flux d'air contrôlé est introduit progressivement pour remplacer le flux d'azote afin de minimiser l'exothermie de la réaction d'oxydation de surface des particules métalliques par l'oxygène de l'air. Cette étape est effectuée à température ambiante. La stabilisation de la température sous flux d'air marque la fin de cette étape qui peut durer jusqu'à 4 h. Enfin, les poudres catalytiques (M/C) récupérées sont broyées puis caractérisées.

## 1.2 Poudres catalytiques contenant des complexes métalliques

### a ) Synthèse des complexes métalliques

Nous nous sommes inspirés du mode opératoire de Klemperer et Zhong <sup>[129]</sup> pour synthétiser le dimère précurseur  $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_2]_2(\text{PF}_6)_2$  (RuDP ; figure 26). La masse molaire (MM) de ce dimère est de 686,22 g/mol.

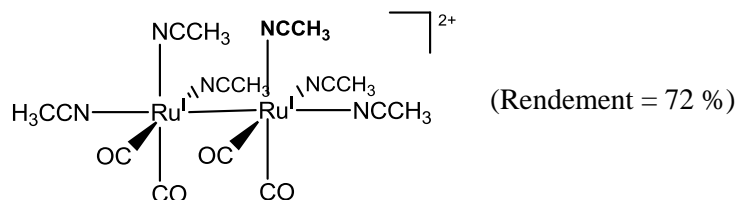


Figure 26 : Dimère précurseur RuDP

Les structures chimiques des ligands bipyridine substitués par des fonctions esters (L) qui ont fait l'objet de cette thèse sont présentées dans la figure 27. La synthèse de ces ligands à partir de  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  a été inspirée par les travaux de Garelli et Vierling <sup>[130]</sup>.

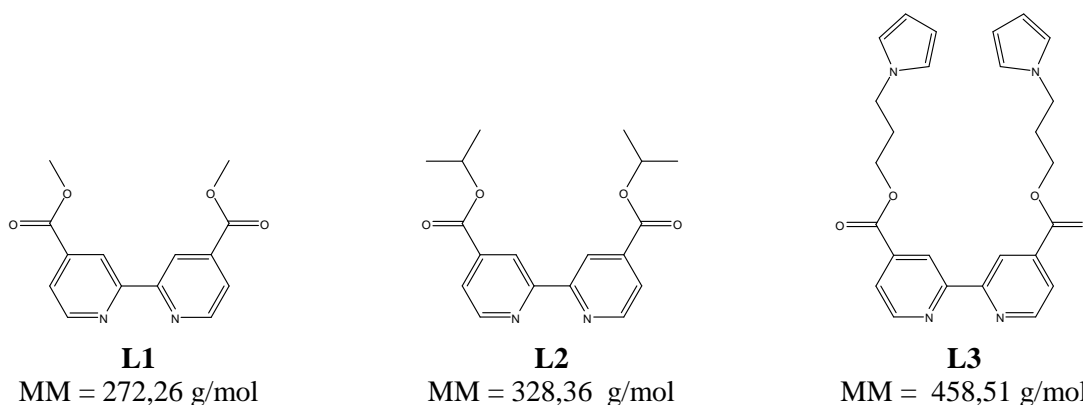


Figure 27 : Les différents ligands utilisés

La complexation de RuDP avec les ligands L1, L2 et L3 a été réalisée comme décrit par Chardon *et al.* <sup>[131]</sup> ; elle permet d'obtenir les complexes correspondants  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})_2]_2(\text{PF}_6)_2$  (équation 22 ; tableau 15). Les rendements (Rdt) de ces synthèses sont renseignés dans le tableau 15. Le rendement global prend en compte le Rdt de la synthèse de chacun des composés (équation 21).

$$Rdt_{global} = Rdt(RuDP) \times Rdt(L) \times Rdt(C) \quad \text{Équation 21}$$

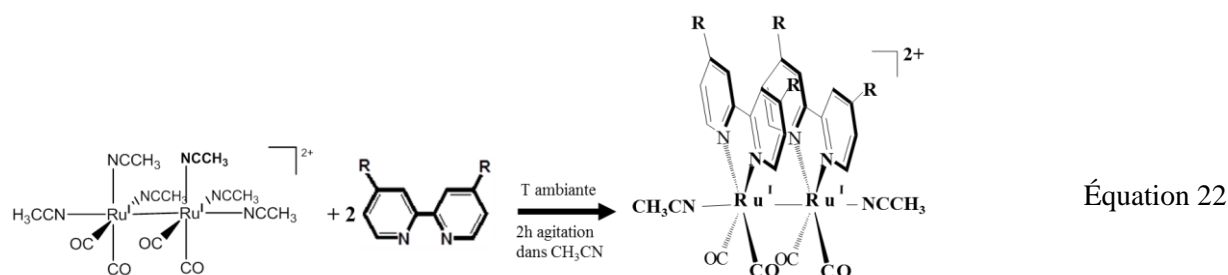


Tableau 15 : Ligands et complexes synthétisés

Nature de R	Ligand		Complexe métallique			Rdt global <sup>c</sup> (%)
	Notation	Rdt <sup>a</sup> (%)	Notation	MM (g/mol)	Rdt <sup>b</sup> (%)	
C(O)O-CH <sub>3</sub> (ester méthyle)	L1	82	C1	1230,74	73	43
C(O)O-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ester isopropyle)	L2	56	C2	1342,94	88	35
C(O)O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -pyr (ester propyle-pyrrole)	L3	63	C3	1603,24	75	34

<sup>a</sup> Rendement de synthèse des ligands ; <sup>b</sup> Rendement de synthèse des complexes métalliques ; <sup>c</sup> Rendement global calculé selon l'équation 21

Les caractérisations des différents produits par RMN, UV-Vis et IR sont bien en accord avec celles décrites dans la littérature [132]. Dans le chapitre IV, nous détaillerons uniquement les caractérisations électrochimiques.

### b) Dépôt des complexes métalliques sur poudre de carbone

Seul le complexe C3 a été utilisé pour réaliser des dépôts sur carbone XC-72R (*cf.* chapitre IV). D'une façon similaire, à ce qui a été fait lors de la préparation des poudres catalytiques M/C (voir ci-dessus) une masse de 0,5 g de C3 est dissoute dans 7,5 ml de MeCN et la solution résultante est introduite goutte à goutte (~ 1 mL/min) dans d'un récipient contenant 2 g de carbone poreux. Pour éliminer le solvant (MeCN) le carbone imprégné est introduit dans un dessiccateur sous vide pendant 4 h à température ambiante afin d'éviter la dégradation thermique de C3. Le pourcentage massique en C3 est de 20 % (comme pour M/C) et la poudre obtenue, notée C3/C, est utilisée par la suite pour la préparation des GDE.



## 2 Préparation de GDE à partir de poudres catalytiques

Pour préparer des GDE, la première étape consiste en la formulation d'une encre à partir des poudres catalytiques d'un liant (généralement le Nafion<sup>®</sup>) et d'un solvant. Les rapports de concentrations peuvent varier selon l'application visée, et selon la densité surfacique de métal désirée.

Sachant que les GDE avaient été développées initialement pour les piles à combustible, plusieurs méthodes pour déposer l'encre catalytique ont été étudiées. Généralement, les techniques d'enductions classiques (impression de pâte, coucheuse à racle ...) n'assurent pas une dispersion satisfaisante du catalyseur ni une épaisseur uniforme de la couche catalytique. D'autres techniques permettent d'améliorer la dispersion du catalyseur comme l'atomisation à air ou à ultrasons<sup>[133]</sup>.

La figure 28 compare la section d'une gouttelette pulvérisée par ultrasons à celle pulvérisée par air. Lors de l'utilisation d'un atomiseur à ultrasons, l'encre pulvérisée est exposée à des vibrations mécaniques (acoustiques) à hautes fréquences. Ceci assure la dispersion des particules agglomérées dans l'encre formulée juste au moment de son dépôt sur la GDL. Les gouttelettes parviennent donc au niveau de la GDL avec une grande probabilité de séparation, ce qui maximise l'exposition de la surface de catalyseur tout en assurant sa répartition homogène. La figure 29 schématise la différence entre une couche catalytique déposée par un atomiseur à ultrasons (a) et par un atomiseur à air (b)<sup>[133]</sup>.

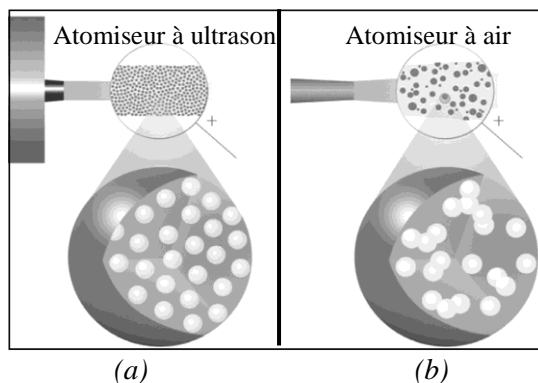


Figure 28: Comparaison des sections d'une gouttelette pulvérisée par ultrasons (a) et par air (b)

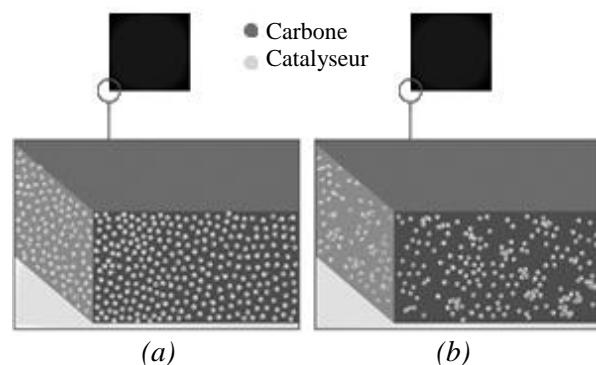


Figure 29: Vue de côté d'une GDE préparée par pulvérisation avec (a) et sans (b) ultrasons

L'atomiseur à ultrasons diminue la probabilité de présence de gros agglomérats, ce qui limite la résistance à l'écoulement du gaz. Au contraire, dans le cas de l'atomiseur à air, la densité du catalyseur varie à la surface de la couche déposée, ce qui conduit potentiellement à une mauvaise reproductibilité des performances catalytiques.

Ne disposant pas d'atomiseur à ultrasons dans nos laboratoires, nous avons confié la formulation des encres catalytiques et la préparation des GDE à un partenaire industriel : la Société PaxiTech SAS ([www.paxitech.fr](http://www.paxitech.fr)) qui possède le savoir-faire et est spécialiste de la fabrication des GDE pour les piles à combustibles.

La formulation d'encre consiste à mélanger une poudre catalytique avec une solution de Nafion<sup>®</sup> et de l'éthanol. Les proportions des constituants relèvent du secret de fabrication.

Pour tous les catalyseurs à base de métaux, une densité surfacique de métal homogène sur GDE de  $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$  et un rapport massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C) de 0,9, de façon à assurer une bonne percolation des protons dans la couche catalytique des GDE, ont été ciblés. Seule la GDE contenant de l'indium métallique a été préparée avec deux rapports N/C l'un égal à 0,9 et l'autre 0,3. Dans le cas du catalyseur C3, une teneur en complexe de  $0,8 \text{ mg/cm}^2$  a été utilisée.

L'encre ainsi formulée a ensuite été déposée sur GDL pour obtenir une GDE ou sur une membrane pour obtenir une CCM (Catalyst Coated Membrane). Quand on dépose, de l'autre côté de cette membrane, une autre couche catalytique anodique (noir d'iridium) la membrane est une AME (Assemblage Membrane-Electrodes). Dans les chapitres III et IV ce sont les GDE qui seront décrites, alors que les AME ne seront relatées que dans le chapitre V.

### 3 Techniques de caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations du support de catalyseur (carbone poreux ; VULCAN<sup>®</sup> XC72R - Cabot) ainsi que celle des poudres catalytiques contenant des métaux (M/C) et des GDE-M/C correspondantes ont été réalisées.

#### 3.1 Granulométrie laser

La granulométrie laser a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substance poudreuse, et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudiée. Cette technique permet la mesure des tailles comprises entre  $0,05$  et  $900 \mu\text{m}$  et est basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes :

On considère des particules sphériques non poreuses et non opaques. Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde. Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire. Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité, quelle que soit leur taille. Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation, par rapport de propagation, est faible.

L'appareil que nous avons utilisé pour faire ces mesures est de type Mastresizer2000 (Malvern Instrument). Pour la mesure, l'échantillon est dilué dans un solvant (l'isopropanol dans le cas présent). L'appareil réalise tout d'abord une mesure de bruit de fond en présence du solvant, afin d'enregistrer les phénomènes de diffraction engendrés par le solvant, puis le mélange à étudier est injectée dans la cellule de mesure, chaque particule passant devant le faisceau lumineux dévie la lumière analysée par des détecteurs, puis les données sont traitées par des calculs sur des matrices inverses.

### 3.2 Analyse thermogravimétrique

Le principe de cette analyse ATG consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la variation de la température. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) suspendue au fléau d'une thermobalance dans une enceinte à température contrôlée. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température. Cette analyse apporte de nombreuses informations aussi bien sur la composition de l'échantillon que sur la décomposition des éléments constitutifs. Elle nous a permis de vérifier le pourcentage massique du métal sur les poudres imprégnées.

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur un appareil Netzsch TG209. Le protocole suivant a été appliqué. Une quantité précise (entre 10 et 12 mg) de l'échantillon à analyser est introduite à l'intérieur de la thermobalance (les GDE ont été découpées en petits morceaux) et la variation de la température en fonction du temps est la suivante :

- première montée en température de 10 °C/min jusqu'à atteindre 300 °C ;
- premier isotherme à 300 °C d'une heure ;
- deuxième montée en température de 10 °C/min jusqu'à atteindre 600 °C ;
- deuxième isotherme à 600 °C d'une heure.

Les mesures ont été réalisées sous flux d'air (50 mL/min), assurant l'oxydation du carbone et du métal. Pour les poudres catalytiques, au moins deux mesures sont réalisées : avant et après hydrogénolyse. A la fin de l'analyse, le seul produit restant dans la nacelle est un oxyde métallique. La masse restante permet ainsi de remonter au pourcentage massique initial du métal présent dans l'échantillon, en faisant l'hypothèse du degré d'oxydation du métal et donc de sa coordinance avec les atomes d'oxygène.

### 3.3 Mesure des surfaces spécifiques par physisorption d'azote

La physisorption d'azote est une méthode d'analyse qui permet de mesurer la surface spécifique de matériaux solides (surface BET). Cette méthode d'analyse s'applique aux poudres et matériaux mis en forme de toutes natures à condition qu'elles ne subissent pas de modification (de surface par exemple) au cours des diverses opérations auxquelles elles sont soumises lors de l'analyse (mise sous vide, température de désorption, refroidissement, etc...). Le phénomène d'adsorption se manifeste lorsqu'un gaz est mis au contact d'un corps solide, une partie des molécules d'adsorbant de la phase gazeuse se fixant à la surface du solide. Selon la nature des liens entre les atomes superficiels du solide et ceux du gaz adsorbé, on distingue:

- la physisorption où les forces d'interaction sont de nature physique (Van der Waals) ;
- la chimisorption où il y a formation de liaisons chimiques entre les atomes ou molécules adsorbés et l'adsorbant.

La physisorption atteint un état d'équilibre qui dépend de la température et de la pression. La condensation de molécules gazeuses sur la surface d'un solide est favorisée par un abaissement de la température ou une élévation de la pression. La théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller) permet de relier la quantité de gaz adsorbé avec la surface de l'échantillon <sup>[134]</sup>. Pour réaliser des mesures les GDE sont découpées en petits morceaux (~ 2 × 2 mm) avant l'analyse alors que les poudres

catalytiques (M/C) ne subissent aucun traitement. L'appareil utilisé est un ASAP 2420, et le protocole suivi correspond à la norme ASTM D3663-03.

### 3.4 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer la structure poreuse des solides de manière quantitative. Cette technique délivre des informations très fiables concernant la distribution du volume et de la taille des pores. Elle s'applique aux pores de diamètres compris entre 3,6 nm et 140  $\mu\text{m}$ . Elle ne permet de déterminer que la porosité "ouverte" et ignore le volume des pores inclus dans le solide. La pénétration d'un liquide, non mouillant et non réactif (comme le mercure), dans des matériaux poreux se fait en immergeant celui-ci dans le liquide en augmentant la pression de manière isostatique. La taille des pores pénétrés est inversement proportionnelle à la pression appliquée. Pour cette analyse les GDE ont été découpées ( $\sim 2 \times 2 \text{ mm}$ ) alors que les poudres catalytiques ont été utilisées directement. L'appareil utilisé est un AUTOPORE IV, et le protocole suivi correspond à la norme ASTM D4284-03.

### 3.5 Diffraction de rayons X

Les différentes études scientifiques sur les interactions rayonnement-matière ont permis de décrire les effets d'un rayonnement (rayons X, lumière, électron, neutron...) sur un atome. Elles ont montré qu'un rayonnement incident pouvait interagir de plusieurs manières avec l'atome, en étant diffusé (dévié) ou alors absorbé. Plus particulièrement, lorsque le rayonnement X entre en collision avec un atome, il peut être diffusé sans qu'il y ait perte d'énergie (diffusion élastique ou cohérente) ou avec perte d'énergie (diffusion inélastique ou incohérente), il s'agit respectivement de la diffusion Rayleigh et de la diffusion Compton. C'est la diffusion Rayleigh qui est à la base de la technique de diffraction des rayons X (DRX) et qui fait appel au caractère ondulatoire du rayonnement. Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés élastiquement par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés vont interférer entre eux. Comme les atomes sont ordonnés dans les cristaux, ces interférences vont être, selon la direction de l'espace, soient destructives (annulation) soient constructives (addition et donc amplification de l'onde).

Ces dernières interférences sont à l'origine de la DRX sur un solide et se manifestent pour certains angles de déviation du rayonnement incident. Des rayons X sont alors détectés, ce sont en fait les pics du diffractogramme. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal. Pour un réseau cristallin simple, si on calcule les directions pour lesquelles on a des signaux en DRX, on s'aperçoit que l'on obtient une loi qui établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés les rayons. Considérons par exemple le faisceau réfléchi sur les différents plans successifs (plan 1 et plan 2 de la figure 30): l'onde qui se réfléchit sur le premier plan d'atomes parcourt moins de distance que celle se réfléchissant sur le plan suivant. Si on appelle  $\theta$  l'angle d'incidence, la différence de marche entre les deux ondes diffusées par les différents plans est  $HB + BK$  soit égale à  $2d\sin\theta$ .

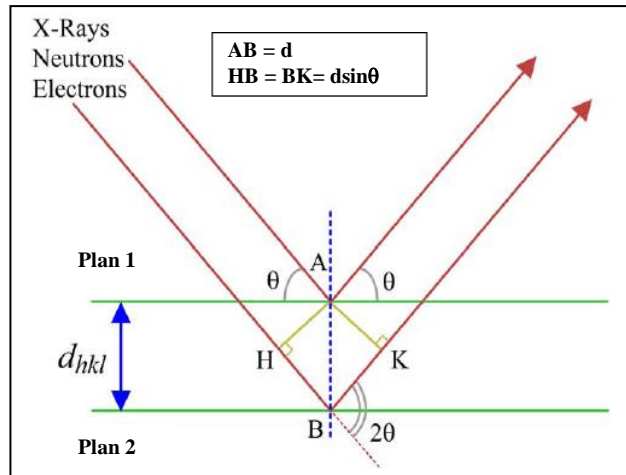


Figure 30 : Schématisation de la différence de marche entre deux ondes diffusées

Chaque fois que la différence de marche (ou le retard de la deuxième onde) est égale à un multiple de la longueur d'onde, on peut observer une interférence constructive car les deux ondes sont en phase. C'est la condition de diffraction de Bragg donnée par l'équation 23 :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 23}$$

Avec :

$d$  = distance inter-réticulaire ;  $\theta$  = demi-angle de déviation (ou angle de Bragg);

$n$  = ordre de diffraction (nombre entier) ;  $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X

Nous avons utilisé un diffractomètre, équipé d'un passeur d'échantillons, Bragg-Brentano de marque PANalytical X'Pert PRO.

Les échantillons en poudre sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une fine poudre microcristalline (texture "farineuse"). Ils sont ensuite placés dans un porte-échantillon en acier constitué de deux parties distinctes qui s'emboîtent l'une dans l'autre par un système de fixation. Cette méthode de préparation évite toute orientation préférentielle indésirable de la poudre puisque le remplissage du porte-échantillon s'effectue par l'arrière. Pour les GDE, les échantillons sont directement placés sur le porte échantillon. Les conditions d'acquisition des diagrammes de diffraction utilisées sont:

- puissance du tube : 35 kV  $\times$  35mA ;
- plage angulaire : 2 à 72°2 $\theta$  ;
- pas d'échantillonnage : 0,05°2 $\theta$  ;
- temps de comptage par pas : 10 s (l'analyse de chaque échantillon dure 4 h).

La relation de Scherrer relie la taille moyenne des cristallites avec la largeur d'un pic situé à un angle 2 $\theta$ . La formule de Scherrer (équation 24) a été utilisée pour l'estimation de la taille des cristallites à partir de la largeur de la raie de diffraction.

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Équation 24}$$

Avec :

$t$  : taille moyenne des cristallites

$B$  : largeur du pic de diffraction (soit la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrale)

$K$  : constante (= 0,9 pour la largeur à mi-hauteur et 1 pour la largeur intégrale)

### 3.6 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à diffusion d'énergie

Grâce à des appareils comme le Microscope Électronique à Balayage (MEB), il est possible de déterminer la taille et la morphologie de particules micrométriques ou nanométriques. Ce type d'appareil permet aussi de faire une cartographie X des éléments de manière simultanée. L'analyse du spectre X peut se faire :

- par dispersion de longueur d'onde (WDS, *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) : les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal ;
- par dispersion d'énergie (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*) : un détecteur (semi-conducteur) produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon.

L'analyse renseigne sur la distribution des éléments, y compris à l'intérieur de la porosité du carbone, zone qui n'est pas observable directement par MEB. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau très fin d'électrons monocinétiques, où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

La colonne du microscope est maintenue sous vide pour deux raisons : d'une part pour éviter l'oxydation de la source, d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. L'introduction de l'échantillon se fait à travers un sas pour éviter de casser le vide dans la colonne. Il est à noter que parmi les différentes interactions électrons-matières présentées schématiquement dans la Figure 31, les électrons Auger et les effets radiatifs n'ont pas été détectés par manque de capteurs spécifiques.

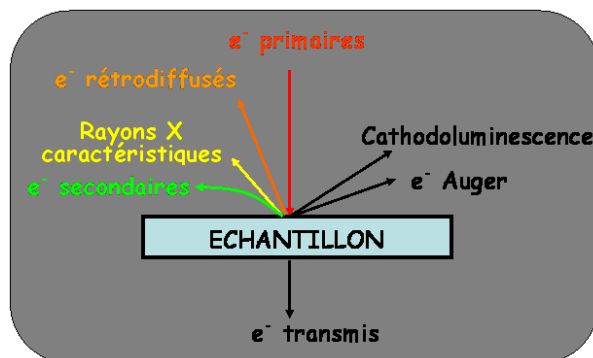


Figure 31 : Schématisation des différentes interactions électron-matière

Les électrons "rétrodiffusés" (d'énergie comparable à celle des électrons primaires incidents) et les électrons "secondaires", arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés (d'énergie beaucoup plus faible), ainsi que les rayons X ont été, quant à eux, bien détectés.

Pour l'analyse des poudres catalytiques, les échantillons ont été préparés sur un support d'aluminium après mise en suspension dans l'éthanol. Deux types de clichés ont été utilisés pour la représentation des résultats :

- des clichés (à grandissement de 1000) pris à 15 kV en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) afin d'étudier la répartition de la phase métallique ;
- Des clichés (à grandissement de 50000) pris à faible tension (500 eV) en électrons secondaires (contraste topographique) afin d'observer plus en détail la morphologie et la taille des particules métalliques.

Pour l'analyse des GDE, les échantillons ont été posés directement sur le support d'aluminium. Deux types de clichés ont été utilisés pour la présentation des résultats :

- pour l'analyse des sections, les échantillons ont été observés en électrons rétrodiffusés (pour le contraste chimique) et des cartographies en EDS ont été réalisées ;
- pour l'analyse de la surface, les échantillons ont été observés en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) et en électrons secondaires (contraste topographique).

## 4 Techniques électrochimiques

### 4.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique (VC)) est une technique d'analyse couramment utilisée en électrochimie pour caractériser des composés oxydables et réductibles en solution. Comme son nom l'indique, en appliquant une tension (*volt*) il est possible de mesurer (*métrie*) un courant (*ampère*). Cette technique est aussi utilisée pour l'étude des mécanismes des réactions chimiques et électrochimiques à l'interface électrode-solution.

La voltammétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'une rampe de potentiel à une vitesse de balayage constante entre des limites ( $E_{inf}$  et  $E_{sup}$ ) choisies par l'expérimentateur (Figure 32). La programmation en potentiel, dite triangulaire, est caractérisée par la vitesse de balayage  $v = dE/dt$ . Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ). Les courbes intensité-potentiel ainsi obtenues sont caractéristiques du système étudié. La figure 33 montre un exemple illustratif d'un voltammogramme cyclique où apparaissent le potentiel du pic de réduction ( $E_{pc}$ ) et le potentiel du pic d'oxydation ( $E_{pa}$ ).

Le courant mesuré (équation 25) est la somme de deux contributions à l'interface électrode-solution : le courant faradique ( $i_f$ ) associé aux processus d'oxydo-réduction (obéissant à la loi de Faraday), et le courant capacitif ( $i_c$ ) lié à l'existence d'une double couche électrique (assimilable à un condensateur), soit :

$$i = i_f + i_c \quad \text{Équation 25}$$

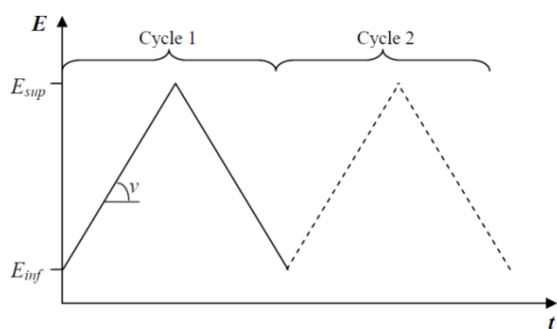


Figure 32 : Programmation du potentiel au cours du temps en voltammétrie cyclique.

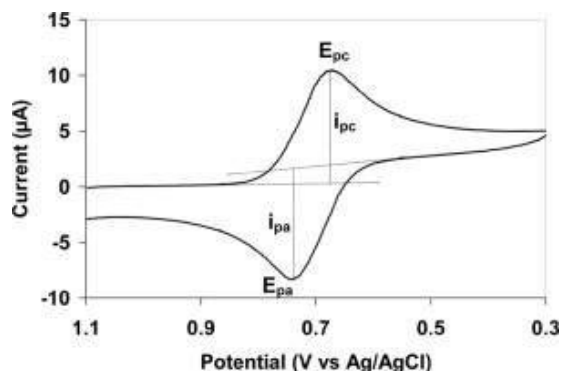


Figure 33 : Exemple d'un voltammogramme cyclique

La voltammétrie cyclique repose sur la mesure du courant faradique qui est associé au transfert de charge à l'interface électrode/solution. Ce transfert accompagne les réactions d'oxydation et/ou de réduction qui conduisent à une modification de la composition chimique du produit analysé (changement de son état d'oxydation). Cette dernière obéit à la loi de Faraday et permet de mesurer le potentiel d'oxydo-réduction. Le courant capacitif est alors à éviter durant cette analyse car il peut masquer le courant faradique et fausser la mesure.

Bien que l'oxydation et la réduction ne nécessitent que deux électrodes (anode et cathode respectivement), le simple fait de vouloir simultanément contrôler le potentiel d'électrode et mesurer l'intensité qui traverse le circuit, impose l'utilisation d'une troisième électrode. En effet, les tensions absolues des électrodes ne peuvent pas être mesurées, seul la tension relative d'une électrode est mesurable par rapport à une électrode choisie comme référence.

Pour pouvoir effectuer une VC, un montage à trois électrodes (figure 34) est conventionnellement utilisé, où on appelle **électrode de travail (ET)**, l'électrode dont on contrôle le potentiel par rapport à l'**électrode de référence (Ref)**. L'autre électrode étant appelée **électrode auxiliaire** ou **contre-électrode (CE)**. Selon les potentiels appliqués et les espèces présentes en solution, l'ET peut jouer soit le rôle d'anode soit celui de cathode<sup>[135]</sup>. La CE quant à elle, joue toujours le rôle symétrique de celui de l'ET, elle permet le passage du courant traversant l'ET (sans passer par la Ref). En d'autres termes, la CE permet de « fermer le circuit », ainsi, la Ref n'est pas polarisée et reste en équilibre.

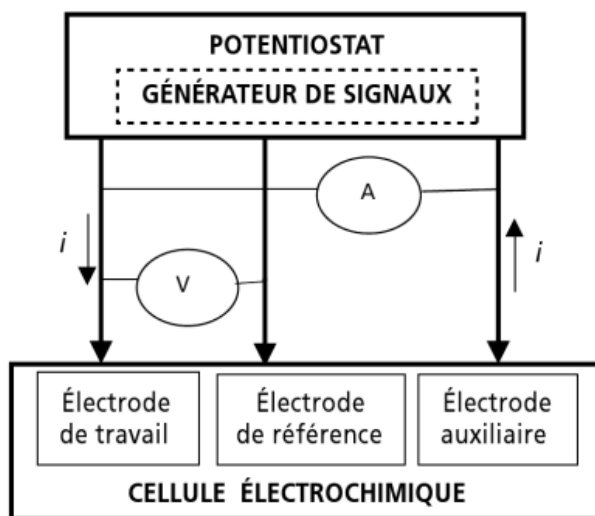


Figure 34 : Montage conventionnel à trois électrodes<sup>[135]</sup>



### a ) Montage expérimental

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 173 ou 273 (EG & G Princeton Applied Research) équipé d'un enregistreur XY Sefram du type TGM 164 ou d'un potentiostat/galvanostat (Biologic VSP) contrôlé par le logiciel EC-Lab<sup>®</sup>. L'acétonitrile (99,8% ; qualité HPLC) de chez Acros (ou Fluka) et le tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) (Sigma Aldrich) sont utilisés tels quels, respectivement comme solvant et comme sel support. L'étude en voltammétrie cyclique est réalisée sous atmosphère inerte (Ar ou N<sub>2</sub>) et lorsque la sensibilité à l'oxydation des composés l'exige, dans une boîte à gants de type Jaram), et sous atmosphère de CO<sub>2</sub>. Les cellules électrochimiques utilisées (figure 35) sont commercialisées par la société Métrohm (6.1415.150 ; 5-70 mL).

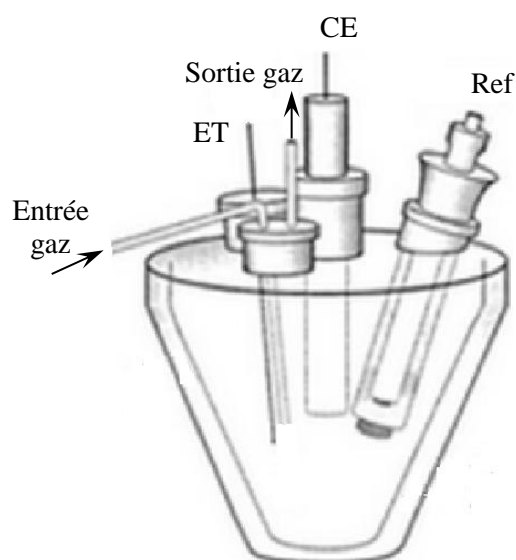


Figure 35 : Représentation schématique d'une cellule classique à 3 électrodes.

Pour les complexes moléculaires, en milieu organique (0,1 M TBAP/MeCN), les VC sont réalisées dans une solution 1 ou 1,5 mM de produit (RuDP, L1, L2, L3, C1, C2 ou C3). La Ref est un fil d'argent qui plonge dans une solution 10 mM de AgNO<sub>3</sub> dans 0,1M TBAP/MeCN. La CE est une plaque de Pt (2,5 cm × 1,5 cm) qui plonge dans une solution 0,1M TBAP/MeCN. Les deux électrodes (auxiliaire et référence) sont séparées du milieu réactionnel par un pont électrolytique équipé de frittés en verre. Les ET sont des disques de platine (Pt) ou de carbone vitreux (CV) de diamètre 5 mm et 3 mm respectivement. Toutes les électrodes sont polies avec une préparation diamantée de 2 μm (Mecaprex Presi) et rincées à l'acétonitrile avant chaque VC.

En milieu aqueux (H<sub>2</sub>O), qu'il s'agisse de catalyseurs métalliques ou moléculaires, les VC sont réalisées dans une solution électrolytique de 0,1M KCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich ; ≥ 99%). L'électrode de référence est en Ag/AgCl de chez Metrohm (6.0724.140), plongeant dans une solution aqueuse KCl 3M, reliée à un pont contenant la solution électrolytique et muni d'une membrane en céramique (3 mm) (Métrohm 6.1240.000). La CE est une plaque de Pt (2,5 cm × 1,5 cm) plongeant dans la solution électrolytique et séparée du milieu réactionnel par un pont électrolytique équipé de frittés en verre.

**b ) Microélectrode à cavité**

Nous rappelons que la VC repose sur la mesure du courant faradique ( $i_f$ ), donc il faut chercher à limiter au maximum  $i_c$ . La surface spécifique importante du support (qui se comporte comme un condensateur), engendre ce courant capacitif qui s'ajoute au courant faradique. Comme pour tout condensateur de charge  $Q$  et capacité  $C$ , un courant capacitif peut apparaître lorsque son état d'équilibre est perturbé (lors du balayage de potentiel) et peut être décrit comme dans l'équation 26 avec  $Q$  défini dans l'équation 27 ( $C$  = capacité;  $S$  = surface du condensateur et  $\Delta E$  = variation du potentiel). Ainsi  $i_c$  peut être défini comme dans l'équation 28.

$$i_c = \frac{dQ}{dt} \quad \text{Équation 26}$$

$$Q = CS \times \Delta E \quad \text{Équation 27}$$

$$i_c = CS \times \frac{dE}{dt} + C \times \Delta E \times \frac{dS}{dt} \quad \text{Équation 28}$$

Pour mieux caractériser le courant faradique, on peut conclure dans notre cas qu'il faut minimiser la quantité de poudre catalytique.

Pour ce faire, nous avons utilisé un outil spécifique, appelé MicroElectrode à Cavité (MEC), qui avait été développé au sein d'un réseau du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) <sup>[136]</sup>. Une vue schématique d'une MEC est présentée figure 36 (a). Cette microélectrode dispose d'une microcavité (volume moyen  $\sim 4.10^{-8} \text{ cm}^3$ ) dans laquelle est introduite la poudre à étudier. Outre la mise en œuvre d'une quantité minimale de produit, l'utilisation d'une MEC permet de s'affranchir des effets capacitifs en minimisant la quantité du catalyseur introduite à l'intérieur de la cavité.

Les avantages de cette électrode sont multiples et peuvent être résumés comme suit :

- aucun additif ou liant est nécessaire, les propriétés électrochimiques ne sont dues qu'au catalyseur ;
- pratique à manipuler et à nettoyer, la MEC demande une formation mais reste simple à utiliser ;
- très peu d'échantillon nécessaires.

L'inconvénient de la MEC est le manque de reproductibilité de la quantité de poudre insérée dans la cavité. Malgré tout, pour un utilisateur expérimenté, la répétabilité est relativement bonne d'un essai à l'autre. Elle ne permet pas, par ailleurs, de quantifier une densité de courant surtout pour une poudre microporeuse.

Le fond de la cavité de cette microélectrode est constituée d'un disque de platine ou d'or ( $\varnothing 50 \mu\text{m}$ ) qui constitue l'extrémité d'un fil scellé dans un capillaire en verre assurant l'étanchéité. L'autre extrémité du fil est connectée à un collecteur de courant en cuivre avec qui le contact électrique est assuré par une poudre de carbone graphitique (Timcal, KS44). Le fil de cuivre est ensuite connecté au potentiostat.. Deux méthodes de creusage sont utilisées, pour forer la cavité soit l'ablation laser, soit l'attaque chimique à l'eau régale (figure 36 (c)). Les catalyseurs en poudre sont compactés à l'intérieur de la microcavité (figure 36 (b)) comme suit. L'échantillon de poudre est placé dans un mortier, et la MEC est utilisée comme un pilon en faisant des mouvements rotatifs pour

introduire la poudre à l'intérieur de la microcavité. La MEC est ensuite utilisée comme ET. Pour la nettoyer, il faut la plonger dans une solution d'eau/éthanol placée dans un bac à ultrasons 2 min.

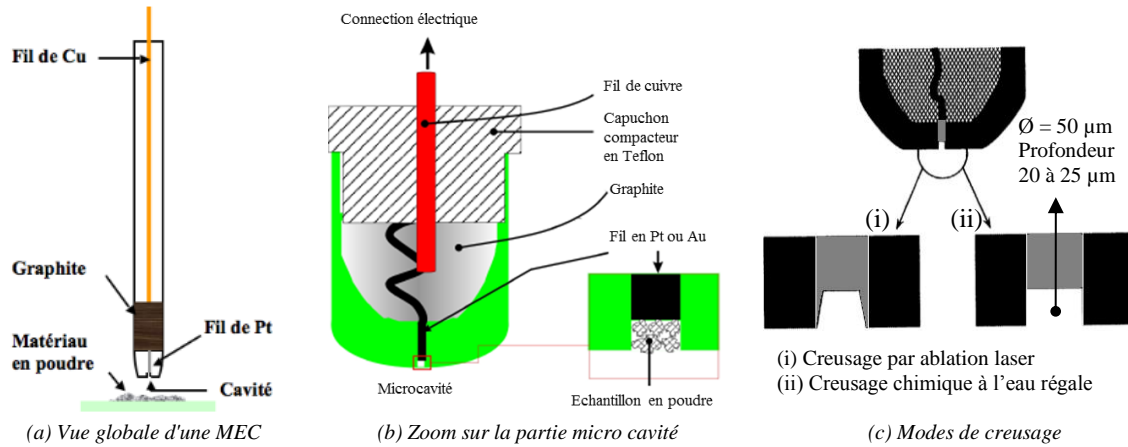


Figure 36 : Présentation schématique d'une MEC

## 4.2 Electrolyse

Les électrolyses en réduction du  $\text{CO}_2$  ont été mises en œuvre, car elles permettent de réaliser des transformations redox à grande échelle et ainsi, donnent accès à la caractérisation qualitative et quantitative des produits formés lors de la transformation électrochimique, quels que soient les catalyseurs et les conditions employées.

Différents montages expérimentaux ont été utilisés. Les divers types de cellules qui nous ont permis ces électrolyses sont précisés dans les chapitres concernés avec la présentation des résultats.

Lors d'une électrolyse potentiostatique (à potentiel imposé) le courant est mesuré en fonction du temps. La figure 37 montre schématiquement l'évolution de la courbe :  $i = f(t)$

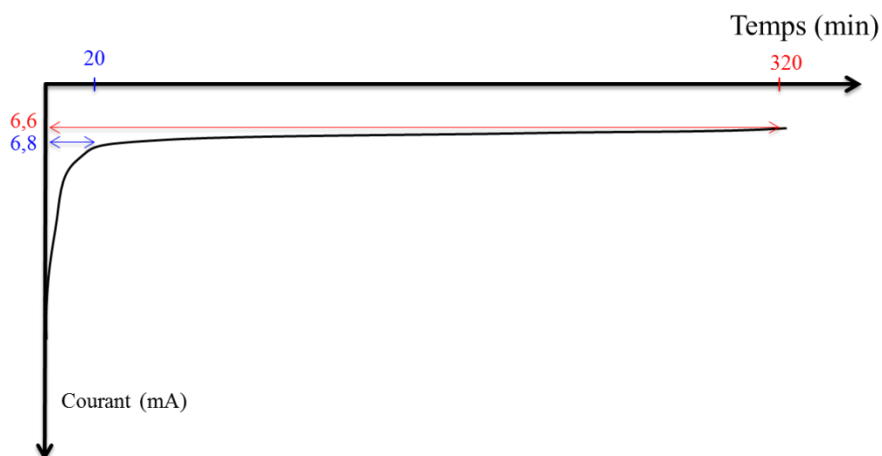


Figure 37 : illustration de l'évolution du courant catalytique au cours d'une électrolyse,  $i=f(t)$

Dans cet exemple, et durant les premières 20 min, nous remarquons une chute exponentielle du courant catalytique. Ceci montre que dans ce laps de temps, une partie de la charge consommée

conduit à la transformation (réduction) et à la consommation d'espèces, par exemple les oxydes métalliques où les complexes métalliques. Cette chute de courant peut aussi être due à la baisse du courant capacitif qui est important lors de l'application du potentiel. Par la suite, si les espèces électrogénérées (catalyseurs) sont stables et efficaces, le système electrocatalytique atteint un équilibre et le courant varie peu. Dans le cas présent, le courant catalytique ( $i_s$ ) de 6,8 mA obtenu après 20 min diminue très légèrement (3% / 5h) pour atteindre un courant final ( $i_f$ ) de 6,6 mA après 320 min. Le courant moyen ( $i_{moy}$ ) est ainsi défini comme dans l'équation 29 :

$$i_{moy} = \frac{i_s + i_f}{2} \quad \text{Équation 29}$$

Le courant est considéré comme non stable si la variation entre  $i_s$  et  $i_f$  est supérieure à 5 % pour une catalyse de 5 h.

### a ) Cellule à trois électrodes

Une cellule à trois électrodes est utilisée pour les études analytiques préliminaires aux électrolyses. Les électrolyses du  $\text{CO}_2$  dissous ont été réalisées en milieu hydro-organique (0,1M TBAP/MeCN + 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) et en milieu aqueux (0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) dans 25 mL. Dans les deux cas, l'ET est soit un feutre de carbone (FC) soit une électrode à diffusion de gaz (GDE). Pour le FC, une tige de carbone vitreux assure le contact électrique avec le potentiostat via une pince crocodile. Les GDE sont découpées sous forme de disque comportant une languette pour la connexion. Les deux faces de la GDE sont en contact avec la solution. Avant les électrolyses, l'électrolyte est dégazé à l'argon (20 min) pour évacuer l'air, puis l'un ou l'autre des deux modes d'électrolyse suivants est utilisé :

- Mode clos : le  $\text{CO}_2$  est barboté dans l'électrolyte durant au moins 30 min puis la cellule est maintenue hermétiquement fermée. L'avantage de cette approche est qu'elle permet le dosage des produits électrogénérés gazeux.
- Mode continu : dans ce cas, un flux de  $\text{CO}_2$  (~ 5-10 mL/min) traverse en continu la solution électrolytique tout au long de l'électrolyse, pour maintenir une pression constante ( $P_{\text{atm}}$ ) et une concentration continue en  $\text{CO}_2$ . En utilisant ce protocole, nous n'avons néanmoins pas pu mettre en place un dosage de la phase gaz.

Un problème important a été rencontré en milieu aqueux avec l'électrode auxiliaire dans laquelle l'eau s'oxyde en  $\text{O}_2$ . En fait, la production de  $\text{O}_2$  augmente la pression dans le compartiment de l'anode ce qui engendre un transfert progressif de l'anolyte vers le catholyte à travers les frittés et une perte de connectivité de la CE par vidange de cette dernière. Nous avons finalement contrôlé la surpression générée au sein de la CE au cours de l'électrolyse et tenu compte des volumes de d'électrolyte additionnés pour les analyses quantitatives des produits solubles.

### b ) Cellule de type H

La cellule de type H permet de s'affranchir des problèmes rencontrés dans la cellule classique précédemment mentionnée. Dans cette cellule, les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane en Nafion<sup>®</sup>. L'anolyte (0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O) a été fixé pour toute l'étude et l'anode (électrode auxiliaire) est une GDE/C sur laquelle est déposé une mousse de carbone (Marketech International) pour assurer une grande surface spécifique et ainsi, ne pas limiter le courant de la réaction anodique le tout supporté par un porte-électrode en PEEK (polyétheréthercétone). Le compartiment cathodique, peut être utilisé de différentes façons (Chapitre III, cf. 4.2), et le volume de catholyte est de 130 mL.

Des électrolyses ont également été conduites dans une cellule électrochimique en phase triple et phase gazeuse (cf. chapitre V).

## 5 Techniques d'analyse

Au cours des électrolyses, les produits gazeux ont été prélevés manuellement à l'aide d'une seringue dans l'atmosphère au-dessus du catholyte dans les différentes cellules électrochimiques. Les gaz légers dont font partie CO et H<sub>2</sub> ont été analysés sur un chromatographe en phase gaz (GC) Perkin Elmer 500 équipé d'une colonne de 30 m Carboxen PLOT-1010 CG capillaire (Supelco) et d'un détecteur PDID. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur et la quantification des produits se fait par comparaison avec un étalon externe (mélange de gaz à concentrations connues). Pour la plupart des électrolyses le CO<sub>2</sub> utilisé contient un étalon interne (5% de méthane de chez Air Liquide) qui permet de connaître exactement les volumes de gaz injectés.

L'acide formique a été analysé en utilisant un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC) munie d'une colonne Polypore de type H (4,6 × 220 mm) couplée à un Spectromètre UV-visible (à λ = 230 nm). La phase mobile est une solution aqueuse de 0,01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ayant un débit de 0,3 mL/min.

Durant les électrolyses en milieu hydro-organique, un volume de 0,2 mL de l'électrolyte est prélevé à l'aide d'une seringue, dilué 10 fois avec de l'eau et filtré (sur filtre Carl Roth PA 0,45 μm) pour éliminer le TBAP insoluble dans l'eau. Le filtrat est ensuite injecté dans la colonne du chromatographe liquide (HPLC).

Pour les électrolyses en milieu aqueux, l'électrolyte est injecté directement sans aucun traitement.

Des étalons externes ont été utilisés pour établir une droite d'étalonnage qui sert à la quantification de HCOOH (figure 38). La concentration en acide formique (mmol/L) est alors calculée en se basant sur l'équation 30 de cette droite :

$$X = \frac{Y + 3}{187} \quad \text{Équation 30}$$

Avec :

$X$  : concentration de l'échantillon (mmol/L)

$Y$  : surface du pic renseigné par le HPLC

Un étalon de HCOOH 1 mM est injecté au début de chaque série d'injections, pour vérification.

Pour les électrolyses réalisées dans la cellule électrochimique en phase gazeuse, un appareil de type microGC a été utilisé. Son principe est détaillé dans le chapitre V.

La façon de quantifier les produits et le calcul des performances, notamment des rendements faradiques (Rf), sont exposés dans le chapitre I (cf. 2.2).

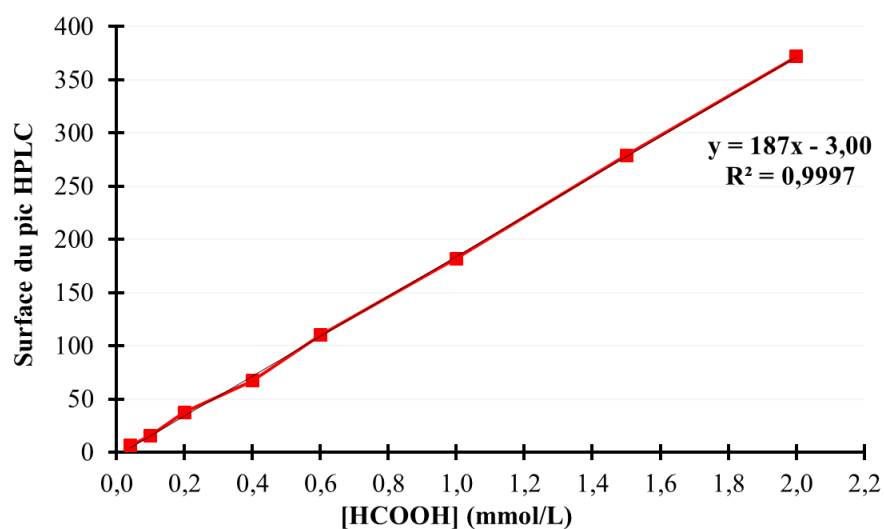


Figure 38 : Droite d'étalonnage de l'acide formique.



# Chapitre III

## Electrocatalyse par les métaux

### 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude et l'exploration des phases métalliques supportées sur un support de carbone poreux pour l'électroréduction du  $\text{CO}_2$ . Le but est de déposer les poudres catalytiques ainsi obtenues sur une membrane à diffusion de gaz (GDL), afin d'obtenir des électrodes à diffusion de gaz (GDE) qui permettent de réaliser l'électrolyse de la réduction du  $\text{CO}_2$  en phase gaz.

Le choix des métaux repose en partie sur l'étude bibliographique (chapitre I) qui montre que les métaux pourront être divisés en 4 groupes selon la sélectivité de la réaction. Les métaux tels que Pb, In et Bi permettant la réduction sélective du  $\text{CO}_2$  en acide formique en milieux aqueux seront étudiés. Néanmoins, nous avons voulu avoir au moins un représentant des autres groupes car même si la sélectivité des métaux est connue en milieu aqueux, ceci n'est pas le cas en phase gaz. Raison pour laquelle des métaux tel que Co, Zn, Cu, et Fe seront aussi étudiés.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord l'étude réalisée sur poudre de carbone poreux qui sert de support de catalyseurs. La préparation et la caractérisation des poudres catalytiques contenant les métaux imprégnés sur carbone (catalyseurs supportés) seront détaillées dans la première partie.

Par la suite, une encre sera préparée à partir de différentes poudres catalytiques afin d'obtenir des GDE. Les GDE résultantes seront caractérisés dans la deuxième partie.

Dans la troisième partie, les performances électrocatalytiques de ces GDE seront testées dans une cellule électrochimique à trois électrodes en phase aqueuse. Par la suite, la GDE qui présentera la meilleure sélectivité vers  $\text{HCOOH}$  sera utilisée pour une étude transitoire en phase triple (apport de  $\text{CO}_2$  gazeux à travers l'électrode) afin d'assurer le passage de la réduction électrocatalytique du  $\text{CO}_2$  d'un milieu aqueux à un milieu gaz.

Ce chapitre se termine par une conclusion relative à l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur des GDE en milieu aqueux, et montre les verrous scientifiques identifiés lors de cette étude.



## 2 Etude et préparation des catalyseurs métalliques

Un catalyseur supporté se présente généralement sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une surface spécifique importante, renfermant une phase active comme par exemple des particules métalliques, d'oxydes métalliques ou encore de sulfures métalliques et plus rarement des complexes de métaux de transition <sup>[137]</sup>. Ce type de catalyseur est utilisé dans des procédés de catalyse hétérogène (*i.e.* où le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes).

La catalyse supportée est tout à fait appropriée pour la réduction du CO<sub>2</sub> au moyen d'électrodes à diffusion de gaz, puisqu'elle permet une mise en contact directe de la phase active, par l'utilisation d'un support poreux, avec le réactif CO<sub>2</sub> gazeux.

Le rôle du support est prépondérant pour maximiser la surface active du catalyseur et donc le nombre de sites catalytiques. En effet, lors d'une catalyse hétérogène, la réaction chimique a lieu à la surface de la phase active d'où l'intérêt de maximiser cette surface pour une meilleure activité catalytique.

L'utilisation de catalyseurs supportés permet :

- de mettre en œuvre de faibles quantités de phase active,
- de réduire les coûts (surtout pour les catalyseurs à base de métaux nobles),
- de potentiellement récupérer les catalyseurs en fin de réaction.

L'un des avantages majeurs de l'utilisation d'un support est de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces catalytiques (le plus souvent métalliques), assurant ainsi une meilleure stabilité des catalyseurs.

Le mode de préparation des catalyseurs supportés influence grandement la localisation (ou la répartition) des particules catalytiques. Il s'agit en effet d'assurer une dispersion maximale des espèces actives, soit à la surface externe du support, soit à l'intérieur de la porosité. Par « dispersion » nous entendons la fraction des particules métalliques accessibles aux réactifs, autrement dit les sites actifs.

Ainsi selon le système réactionnel souhaité et la réaction catalytique désirée, nous allons choisir judicieusement le support, le précurseur catalytique (ici un sel métallique) et les différentes étapes élémentaires de fabrication de catalyseurs supportés.

### 2.1 Choix et caractérisation du support

Le choix du support pour une application en électrocatalyse repose sur les mêmes critères cités ci-dessus (surface spécifique, porosité) mais s'ajoutent à cela les contraintes suivantes :

- **La conductivité électrique :** Dans le cas d'un électro-catalyseur, il est nécessaire que le support conduise les électrons afin d'assurer la polarisation électrique des particules catalytiques ;
- **L'électroactivité :** Il est souvent souhaité que le support ne soit pas électroactif afin d'éviter les réactions parasites non attribuables à la phase active catalytique. Cependant, il est possible parfois que des interactions entre le support et la phase active aboutissent à des performances électrocatalytiques meilleures que la mise en œuvre de la phase active sous forme massique.

Parmi les matériaux conducteurs électroniques, le carbone graphitique est le seul à notre connaissance à présenter une activité électrocatalytique suffisamment faible pour ne pas interférer avec l'activité des métaux déposés. Le carbone Vulcan XC-72R, de la société Cabot, a été choisi. Ce carbone est couramment utilisé pour la préparation de couches catalytiques d'électrodes à diffusion de gaz, notamment pour les applications de pile à combustible [138]. Les caractérisations texturales de ce support sont réalisées préalablement à la préparation des catalyseurs. L'analyse granulométrique laser, présentée sur figure 39, montre la répartition des grains de carbone selon leur taille et leur nombre. Une taille moyenne en volume des particules de 8  $\mu\text{m}$  est calculée. La mesure de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) est de 246  $\text{m}^2/\text{g}$ , ce qui est en accord avec la littérature [139].

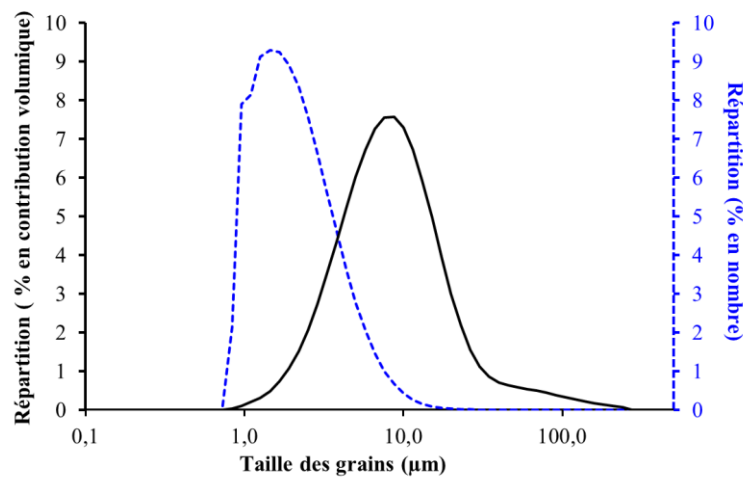


Figure 39 : Analyse granulométrique du carbone Vulcan XC-72R

L'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure, pour une quantité connue de carbone, illustrée dans la figure 40, permet de calculer un volume apparent de 7,75  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Le volume mesuré pour des pores de diamètre supérieur à 8  $\mu\text{m}$  est considéré comme un volume extra-granulaire et est mesuré à 5,00  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Le volume poreux intra-granulaire à considérer est donc :

$$V_{\text{poreux (intra-granulaire)}} = V_{\text{apparent}} - V_{\text{extra-granulaire}} = 2,75 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Par la suite et par mesure de précaution, lors des étapes d'imprégnation le volume poreux est considéré égal à 2,50  $\text{cm}^3/\text{g}$  au lieu de 2,75  $\text{cm}^3/\text{g}$ , pour favoriser l'introduction du précurseur métallique à l'intérieur de la porosité du support au détriment de la surface externe des grains.

Le tableau 16 récapitule les caractéristiques texturales de la poudre de carbone utilisée comme support de catalyseur pour la préparation des poudres catalytiques.

Tableau 16 : Caractérisations texturales du carbone Vulcan CX-72R

Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille moyenne des particules ( $\mu\text{m}$ )	Volume poreux apparent ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume poreux extra-granulaire ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume poreux intragranulaire ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
246	8	7,75	5,00	2,75

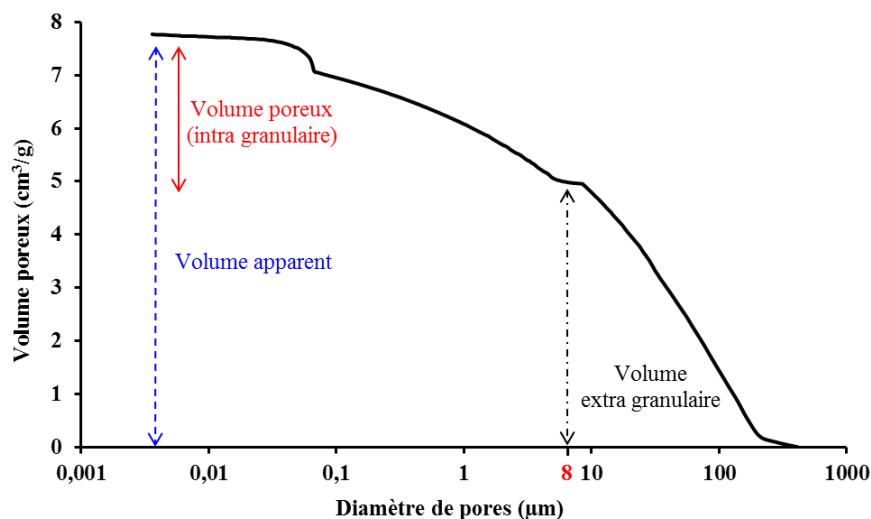


Figure 40 : Volume poreux du carbone Vulcan XC-72R

## 2.2 Les précurseurs de catalyseurs

Suite à l'étude bibliographique relatée au début de cette thèse, des catalyseurs ont été judicieusement sélectionnés pour notre étude. En milieu aqueux, les métaux tels que Pb, In et Bi permettent de réduire sélectivement le CO<sub>2</sub> en acide formique, mais leur efficacité en phase gaz n'a pas été rapportée. La REC du CO<sub>2</sub> sur GDE pourrait présenter de nouvelles voies réactionnelles, qui n'existaient pas en phase liquide, c'est pour cette raison que de nouveaux matériaux catalytiques, n'ayant *a priori* pas de sélectivité vers l'acide formique ont été aussi étudiés durant cette thèse. Nous rappelons qu'en milieu aqueux le Zn et le Co massifs orientent la réduction du CO<sub>2</sub> vers CO, et le Cu à tendance à former des hydrocarbures alors que le Fe n'a aucune affinité pour réduire le CO<sub>2</sub> et ne produit que H<sub>2</sub><sup>[10]</sup>. Ces métaux déposés sur GDE ont été testés et comparés aux résultats obtenus avec les électrodes massives correspondantes en milieu aqueux.

Suite à l'identification des catalyseurs, du support catalytique et compte tenu du mode de préparation des poudres catalytiques, nous avons ensuite sélectionné les précurseurs de façon à éviter :

- les précurseurs se décomposant à température trop élevée ;
- les précurseurs contenant certains ions pouvant se comporter comme des poisons (chlorures et sulfates par exemple) ;
- les précurseurs organiques qui peuvent laisser des résidus après calcination.

En tenant compte de ces contraintes, les nitrates de métaux de formule générale  $M(NO_3)_m \cdot zH_2O$  (M = métal) ont été choisis avec l'eau comme solvant. Pour rappel, les métaux sélectionnés sont les suivants : Cu, Co, In, Zn, Bi, Fe et Pb.

## 2.3 Préparation des poudres catalytiques

Le siège de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur une GDE est la couche catalytique. Afin de pouvoir déposer cette couche sur une GDL (*cf.* figure 25 p. 55) ou sur une membrane échangeuse d'ions, il faut tout d'abord préparer le catalyseur supporté (sous forme de poudre catalytique). La

préparation du catalyseur supporté à partir du précurseur et du support choisi a été réalisée en deux étapes successives : imprégnation et hydrogénolyse. La première étape est une technique classique et répandue qui vise à déposer le précurseur sur le support et la deuxième consiste à transformer le précurseur en particules métalliques pour former le catalyseur.

### 2.3.1 Imprégnation du support

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation du support catalytique par le précurseur. En effet, c'est durant cette étape que la dispersion des particules est établie au sein du support.

Dans le cadre de notre étude, le procédé d'imprégnation à sec a été utilisé, car nous souhaitons l'insertion dans le support, d'une quantité contrôlée et importante de métaux (20 % en masse métal/carbone).

Le procédé d'imprégnation en voie sèche consiste à imprégner le support catalytique par un volume connu de solution contenant le précurseur catalytique. Ce volume doit être inférieur ou égal au volume poreux du support (le support est donc mouillé et non trempé). Le précurseur catalytique sera préférentiellement logé à l'intérieur de la porosité du support. Cette technique présente l'avantage de contrôler facilement la teneur en métal introduit, mais en général ne permet pas une très bonne dispersion des particules catalytiques.

Le protocole expérimental de l'imprégnation est décrit dans le chapitre II « matériels et méthodes ». Le tableau 17 regroupe le détail des données expérimentales, tel que le pourcentage en masse de métal en solution, la masse et le volume de solution utilisés pour imprégner 10 g de carbone. Il est à noter que les volumes de solutions mentionnés ont été complétés avec de l'eau jusqu'à 25 mL pour atteindre la concentration désirée de 100 g/L. Les calculs sont faits de sorte que toutes les poudres catalytiques aient un pourcentage massique en métal égal à 20 %. Ces poudres catalytiques serviront par la suite pour la préparation des GDE.

Tableau 17: Données expérimentales pour préparer les solutions de nitrates métalliques.

Précurseur	% en poids de métal dans la solution	Masse de solution à prélever (en g / 10 g de carbone)	Volume de solution à prélever (en mL / 10 g de carbone)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	15,0	16,7	11,1
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	13,3	18,9	12,8
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	3,1	80,6	74,7 (3x24,9) <sup>a</sup>
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	9,8	25,6	18,3
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$	4,6	54,2	49,4 (2x24,7) <sup>b</sup>
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	6,9	36,2	25,3
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	10,4	24,0	20,0

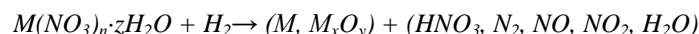
<sup>a</sup> Pour ce précurseur, 3 imprégnations et séchages successifs ont été nécessaires pour atteindre un rapport M/C = 25%

<sup>b</sup> Le sel de Bi est partiellement soluble dans l'eau, il a été solubilisé dans une solution 2,5 M d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). 2 imprégnations et séchages successifs ont été nécessaires pour atteindre un rapport M/C = 25%

### 2.3.2 Hydrogénolyse du précurseur

L'hydrogénolyse (cf. Chapitre II) consiste à réduire chimiquement sous flux d'hydrogène à haute température le précurseur imprégné sur la poudre, afin de produire le catalyseur sous sa forme active

métallique. Dans cette étape le sel de nitrate métallique va se réduire suivant la réaction générale suivante :



La figure 41 montre les principales voies de décomposition thermique des nitrates métalliques qui pourront avoir lieu durant la réduction<sup>[140]</sup>. En plus de la décomposition thermique, l'atmosphère réductrice d'hydrogène tend à réduire les oxydes d'azote, oxydes métalliques, ainsi que l'oxygène éventuellement formé par décomposition thermique des nitrates.

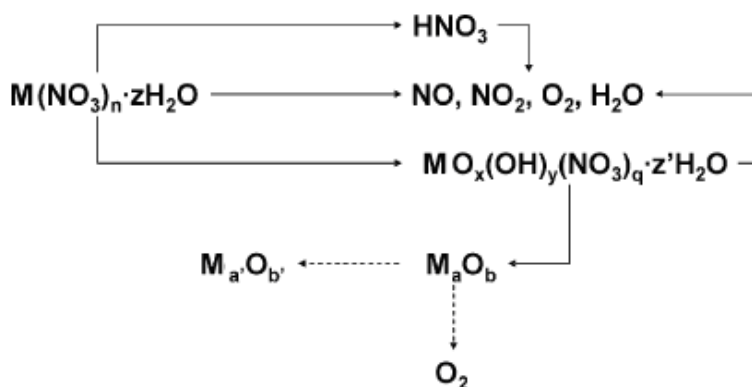
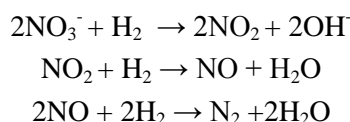


Figure 41 : Principales voies de décomposition thermique des nitrates métalliques.

La température maximale d'hydrogénolyse a été limitée à 300 °C pour éviter la combustion du carbone qui débute vers 350 °C en présence de nitrates (comburant) et de certains métaux. Durant le chauffage, et en présence d'hydrogène, les nitrates se réduisent comme suit :



Le flux de  $H_2$  entraîne les composés azotés ( $N_2, NO_x$ ) et la vapeur d'eau formée.

Il a fallu être prudent à la fin du traitement et avant de sortir les catalyseurs du réacteur. En effet, pour la plupart des métaux sous forme de fines particules (notamment Bi, Cu, Fe, Pb, et Zn) une exposition brusque à l'air pourrait entraîner une réaction exothermique et enflammer le carbone. Les particules métalliques formées peuvent en effet s'oxyder au contact de l'air. Les poudres sont donc à manipuler avec précaution. A la fin de ce traitement, il ne reste théoriquement dans la poudre catalytique que du métal majoritairement à un état d'oxydation nul. Dans la suite du texte les poudres ont été référencées de la manière suivante :

- avant l'hydrogénolyse : « **Pre-M/C** » (Précurseur Métallique sur Carbone). A titre indicatif, la poudre imprégnée par le nitrate de cuivre sera : Pre-Cu/C ;
- après l'hydrogénolyse : « **M/C** » (Métal sur Carbone). A titre d'exemple, la poudre imprégnée par le nitrate d'indium après hydrogénolyse sera : In/C.

Le tableau 18 donne la liste des différentes poudres préparées pour cette étude.

Tableau 18: Dénomination des différentes poudres préparées

Sel métallique précurseur	Poudre (avant hydrogénolyse)	Poudre catalytique (après hydrogénolyse)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Pre-Cu/C	Cu/C
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Pre-Co/C	Co/C
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	Pre-In/C	In/C
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Pre-Zn/C	Zn/C
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$	Pre-Bi/C	Bi/C
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	Pre-Fe/C	Fe/C
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Pre-Pb/C	Pb/C

## 2.4 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Nous attendons des poudres catalytiques ainsi préparées qu'elles présentent une bonne dispersion et homogénéité des particules catalytiques, sur les bases de la technique de préparation utilisée. Pour vérifier ces aspects, nous avons mis en œuvre différentes techniques de caractérisation présentées ci-après.

### 2.4.1 Etude par Diffraction de Rayons X des phases catalytiques

Cette technique nous a permis de mettre en évidence la présence des métaux et des oxydes métalliques dans les poudres catalytiques, lorsque les phases étaient cristallisées la structure cristallisée, ainsi que de mesurer la taille des cristallites. L'échantillon Fe/C est choisi à titre d'exemple (figure 42).

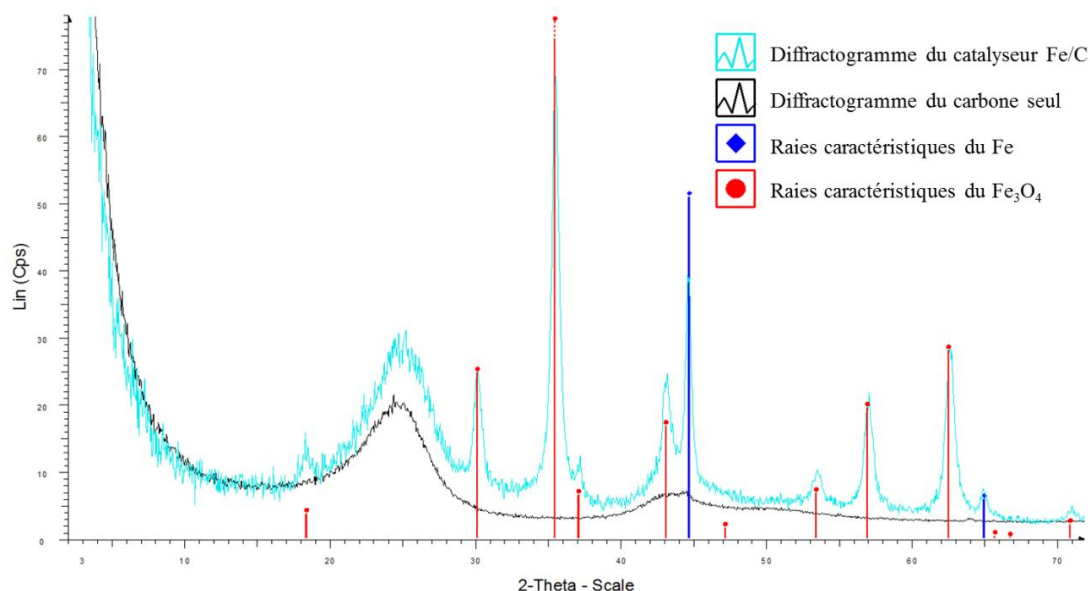


Figure 42 : Diffractogramme des échantillons Fe/C et Carbone

Le tracé en noir correspond aux résultats DRX du carbone avant imprégnation et montre un fond de diffusion large entre 20 et 30 ° en 2θ, classique en présence d'une phase amorphe. Le tracé bleu est

celui de l'échantillon Fe/C. Les traits verticaux en bleu marine et rouge correspondent aux raies théoriques caractéristiques du Fe et de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> respectivement.

La mesure des tailles de cristallites a été effectuée sur les quatre raies principales de la magnétite. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Taille des cristallites de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Angle 2θ°	h	k	l	Taille de cristallites (Å)	Incertitude (Å)
30,08	2	2	0	140	± 14
35,45	3	1	1	130	± 13
57,01	5	1	1	130	± 13
62,61	4	4	0	135	± 14
<b>Moyenne</b>				<b>135</b>	<b>± 14</b>

D'après les résultats de DRX, les cristallites de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (taille ~135 Å) sont les plus petites cristallites mesurées pour l'ensemble des particules d'oxydes présentes dans les catalyseurs préparés. Il n'est pas possible de déterminer la taille des particules de Fe<sup>0</sup> par DRX, car elles se trouvent sous la forme d'amas de grande taille. Le tableau 20 résume les résultats et les observations pour tous les catalyseurs. Il faut noter que la forme oxyde métallique est bien présente dans tous les échantillons de catalyseur, alors que la forme métallique est absente pour Zn/C et le Pb/C. Cependant, même si les catalyseurs ne sont pas toujours sous leur forme métallique, la présence d'oxydes ou de nitrates résiduels n'est pas forcément gênante pour la suite, car il est possible de réduire les oxydes et nitrates métalliques électrochimiquement (*in situ*). Ceci sera détaillé dans la caractérisation électrochimique des catalyseurs.

Tableau 20 : Résultats de DRX pour les différents catalyseurs

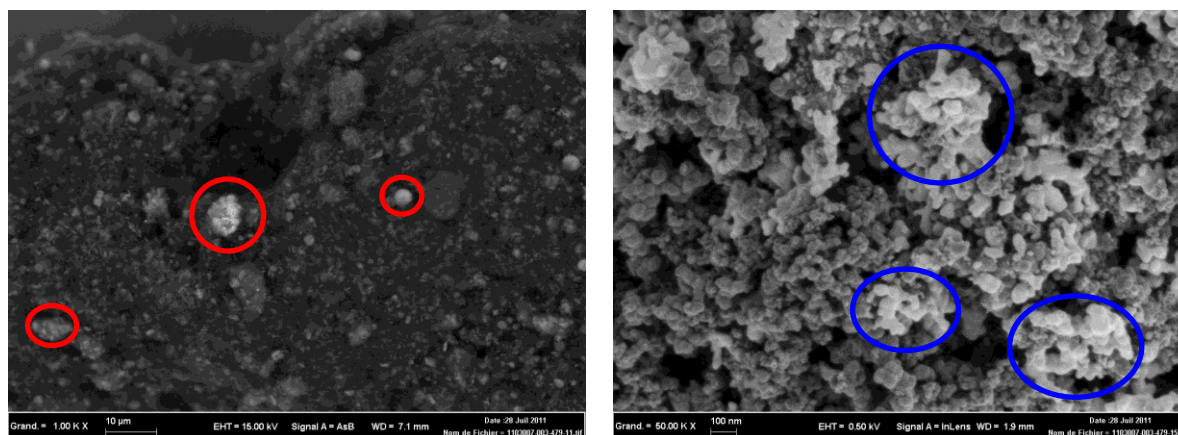
Catalyseur	Espèces détectées	Estimation ratio	Taille moyenne de cristallite (Å)	Commentaires sur la façon de mesurer la taille
Cu/C	Cu ; CuO	90 / 10	195 ± 20	Sur les deux raies principales de Cu
Co/C	Co ; CoO	*	*	Détection de Co de structures cubique et hexagonale
In/C	In ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93/7	220 ± 2	Sur les quatre raies principales de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zn/C	ZnO	100	155 ± 16	Sur les raies principales de ZnO Pas de Zn cristallisé détecté
Bi/C	Bi ; Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45 / 65	*	Détection d'un fond supplémentaire de matière amorphe
Fe/C	Fe ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15 / 85	135 ± 14	Sur les quatre raies principales de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Pb/C	PbO ; Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80 / 20	*	Détection d'un fond supplémentaire de matière amorphe

\* Les interférences de raies de diffraction rendent la mesure impossible

## 2.4.2 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour la présentation des résultats de la caractérisation par MEB, Co/C est choisi comme exemple. Les résultats pour les autres catalyseurs seront résumés dans le tableau 21. Le cliché à gauche dans la figure 43 montre des zones claires riches en Co. Le Co se présente sous la forme d'amas, pouvant

atteindre quelques microns, et formés de particules agglomérées les unes aux autres ; la taille de ces particules agglomérats varie de 10 à plus de 100 nm (figure 43 à droite).



Zones claires riches en Co (cliché en électrons rétrodiffusés à un grandissement de 1000)

Particules et amas de Co (cliché en électrons secondaires à un grandissement de 50 000)

Figure 43 : Clichés MEB pour le catalyseur Co/C

Malgré tout, le Co est également détecté par analyse EDS (*energy dispersive X-ray spectrometry*) en dehors de ces zones claires. La figure 44 montre le cliché de MEB d'un échantillon, sur lequel quatre zones ont été analysées en EDS. Les cartographies X de ces zones, présentées dans la figure 45, montrent bien que le Co est présent aussi dans la zone moins claire (4) voire dans la zone sombre (2).

Tableau 21 : Commentaires et observations suite à l'analyse par MEB

Catalyseur	Commentaires et observations
<b>Cu/C</b>	Le Cu se présente sous forme d'agglomérats, globalement sphériques, dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Ces agglomérats sont regroupés pour former des amas pouvant atteindre plus de 10 $\mu\text{m}$ de longueur.
<b>Co/C</b>	Le Co se présente sous la forme d'agglomérats, dont la taille varie de 10 à plus de 100 nm, regroupés les uns aux autres pour former des amas pouvant atteindre quelques microns.
<b>In/C</b>	Le In se présente soit sous la forme d'agglomérats sphériques dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de nm, soit sous forme de plaquettes de quelques centaines de nm de longueur.
<b>Zn/C</b>	Le Zn se présente sous la forme d'agglomérats de quelques centaines de nanomètres regroupés pour former de grains et de zones concentrées pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns. La présence de particules ou d'agglomérats de petites tailles dispersées au sein de la matrice est aussi détectée.
<b>Bi/C</b>	Le Bi se présente sous la forme d'agglomérats pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres regroupés pour former des amas et des zones riches en Bi pouvant atteindre plusieurs microns. On observe également de très petites particules ou agglomérats dispersés au sein du support.
<b>Fe/C</b>	Le Fe se présente sous la forme d'agglomérats, globalement sphériques, dont la taille varie de 10 à 50 nm environ. Ces agglomérats sont regroupés pour former des amas compacts de plusieurs centaines de microns ou des plaquettes pouvant atteindre 1 $\mu\text{m}$ environ.
<b>Pb/C</b>	Détection de nombreux agglomérats sphériques de Pb, dont la taille peut atteindre quelques centaines de nanomètres, ils sont regroupés sous forme d'amas pouvant atteindre plus de 100 $\mu\text{m}$ .



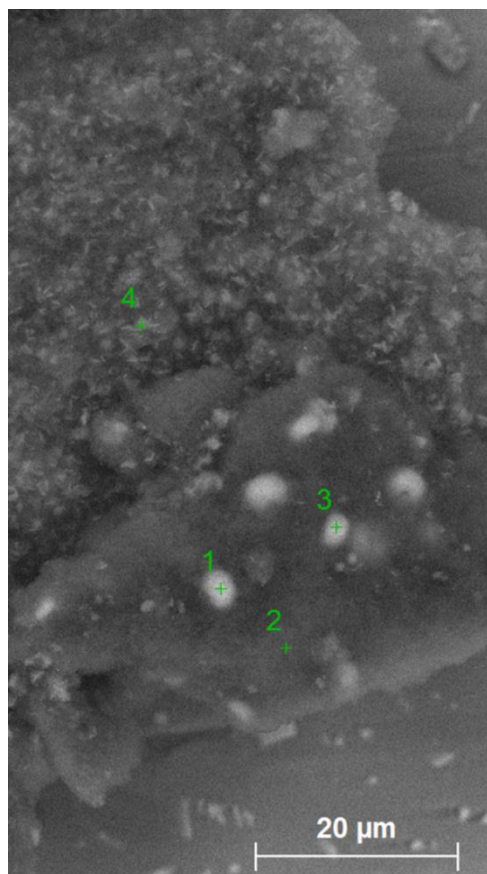


Figure 44 : Cliché MEB ; agrandissement X 1000 marquant les zones analysées en EDS

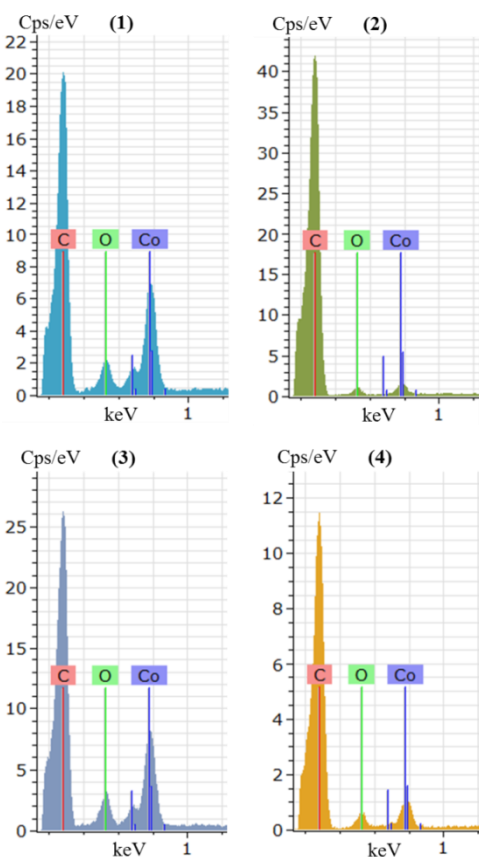


Figure 45 : Cartographies EDS des différentes zones analysées

Sur la majorité des clichés en contraste chimique, nous observons que les amas présentent une morphologie circulaire et/ou allongée, voire sous forme de disque.

Nous pouvons conclure que les phases actives se présentent en surface des grains et dans la porosité du support, le plus souvent sous forme d'agglomérats plutôt que sous forme de nanoparticules très bien dispersées.

### 2.4.3 Estimation de la teneur de métal en phase active

Les poudres avant et après hydrogénolyse ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'estimer la teneur en métaux des poudres catalytiques préparées (*cf.* chapitre II). La figure 46 présente un thermogramme typique. En trait continu est représentée la variation de la température au cours de l'analyse. Les courbes en pointillés (---) et en tirets (---) correspondent à la poudre avant et après hydrogénolyse, respectivement Pre-Cu/C et Cu/C. Leur variation de masse est suivie au cours du temps.

Pour la poudre Pre-Cu/C, une perte de masse aux alentours de 180 °C est observée, probablement due à l'évaporation de l'eau physi- et chimisorbée (déshydratation). Au fur et à mesure que la température augmente, jusqu'à atteindre le palier de 300 °C, la perte de masse est attribuée à la décomposition thermique des nitrates<sup>[140]</sup>. Au-delà de 320 °C la combustion du carbone commence.

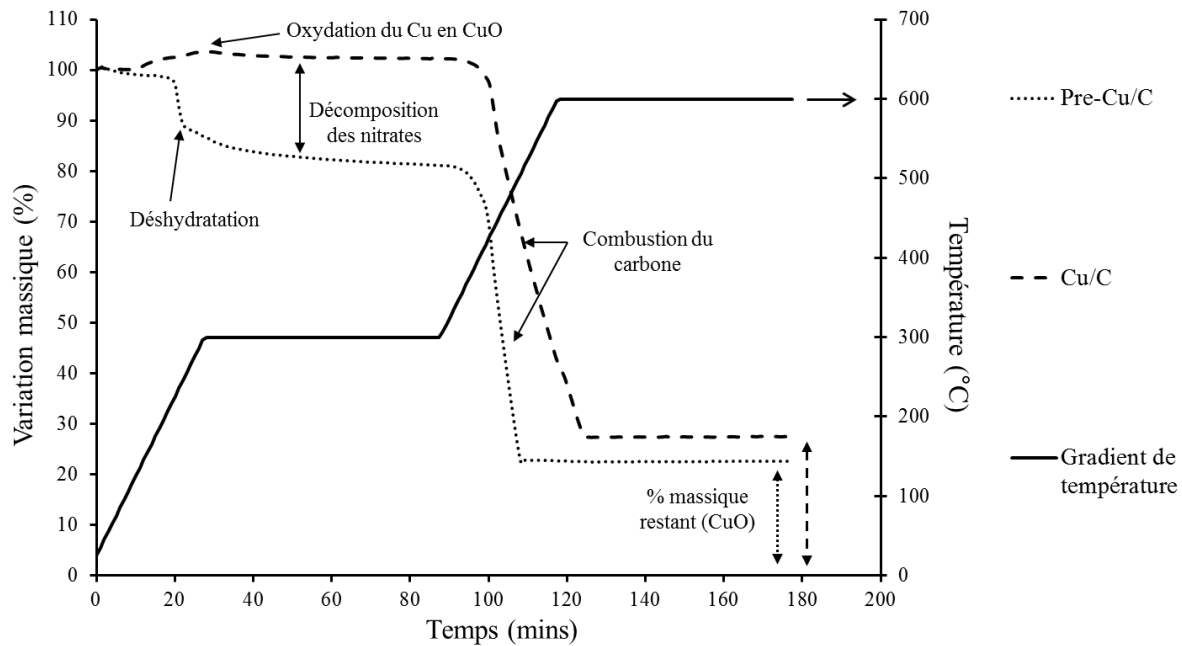


Figure 46 : Analyse thermogravimétrique pour Cu/C

Sur la variation de masse, on observe un palier à partir de 450 °C indiquant la décomposition de tous les composants du catalyseur et la persistance de l'oxyde métallique (masse résiduelle). Connaître la nature de ce dernier est important pour le calcul de la masse du métal. L'identification des oxydes métalliques peut être faite par distinction de leurs aspects. L'oxyde de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a une couleur rouge par exemple alors que l'oxyde de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $\text{CuO}$ ) est noir. Une analyse DRX aurait permis une identification plus précise. On fait l'hypothèse de la nature de l'oxyde sur la base des résultats de DRX des catalyseurs après hydrogénolyse et passivation.

Dans le cas du catalyseur Cu/C, une prise de masse est remarquée avant le palier à 300 °C, traduisant probablement une oxydation du métal, donc un gain en masse. L'absence de perte de masse avant 300 °C semble traduire l'absence de nitrate et d'eau chimisorbée après traitement en hydrogénolyse. Par la suite, le comportement des deux poudres (avant et après hydrogénolyse) est similaire, avec un palier indiquant la décomposition de tous les composants du catalyseur. Comme expliqué au §2.3.2, les précurseurs montrent bien une dégradation du carbone à de plus faibles niveaux de température, certainement dû à l'effet comburant attribué aux nitrates.

La fraction massique résiduelle des poudres avant et après le traitement d'hydrogénolyse diffère car, les nitrates sont décomposés lors de l'hydrogénolyse (figure 41). Cela est bien observé sur les thermogrammes, entre les 2 paliers après 180 min.

La masse de l'oxyde résiduel est quantifiée, elle permet d'estimer la teneur massique en métal dans le catalyseur.

Pour un catalyseur M/C donné (formant un oxyde métallique de type MO, par exemple), des hypothèses sont nécessairement prises en compte pour l'estimation de la teneur en métal. On suppose que :

- l'oxydation des métaux et du carbone est quantitative en fin d'ATG à 600°C ;
- dans le cas des métaux à valences multiples (Fe, Co, In, Bi, Cu), la masse résiduelle est composée d'un seul oxyde, le plus stable sous air à 600°C, et en cohérence avec l'observation visuelle ;
- lors de l'hydrogénolyse, la décomposition des nitrates est complète ;
- on néglige la présence d'oxydes de surface dans la masse de départ (on considère le métal complètement réduit, ce qui est n'est pas le cas).

Soit  $m_{oxyde}$  = % masse résiduelle après ATG à 600°C

On calcule :

$$Fraction\ massique\ en\ métal = \frac{m_{oxyde} \times \frac{M_{mol\ M}}{M_{mol\ MO}}}{1 - m_{oxyde} \times \frac{M_{mol\ M}}{M_{mol\ MO}}} = \frac{m_{oxyde}}{\frac{M_{mol\ MO}}{M_{mol\ M}} - m_{oxyde}}$$

Tableau 22: Teneurs en phase métallique des poudres catalytiques d'après l'analyse ATG sous air

Catalyseur	Nature de l'oxyde	Couleur de l'oxyde	% en oxyde après ATG	Fraction massique en métal (%)
Cu/C	CuO	Noir	22	19
Co/C	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Noir	26	19
In/C	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Jaune verdâtre	23	19
Zn/C	ZnO	Blanc	24	19
Bi/C	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Jaune	21	19
Fe/C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rouille	28	20
Pb/C	PbO	Jaune/orange	22	21

Il est à noter que la température de décomposition des nitrates métalliques non supportés sur du carbone est différente de celle des nitrates supportés et que certains métaux comme Pb, Bi et Co ont une affinité plus grande pour les nitrates <sup>[141-143]</sup>, ce qui empêche leur décomposition totale lors de l'hydrogénolyse et fausse alors l'estimation de la teneur en métal.

La technique d'analyse thermogravimétrique est peu satisfaisante pour la quantification de la teneur en métal dans les catalyseurs, notamment en raison des fortes hypothèses nécessaires pour les calculs et du manque de connaissance de la composition initiale. Cette méthode est cependant simple et rapide. Nous n'avons pas trouvé d'autre méthode quantitative, si ce n'est des calcinations sur de grandes quantités de catalyseur et une analyse DRX des résidus de calcination, ce qui n'est pas la priorité de la thèse.

La quantification de la masse en elle-même n'est pas un paramètre crucial. Ce qui compte, est qu'on a pu suivre une méthode comparable pour tous les catalyseurs à base de métaux et que les estimations de masse sont comparables et les résultats de DRX cohérents avec les préparations attendues.

Pour finir, la méthode de préparation utilisée implique que la totalité des précurseurs est forcément incluse dans le solide final.

### 2.4.4 Mesure de la surface spécifique des catalyseurs

La méthode de mesure de la surface spécifique par physisorption d'azote (surface BET) est explicitée dans le chapitre II. Nous rappelons que la surface spécifique du carbone mesurée avant imprégnation est de  $246 \text{ m}^2/\text{g}$ , en accord avec les données de la littérature <sup>[139]</sup>.

La figure 47 présente les résultats de mesure de la surface spécifique des catalyseurs préparés. On ne peut donc pas comparer directement les valeurs de surface entre carbone et catalyseurs. En effet, 1 g de catalyseur ne contient que 0,8 g de carbone et on ne connaît pas la surface spécifique développée pour chaque métal. Néanmoins, pour tous les catalyseurs, on constate que la surface spécifique ( $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est inférieure à celle du carbone. Ceci peut s'expliquer par le remplissage d'une partie des pores du carbone par des oxydes métalliques ou du métal. On constate également que les résultats sont globalement similaires pour tous les catalyseurs étudiés.

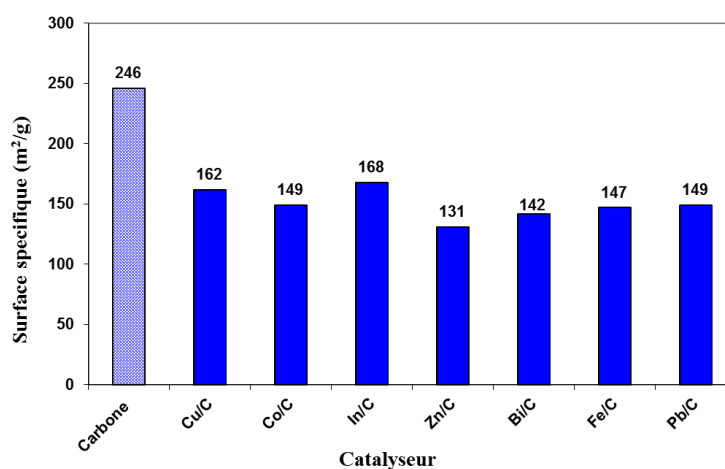


Figure 47 : Surfaces spécifiques du carbone XC-72R et des catalyseurs préparés

Ces résultats confirment la présence de particules métalliques (et/ou oxydes) au moins en partie dans la porosité du support, ce qui nous conforte dans la possibilité de développer une surface active (électrocatalytique) plus importante qu'une surface plane d'un métal correspondant.

L'information clé aurait été la surface active développée par le métal. La technique de physisorption d'azote ne permet pas de distinguer la surface développée uniquement par le métal.

### 2.4.5 Mesure de la porosité des catalyseurs

Le catalyseur In/C est choisi pour illustrer les résultats de porosimétrie, par intrusion de mercure réalisée sur les catalyseurs (figure 48). En comparant ces résultats avec celui du carbone Vulcan XC-72R, nous observons que le volume poreux et extra poreux diminuent. Ceci met en évidence, sans ambiguïté, la présence d'un dépôt de phases à l'intérieur et à l'extérieur des grains. C'est le cas pour tous les catalyseurs étudiés. Les différents ratios de volume intra ou extra grains renseignent sur la localisation des dépôts des différents éléments.

Pour mieux interpréter la variation du volume poreux, il a fallu vérifier l'effet du solvant sur la porosité du support. Pour cela, nous avons tenté d'imprégner du carbone avec de l'eau, exempte de précurseur métallique, mais vu le caractère hydrophobe du carbone cette opération n'a pas abouti.

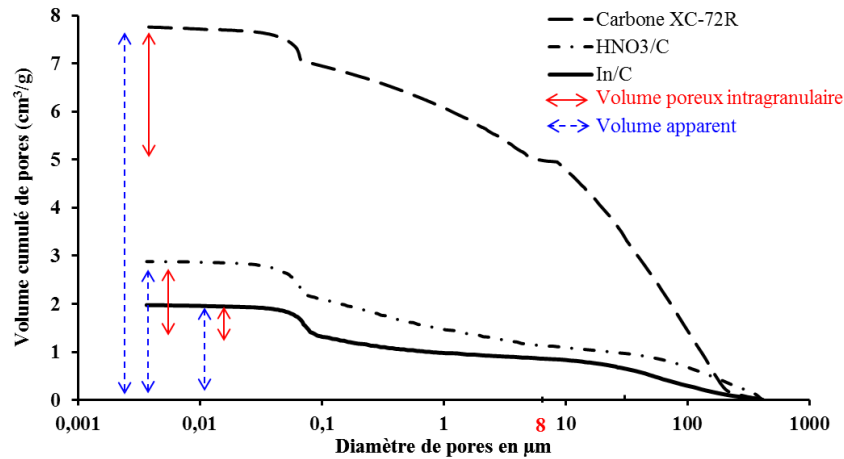


Figure 48 : Variation du volume poreux en fonction du diamètre des pores

Nous avons alors utilisé une solution aqueuse d'acide nitrique (0,1 M  $\text{HNO}_3$ ) pour imprégner le carbone. Cette poudre servira de référence pour définir la perte de porosité liée au solvant et la comparer à celle liée à la présence du métal à l'intérieur des pores.

Seuls les pores de diamètre médian inférieur à 8  $\mu\text{m}$  ont été pris en compte pour la comparaison des trois poudres : carbone XC-72R,  $\text{HNO}_3/\text{C}$  et In/C. La figure 48 met en évidence la variation du volume poreux des trois échantillons. Il est à remarquer que In/C développe moins de volume poreux que les deux autres, notamment à cause de la présence de In à l'intérieur des pores. D'autre part, la forte variation de volume poreux entre le Vulcan XC-72R et ce même support imprégné par une solution acide peut s'expliquer par une destruction des parois des macropores les plus fragiles, réduisant ainsi la porosité globale.

Dans notre cas, la variation du volume poreux est plus facilement observable quand nous traçons le rapport de la variation du volume ( $dV$ ) sur la variation du diamètre des pores ( $dD$ ) en fonction du diamètre des pores (figure 49).

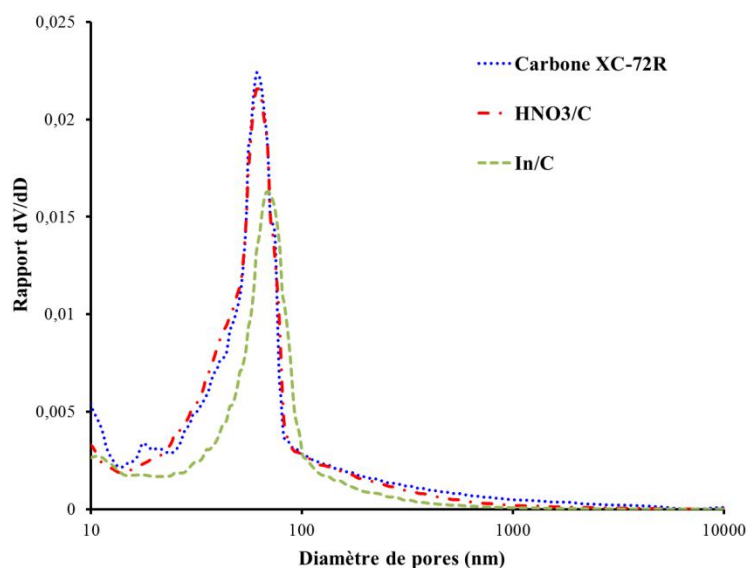


Figure 49 : Comparaison du rapport de la variation du volume ( $dV$ ) avec la variation du diamètre des pores ( $dD$ ) en fonction du diamètre des pores pour 3 différents matériaux.

Cette représentation met en évidence que le solvant n'a aucune influence sur le volume mésoporeux (diam. <50 nm). L'effet du solvant intervient surtout pour les pores de diamètre supérieur à 1000 nm. Comme le montre le tableau 23, le volume mésoporeux est le même pour le carbone et le HNO<sub>3</sub>/C alors que In/C développe 45 % moins de mésoporosité que les deux autres échantillons.

Tableau 23 : Variation du volume poreux pour le carbone, HNO<sub>3</sub>/C et In/C

Diamètre moyen de pores (D) en nm	Volume de pores (ml/g)		
	Carbone XC-72R	HNO <sub>3</sub> /C	In/C
3,6 < D < 50	0,26	0,25	0,14
50 < D < 1000	1,7	1,44	0,86
1000 < D < 8000	1,11	0,35	0,12

D'autre part, In/C a un volume macroporeux (diamètre 50-1000 nm et 1000-8000 nm) nettement inférieur à celui du C, Cette observation permettrait d'attester la présence de phase active indium dans la méso- ainsi que dans la macroporosité du support.

Tous les catalyseurs se comportent d'une façon similaire, c'est-à-dire que la mésoporosité du carbone est remplie de manière préférentielle.

Ce résultat est intéressant, car il tend à montrer que l'on peut optimiser la surface catalytique.

## 2.5 Caractérisations électrochimiques des catalyseurs

Pour les applications en électrocatalyse il est nécessaire de connaître les propriétés redox du catalyseur. Une fois caractérisé sous atmosphère inerte, le catalyseur est mis en présence de CO<sub>2</sub> et le potentiel de réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> est mesuré. La mise en évidence d'un courant de REC du CO<sub>2</sub> n'est pas favorisée en milieu aqueux car la REC des protons est en concurrence et peut être activé au même potentiel voir à un potentiel plus favorable que la réduction du CO<sub>2</sub> ce qui peut masquer le signal sur la courbe de VC.

Afin de caractériser le comportement électrochimique des poudres catalytiques, plusieurs méthodes ont été testées. La technique de pastillage a été utilisée en premier lieu et différents liants avec différents ratios poudre/liant ont été mis en œuvre ; nous citons à titre d'exemple : le Nafion<sup>®</sup>, le PVDF (polyvinylidene difluoride), le Téflon<sup>®</sup>, la paraffine et enfin une poudre de polyoxyéthylène (POE).

Une autre méthode a consisté à introduire dans un petit moule cylindrique un mélange poudre/eau (2/1). Une pression mécanique a ensuite été appliquée pour obtenir un cylindre de poudres compactées sur lequel un contact électrique a été ajouté.

Des électrodes ont été obtenues par ces deux méthodes, avec cependant certaines contraintes, telles que le bouchage des pores du catalyseur par un excès de liant (technique de pastillage) ou encore une tenue mécanique médiocre (remplissage d'un moule).

L'utilisation de telles électrodes ne nous a pas permis de caractériser électrochimiquement les catalyseurs car, lors des expériences de voltammétrie cyclique, des courants capacitifs trop importants ont empêché les mesures.

Pour s'affranchir de ce problème, nous avons réalisé l'étude électrochimique en utilisant une quantité minimale de poudre dans une micro électrode à cavité (MEC).

### 2.5.1 Études des sels métalliques utilisés

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'étude des sels métalliques en solution et imprégnés sur la poudre de carbone avant hydrogénolyse. Pour les nitrates en solution, une électrode de travail (ET) en carbone vitreux (CV) de diamètre 3 mm est utilisée. Alors que les nitrates imprégnés sur poudres (Pre-M/C) ont été introduites dans la cavité d'une MEC/Au prise comme ET. La fenêtre électrochimique d'étude a été limitée de 0,5V et -1,6 V vs. Ag/AgCl. La limite supérieure de 0,5 V vs. Ag/AgCl évite d'oxyder l'électrode d'or. En deçà de -1,6 V vs. Ag/AgCl, la réduction de l'eau intervient. Le tableau 24 rassemble les potentiels de réduction mesurés dans une solution 0,1 M KCl/H<sub>2</sub>O, à température ambiante avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Nous n'avons pas mené une étude plus approfondie sur les précurseurs imprégnés et leurs différents états d'oxydation mais nous nous sommes concentrés sur les catalyseurs ayant subi une hydrogénolyse. Cependant, cette étude montre la possibilité de réduire les sels sans faire une hydrogénolyse.

Tableau 24: Potentiel de réduction des sels métalliques, imprégnés sur poudre ou en solution

Nitrate métallique	Potentiel du pic cathodique (E <sub>p</sub> ) en V vs. Ag/AgCl	
	Imprégné sur poudre	En solution (10 <sup>-3</sup> M)
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-1,28	0,08/-0,5
<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-1,04	-0,98
<b>In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	-0,72	-1,7
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>a</sup></b>	-1,64	-1,4/-1,65
<b>Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	-0,90	-1,1
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	-0,98	-1,38
<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	-1,16/-1,31	-0,6

<sup>a</sup> La fenêtre électrochimique a été augmentée à -1,7 V

### 2.5.2 Études des poudres catalytiques

Cette étude électrochimique porte sur l'identification des différentes espèces présentes au sein du catalyseur après hydrogénolyse (métaux et oxydes métalliques voire des résidus des nitrates métalliques). Les particules métalliques ayant un degré d'oxydation nul (M<sup>0</sup>) ne peuvent que s'oxyder et seront identifiés par les pics anodiques. Les pics cathodiques seront attribués à la réduction des oxydes (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) qui en se réduisant forment les métaux correspondants. Par analogie avec la caractérisation précédente, les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées.

Des VC représentatifs sont illustrés ci-après (figure 50). Pour mémoire, les caractérisations physiques (essentiellement DRX) ont montré que ce catalyseur Cu/C contenait du Cu<sup>0</sup> et de l'oxyde CuO. En balayant les potentiels anodiques figure 50 (a), 3 pics sont observés. L'apparition de pré-pic (E<sub>p</sub> = 0,21 V) peut être attribuée à des irrégularités de la poudre étudiée dans sa composition ou sa structure. Les deux pics à 0,04 V et 0,31 V correspondent à l'oxydation du Cu<sup>0</sup>→I, puis Cu<sup>I</sup>→II qui probablement se solubilise dans l'électrolyte.

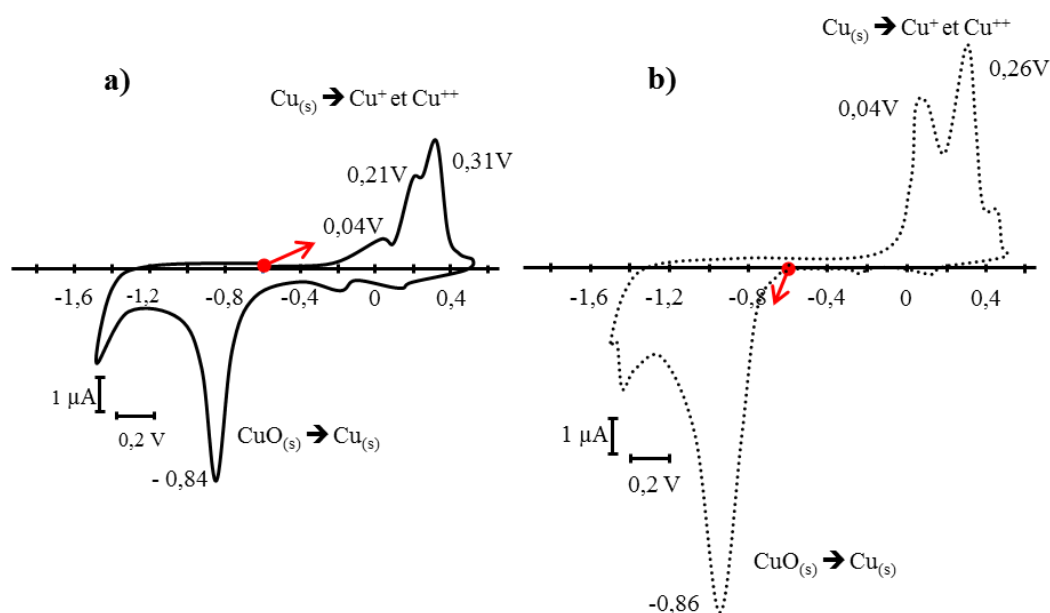


Figure 50 : VC de Cu/C introduit dans une MEC/Au (vol.  $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ) ;  $v = 100 \text{ mV/s}$  ; E vs. Ag/AgCl, dans une solution 0,1 KCl/H<sub>2</sub>O, à température ambiante vers a) les potentiels positif, b) les potentiels négatifs ;

Le VC (b) montre, lors du balayage vers les potentiels cathodiques, un pic à -0,86 V qui correspond à la réduction de l'oxyde de cuivre présent initialement dans le catalyseur en Cu<sup>0</sup>. Lors du balayage retour, le pic d'oxydation est plus important que sur le VC (a), car il traduit l'oxydation à la fois du Cu<sup>0</sup> initialement présent et celui généré par réduction des oxydes lors du balayage aux potentiels cathodiques. Le tableau 25 résume les résultats des analyses électrochimiques des échantillons M/C. Les valeurs E<sub>pa</sub> correspondent aux potentiels d'oxydation des métaux, mesurés lors du balayage anodique et les valeurs E<sub>pc</sub> sont dues aux réductions des oxydes métalliques, mesurés lors du balayage cathodique.

Tableau 25 : Potentiels redox des différentes poudres catalytiques

Catalyseur	Espèces détectées (DRX)		Potentiel en V vs. Ag/AgCl	
	Métal	Oxyde	E <sub>pa</sub> <sup>a</sup>	E <sub>pc</sub> <sup>b</sup>
Cu/C	Cu	CuO	0,04/0,31	-0,86
Co/C	Co	CoO	0,16 / 0,4	-0,9
In/C	In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1	-1,48
Zn/C		ZnO	-1,28 / -0,92	-1,56
Bi/C	Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	-0,98
Fe/C	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0,69 ; -0,56 ; -0,33	<sup>c</sup>
Pb/C	Pb	PbO/Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0,46	-1,2

<sup>a</sup> oxydation du métal ; <sup>b</sup> réduction de l'oxyde ; <sup>c</sup> pas de pic observé entre 0,6 et -1,6V

Comme évoqué dans le chapitre I, les catalyseurs de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> peuvent être des oxydes métalliques ou des métaux. Les métaux étant les catalyseurs les plus étudiés, nous avons vérifié qu'il était possible de réduire à des potentiels accessibles la plupart des oxydes



métalliques déposés sur les poudres de carbone en métaux. Nous avons par ailleurs identifié pour chaque catalyseur le potentiel au-delà duquel le métal peut s'oxyder en cations métalliques solubles.

Seul le catalyseur Fe/C présente des oxydes réfractaires à la réduction électrocatalytique dans cette gamme de potentiels. Pour cette raison, le catalyseur Fe/C a été écarté pour la suite de l'étude.

En comparant les résultats du tableau 24 (2ème colonne) à ceux du tableau 25 (dernière colonne), nous pouvons tirer quelques conclusions :

- dans les deux cas, le pic de réduction correspond à la formation du métal à partir, soit des cations métalliques soit des oxydes correspondants ;
- inversement à ce que nous avons prévu, pour la majorité des catalyseurs, la réduction des oxydes intervient à un potentiel moins négatif, donc plus accessible que celui des cations métalliques correspondants dans nos conditions expérimentales.
- il est possible de réduire les cations métalliques imprégnés sur les poudres, ce qui pourrait constituer une méthode alternative à l'hydrogénolyse pour générer les particules métalliques dans le matériau carboné. Cette approche, non évidente à mettre en œuvre, sera à développer dans le cas où les catalyseurs préparés par hydrogénolyse ne montreraient pas une bonne efficacité vis-à-vis la REC du CO<sub>2</sub>.

### 2.5.3 *Caractérisation des poudres catalytiques en présence de CO<sub>2</sub>*

Bien que la MEC soit appropriée pour la caractérisation par voltammétrie cyclique des poudres catalytiques sous atmosphère inerte, elle n'a pas répondu à nos attentes pour visualiser la réduction du CO<sub>2</sub>. En effet, la réduction du CO<sub>2</sub>, peut générer du CO gazeux et elle peut aussi être accompagnée fréquemment d'un dégagement de dihydrogène, notamment dans le cas des métaux à faible surtension d'hydrogène tel que Pt ou Au présent au fond de la cavité de la MEC. En conséquence dans un électrolyte saturé de CO<sub>2</sub>, l'application d'un potentiel cathodique s'accompagne d'un dégagement de micro quantité de gaz qui entraîne l'expulsion de la poudre hors de la cavité empêchant toute mesure. Il aurait été intéressant de disposer de MEC avec une connexion électrique assurée par un matériau à forte surtension d'hydrogène, tel que du carbone vitreux. A ce jour, le développement de telles MEC à base de carbone vitreux n'a pas pu techniquement être réalisé <sup>[136]</sup>.

## 2.6 Conclusion relative aux caractérisations

Suites à la préparation et la caractérisation de différentes poudres catalytiques, quelques conclusions générales peuvent être énoncées :

- 7 poudres catalytiques ont été préparées à base d'un large échantillon d'éléments métalliques ;
- le pourcentage massique en métal dans M/C est de  $20 \pm 2$  % pour tous les échantillons préparés ;
- la diminution du volume poreux et de la surface spécifique dans M/C est due à la présence des espèces métalliques à l'intérieur et à l'extérieur des pores du support de carbone ;
- La nature des métaux et des oxydes correspondants a été identifiée et une taille de cristallites comprise entre 120 et 220 Å a été calculée par DRX.
- La voltampérométrie cyclique, en utilisant une MEC permet la caractérisation des propriétés redox des poudres catalytiques, mais ne permet pas la caractérisation de l'électroactivité de ces poudres vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub>.

Pour mémoire, l'objectif est de mettre au point une méthode pour déposer les poudres catalytiques sur des GDL afin de former les GDE. En effet l'étude des poudres catalytiques était une étape intermédiaire dont le but est de comparer les propriétés de la phase active avant et après dépôt sur GDL. Ceci nous permet de vérifier si la procédure suivie pour la préparation des GDE altère la composition chimique du catalyseur. Des GDE ont donc été préparées puis caractérisées et leur efficacité pour réduire le CO<sub>2</sub> a été évaluée. C'est l'objet de la partie suivante.

### 3 Etude des électrodes à diffusion de gaz

Le dépôt d'une couche catalytique (M/C) sur une GDL est l'étape déterminante pour la formation d'une électrode à diffusion de gaz (GDE ; figure 25 p. 55) avec un maximum de points triples. Nous signalons qu'au niveau de ces points triples, le métal (catalyseur) est en contact d'une part avec le carbone (support) qui, assure le transfert électronique et d'autre part avec l'électrolyte (généralement le Nafion®) pour assurer la percolation des protons depuis la membrane jusqu'au site catalytique. Les points triples devront être le siège de la REC du CO<sub>2</sub> et dans des conditions opératoires identiques, plus ils sont nombreux plus la densité du courant est théoriquement importante.

#### 3.1 Mise en forme des GDE-M/C

Les catalyseurs sous forme de poudres (Cu/C, Co/C, In/C, Zn/C, Bi/C et Pb/C) ont été fournis à la société PaxiTech pour la réalisation des encres et des enductions sur GDL pour pouvoir nous fournir les GDE correspondantes (GDE-M/C). Une densité surfacique de métal de 1mg/cm<sup>2</sup> et un rapport massique Nafion/Carbone (N/C) est fixée à 0,9 sur l'expérience de PaxiTech pour les encres catalytiques pour les applications piles à combustibles. Des GDE avec du carbone XC-72R non imprégnées ont aussi été préparées pour servir de référence. Le tableau 26 regroupe les différentes GDE préparées.

Tableau 26 : GDE préparées et nomenclature

Poudre	GDE correspondante
C <sup>a</sup>	GDE-C
Cu/C	GDE-Cu/C
Co/C	GDE-Co/C
In/C	GDE-In/C <sup>b</sup>
Zn/C	GDE-Zn/C
Bi/C	GDE-Bi/C
Pb/C	GDE-Pb/C

<sup>a</sup> Carbone XC-72R qui sert de référence

<sup>b</sup> Rapport N/C = 0,3. Une GDE In/C avec N/C = 0,9 a aussi été fournie.

## 3.2 Caractérisations des GDE-M/C

Avant de tester les performances des GDE en électrocatalyse, il a été nécessaire de les caractériser, d'une part pour évaluer la qualité de la dispersion des particules métalliques et vérifier les densités surfaciques des différentes GDE, et d'autre part pour comparer les propriétés des catalyseurs avant et après dépôt sur GDL. Nous avons mis en œuvre les mêmes analyses que celles déjà décrites précédemment. Nous n'avons pas pu vérifier les densités surfaciques de métal, faute d'une méthode d'analyse non destructive adaptée.

### 3.2.1 Caractérisation texturale

Afin d'évaluer la surface spécifique sur les GDE/M, des analyses d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées. Pour toutes les GDE-M/C, une surface spécifique de 14 à 16 m<sup>2</sup>/g a été mesurée. La masse de référence prend en compte à la fois la masse de dépôt catalytique et la masse du support GDL initial.

Nous avons essayé d'estimer la surface spécifique du dépôt pour la GDE-In/C (tableau 27). En tenant compte de la masse de GDL et de dépôt sur chaque GDE, en postulant que la surface spécifique de la GDL n'évolue pas suite au dépôt des encres et que le Nafion<sup>®</sup> a une surface spécifique nulle, plusieurs conclusions peuvent être émises.

Tableau 27 : Surfaces spécifiques comparées des GDE-In/C et GDE-C avec la GDL

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Masse surfacique (mg/cm <sup>2</sup> )	S <sub>BET</sub> /S géométrique (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	Masse du dépôt sans Nafion <sup>®</sup> (mg/cm <sup>2</sup> )	S <sub>BET</sub> de la poudre après dépôt (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> de la poudre avant dépôt (m <sup>2</sup> /g)
<b>GDL</b>	9	13,3	1197	0	0	0
<b>GDE-In/C</b>	14	22,9	3212	5,46	37	168
<b>GDE-C</b>	16	19,6	3323	4,34	49	246

Avant dépôt sur GDL, le carbone et le catalyseur In/C avaient une surface spécifique de 246 et de 168 m<sup>2</sup>/g respectivement alors qu'elle chute (~80 %) à 49 et 37 m<sup>2</sup>/g après dépôt.

Nous pouvons conclure que l'ajout du Nafion<sup>®</sup> tend à boucher les pores du catalyseur et engendre une diminution de la surface spécifique. Cette surface spécifique reste néanmoins très élevée pour toutes les GDE-M/C par rapport à la surface géométrique. La GDE-In/C montre que le ratio de surface développée (S<sub>BET</sub> de la GDE) par rapport à la surface géométrique est d'un ordre de grandeur 10<sup>3</sup> (en comparaison avec une plaque métallique par exemple). Rappelons toutefois que cette surface disponible ne correspond pas à la surface active.

L'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure montre que le volume poreux des poudres catalytiques diminue lorsqu'elles sont déposées sur GDL. En effet, nous avons précédemment vu que l'ajout du précurseur métallique cause une diminution du volume des pores du support. De façon similaire, nous pouvons proposer que l'ajout de Nafion<sup>®</sup> lors la formulation de l'encre, entraîne, pour la même raison, une diminution supplémentaire du volume poreux.

### 3.2.2 Caractérisation structurale

Pour vérifier si la nature et la structure des catalyseurs change suite à la formulation et au dépôt de l'encre catalytique, des analyses de DRX ont été réalisées. Le tableau 28 résume les résultats obtenus. Il s'avère que le processus de préparation des GDE a une incidence sur la nature même des particules. Certains métaux sont carbonatés (Pb et Bi) ou davantage hydratés qu'à l'état initial. C'est notamment le cas du catalyseur In/C, qui est pris comme exemple pour illustrer l'évolution du catalyseur avant et après dépôt sur GDL.

Tableau 28 : Analyse DRX réalisée sur différentes GDE

Échantillon	Espèces détectées	Taille moyenne de cristallite (Å) (nature de la phase)	Commentaires
GDE-Cu/C	Cu <sub>2</sub> O ; CuO	380 (Cu <sub>2</sub> O) ; 125 (CuO)	Détection Cu <sub>2</sub> O initialement absent sur la poudre de départ
GDE-Co/C	Co ; CoO; Co(OH) <sub>2</sub>	*	Le Co de structures cubique et hexagonale est toujours présent avec une apparition d'hydroxyde de cobalt
GDE-In/C	In ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; In(OH) <sub>3</sub>	240 ± 24 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Des traces de In métallique sont détectées
GDE-Zn/C	ZnO	255 ± 26 (ZnO)	Aucun changement morphologique après dépôt. Une légère augmentation de la taille des cristallites
GDE-Bi/C	Bi <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	*	Il est probable que le Bi et le Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aient été carbonatés
GDE-Pb/C	Pb <sub>10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> O Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	*	Carbonatation du plomb probable

\* La mesure de la taille des cristallites n'a pas été possible à cause des interférences de raies de diffraction.

Avant dépôt sur GDL, In/C était composé de In métallique et d'oxyde In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir des facteurs de réponse de chacune des phases détectées, selon notre base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) et après mesure des aires des raies correspondantes, la proportion estimée **In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** est de **7/93**. Les résultats de DRX sur GDE-In/C, montre qu'une nouvelle espèce est détectée ; il s'agit de l'hydroxyde d'indium In(OH)<sub>3</sub>. L'estimation du rapport **In(OH)<sub>3</sub>/In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** est de **19/2/79**. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'oxyde d'indium s'est potentiellement dissous ou du moins hydraté sous l'effet de l'ajout de Nafion<sup>®</sup> (acide) et d'eau lors de la formation de l'encre catalytique et qu'une partie de In<sup>0</sup> s'est oxydé en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il en est de même pour la GDE-Co/C.

Nous pouvons conclure que la formulation d'encre peut potentiellement altérer la nature des phases en présence. Il est également notable qu'aucun métal sur sa forme réduite n'est dès lors présent sur la GDE. Les résultats électrochimiques sur poudre nous permettent d'estimer qu'il est possible de réduire à nouveau le métal.

### 3.2.3 Microscopie électronique à balayage

Des observations par microscopie sont indispensables pour mettre en évidence la répartition et la dispersion des différents composants de la GDE (métal, carbone et Nafion<sup>®</sup>) toujours dans le souci d'avoir une idée du nombre de points triples. Pour chaque GDE deux analyses sont réalisées, l'une sur section polie et l'autre directement sur la surface de la GDE. La figure 51 montre quelques clichés sur

une section polie de la GDE/Cu. Le cliché (a) montre deux couches différentes, l'une est la couche de diffusion (GDL) et l'autre, plus dense en électrons, représente la couche catalytique. Sur le cliché (b), l'analyse dispersive en énergie (EDS) indique clairement une répartition assez homogène du cuivre sur toute l'épaisseur de la couche catalytique.

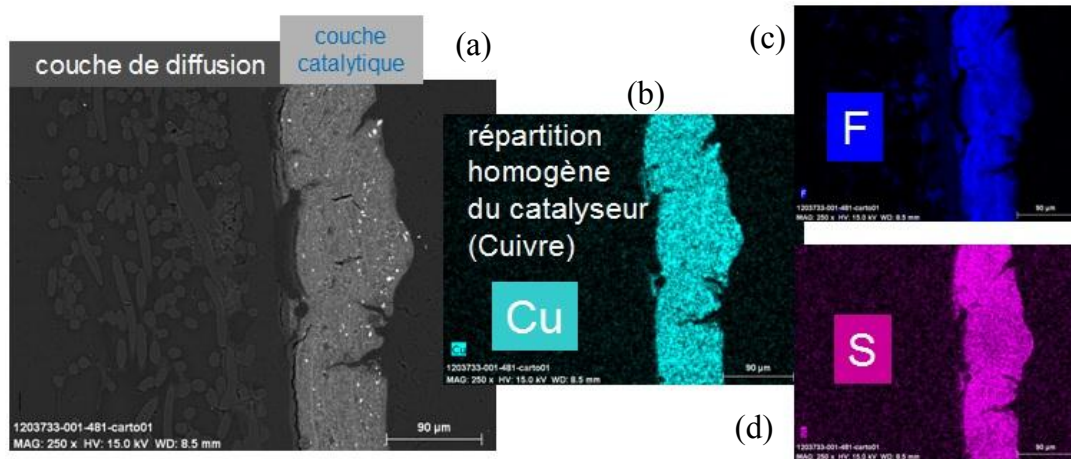


Figure 51 : Clichés MEB d'une section polie de la GDE-Cu/C

Il en est de même sur les clichés (c) et (d) qui montrent la présence du fluor et du soufre. En effet, le Nafion<sup>®</sup> est un fluoropolymère sulfoné et la détection des éléments F et S au même endroit que le carbone et le Cu atteste d'une bonne répartition de cet électrolyte polymère au voisinage des sites catalytiques, ce qui semble témoigner d'un nombre de points triples important dans la couche catalytique.

Le tableau 29 résume les différents commentaires et observations suite aux analyses par MEB et EDS sur les différentes GDE. Il est à noter que sur toutes les GDE :

- des fissures sont observées au niveau de la surface, dont l'origine est probablement le séchage de l'encre catalytique et l'évaporation du solvant ;
- les éléments principaux du dépôt sont le C, le S, le F et la phase métallique dispersée ;
- l'épaisseur de la couche active paraît plutôt homogène.

Malgré les quelques défauts détectés, les GDE ainsi préparées correspondent au besoin de cette étude, puisque l'on observe une bonne répartition des particules métalliques et du Nafion<sup>®</sup> dans la couche active.

Il est important de souligner que ces GDE sont différentes de celles classiquement utilisées pour les piles à combustible où le % massique en métal sur la poudre catalytique est généralement supérieur à 20 %. Des difficultés ont été rencontrées pour atteindre la densité de 1 mg/cm<sup>2</sup> visée. En effet, la teneur de 20 % en métal implique de déposer une épaisseur importante d'encre et parfois en plusieurs couches successives. Par ailleurs, des différences de contraste électronique entre deux couches de dépôts ont été observées pour certaines GDE-M/C.

Tableau 29 : Observations suite aux analyses MEB et EDS sur les différentes GDE

Échantillon	Commentaires et observations
GDE-Cu/C	Le dépôt est homogène sur l'ensemble de la GDE et la texture compacte avec une épaisseur d'environ 90 $\mu\text{m}$ . Présence de nombreux amas pouvant atteindre 10 $\mu\text{m}$ .
GDE-Co/C	Le dépôt n'est pas homogène sur l'ensemble de la GDE. Sa texture est assez aérée avec une épaisseur d'environ 100 $\mu\text{m}$ . Présence de nombreux amas pouvant atteindre 30 $\mu\text{m}$ et de grains arrondis avec une couronne plus riche en Co.
GDE-In/C	Le dépôt présente de nombreuses fissures dont la largeur peut atteindre 40 $\mu\text{m}$ . Il présente 2 couches: la couche externe est plus fine, compacte et moins riche en In. L'épaisseur moyenne totale des 2 couches est d'environ 55 $\mu\text{m}$ . Distinction au niveau des grains riches en In de petites particules dont la taille est inférieure à 20 nm.
GDE-Zn/C	Dépôt discontinu (présence de zones sans dépôt) de texture assez aérée. Son épaisseur est d'environ 75 $\mu\text{m}$ . De longues fissures suivent le long du dépôt. Détection de rares amas dont les plus gros peuvent atteindre 6 $\mu\text{m}$ .
GDE-Bi/C	Le dépôt n'est pas homogène sur l'ensemble de l'électrode (présence de zones sans dépôt) et de texture compacte. Il présente deux couches: la couche externe est plus large et plus riche en Bi. L'épaisseur moyenne totale des 2 couches est d'environ 85 $\mu\text{m}$ . Distinction au niveau des grains riches en Bi des feuillettes dont la taille peut atteindre 200 nm.
GDE-Pb/C	Le dépôt est homogène sur l'ensemble de l'électrode, de texture compacte et d'épaisseur $\sim 75 \mu\text{m}$ . Il présente une couche interne plus riche en Pb (amas dont la taille peut atteindre 10 $\mu\text{m}$ ).

### 3.2.4 Caractérisations électrochimiques

La voltammétrie cyclique réalisée avec des GDE-M/C, ne permet pas d'identifier les potentiels à partir desquels un courant catalytique est observé en présence du  $\text{CO}_2$ , et ceci est sans doute dû à l'effet capacitif du carbone poreux utilisé en tant que support. Ceci n'empêche pas de comparer les performances electrocatalytiques des différentes GDE-M/C pour réduire le  $\text{CO}_2$  par électrolyse en mode intensiostatique et non potentiostatique (*cf.* chapitre II).

## 3.3 Conclusion relative à la préparation et aux caractérisations des GDE-M/C

La préparation des GDE n'a pas fait l'objet d'une étude paramétrique et d'une optimisation. Nous avons cependant fixé tous les paramètres pour que les GDE soient comparables entre elles, ce qui est recherché dans cette étude. Une piste d'amélioration consisterait à préparer des catalyseurs avec des teneurs en métal plus élevées, pour diminuer les épaisseurs de dépôt, et à ajuster la quantité relative de Nafion<sup>®</sup> et la densité surfacique de métal en fonction des performances électrochimiques. Ce genre d'étude ne prend de sens que lorsqu'un catalyseur performant a d'ores et déjà été identifié, ce qui est un objectif de l'étude.

Suite aux caractérisations des GDE, quelques conclusions peuvent être énoncées :

- la densité surfacique de métal sur toutes les GDE est voisine de 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ;
- la surface spécifique des GDE est réduite de 80% par rapport à celle de la poudre ;
- la porosité du catalyseur a diminué suite à la formulation de l'encre catalytique ;
- la structure et la nature de certaines phases actives de catalyseurs ont probablement évolué (oxydation, carbonatation). Ces évolutions ne semblent cependant pas préjudiciables pour la suite de l'étude.

## 4 Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> sur GDE-M/C

### 4.1 En phase aqueuse

Les facteurs influençant la sélectivité de la réaction en milieux aqueux ont déjà été évoqués dans la partie bibliographie (chapitre I). A température et pression ambiante, la nature, la concentration et le pH de l'électrolyte, influencent à la fois la densité de courant et la sélectivité de la réaction de réduction de CO<sub>2</sub>. Par conséquent, pour avoir une comparaison significative entre les différentes GDE-M/C, les conditions expérimentales doivent être identiques. En tenant compte du but de cette étude visant à orienter la réduction du CO<sub>2</sub> vers l'acide formique, nous avons fait le choix de mener les électrolyses dans une solution de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O à température ambiante et pression atmosphérique. L'utilisation de cet électrolyte améliore les rendements faradiques vers l'acide formique sur des électrodes qui ont tendance à orienter la réduction du CO<sub>2</sub> vers ce produit <sup>[144]</sup>.

Nous rappelons que dans des conditions opératoires identiques et pour le même potentiel (ou densité de courant) imposé, c'est la nature du catalyseur qui régit la sélectivité de la réaction. Pour pouvoir comparer les différentes GDE-M/C, nous avons fait le choix de maintenir une densité de courant constante (5 mA/cm<sup>2</sup>) et suivre à la fois l'évolution du potentiel d'équilibre sur chaque électrode et le Rf des différents produits de réaction. Cette densité de courant a été appliquée sur des électrodes massives métallique, elle nous permettra de situer nos résultats par rapport à ceux de la littérature <sup>[145]</sup>.

#### 4.1.1 Evaluation des performances de GDE-M/C

Dans cette partie, l'activité catalytique des GDE-M/C a été étudiée dans une cellule classique à trois électrodes en mode clos (figure 52). Le CO<sub>2</sub> barbote dans l'électrolyte durant 30 min puis la cellule est maintenue hermétiquement fermée sans apport ni fuite de gaz de l'extérieur vers l'intérieur et vice versa. L'avantage de cette approche est qu'elle permet le dosage (par chromatographie en phase gazeuse (GC)) des produits gazeux qui s'accumulent dans l'atmosphère de la cellule, mais permet aussi le dosage de HCOOH (par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)) formé au sein de la solution. Nous avons aussi étudié la GDE/C pour avoir un blanc et vérifié l'activité du support catalytique. Le tableau 30 résume les résultats obtenus sur les différentes GDE suite à l'application d'une densité de courant de 5 mA/cm<sup>2</sup> et après une charge de 50 C. La densité de courant est choisie pour comparaison avec des résultats antérieurs de la littérature sur électrodes métalliques massives <sup>[10]</sup>.

La GDE/C montre que pour une densité de courant de 0,5 mA/cm<sup>2</sup> et un potentiel d'équilibre de -0,9 V les Rf en HCOOH et H<sub>2</sub> sont nuls. Alors qu'à 4 mA/cm<sup>2</sup> le potentiel d'équilibre est de -1,5 V et la GDE/C produit de H<sub>2</sub> avec un Rf de 76 %. Ceci peut être expliqué par le fait que le support catalytique n'est pas inerte, plus précisément vis-à-vis de la réduction de l'eau. Donc les électrocatalyses menées sur les GDE-M/C ne reflètent pas seulement l'activité et la sélectivité du catalyseur mais aussi celle du support.

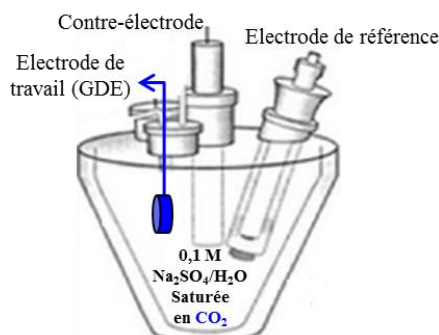


Figure 52 : Cellule à trois électrodes en mode clos

Tableau 30 : Comparaison des Rf sur les différentes GDE dans 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O après une charge de 50 C

Electrode	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Potentiel (en V vs. Ag/AgCl)	Rendement faradique (%)		
			CO	HCOOH	H <sub>2</sub>
<b>GDE/C</b>	-0,5	-0,9	2	0	0
<b>(sans catalyseur)</b>	-4	-1,5	0	0	76
<b>GDE-Cu/C</b>	-5	-1,15	<1	1	25
<b>GDE-Co/C</b>	-5	-1,2	<1	<1	86
<b>GDE-In/C</b>	-5	-1,35	15	34	9
<b>GDE-Zn/C</b>	-5	-1,35	18	7	40
<b>GDE-Bi/C</b>	-5	-1,5	2	18	50
<b>GDE-Pb/C</b>	-5	-1,5	1	2	15

Pour une densité de courant de -5 mA/cm<sup>2</sup> appliquée aux différentes GDE-M/C, le potentiel d'équilibre mesuré n'est pas le même. Des potentiels allant de -1,15 V jusqu'à -1,5 V ont été mesurés selon les GDE. Les meilleures performances en termes de sélectivité de réaction vers des produits de réduction du CO<sub>2</sub> (CO + HCOOH) ont été obtenues sur la GDE-In/C avec 15 % pour le CO et 34 % pour l'acide formique. La GDE-Bi/C a aussi montré une tendance à orienter la réduction du CO<sub>2</sub> vers le formiate avec un Rf de 18 %. Parmi les différentes GDE-M/C étudiées, la meilleure sélectivité vers le CO est observée pour la GDE-Zn/C, avec un Rf de 18 %. L'hydrogène est le composé majoritairement formé pour les GDE à base de plomb, cuivre et cobalt et les produits de réduction du CO<sub>2</sub> ne dépassant pas 3% sur ces mêmes électrodes. Il est à noter que ces résultats ne sont significatifs que dans une mesure comparative entre les GDE-M/C pour une densité de courant donnée et dans des conditions opératoires fixées. A titre d'exemple la GDE/Pb pourra bien former du formiate à des potentiels plus négatifs que -1,5 V et la GDE/Cu peut avoir un autre comportement en utilisant un autre sel conducteur que le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou même produire du CH<sub>4</sub> par exemple pour des potentiels appliqués plus négatifs. En comparant les sélectivités obtenues sur GDE avec celles de la littérature sur des électrodes massives <sup>[10]</sup>, nous pouvons constater une relative similarité de la hiérarchie des métaux, en termes des sélectivités et des potentiels obtenus. Ceci confirme qu'en milieu aqueux, les métaux tels que In et Bi, connus pour favoriser la formation de HCOOH sous leur forme massive <sup>[45; 146]</sup>, se comportent de la même manière lorsqu'ils sont dispersés sous forme de particules dans une GDE.

Etant donné que notre but n'est pas d'optimiser les conditions opératoires pour lesquels chacun des catalyseurs auraient les meilleurs rendements en milieux aqueux, et en tenant compte de la difficulté de continuer l'étude avec les nombreuses électrodes que nous avons préparées, nous avons décidé de



choisir une seule GDE-M/C pour la suite de notre étude. La GDE-In/C a été retenue car elle présente le meilleur  $R_f$  en HCOOH. Ceci n'implique pas que les autres GDE-M/C ne sont pas des « bons catalyseurs » pour la réduction du  $\text{CO}_2$ , seulement, la GDE-In/C a été sélectionnée comme matériau modèle pour étudier le passage entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. Une fois les paramètres définis et optimisés en phase gazeuse, les performances électrocatalytiques des autres GDE-M/C pourront ensuite être évaluées en phase gazeuse.

Dans le but de vérifier que la GDE-In/C maintient la même sélectivité lors des électrolyses de type intensiostatique ou potentiostatique, une électrolyse a été faite en appliquant un potentiel de  $-1,35 \text{ V}$  (potentiel d'équilibre obtenue suite à l'application d'une densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$ ). Une densité de courant moyenne de  $4,8 \text{ mA/cm}^2$  a été mesurée et le  $R_f$  en CO et  $\text{HCOO}^-$  était de 17 et 32 % respectivement. Ceci est comparable aux  $R_f$  de 15 % en CO et 34 % en  $\text{HCOO}^-$  obtenus lors des électrolyses de type intensiostatique.

Pour la suite de notre étude, nous allons tester une nouvelle cellule électrochimique de type H qui sera utilisée en tant qu'étape transitoire afin d'assurer le transfert de la REC du  $\text{CO}_2$  d'un milieu aqueux vers un milieu gazeux. C'est dans cette même cellule que nous effectuerons des électrolyses de type potentiostatique afin de définir le potentiel pour lequel la GDE-In/C aurait les meilleures performances électrocatalytiques.

## 4.2 En phase triple (demi-cellule à gaz)

Afin d'assurer le transfert de la réduction du  $\text{CO}_2$  de la phase aqueuse vers la phase gazeuse, une phase intermédiaire nommée « phase triple » a été étudiée. Le principe consiste à faire arriver un flux de  $\text{CO}_2$  en continu à travers une GDE jusqu'à l'interface électrode-électrolyte. Dans ce cas l'avantage réside dans la potentialité de s'affranchir des problèmes de solubilité et de diffusion du  $\text{CO}_2$  en milieu aqueux, tout en ayant la possibilité de contrôler le pH et la concentration de l'électrolyte (ce qui n'est pas possible en phase gazeuse).

### 4.2.1 Validation de la cellule électrochimique de type H

Une cellule de type H (*cf.* Chapitre II) munie d'un porte-électrode a été conçue pour pouvoir réaliser des électrolyses en phase triple. Cette cellule permet d'effectuer des électrolyses selon différents montages, afin d'évaluer l'influence d'un flux de  $\text{CO}_2$  continu à travers la GDE sur les performances de cette dernière. Avant de mener des électrolyses sous flux de  $\text{CO}_2$  continu, il a fallu valider tout d'abord le fonctionnement de la cellule de type H en mode clos suivant deux montages (figure 53).

- **Montage A :** Dans ce montage, la GDE plonge dans l'électrolyte (sans utiliser un porte-électrode) comme c'était le cas dans une cellule à trois électrodes. La seule différence entre ce montage et la cellule à trois électrodes est que la séparation des compartiments anodique et cathodique ce fait par une membrane de Nafion<sup>®</sup> au lieu d'un fritté de verre. Ce montage avait comme seul objectif la validation du fonctionnement de cette cellule (figure 53; montage A).
- **Montage B :** Dans ce cas, la GDE est placée dans un porte échantillon et seule la face active est en contact avec l'électrolyte. Nous rappelons que la GDE possède deux faces, une face active où la couche catalytique a été déposée et une autre face qui correspond à la GDL. Ce montage avait

comme objectif de vérifier l'influence du porte-électrode sur les performances de la GDE (figure 53 ; montage B).

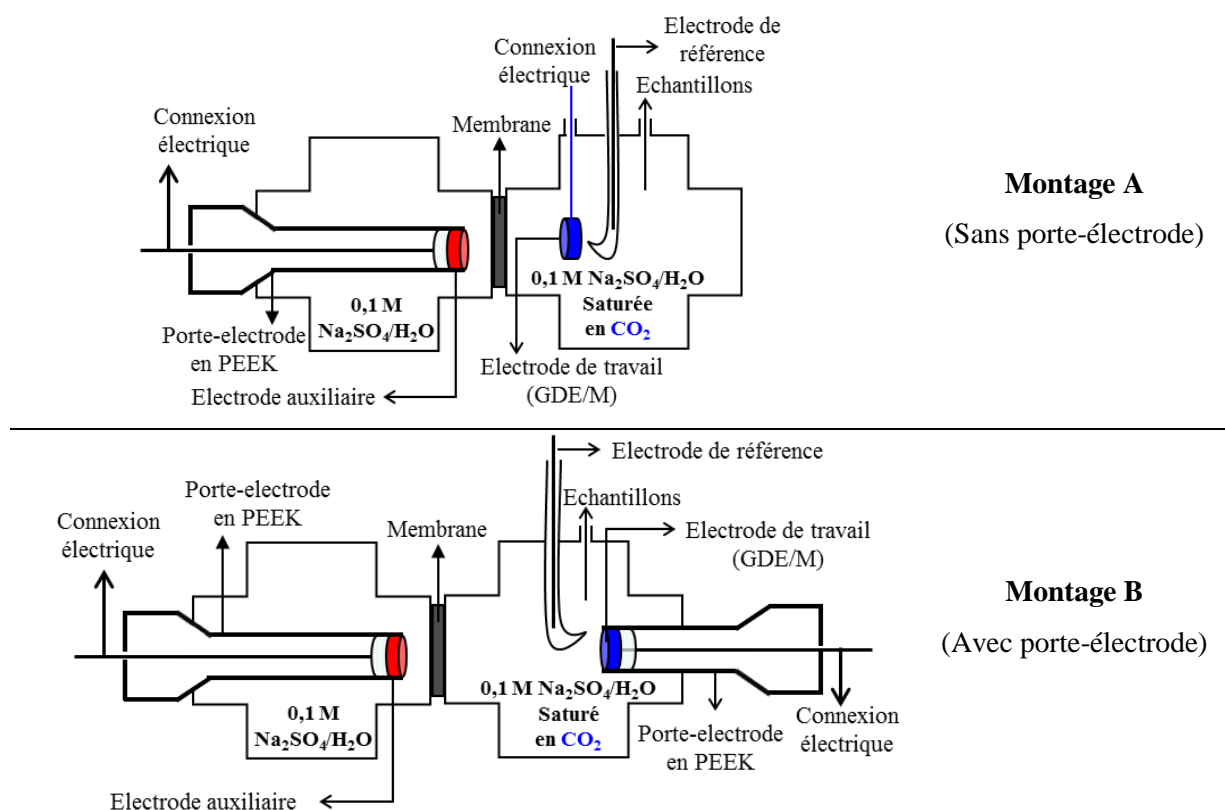


Figure 53 : Cellule électrochimique de type H présentée en mode clos selon deux montages. L'électrode de travail (A) plonge dans le milieu électrolytique et (B) est placée sur un porte-électrode.

Des électrolyses ont été faites à  $-1,35$  V dans les deux configurations (A) et (B). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus dans la cellule à trois électrodes (tableau 31). Les charges indiquées sont celles pour lesquelles les meilleurs Rf en HCOOH ont été obtenus et les densités de courant sont calculées sur la base de la surface géométrique de la couche catalytique.

Tableau 31 : Sélectivité de la REC du  $\text{CO}_2$  sur GDE-In/C à  $-1,35$  V en mode clos, selon les configurations

Montage	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Charge (C)	Rf (%)	
			CO	HCOO <sup>-</sup>
Cellule à 3 électrodes	-4,8	40	17	32
Montage A	-4,5	120	16	38
Montage B	-2	52	2	22

Il est remarquable que le montage de la cellule à 3 électrodes et le montage A aboutissent à des résultats comparables et meilleurs que ceux obtenus avec le montage B. Ceci peut être expliqué par une meilleure mouillabilité de la GDE permettant une meilleure diffusion du  $\text{CO}_2$  dissous vers les sites catalytiques par l'avant et l'arrière de l'électrode car la GDE plonge entièrement dans l'électrolyte. Une autre raison pour laquelle les Rf diminuent en utilisant le porte-électrode pourrait être la participation de la grille d'inox qui assure le contact électrique de la face GDL à l'électrolyse, une fois la GDE est mouillée.

Suite à ces résultats, nous nous sommes rendus compte que le porte-électrode utilisé n'avait pas été conçu d'une façon optimale pour notre étude. Néanmoins, vu qu'il permet l'arrivée du CO<sub>2</sub> en phase gaz, il a été retenu pour la suite de l'étude, notamment pour définir le potentiel pour lequel la GDE-In/C aurait les meilleures performances.

#### 4.2.2 Effet du potentiel appliqué sur les performances de la GDE-In/C

Le tableau 32 résume les meilleurs résultats obtenus sur la GDE-In/C lors des électrolyses à différents potentiels appliqués. La valeur absolue de la densité du courant moyenne est plus importante pour les potentiels les plus négatifs. En revanche, le Rf en HCOOH et CO présentent un optimum à -1,5 V avec des Rf de 46 et 10 % respectivement.

Tableau 32 : Performances électrocatalytiques de la GDE-In/C en fonction du potentiel appliqué

Potentiel appliqué (V)	Charge (C)	Densité de courant moyenne (mA/cm <sup>2</sup> )	DCP HCOOH (mA/cm <sup>2</sup> )	Rf (%)	
				CO	HCOOH
-1,25	28	-1,2	-0,5	3	39
-1,35	52	-2,0	-0,4	2	22
-1,50	50	-4,2	-1,9	10	46
-1,65	40	-4,8	-1,1	6	23

Les Rf reflètent la sélectivité du catalyseur en fonction des potentiels appliqués mais ceci ne montre pas son activité catalytique. Pour avoir une meilleure idée de l'activité du catalyseur, il faut prendre en compte la densité de courant partielle (DCP) de formation de HCOOH (*cf.* Chapitre I 2.2). Pour mieux comprendre la différence entre la DCP et le Rf en HCOOH, nous allons comparer les résultats du tableau 32 pour les potentiels -1,25 V et -1,65 V. Nous remarquons que le Rf en HCOOH est de 39 et 23 % pour -1,25 V et -1,65 V respectivement. A première vue, nous pouvons croire que la formation de HCOOH est plus importante lors de l'application d'un potentiel de -1,25 V. Pourtant, si nous regardons l'histogramme de la figure 54, nous remarquons que la DCP de formation de HCOOH est plus élevée pour le potentiel -1,65 V. Donc même si la sélectivité vers HCOOH est moindre à -1,65 V, le courant utile à la formation de HCOOH est plus important et la quantité de HCOOH produite est plus grande pour une même durée d'électrolyse.

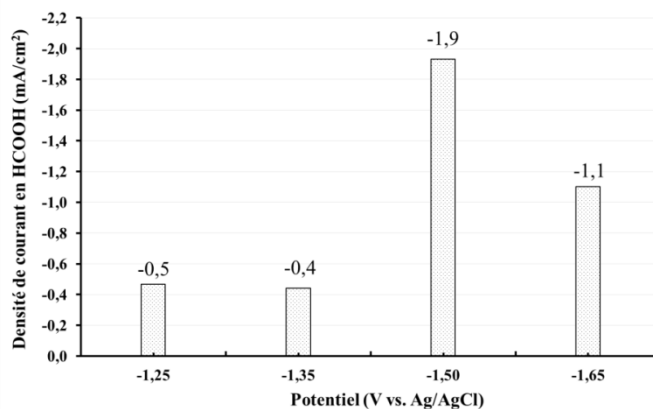


Figure 54 : Histogramme représentant les DCP en HCOOH pour la GDE-In/C en fonction du potentiel appliqué

### 4.2.3 Effet du rapport Nafion/carbone dans la GDE-In/C

Jusque-là, la GDE-In/C étudiée était préparée à partir d'une encre contenant un rapport Nafion/Carbone (N/C) égal à 0,3 (cf. Chapitre II). Une autre GDE-In/C a été préparée avec un rapport N/C = 0,9. Nous nous sommes rendus compte, avec cette GDE, que ce paramètre influençait les performances. Les deux GDE ont été comparées (en utilisant le montage B) à différents potentiels imposés, et les densités de courant partielles en HCOOH correspondantes calculées (figure 55).

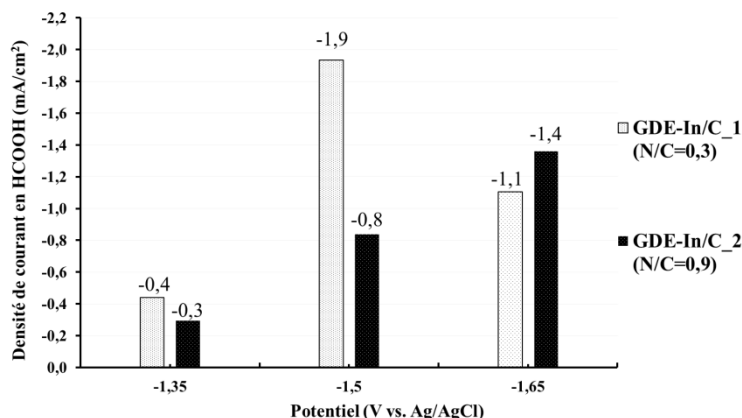


Figure 55 : Histogramme représentant les densités de courant partielles en HCOOH pour la GDE-In/C\_1 (N/C=0,3) et la GDE-In/C\_2 (N/C=0,9) en fonction du potentiel appliqué

A -1,35 V la DCP en HCOOH est relativement faible pour les deux GDE. A -1,5 V, elle est plus élevée (-1,9 mA/cm<sup>2</sup>) sur la GDE-In/C\_1 que sur la GDE-In/C\_2. Ceci n'est pas le cas à -1,65 V et c'est la GDE-In/C\_2 (N/C=0,9) qui a la DCP la plus élevée (-1,4 mA/cm<sup>2</sup>).

Nous pouvons penser qu'à forte teneur en Nafion®, la résistance de la couche catalytique augmente, ce qui nécessite des surtensions plus élevées pour maintenir la réactivité du catalyseur. La présence d'un excès de Nafion® pourrait aussi boucher les pores du catalyseur et rendre les sites actifs moins accessibles. Par manque de temps, ces hypothèses n'ont pas été vérifiées et ce paramètre (N/C) n'a pas été étudié plus en détails ; il mériterait d'être optimisé à l'avenir.

Pour la suite de notre étude, nous avons évalué l'influence du flux de CO<sub>2</sub> continu à travers la GDE sur les performances de cette dernière. Le choix a été fait de mener cette étude avec la GDE-In/C\_2 (N/C=0,9) en imposant toujours un potentiel de -1,65 V.

### 4.2.4 Evaluation de la GDE-In/C en phase triple

Pour étudier l'influence de l'arrivée d'un flux continu de CO<sub>2</sub>, nous avons testé les performances de la GDE-In/C en utilisant les trois montages suivants.

- **Mode clos (Montage B):** Nous rappelons que ce montage (figure 53 ; montage B) est en mode clos, donc après saturation de la solution en CO<sub>2</sub>, la cellule est maintenue hermétiquement fermée.
- **Mode continu (Montage C) :** Dans ce cas, un flux de CO<sub>2</sub> (~ 5 mL/min) est envoyé en continu dans la solution électrolytique tout au long de l'électrolyse, pour maintenir une pression constante (P<sub>atm</sub>) et aussi éviter que le milieu réactionnel ne s'appauvrisse en CO<sub>2</sub> (Figure 56 ; montage C).
- **Phase triple (Montage D):** Comme son nom l'indique, une électrolyse en phase triple consiste à faire arriver un gaz à l'interface solide-liquide. Dans ce cas, le flux de CO<sub>2</sub> (~ 5 mL/min) arrive à

travers la GDE par la face GDL. L'avantage de ce montage par rapport au montage C réside dans la possibilité de s'affranchir des problèmes de diffusion du CO<sub>2</sub> vu qu'il arrive juste à l'interface électrode-électrolyte (Figure 56 ; montage D).

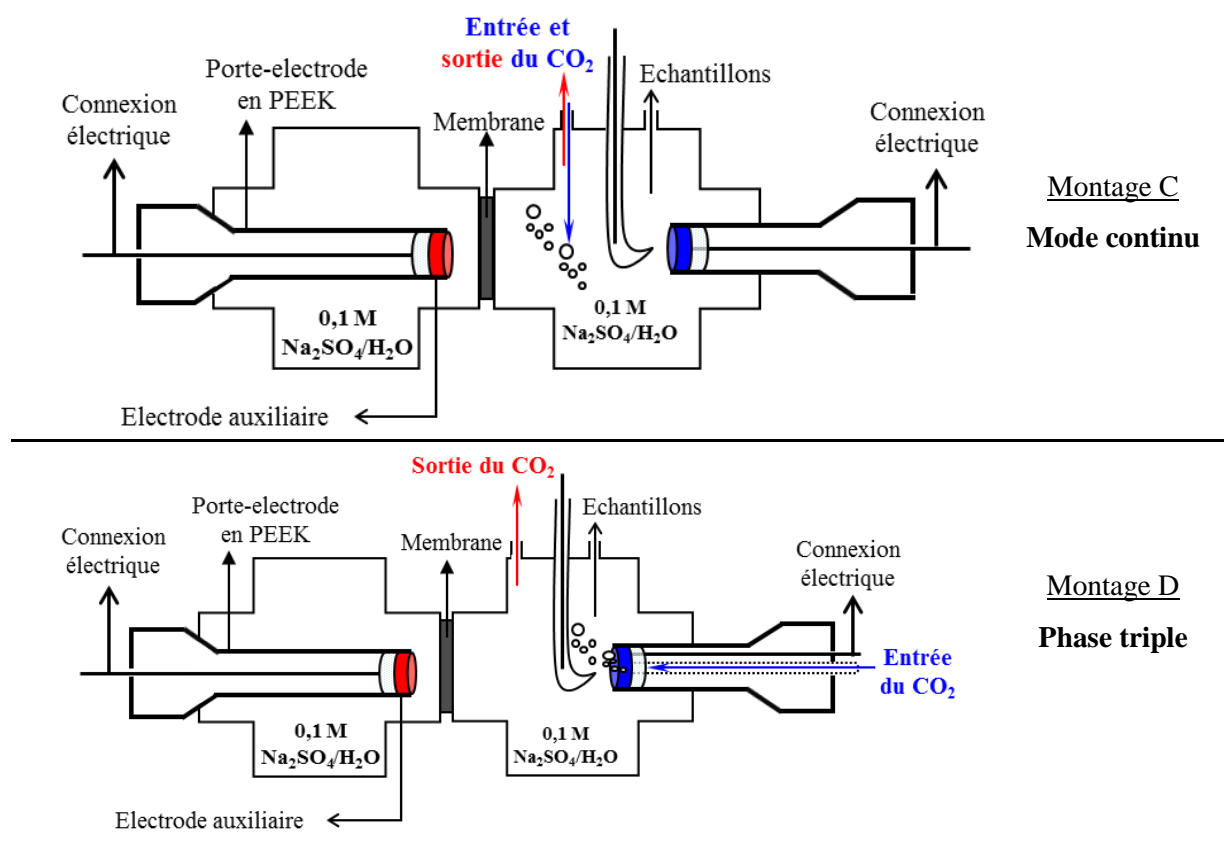


Figure 56 : Cellule électrochimique de type H

Des électrolyses ont été menées sur la GDE-In/C à -1,65 V en utilisant les trois différents montages dans des conditions opératoires identiques. Le tableau 33 résume les résultats obtenus.

En comparant le mode clos et le mode continu nous pouvons remarquer que le Rf en HCOOH est meilleur en présence d'un flux de CO<sub>2</sub> continu au sein de l'électrolyte. Il est d'autant mieux quand le flux arrive à travers la GDE (phase triple). La densité de courant moyenne est comparable pour les trois montages, alors que la densité de courant partielle en HCOOH est deux fois plus importante en phase triple qu'en mode clos. Ceci met bien en évidence l'intérêt de l'apport du CO<sub>2</sub> gaz à travers la GDE.

Tableau 33 : Résultats obtenus sur la GDE-In/C à -1,65 V en fonction du montage après une charge de 160C

Montage	Densité de courant moyenne <sup>a</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	Rf en HCOOH (%)	DCP de formation de HCOOH <sup>b</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )
Mode clos	6,7	21	1,4
Mode continu	6,4	32	2,1
Phase triple	7,5	38	2,8

<sup>a</sup> Courant moyen mesuré sur les courbes  $i = f(t)$  comme expliqué dans le chapitre II;

<sup>b</sup> Densité de courant partielle de formation de HCOOH obtenue en multipliant la densité de courant moyenne par le Rf en HCOOH.

La figure 57 montre le suivi de la quantité de HCOOH formée en fonction de la charge pour les trois montages utilisés. Il est remarquable qu'un apport continu du CO<sub>2</sub> permet une formation de HCOOH plus importante surtout quand le flux du CO<sub>2</sub> arrive à l'interface électrode-électrolyte. Cette amélioration de la performance de la GDE-In/C pourrait être attribuée à un changement du pH de la solution lorsqu'on apporte du CO<sub>2</sub> en continu.

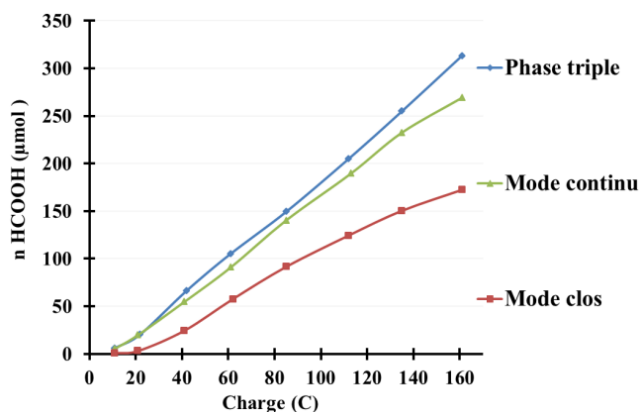


Figure 57 : Quantité de HCOOH formée en fonction de la charge sur une GDE-In/C à -1,65V

Pour éloigner toute ambiguïté, nous avons suivi le pH au cours de l'électrolyse (figure 58) et nous remarquons qu'il évolue d'une façon similaire pour les trois montages. Le pH de l'électrolyte saturé en CO<sub>2</sub> est de 4,2 au début de l'électrolyse et augmente progressivement pour atteindre une valeur de 6,0 après une charge de 160 C.

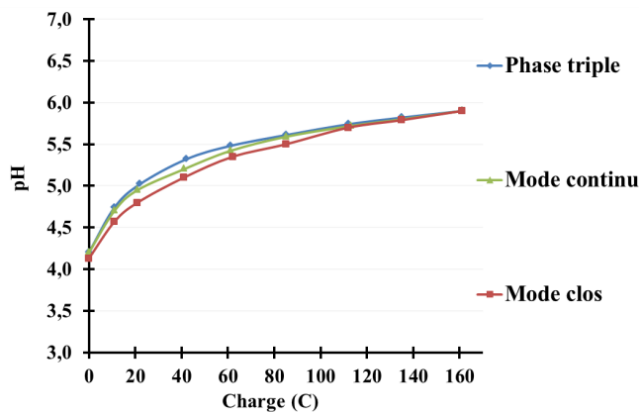


Figure 58 : Evolution du pH en fonction de la charge sur une GDE-In/C à -1,65V

L'intérêt d'apporter le CO<sub>2</sub> à l'interface électrode-électrolyte a été montré sur GDE-In/C, résultat qui peut être considéré comme encourageant pour le passage en phase complètement gazeuse. Mais avant de passer à l'étape suivante, nous avons voulu comparer la performance de la GDE-In/C par rapport à une électrode massive en In métallique. En effet, l'activité électrocatalytique de l'indium métallique vis-à-vis la REC du CO<sub>2</sub> a été relativement peu étudiée dans la littérature. En vue de la dépendance de la performance d'un catalyseur de plusieurs facteurs (nature de l'électrolyte, concentration, potentiel imposé ...), une comparaison entre la GDE-In/C et une électrode en In métallique n'est significative que dans les mêmes conditions opératoires.

### 4.2.5 Comparaison entre GDE-In/C et In métallique

Nous avons décidé alors de comparer les performances de la GDE-In/C par rapport à une électrode en In métallique dans la même cellule électrochimique et sans aucune modification des conditions opératoires. Nous avons choisi le mode continu (montage C) pour établir cette comparaison car le montage en phase triple n'était pas possible avec la plaque en In métallique (elle ne permet pas l'arrivée d'un flux de  $\text{CO}_2$  à l'interface électrode-électrolyte). La plaque d'In (Goodfellow ; Puratronic® 99,9975%) et la GDE-In/C sont introduites dans le porte-électrode et ont subies toutes les deux un potentiel imposé de -1,65 V. Le tableau 34 résume les résultats obtenus sur ces 2 électrodes.

Tableau 34 : Comparaison entre la GDE-In/C et In métallique ( $E = -1,65 \text{ V}$  ;  $Q = 160 \text{ C}$ )

Electrode	Densité de courant moyenne <sup>a</sup> ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Temps (min)	Rf en HCOOH (%)	DCP de formation de HCOOH <sup>b</sup> ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
Plaque In	2,7	1200	11	0,3
GDE-In/C	6,4	450	32	2,1

Après 160 C, le Rf en HCOOH est 3 fois plus important sur la GDE-In/C (32 %) que sur la plaque d'In (11%). La différence est aussi remarquable en comparant la densité de courant partielle de formation de HCOOH. La GDE-In/C est 7 fois plus performante que la plaque d'In à -1,65 V. La figure 59 montre le suivi du Rf en HCOOH en fonction de la charge sur ces 2 électrodes. Durant les premiers coulombs, la plaque d'In montre le Rf en HCOOH le plus important. Ce dernier chute de 68 à 35 % après 32 C pour finir à 11 % après 160 C sur la plaque d'In, alors qu'il est stable (~30%) sur la GDE-In/C à partir de 60 C. Nous avons remarqué en cours de l'électrolyse, qu'un dépôt de couleur noire (visible à l'œil nu) apparaît à la surface de la plaque d'In, ce qui pourrait être la cause de cette diminution du Rf en HCOOH. Ce changement de sélectivité était accompagné par une augmentation de la densité de courant, ce qui laisse penser que la surface de l'électrode a subi une modification.

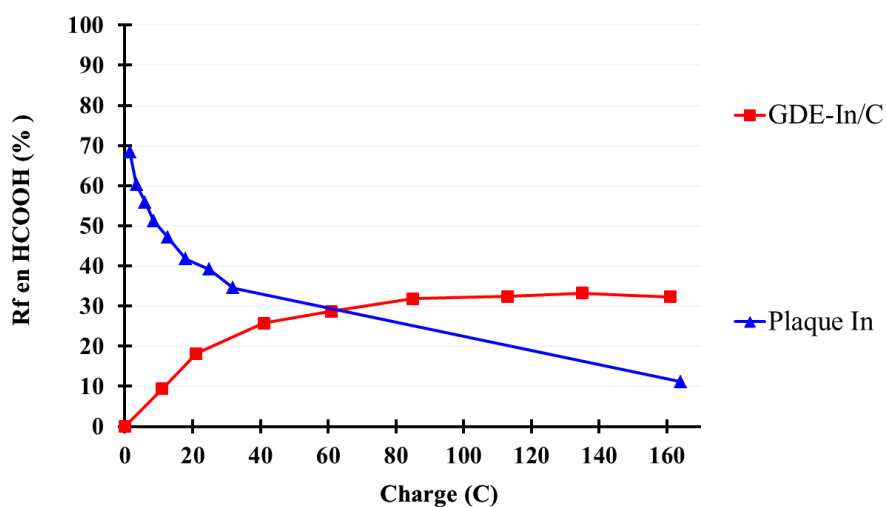


Figure 59 : Rf en HCOOH sur les 2 électrodes en fonction de la charge

Suite à l'analyse des électrodes par MEB et EDS, il s'est avéré que la surface de la plaque d'In était empoisonnée par un dépôt de divers métaux tel que Zn, Ni et Fe, et du carbone élémentaire a été aussi détecté. La figure 60 (a) montre une vue d'ensemble de l'électrode où apparaît la différence entre les bords de l'électrode qui n'étaient pas en contact avec la solution électrolytique et le reste de l'électrode.

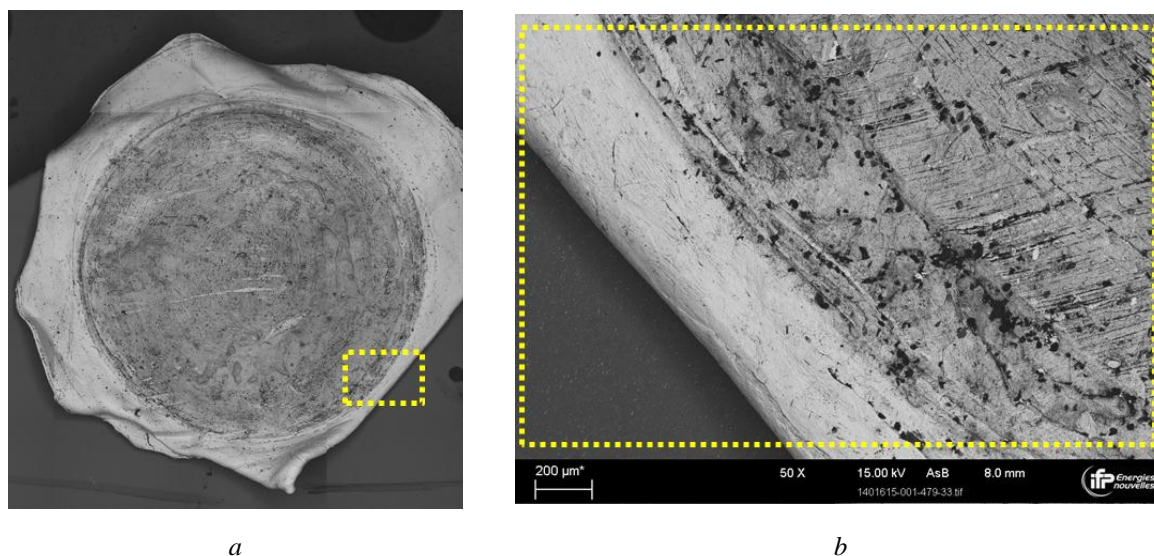


Figure 60 : Clichés MEB de la surface de la plaque d'indium, a) vue d'ensemble et b) agrandissement X 50

L'agrandissement permet de voir le dépôt à la surface de l'électrode (figure 60 ; b). Il est très probable que cette modification de la surface de l'électrode entraîne un changement de la sélectivité de la réaction, et il serait possible que le  $\text{CO}_2$  se réduise en carbone au lieu du  $\text{HCOOH}$ .

Ce phénomène de désactivation de la surface de l'électrode est souvent rencontré sur les métaux utilisés pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en milieu aqueux <sup>[42]</sup>. Ceci est probablement dû à la présence des impuretés dans l'électrolyte provenant souvent des sels conducteurs. Les métaux détectés à la surface de l'électrode sont de la même nature que les impuretés présentes dans le sel conducteur utilisé ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Il est à noter que même le plus pur des sels conducteurs commerciaux contient quelques ppm de cations métalliques pouvant se déposer à la surface de l'électrode lors de la REC du  $\text{CO}_2$  <sup>[10]</sup>.

Nous avons postulé que la GDE-In/C est plus performante et résiste plus aux impuretés de l'électrolyte que la plaque d'In. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons répété la même expérience mais cette fois en purifiant l'électrolyte par pré-électrolyse pour éliminer les impuretés (cf. chapitre II). Le tableau 35 montre les résultats obtenus sur les 2 électrodes après purification de l'électrolyte et suite à une charge de 135 C.

Tableau 35 : Résultats obtenus sur les 2 électrodes après purification de l'électrolyte ( $E = -1,65 \text{ V}$ ;  $Q = 135 \text{ C}$ )

Electrode	Densité de courant moyenne <sup>a</sup> ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Temps (min)	Rf en $\text{HCOOH}$ (%)	DCP de formation de $\text{HCOOH}$ <sup>b</sup> ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
Plaque In	1,9	1200	22	0,4
GDE-In/C	6,3	400	45	2,8



Le Rf en HCOOH sur la plaque d'In est deux fois plus important quand l'électrolyte est purifié et passe de 11 à 22% pour la même durée d'électrolyse (1200 min). Sur GDE-In/C la purification de l'électrolyte a aussi entraîné une amélioration du Rf en HCOOH qui passe de 32 avant à 45% après purification. La densité de courant partielle de formation de HCOOH est toujours 7 fois plus importante sur GDE-In/C que sur plaque d'In comme c'était le cas pour l'électrolyse sans purification de l'électrolyte.

Nous avons remarqué que la durée de la pré-électrolyse n'était pas suffisante pour éliminer totalement les impuretés, néanmoins ce traitement a bien réduit leurs quantités. L'analyse de la plaque d'In à la fin de l'électrolyse (dans l'électrolyte purifié) a montré un dépôt de la même nature que précédemment (dans l'électrolyte non purifié) mais en quantité beaucoup moins importante.

La figure 61 montre la quantité de HCOOH formée en fonction du temps sur les différentes électrodes avec et sans purification de l'électrolyte.

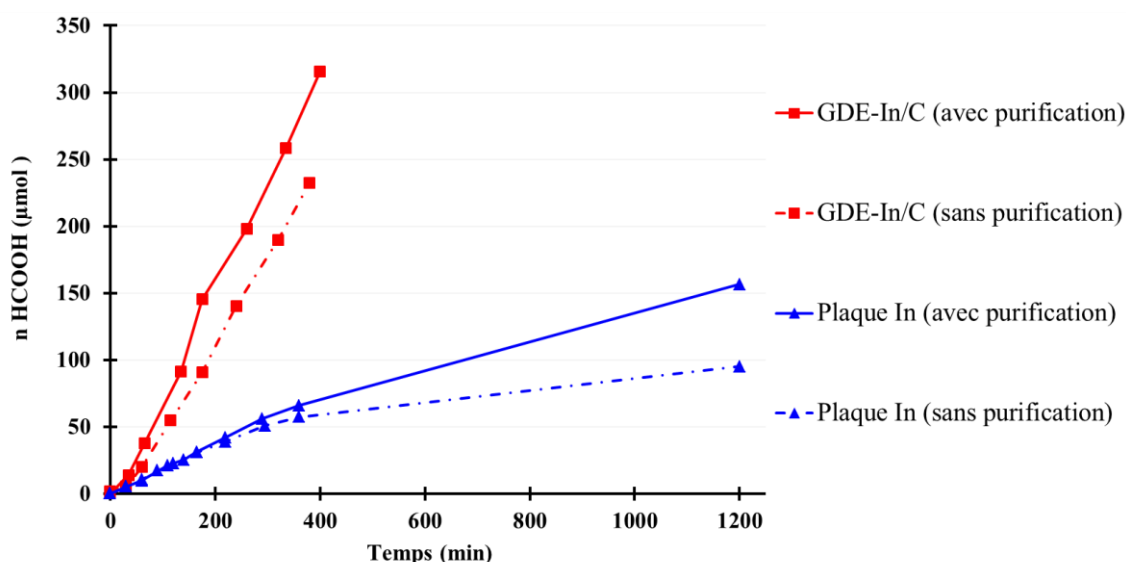


Figure 61 : HCOOH formé durant la REC du CO<sub>2</sub> sur GDE-In/C avec et sans purification de l'électrolyte.

Il est remarquable que la GDE-In/C dans l'électrolyte non purifié aboutisse à des meilleurs résultats que la plaque d'In dans un électrolyte purifié. Pour les deux électrodes les meilleures performances ont été obtenues suite à la purification de l'électrolyte. Nous rappelons que ces électrolyses étaient faites dans des conditions opératoires identiques en appliquant le même potentiel imposé (-1,65 V) et sans contrôle du pH (variation de 4,2 à 5,9).

Nous pouvons conclure que la purification de l'électrolyte a un impact positif sur les performances des catalyseurs, que ça soit sur GDE-In/C ou sur plaque d'In. Néanmoins, cette dernière semble être plus affectée par la pureté de l'électrolyte et reste moins performante que la GDE-In/C dans l'électrolyte purifié ou non purifié.

Ceci montre qu'en milieu aqueux l'électroactivité de l'indium dispersé dans la couche active d'une GDE pourrait être meilleure que celle du même métal massif.

### 4.3 Optimisation de l'électrolyse en phase triple

Au cours des différentes électrolyses réalisées en utilisant la cellule de type H, nous nous sommes rendus compte que le courant mesuré pouvait dépendre de l'emplacement de l'électrode de référence. Plus cette dernière est proche de l'électrode de travail, plus le courant mesuré était élevé (lié à la chute ohmique). Jusqu'ici, la distance entre l'électrode de travail et celle de référence était toujours de 10 mm. Pour terminer l'étude en phase triple et passer à l'étape en phase gaz, nous avons réalisé une dernière électrolyse en phase triple dans des conditions dites « optimisées ». La différence entre les conditions « optimisées » et celles « standards » (figure 56 ; Montage D) est présentée dans le tableau 36 qui regroupe aussi les résultats des électrolyses sur GDE-In/C à -1,65 V après une charge de 160 C.

Tableau 36 : Electrolyses sur GDE-In/C en phase triple ( $E = -1,65 \text{ V}$  ;  $Q = 160 \text{ C}$ )

Conditions	Conditions de l'électrolyse		Résultats de l'électrolyse		
	Electrolyte	Distance entre électrode de Ref et ET(en mm)	Densité de courant moyenne <sup>a</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	Rf en HCOOH (%)	DCP de formation de HCOOH <sup>b</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>Standards</b>	Non purifié	10	7,5	38	2,8
<b>Optimales</b>	Purifié	1	18,9	47	9,0

Nous remarquons que l'emplacement de l'électrode de référence entraîne une augmentation de la densité de courant moyenne qui passe de 7,5 à 18,9 mA/cm<sup>2</sup> (alors qu'elle est à 1 mm de la GDE-In/C). La densité de courant partielle en HCOOH dans les conditions optimales est trois fois plus importante (9,0 mA/cm<sup>2</sup>) que celle dans les conditions standard (2,8 mA/cm<sup>2</sup>). Il est à noter que la purification de l'électrolyte entraîne des meilleurs Rf en HCOOH en phase triple mais ne serait pas à l'origine de l'augmentation de la densité de courant.

La figure 62 montre la quantité de HCOOH formée sur GDE-In/C à -1,65 V en fonction du temps selon les différentes conditions étudiées.

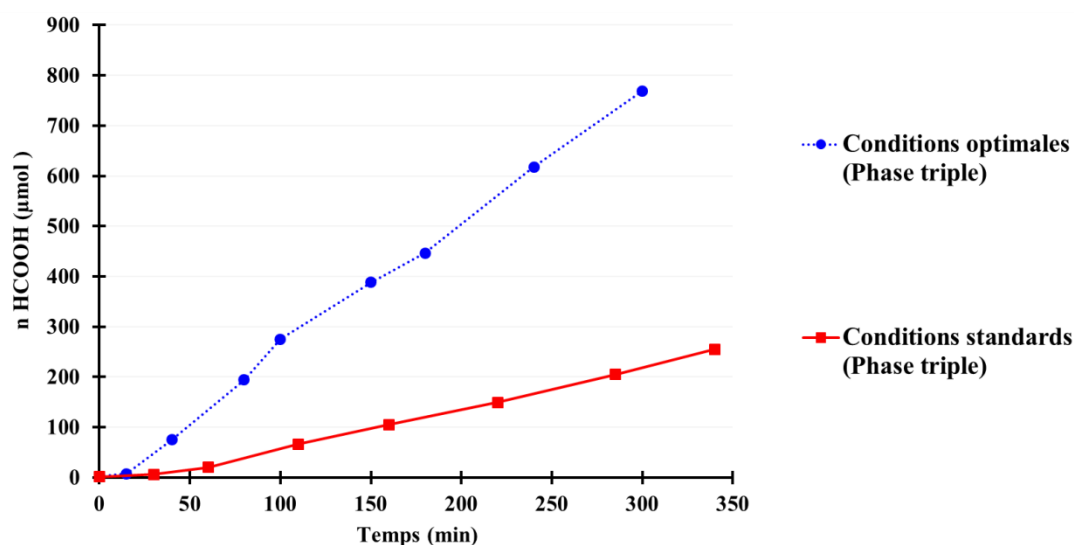


Figure 62 : Quantité de HCOOH formée sur GDE-In/C à -1,65 V en fonction des différentes conditions étudiées.

Nous remarquons que dans les conditions optimales la production de HCOOH en fonction du temps est beaucoup plus importante que dans les conditions standards. Le taux de formation de HCOOH en conditions optimales est de l'ordre de 2,5  $\mu\text{mol}/\text{min}$  (par 1  $\text{cm}^2$  de GDE-In/C) contre 0,75  $\mu\text{mol}/\text{min}$  en condition standards.

Suite à ces résultats prometteurs, montrant bien l'avantage d'utiliser une GDE par rapport à une électrode massive métallique, nous avons décidé de passer à l'étape suivante c'est à dire tester la GDE-In/C en phase gaz. Notons toutefois que les résultats dépendent également de la géométrie de la cellule et ne reflètent pas uniquement l'activité catalytique de la GDE. La cellule ici utilisée n'est pas optimisée. La position verticale de la GDE n'est pas très favorable à l'évacuation des bulles de  $\text{CO}_2$  qui se forment en surface, ce qui a pu également nuire à la densité de courant. En concevant une géométrie dédiée, en minimisant l'espace entre électrodes et en utilisant des grandes surfaces de membrane, on devrait parvenir à des résultats encore meilleurs en densité de courant. L'objectif étant la réduction du  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse, nous n'avons pas poursuivi les améliorations de la cellule électrochimique en phase triple.

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons de voir l'intérêt de l'utilisation des électrodes à diffusion de gaz pour l'électrocatalyse de la réduction du  $\text{CO}_2$ . L'obtention de telles électrodes a nécessité une étude préalable et l'élaboration de poudres catalytiques utiles à leur fabrication.

En premier lieu, les précurseurs catalytiques et le support ont été sélectionnés, ainsi que la technique de préparation des catalyseurs métalliques supportés. La technique d'imprégnation à sec du précurseur, suivie d'une hydrogénolyse, impose une oxydation partielle (voire totale) du métal. La phase active se présente alors au sein du catalyseur sous forme métallique et/ou d'oxyde métallique. A l'aide d'une microélectrode à cavité, nous avons montré que la majeure partie des oxydes rencontrés peuvent être aisément réduits par voie électrochimique. Une méthode alternative de préparation de catalyseurs supportés est suggérée, elle consiste à réduire électrochimiquement *in situ* les précurseurs imprégnés, sans traitement préalable par hydrogénolyse.

Les caractérisations des catalyseurs ont montré une bonne dispersion de la phase active et une surface spécifique de l'ordre de 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . La majorité de la méso- et macroporosité du support est remplie par la phase active. La taille des particules catalytiques n'est pas maîtrisée (de quelques nm à plusieurs  $\mu\text{m}$ ). La surface active accessible n'a pas pu être mesurée durant cette étude. Cette mesure nécessiterait une analyse par chimisorption de molécules sondes.

L'étude des poudres catalytiques avait pour but de vérifier que la procédure suivie pour la préparation des GDE entraînait, ou non, une modification des propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Les caractérisations des GDE ont montré que les couches catalytiques présentent une perte en porosité et en surface spécifique, comparées aux poudres catalytiques correspondantes. Ceci peut être attribué à l'ajout du Nafion<sup>®</sup>. Certains métaux ont été davantage oxydés et d'autres ont formé des

espèces carbonatées suite à préparation des GDE. Néanmoins, la répartition homogène des différents composants, métal, carbone et Nafion<sup>®</sup>, est favorable à la formation de points triples au sein de la GDE, et donc à sa performance.

Les GDE contenant différents métaux ont subi une électrolyse à  $-5 \text{ mA/cm}^2$ , et les meilleurs rendements faradiques en HCOOH ont été obtenus pour les GDE-In/C et GDE-Bi/C avec 34 et 18 % respectivement, alors que la GDE-Zn/C a montré le meilleur rendement en CO (18%). En tenant compte de la complexité de continuer l'étude avec toutes les GDE, la GDE-In/C, permettant d'obtenir les meilleurs rendements en acide formique, a été choisie pour la suite des études.

La teneur en liant (ici le Nafion<sup>®</sup>) et la charge en métal au sein de la couche catalytique de la GDE influencent grandement la sélectivité. Une étude paramétrique systématique à différents teneurs pour un même catalyseur, serait une perspective pour optimiser les performances. C'est ce que tend à montrer de récents travaux de Wu *et al.* qui ont étudié l'effet de la quantité de Nafion<sup>®</sup>, de la charge en catalyseur et de la taille des particules d'étain dans la couche catalytique. Des performances optimales en milieu aqueux sont atteintes pour une fraction massique de Nafion<sup>®</sup> de 17 à 20 %, indépendamment de la taille de particule de Sn (entre 100 nm et 1,5  $\mu\text{m}$ ). La densité de courant n'augmente plus au-delà d'un chargement de  $4 \text{ mg}_{\text{Sn}}/\text{cm}^2$  [147].

Lors d'électrolyses comparatives entre la GDE-In/C et une plaque d'indium de même surface géométrique, la GDE-In/C a présenté une meilleure résistance aux impuretés de l'électrolyte, des densités de courant 7 fois plus élevées et surtout des rendements faradiques en acide formique trois fois plus importants. Ceci confirme l'intérêt de l'utilisation des GDE par rapport aux électrodes massives.

La GDE-In/C a été aussi testée en électrolyse en phase triple, sous flux de CO<sub>2</sub> continu, ce qui entraîne une légère amélioration de ses performances. Dans les meilleures conditions opératoires, à  $-1,65 \text{ V}$  le rendement faradique en HCOOH est de 47 % et la densité de courant d'environ  $19 \text{ mA/cm}^2$ . Notons que ces résultats ne reflètent pas uniquement l'activité catalytique de la GDE, car ils sont également très dépendants de la géométrie de la cellule.

Rappelons que ces résultats sont obtenus dans un milieu acide (l'électrolyte saturé en CO<sub>2</sub> a un pH de 4) et que la plupart des études de la littérature se font plutôt en milieu neutre pour éviter la réduction des H<sup>+</sup>. Mais sachant qu'en phase gaz le contrôle du pH n'est pas évident et que la présence du CO<sub>2</sub> gazeux va sans doute acidifier les sites catalytiques, nous avons fait le choix de ne pas conduire les électrolyses dans un milieu tamponné même si les rendements faradiques seront moins élevés.

Suite à ces résultats prometteurs en phase aqueuse, la GDE-In/C a ensuite été testée en électrolyse dans la cellule électrochimique en phase gazeuse (Chapitre V).



# Chapitre IV

## Electrocatalyse par les complexes moléculaires

### 1 Introduction

Parmi les différentes familles de catalyseurs moléculaires, rares sont les catalyseurs qui ont montré une affinité à réduire sélectivement le  $\text{CO}_2$  en acide formique en milieu aqueux. Nous nous sommes intéressés aux complexes de métaux de transition, surtout ceux du ruthénium coordonnés à des ligands carbonyle et bipyridine (bpy) diversement substitués. En effet, ces complexes ont déjà montré leur efficacité catalytique pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en milieu hydro-organique et aqueux. En présence de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  ou de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ , des électrolyses menées à  $-1,25 \text{ V/ENH}$  dans une solution hydro-organique ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF} : 1/9$ ) saturée en  $\text{CO}_2$ , conduisent à des quantités variables de  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOO}^-$  et de dihydrogène ( $\text{H}_2$ )<sup>[148-149]</sup>. Différents paramètres expérimentaux (quantité d'eau ajoutée, pH ou solvant) jouent un rôle important sur les proportions des différents produits de réduction<sup>[150-151]</sup>. Ishida *et al.* ont postulé que l'espèce active était la forme réduite à deux électrons du complexe initial ( $[\text{Ru}^0(\text{bpy})_2(\text{CO})]$ ; schéma 4). Cette espèce pentacoordinée peut alors réagir avec le  $\text{CO}_2$  pour conduire au complexe  $\sigma\text{-CO}_2$   $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{CO}_2)]$ , qui libère par la suite  $\text{CO}$  ou  $\text{HCOO}^-$  en fonction du pH de la solution.

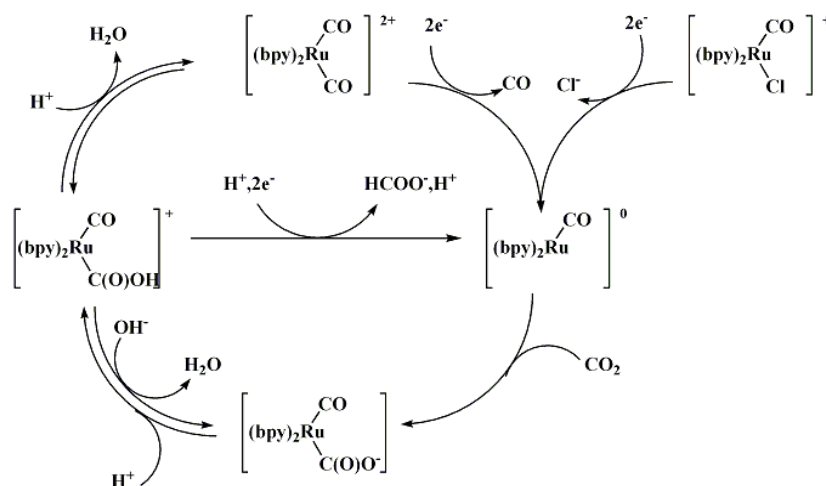
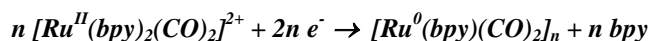


Schéma 4 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  par  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ <sup>[149]</sup>

Chardon-Noblat *et al.* [152] ont montré que la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> (REC) par [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> dans un milieu hydro-organique (H<sub>2</sub>O/MeCN) était due à un intermédiaire polymère électroactif qui se forme au cours de la réduction du complexe initial. Cette électropolymérisation résulte de la réduction à deux électrons par molécule de complexe de Ru<sup>II</sup> initial et est associée à la décooordination d'un ligand bpy comme le montre la réaction ci-dessous :



Le film fortement adhérent qui se forme à la surface de l'électrode de travail (ET), est un polymère [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> à liaisons Ru-Ru (figure 63). Ce polymère peut aussi être obtenu par réduction de complexes de formule générale [Ru<sup>II</sup>(bipyridyle)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [153] ou de dimère [Ru<sup>I</sup>(bipyridyl)(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)](PF<sub>6</sub>) [132], pour ces derniers les centres métalliques sont réduits à deux et un électrons respectivement et les ligands labiles sont Cl<sup>-</sup> et CH<sub>3</sub>CN.

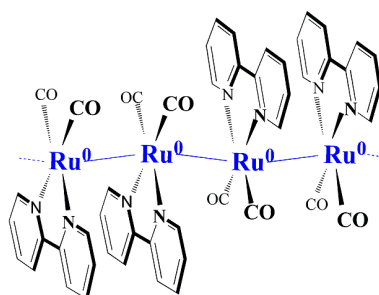


Figure 63 : Représentation schématique du polymère [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Le mécanisme réactionnel qui a été proposé pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> par ce polymère (schéma 5) consiste d'abord en une réduction mono-électronique, suivie du départ d'un ligand CO, laissant ainsi un site vacant permettant la coordination du CO<sub>2</sub> en présence de protons. Cet intermédiaire perd une molécule d'H<sub>2</sub>O et enfin une deuxième réduction mono-électronique conduit à la régénération de catalyseur (schéma 5) [154][155]. Le point faible de ces polymères à liaisons métal-métal est leur instabilité en présence d'air. En effet, sous atmosphère oxydante (O<sub>2</sub> de l'air) le polymère insoluble, physisorbé à l'électrode, s'oxyde ce qui cause la rupture des liaisons Ru-Ru et conduit à la formation d'oligomères solubles.

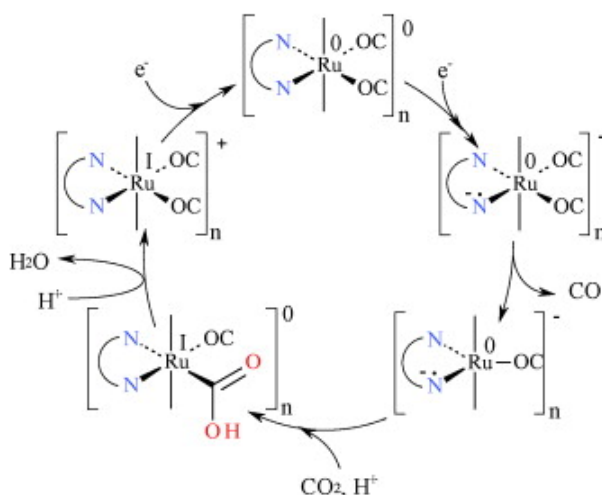


Schéma 5 : Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> par [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Les films de polypyrrole (ppy) fonctionnalisé, comme par exemple celui présenté figure 64, ont permis de contourner le problème lié à l'instabilité de ces polymères sous atmosphère oxydante. Ces films ont été préparés par oxydation des groupements pyrrole (pyr) fonctionnalisant les ligands bpy du complexe de Ru initial. Dans le cas présent, même si les liaisons Ru-Ru sont rompues par oxydation, les complexes générés restent attachés à l'électrode via le ppy et le potentiel appliqué durant l'électroréduction du CO<sub>2</sub> permet de régénérer les liaisons Ru-Ru ce qui réactive le catalyseur.

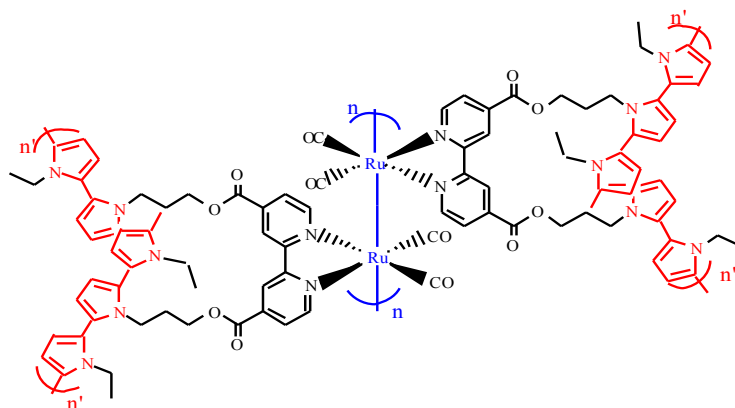


Figure 64 : Représentation du film  $[Ru(bpy-4,4'ester-pyr)(CO)_2]_n$  obtenu par électropolymérisations successivement anodique puis cathodique

Il a par ailleurs aussi été montré que la sélectivité de la REC dépendait de la nature du groupe substituant la bpy. Si le substituant est un groupe donneur d'électrons (méthyle (Me) ou ter-butyle (t-Bu)), la sélectivité de réaction vers le CO est quantitative. Par contre, pour des groupes électroattracteurs, tel qu'un groupe ester, la sélectivité de la catalyse est totalement modifiée, et le produit majeur obtenu est l'acide formique (HCOOH). Par exemple, lorsque le polymère  $[Ru(bpy-4,4'ester-pyr)(CO)_2]_n$  (figure 64) est déposée sur feutre de carbone, le rendement faradique (Rf) en HCOOH est de 99 % en solution aqueuse (0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M NaHCO<sub>3</sub>) et la densité de courant est de l'ordre de 0,5mA/cm<sup>2</sup> à -0,55 V/ENH<sup>[156]</sup>. Cette différence de sélectivité est attribuée à la nature de l'intermédiaire formé lors du processus d'électrocatalyse : le complexe hydroxy-carbonyle Ru<sup>I</sup>-C(O)OH est formé dans le cas de la production de CO, il est du type Ru<sup>I</sup>-O-C(O)H dans le cas de la production de HCOOH (cf. schéma 5).

Sur des supports classiques de type feutre de carbone (ou carbone vitreux), bien que la fixation du complexe  $[Ru(bpy-4,4'ester-pyr)(CO)_2]_n$  par le biais du ppy assure au catalyseur une bonne stabilité et permet d'avoir des rendements quantitatifs en HCOOH, cependant les densités de courant atteintes sont très faibles. En plus, ce type de support ne permet pas de réaliser des électrolyses en phase gaz.

L'avantage des GDE a bien été démontré pour les catalyseurs métalliques (Chapitre III). Nous souhaitons procéder par une approche similaire avec les complexes moléculaires afin de réaliser des électrolyses en phase gaz. Toutefois, une démarche progressive sera suivie, qui débute par le choix justifié des systèmes catalytiques d'intérêt pour la thèse. Ensuite, la formation et la stabilité des catalyseurs seront étudiées par des analyses électrochimiques, notamment par voltammétrie cyclique. Plusieurs techniques seront étudiées par la suite pour parvenir à modifier des GDE par les complexes



moléculaires. Et même si l'électrodéposition des complexes moléculaires est possible sur des électrodes volumineuses, reste à vérifier sa faisabilité sur une surface d'électrode poreuse.

## 2 Choix des catalyseurs moléculaires

Nous nous sommes inspirés des résultats d'études précédemment réalisées au DCM et décrites dans la littérature, pour synthétiser des complexes de Ru<sup>I</sup> à partir du dimère précurseur  $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_2]_2^{2+}$  que l'on dénommera RuDP (Chapitre II ; figure 26).

Nous avons fait ce choix car la synthèse des dimères, est plus facile et moins coûteuse en temps et en énergie que la synthèse de monomère de Ru<sup>II</sup> [132]. Il avait été montré qu'il était possible, à partir d'un dimère simple de la bpy  $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_2(\text{CO})_2(\text{MeCN})]^{2+}$  d'obtenir le même polymère catalyseur  $[\text{Ru}^0(\text{bpy})(\text{CO})_2]_n$  (figure 63). Dans ce cas la réduction du centre métallique, qui conduit à la formation des liaisons Ru-Ru, est mono-électronique.

Le choix des ligands complexant le Ru a été basé sur les résultats antérieurs ayant montré que les ligands bpy substitués par des fonctions esters favorisent la sélectivité de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> vers la formation d'acide formique. Les structures chimiques des trois ligands (L1, L2 et L3) utilisés pour cette thèse sont présentées dans la figure 27 (Chapitre II). La fonction pyr sur L3 permet la préparation de films de ppyr fonctionnalisés stables pour des manipulations à l'air.

La complexation de RuDP avec les ligands L permet d'obtenir les complexes correspondants  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})_2]_2(\text{PF}_6)_2$  (Chapitre II ; équation 22). Le rendement global de ces réactions est de l'ordre de 40%.

La synthèse et la caractérisation des ligands et des complexes correspondants sont décrites dans le chapitre II. Deux protocoles peuvent être utilisés pour réaliser la complexation :

- *in situ* : les deux réactifs sont mélangés directement dans l'électrolyte dans une cellule électrochimique et maintenus sous atmosphère inerte. Le suivi *in situ* par UV-vis de l'évolution de l'absorbance et de l'évolution des propriétés redox du milieu réactionnel met en évidence la formation des complexes. La solution résultante est ensuite utilisée directement pour l'étude ou l'électrolyse sans que le complexe soit isolé. Pour exemple, le complexe résultant d'un mélange avec le ligand L1 est noté C1 « in situ ».
- *synthèse « classique »* : Cette préparation consiste en plusieurs étapes successives qui, à la fin, permettent d'obtenir le complexe ciblé, de le précipiter pour l'isoler sous forme d'une poudre orange foncée très fine utilisée directement sans autre purification.

Les différents produits obtenus ont été caractérisés par RMN, UV-Vis et IR. Nous allons nous limiter dans ce qui suit à décrire l'étude électrochimique du dimère commercial, des ligands et des complexes qui ont été synthétisés et isolés (synthèse classique). Il est important de noter que les complexes « *in situ* » ont montré des propriétés redox identiques à ceux exposés ci-après.

## 2.1 Propriétés électrochimiques des complexes

Le but de cette étude analytique a été de mesurer les potentiels redox des différents composés synthétisés et, ainsi de mettre en évidence l'influence des trois ligands sur les propriétés de ces derniers. Cette étude a également permis de définir les paramètres expérimentaux pour optimiser l'électrodépôt des polymères de Ru<sup>0</sup> résultant de la réduction des complexes dimère de Ru<sup>I</sup> et ainsi former des électrodes modifiées (EM). Nous avons ensuite évalué l'activité catalytique de ces EM vis-à-vis la réduction du CO<sub>2</sub> dans différentes conditions. Les analyses ont été réalisées en boîte à gants (BAG) ou sous atmosphère inerte en maintenant un bullage d'argon en continu dans une cellule d'électrochimie classique à trois électrodes.

La figure 65 présente les voltammogrammes cycliques (VC) obtenus avec une solution électrolytique contenant le RuDP, L1 et C1 « synthétisé ». Pour RuDP, en partant du potentiel d'abandon (-0,30 V) et en allant vers 1,60 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) un système anodique irréversible à 1,46 V marque l'oxydation de Ru<sup>I</sup> en Ru<sup>II</sup>. En balayant vers les potentiels cathodiques un système irréversible à -1,66 V, correspondant à la réduction du Ru<sup>I→0</sup> est observé. Le ligand L1 ne s'oxyde pas (courbe b) mais se réduit à un électron et de façon réversible (E<sup>1/2</sup> = -1,89 V). Le VC obtenu avec le complexe C1 « synthétisé » montre en oxydation un système irréversible Ru<sup>I/II</sup> à 1,16 V.

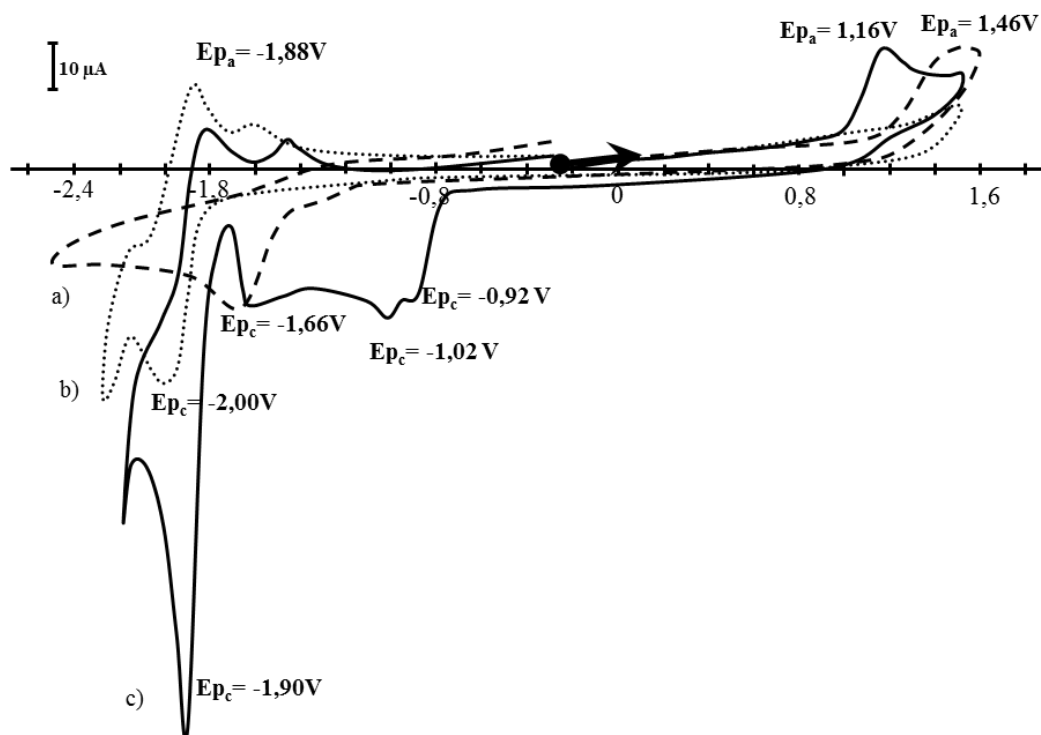


Figure 65 : VC de 1,5 mM RuDP a), 1,5 mM L1 b) et 1,5 mM C1 c) dans 1 mM Cl dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100 \text{ mV/s}$ ; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>

La différence de potentiel ( $\Delta E_p = -0,30 \text{ V}$ ) observée entre RuDP et C1 est attribuée à l'effet électrodonneur du ligand L1 par rapport à l'acétonitrile qui rend le métal plus facilement oxydable. L'effet de ce ligand est également observé sur le potentiel de réduction du Ru<sup>I→0</sup> ( $\Delta E_p = \sim +0,64 \text{ V}$  ;

$E_{p_c} = -1,02$  V). Entre l'oxydation et la réduction l'effet est inverse. Cette réduction sera décrite plus en détail ultérieurement (*cf.* page 119) pour les différents complexes car elle est à l'origine de la formation des polymères à liaisons Ru-Ru qui sont les espèces actives pour la catalyse de la réduction du  $\text{CO}_2$ .

Il est à noter que lors de la formation *in situ* du complexe, des VC ont été réalisés toutes les 15 min et montrent l'apparition du pic cathodique vers  $-1,02$  V ainsi que le décalage progressif du pic anodique de  $1,46$  vers  $1,16$  V.

La même étude a été réalisée avec L2 et le complexe C2. Il faut remarquer que la complexation de RuDP avec ce ligand a été plus facile qu'avec L1, ceci étant probablement lié à l'effet donneur d'électrons du groupe isopropyle (isPr) par rapport au méthyle (Me). Le complexe C2 en solution présente un comportement électrochimique similaire à C1 avec un léger décalage des pics de réduction de ( $\Delta E_p = -0,04$  V) et d'oxydation ( $\Delta E_p = -0,06$  V), cohérent avec le remplacement d'un groupe Me par un isPr. Une autre différence notable, au balayage retour, est la présence d'un pic d'oxydation vers  $E_{p_a} = -0,32$  V correspondant à l'oxydation  $\text{Ru}^{0 \rightarrow 1}$  qui entraîne la rupture des liaisons Ru-Ru du polymère et la désorption des espèces. La présence de ce pic montre que le polymère de  $\text{Ru}^0$  électrogénéré lors du balayage de potentiel en réduction dans une solution de C2 adhère mieux sur l'électrode de travail, comparé à celui résultant de la réduction du complexe de C1.

Le complexe C3, comportant la fonction pyr, présente des propriétés en réduction similaires aux deux autres complexes C1 et C2. La figure 66 montre deux voltamogrammes partant du potentiel d'abandon, l'un vers les potentiels cathodiques (en tirets) et l'autre vers les potentiels anodiques (en trait plein). Un premier système irréversible cathodique à  $-0,96$  V marque la réduction  $\text{Ru}^{1 \rightarrow 0}$ , alors que la réduction réversible du ligand complexé est observée à  $E_{1/2} = -1,52$  V.

Comme c'est le cas pour C2, au balayage retour, l'oxydation  $\text{Ru}^{0 \rightarrow 1}$  est observée à  $-0,35$  V. Il faut noter l'allure complexe du signal dû à cette oxydation ; cela traduit un processus couplé oxydation/désorption du polymère électrogénéré durant le balayage de potentiels cathodiques. Ceci montre, là encore, que le polymère à liaison métal-métal est bien adhérent à la surface de l'ET.

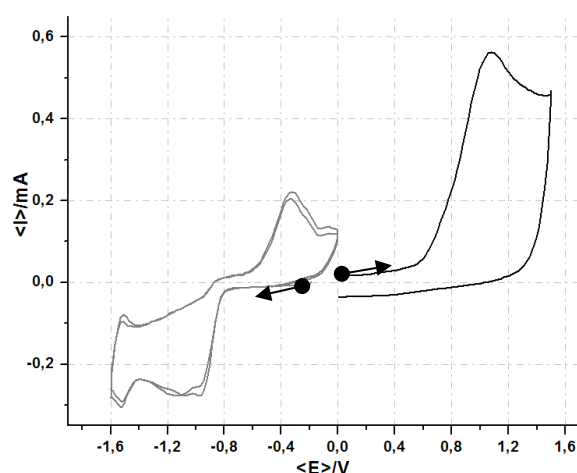
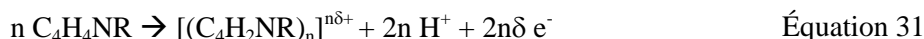


Figure 66 : VC d'une solution 1,5 mM de C3 dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100$  mV/s; E vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$

En allant vers les potentiels anodiques (en trait plein), le pic large et intense observé vers  $1,00$  V correspond à l'oxydation  $\text{Ru}^{1 \rightarrow \text{II}}$ . L'allure et l'intensité de ce pic, comparés à ceux des complexes C1 et

C2, sont dues à l'oxydation du pyr en  $\text{ppyr}^+$  (équation 31 ; avec  $\delta \sim 0,30$ ) qui intervient au même potentiel que l'oxydation  $\text{Ru}^{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ .



## 2.2 Electropolymérisation des complexes dimère de Ru

### 2.2.1 Electropolymérisation en réduction

Nous avons utilisé l'approche électrochimique pour générer les polymères à liaisons Ru-Ru. L'étude des propriétés rédox et de la formation de ce polymère par électropolymérisation est essentielle car il a été montré que c'était la forme réduite de ce polymère qui était l'espèce active pour catalyser la réduction du  $\text{CO}_2$ . Etant donné le but ultime de nos travaux qui est de parvenir à réduire le  $\text{CO}_2$  en phase gaz (absence de solvant en phase hétérogène : solide/gaz) nos recherches se sont orientées en nous inspirant de la REC en milieu hétérogène « classique » (solide/liquide), ce qui est généralement réalisé avec des EM. Pour former et déposer les polymères à liaisons Ru-Ru à partir des complexes C1, C2 et C3 sur des supports conducteurs, nous avons utilisé deux techniques électrochimiques :

- La première consiste à réaliser des balayages successifs de potentiels cathodiques à vitesse constante dans une gamme de potentiels bien définie. L'avantage de cette approche est qu'elle permet à l'expérimentateur de visualiser la croissance du film polymère électroactif sur l'ET en suivant l'évolution des VC au cours du temps. Les EM ainsi obtenues ont été utilisées pour les études électrochimiques analytiques ;
- Pour la deuxième il s'agit d'appliquer un potentiel d'électrolyse constant. L'avantage de cette technique dite à "potentiel imposé" est qu'elle permet de connaître la quantité de polymère électrodéposée via la charge électrique mise en jeu, mesurée en fin d'électropolymérisation, en considérant le rendement propre de la réaction de polymérisation. Ce dernier est de 100 % si nous nous basons sur l'exemple le plus simple où le ligand bidentate est une bpy.

Nous avons réalisé une étude détaillée et caractérisé électrochimiquement les polymères formés  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2]_n$ . La stabilité, l'adhérence du polymère et le potentiel au-delà duquel il peut s'oxyder (entraînant la rupture de la chaîne polymétallique), sont des paramètres importants à connaître et maîtriser afin d'optimiser leurs performances pour la REC du  $\text{CO}_2$ . Par la suite nous présentons l'étude détaillée du complexe C1. Toutes les expériences ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes dans une BAG.

Le complexe dimère C1 en solution dans un électrolyte aprotique (0,1M TBAP/MeCN) est étudié par voltampérométrie cyclique en utilisant une ET de 3 mm de diamètre en carbone vitreux (CV). La figure 67 montre les VC observés suite à une quinzaine de balayages entre -0,50 V et -1,15 V. L'augmentation régulière de la réponse en courant est un phénomène caractéristique de la formation d'un dépôt électroactif à la surface de l'électrode. Le dépôt peut aussi être formé en appliquant un potentiel constant de -1,05 V. L'EM ainsi obtenue et rincée avec MeCN, pour éliminer le complexe non déposé, et ensuite étudiée dans une solution MeCN/0,1M TBAP ne contenant pas C1. Plusieurs balayages entre -0,50 V et -1,30 V (figure 68) montrent la réponse électrochimique d'une EM obtenue à potentiel imposé (-1,05 V ; Q= 5mC)

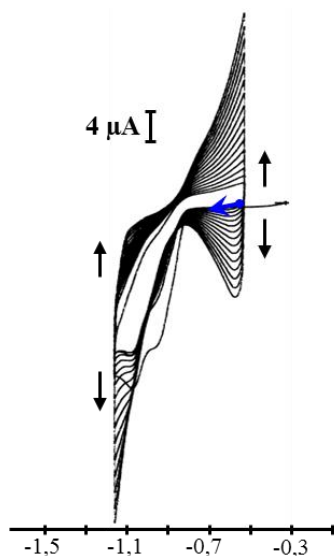


Figure 67 : Balayage du potentiel entre -0,55 et -1,15 V ; 1 mM Cl dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100$  mV/s; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>

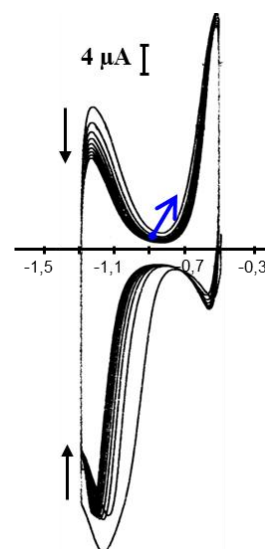


Figure 68 : VC d'une EM Cl ( $E_{app} = -1,05$  V ;  $Q = 5$  mC) dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100$  mV/s; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>

Cette réponse reflète la relative stabilité du film formé et montre deux systèmes rédox réversibles qui correspondent respectivement à l'oxydation partielle des centres métalliques dans le film sans entraîner sa désorption et à la réduction du ligand coordonné au métal ( $L1^{0/-}$ ). Lors de l'oxydation, les liaisons Ru-Ru ne se sont pas rompues, car l'oxydation des centres métalliques  $Ru^{0I}$  n'est que partielle à des potentiels inférieurs à -0,50 V et la charge se répartit sur l'ensemble du squelette Ru-Ru. En effet un balayage de potentiels vers des valeurs supérieures à -0,50 V, permet d'observer un ensemble de pics anodiques, assez mal définis (figure 69), qui correspondent à l'oxydation irréversible  $Ru^{0I}$  et  $Ru^{0 \rightarrow II}$  du polymère déposé entraînant sa désorption et la formation d'oligomères solubles dans l'électrolyte. Si on compare les VC sur CV et sur Pt nous observons, que les propriétés redox du polymère sont quasi identiques, aux potentiels près.

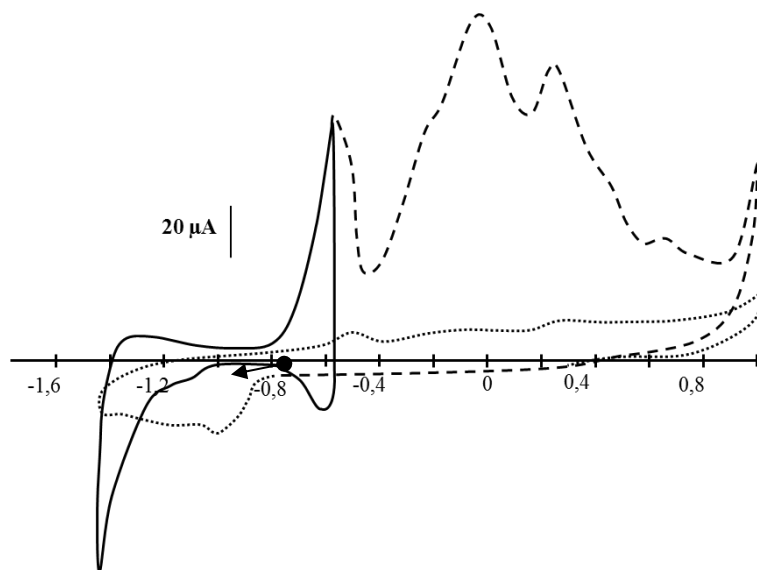


Figure 69 : VC d'une EM Cl ( $E_{app} = -1,1$  V ;  $Q = 6,6$  mC) sur Pt (diam. = 5 mm) (—) entre -1,4V et -0,56 V ; (--) 1<sup>ère</sup> balayage et (···) 2<sup>ème</sup> balayage entre -1,4 et 1 V ;

### 2.2.2 Électropolymérisation en oxydation

Dans le cas de C3, la fixation du précurseur du catalyseur polymétallique sur l'électrode se fait via l'électropolymérisation pyr/ppyr. Comme le polypyrrole s'oxyde réversiblement à un potentiel d'environ 0,30 V il est possible de suivre la croissance de ce système redox au fur et à mesure des cycles de balayage de potentiels (figure 70 (a)). La figure 70 (b) illustre la réponse électrochimique de l'EM ainsi obtenue après transfert dans un électrolyte exempt de C3.

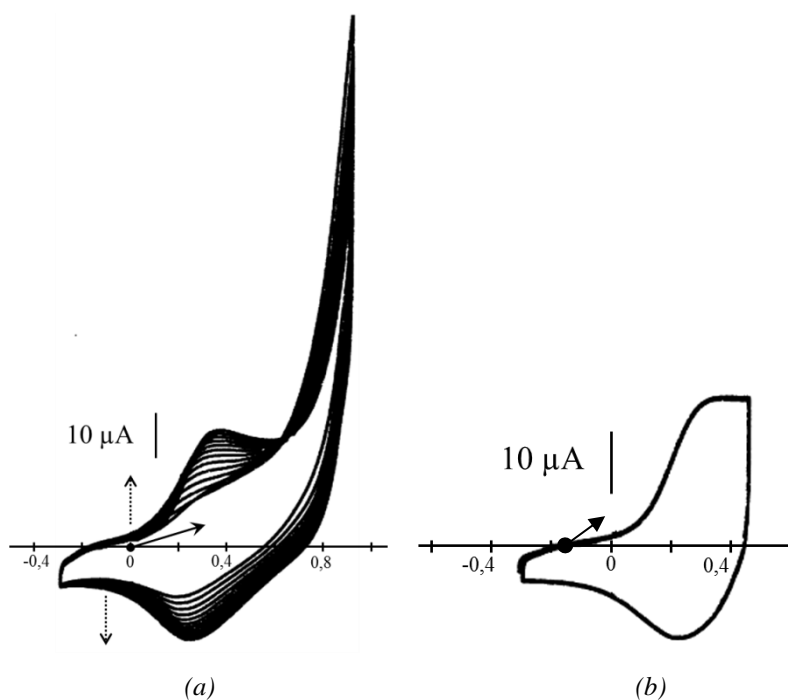


Figure 70 : VC (a) entre -0,3 V et 0,9 V sur l'électrode de CV  $\varnothing = 3$  mm ; 1mM C3 dans 0,1 M TBAP/MeCN et (b) EM correspondante entre -0,3 V et 0,45 V ; 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100$  mV/s ; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>

Nous avons remarqué que le dépôt, suite à l'électropolymérisation sur une surface de Pt, se faisait mieux que sur CV, surtout lorsque l'électrolyse était réalisée à potentiel imposé. Ceci étant probablement dû à des effets d'interactions (physisorption) entre le ppyr et la surface de l'ET. Par exemple, pour une électrode de Pt modifiée en appliquant un potentiel constant de 0,80 V ( $Q_{\text{exp}} = 5$  C) nous obtenons la réponse électrochimique (figure 71). A partir de la coulométrie expérimentale, du rendement de l'électropolymérisation pyr/ppyr<sup>+</sup> et du nombre d'électrons nécessaires à cette réaction (équation 2) nous pouvons calculer la concentration surfacique approximative en Ru (centre catalytique) sur cette électrode ( $4 \cdot 10^{-6}$  mole/cm<sup>2</sup>). Le VC (1) montre la signature du ppyr, similaire à celle obtenue sur CV (figure 11). Sur les VC (2 et 3) apparaît la réduction réversible Ru<sup>I→0</sup> qui conduit à la formation du polymère à liaisons Ru-Ru *in situ* dans le film de ppyr (figure 71).

Si le balayage de potentiel est conduit vers des potentiels anodiques (VC(4)) le système redox Ru<sup>I/0</sup> est restitué au balayage retour (non montré figure 12). Ceci montre bien l'intérêt de la fixation de C3 par le bais du ppyr sur l'ET. Grâce à la stabilité en oxydation du film de ppyr accroché à l'électrode, il est possible de régénérer l'espèce polyruthénium chaque fois qu'un potentiel cathodique est appliqué.

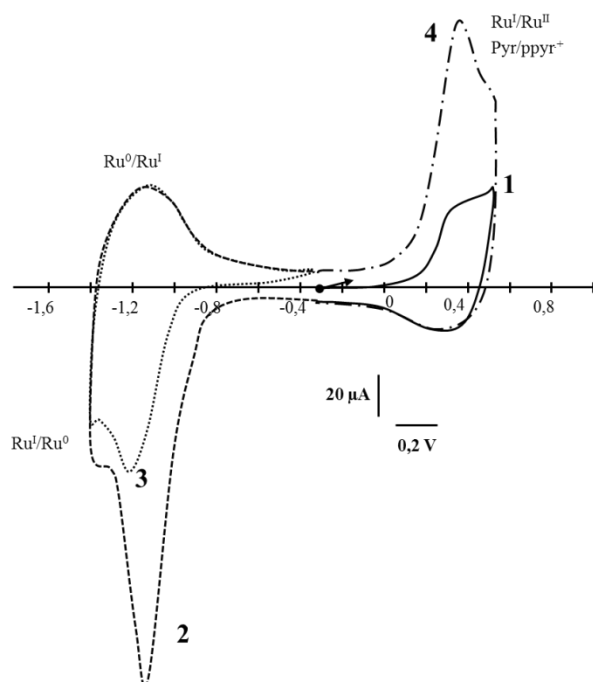


Figure 71 : VC d'une ET de Pt modifiée par C3 dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100 \text{ mV/s}$  ;  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$

### 3 Réduction électrocatalytique du $\text{CO}_2$ avec des complexes métalliques

Nous avons tout d'abord testé l'activité électrocatalytique des différents complexes dimères métalliques vis-à-vis de la réduction du  $\text{CO}_2$  dans un milieu hydro-organique, afin de choisir le meilleur candidat pour, dans un deuxième temps, réaliser une étude en milieu aqueux. Pour ce faire, nous avons modifié des feutres de carbone vitreux réticulé par des films de ppyr fonctionnalisés par C3, précurseur du catalyseur. Ces feutres modifiés (FM) sont ensuite utilisés comme cathodes pour la REC du  $\text{CO}_2$ . Ce type de feutre est un support catalytique conducteur classique et bon marché, mais surtout inerte vis-à-vis de la réduction du  $\text{CO}_2$  aux potentiels d'électrocatalyse utilisés. Il permet une comparaison directe de l'activité catalytique des différents complexes métalliques sans interférence avec le support.

Nous avons découpé ces feutres : surface apparente de  $5 \text{ cm}^2$ . Pour les modifier, des solutions 1,5 mM de C1, C2 ou C3 dans 0,1M TBAP/MeCN ont été préparées. Par exemple, pour obtenir un FM par C1 (F-C1), un potentiel  $E_{\text{app}} = -1,15 \text{ V}$  a été appliqué pour une charge de 1,25 C. Ainsi, nous avons calculé que F-C1 contient  $13 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  de centre métallique Ru ( $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ ), en tenant compte que le rendement de la polymérisation en réduction est quantitatif. F-C2 a, quant à lui, été obtenu à  $E_{\text{app}} = -1,20 \text{ V}$  pour une charge de 1,8 C soit  $19 \mu\text{mol}$  de Ru ( $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ ). Il est à noter que la modification de ces 2 feutres a été faite dans une BAG à cause de la sensibilité du polymère formé à l'oxygène. Quant au complexe C3 il a été déposé via la polymérisation du pyr fonctionnalisé en ppyr ( $E_{\text{app}} = +0,80 \text{ V}$  ;  $Q_{\text{exp}} = 5 \text{ C}$ ). Dans ce cas le feutre est noté F5C-ppyr-C3 et contient  $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  de centre métallique Ru en considérant que le rendement de la polymérisation en

oxydation est de l'ordre de 50 % (défini lors de l'étude analytique) et que la polymérisation pyr/ppyr<sup>+</sup> nécessite 2,3 e<sup>-</sup> par pyr et qu'il y a 2 pyr (tableau 15) par centre métallique. Le tableau 37 donne les caractéristiques des feutres modifiés.

Tableau 37 : Caractéristiques des feutres modifiés

Feutre modifié	Complexe utilisé	E <sub>app</sub> (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	Charge (C)	Rendement de polymérisation estimé	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Densité surfacique en Ru <sup>a</sup> (μmol/cm <sup>2</sup> )
F-C1	C1	-1,15	1,25	1	13	2,6
F-C2	C2	-1,20	1,8	1	19	3,8
F5C-ppyr-C3	C3	+0,8	5	0,5	6	1,2

<sup>a</sup> nombre de mole d'équivalent Ru estimé dans le FM

### 3.1 Electrolyse en milieu hydro-organique

Les FM ont été utilisés comme cathodes dans une solution de MeCN/0,1M TBAP + 10 % H<sub>2</sub>O saturé en CO<sub>2</sub> pour des électrolyses préparatives et les rendements faradiques (Rf) obtenus en acide formique ont été calculés comme décrit dans le chapitre II. Il est à noter que différents potentiels d'électrocatalyse ont été appliqués en fonction des courants mesurés. Le tableau 38 présentant les résultats des électrolyses après 5,5 h, montre que le potentiel le moins négatif (-1,20 V) correspond au courant mesuré le plus élevé (en valeur absolue). Ceci est en accord avec le fait que F5C-ppyr-C3 est plus efficace que les deux autres FM. Le plus important, est que ce même FM présente le meilleur Rf pour la REC du CO<sub>2</sub> en acide formique. Pour toutes les EM où le ppyr est présent, lors des électrocatalyses le courant mesuré durant les premiers coulombs correspond simultanément à la formation du catalyseur (polymère Ru-Ru) et à la réduction du CO<sub>2</sub> par ce dernier. Ce courant diminue assez rapidement pour se stabiliser plus ou moins durant toute l'électrolyse. Le courant moyen une fois stabilisé (tableau 2) nous renseigne sur l'activité et la stabilité du catalyseur lors d'une électrolyse.

Dans le cas des FM sans ppyr, par exemple sur les feutres F-C1 et F-C2, le courant est en chute continue tout au long de l'électrolyse et atteint des valeurs presque nulles après 5h sur le F-C1 mais se stabilise à 2 mA sur le F-C2. Pour ces deux FM les Rf en HCOOH, présentés dans le tableau 38, diminuent considérablement pour atteindre des valeurs proches de 15 % après 21h, alors que pour F5C-ppyr-C3, le Rf atteint 50 % après la même durée. Ceci est en accord avec une meilleure stabilité du catalyseur au sein du film de ppyr et aussi peut être, avec une meilleure conduction électronique dans les films catalytiques assurée par le ppyr qui est un polymère conducteur électronique.

Tableau 38 : REC du CO<sub>2</sub> avec des FM par les différents complexes en milieu 0,1M TBAP/MeCN +10 % H<sub>2</sub>O

FM	E <sub>app</sub> (V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> )	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Courant moyen <sup>b</sup> (mA)	Charge (C)	Rf <sub>HCOOH</sub> (%) après 5,5h	Rf <sub>HCOOH</sub> (%) après 21h
F-C1	-1,5	13	- 0,8 <sup>c</sup>	16	64	15
F-C2	-1,4	19	- 1,7 <sup>c</sup>	36	46	15
F5C-ppyr-C3	-1,2	6	- 2,7	60	77	50

<sup>a</sup> Nombre de mole d'équivalent Ru estimé dans le FM

<sup>b</sup> Courant moyen mesuré sur les courbes  $i = f(t)$  comme expliqué dans la partie matériels et méthodes

<sup>c</sup> Le courant catalytique n'est pas stable



Suite à cette étude quantitative, nous avons décidé que le FM par le complexe C3 serait retenu pour la suite de notre étude car il présentait une meilleure stabilité et sélectivité pour la REC du  $\text{CO}_2$  en  $\text{HCOOH}$  ainsi, qu'une meilleure performance catalytique que les feutres modifiés par C1 et C2.

## 3.2 Electrolyse en milieu aqueux

Suite à l'étude précédente, nous avons étudié l'activité des EM-C3 pour la REC en milieu aqueux. Pour cela, nous avons tout d'abord conduit une étude analytique sur électrodes de CV de faible dimension ( $\text{Ø} = 3\text{mm}$ ) en électrodéposant le complexe en oxydation. Puis, ensuite lors des électrolyses préparatives sur FM, nous avons analysé l'effet de plusieurs paramètres sur la sélectivité et l'efficacité de la REC du  $\text{CO}_2$  en milieux aqueux, en particulier le potentiel appliqué et la méthode de préparation des FM. Cette étude nous a permis de définir les différents paramètres pour passer ensuite à des cathodes de type GDE modifiées.

### 3.2.1 Propriétés électrochimiques des EM par ppyrC3

Des électrodes de carbone vitreux ( $\text{Ø} = 3\text{ mm}$ ) ont été modifiées par un film ppyr-C3 selon la procédure décrite précédemment. Ces EM sont ensuite étudiées dans une cellule d'électrochimie classique à 3 électrodes dans un électrolyte  $0,1\text{M LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  dégazé à l'argon avec une référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Les VC (figure 72) montrent la réponse électrochimique d'une EM (-----) sous Ar, comparée à celle d'une électrode non modifiée (.....). La réduction des protons commence vers  $-1,60\text{ V}$  sur le CV alors qu'elle est décalée vers  $-1,00\text{ V}$  ( $\Delta E = +0,60\text{ V}$ ) sur une EM.

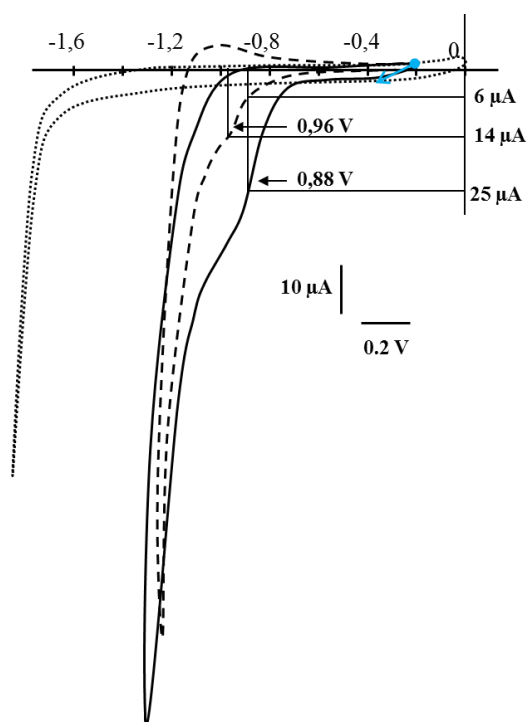


Figure 72 : VC: (.....) d'une électrode de CV sous argon ; d'une EM-ppyrC3 (-----) sous argon et (—) sous  $\text{CO}_2$ ;  $0,1\text{M LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ;  $v = 100\text{ mV/s}$ ;  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

Ceci montre que l'espèce déposée catalyse la réduction des protons présents dans la solution d'électrolyte (pH  $\sim$  4). Sous Ar, on observe par ailleurs un pic de réduction à -0,96 V, correspondant à la réduction du Ru<sup>I/0</sup> qui atteste la formation du polymère métallique à la surface de l'électrode dans le ppyr. Le courant catalytique de réduction des protons est situé juste après ce système rédox, ce qui montre que c'est l'espèce réduite du système polymétallique électrogénéré *in situ* qui est l'espèce active.

Pour connaître l'effet catalytique du polymère la solution électrolytique a ensuite été saturée en CO<sub>2</sub> par barbotage de ce gaz. Le VC (—) de la figure 72 montre qu'en présence de CO<sub>2</sub>, le pied du pic catalytique est déplacé d'environ +0,08 V. Par exemple à - 0,88 V, l'intensité du courant mesurée est quatre fois plus importante en présence de CO<sub>2</sub> que d'argon, ce qui suggère qu'il y a bien une interaction du CO<sub>2</sub> avec l'EM. Il faut noter que le pH de la solution diminue suite à l'introduction du CO<sub>2</sub> ( $\Delta$ pH 2) et que le courant catalytique observé peut correspondre la REC du CO<sub>2</sub> et/ou des protons.

Pour éliminer les ambiguïtés concernant l'origine de ce courant catalytique, et identifier et quantifier les produits issus de cette REC il est nécessaire de réaliser des électrocatalyses à l'échelle préparative sur des FM.

### 3.2.2 REC préparatives réalisées sur FM par C3

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la sélectivité de la REC du CO<sub>2</sub>. Nous avons fait le choix d'un électrolyte unique (anolyte et catholyte) pour toute cette étude, à savoir une solution **0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O**, saturée en CO<sub>2</sub>. En effet, d'après les données de la littérature cet électrolyte favoriserait la réduction du CO<sub>2</sub> vers HCOOH mais par contre, ne permettrait pas d'atteindre des densités de courant élevées<sup>[144]</sup>. Nous avons mené toutes les électrolyses préparatives à température ambiante et pression atmosphérique sans tamponner la solution qui, saturée en CO<sub>2</sub>, présente un pH relativement constant de l'ordre de 4.

Nous avons vu (figure 72) que sous CO<sub>2</sub> le courant catalytique dépendait du potentiel, nous avons donc étudié en premier lieu l'influence du potentiel appliqué lors de l'électrolyse sur le Rf en HCOOH.

Des feutres F-ppyr-C3 ont été préparés, comme indiqué en chapitre II, rincés avec de l'acétonitrile pour éliminer le complexe non fixé par polymérisation du pyr, puis séchés à l'air. Les réactions d'électrocatalyse ont été menées dans une cellule classique à 3 électrodes (détaillée dans le chapitre II) en suivant les deux protocoles ci-dessous.

- **CO<sub>2</sub> en continu :** dans ce cas, un flux de CO<sub>2</sub> ( $\sim$  10 mL/min) est envoyé en continu dans le catholyte tout au long de l'électrolyse, pour maintenir une pression constante (P<sub>atm</sub>) et une saturation en CO<sub>2</sub> de l'électrolyte. Ce protocole ne permet pas le dosage des produits générés en phase gaz (par manque d'un dispositif d'analyse en flux continu).
- **CO<sub>2</sub> en système clos :** pour se faire le CO<sub>2</sub> est barboté dans l'électrolyte durant au moins 20 min puis la cellule est maintenue hermétiquement fermée sans apport ni fuite de gaz. L'avantage de cette approche est qu'elle permet le dosage des produits gazeux.

Nous nous sommes intéressés tout d'abord au dispositif « CO<sub>2</sub> en continu ». Comme l'acide formique est un produit liquide, il reste solubilisé dans la solution aqueuse. Compte tenu de la durée des électrolyses et des densités de courant mesurées il n'y a pas eu dans nos expériences de limitation de l'activité catalytique liée à un appauvrissement en CO<sub>2</sub> solubilisé (33 mM dans l'eau) car il est toujours en large excès. Le protocole dit de « CO<sub>2</sub> en système clos » a été utilisé uniquement pour quantifier la production éventuelle de H<sub>2</sub> ou/et de CO et ainsi définir la sélectivité du catalyseur étudié.

### a ) Etude de l'effet de la quantité de polymère déposé sur l'ET

Pour les électrolyses préparatives, la technique d'électropolymérisation à "potentiel imposé" a été utilisée car, en mesurant la charge expérimentale, elle permet de contrôler la quantité de polymère déposée sur l'électrode. Comme déjà évoqué, le potentiel appliqué et la charge électrique passée lors de l'électropolymérisation sont deux paramètres importants pour l'efficacité catalytique des complexes déposés. L'étude analytique effectuée sur des électrodes en CV, a permis d'optimiser le potentiel de polymérisation du pyr en ppyr ( $E_{app} = 0,80$  V). Ce même potentiel a été appliqué pour obtenir les FM F-ppyr-C3 ; dans ce cas la charge électrique mise en jeu a été étudiée. Pour ce faire, trois échantillons F-ppyr-C3 ont été préparés à  $E_{app} = 0,80$  V avec des charges de 3, 5 et 8 C nommés respectivement F3C-ppyr-C3, F5C-ppyr-C3, F8C-ppyr-C3.

Les performances électrocatalytiques de ces trois FM ont été testées en REC à  $-0,75$  V. Il est important de rappeler qu'en début d'électrolyse la réduction du CO<sub>2</sub> se déroule de manière concomitante avec la réduction du ppyrC3 pour former le polymère catalyseur à liaisons Ru-Ru. La figure 73 montre la formation de HCOOH en fonction de la charge sur les différents FM et le tableau 39 résume les résultats obtenus après une charge de 63 C. Au début de l'électrocatalyse, plus la quantité de ppyrC3 déposée est importante, plus la formation de HCOOH est favorisée. Ceci n'est plus valable pour des charges plus importantes où le F5C-ppyr-C3 montre une production de HCOOH meilleure que les deux autres FM.

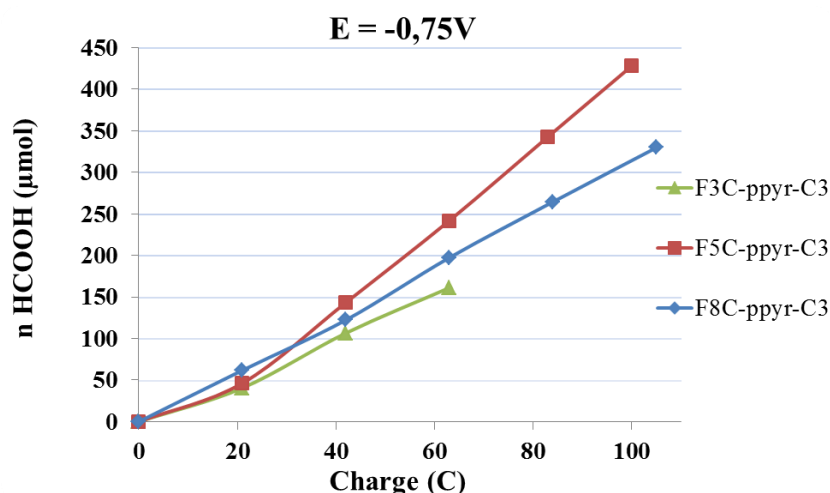


Figure 73 : Influence de la quantité de ppyrC3 sur la formation de HCOOH à  $-0,75$  V dans  $0,1M Na_2SO_4/H_2O$

Le courant moyen indiqué (tableau 39) augmente avec la quantité de polymère déposée alors que le Rf, présente un optimum pour le feutre F5C-ppyr-C3. Il est à noter que le Rf en HCOOH pour les feutres F5C-ppyr-C3 et F8C-ppyr-C3 est de 85 et 61 % respectivement après  $\sim 100$  C.

Une autre façon d'évaluer la performance des FM consiste à donner le nombre de cycles catalytiques (TON : TurnOver Number) ou la fréquence de cycles catalytiques (TOF : TurnOver Frequency). Le TON est calculé en faisant le rapport entre le nombre de mole de HCOOH électrogénérés et le nombre de mole de catalyseur. Si le tout est rapporté au temps nous obtenons le TOF.

Dans le cas particulier de C3 nous pouvons considérer, en première approximation, que chaque mole de C3 contient 2 équivalents de centre métallique Ru<sup>0</sup> dans sa forme réduite actif pour catalyser la réduction du CO<sub>2</sub> :

$$TON = \frac{n(HCOOH)}{2 n(C3)}$$

$$TOF = \frac{TON}{t}$$

Connaissant le rendement de la polymérisation et la charge qui a servi pour préparer les différents FM, nous pouvons estimer le nombre de mole correspondant à chacun des FM, et il est alors possible de comparer les TOF.

Tableau 39 : Performance des FM pour la REC à  $E_{app} = -0,75$  V dans  $0,1M Na_2SO_4/H_2O$

Cathode utilisée	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Courant moyen <sup>b</sup> (mA)	Rf en HCOOH après 63 C (%)	Rf en HCOOH après 100 C(%)	TOF pendant 63 C (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
F3C-ppyr-C3	4	2,5	50	*	1660
F5C-ppyr-C3	6	3,1	74	85	2133
F8C-ppyr-C3	10	4,2	60	61	1097

\* Non mesuré <sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru estimé par électrode ; <sup>b</sup> Courant moyen mesuré sur les courbes  $i = f(t)$

Comme nous le remarquons, le meilleur TOF correspond au F5C-ppyr-C3 ainsi que le meilleur Rf en HCOOH. Ainsi, ces résultats nous ont conduits à fixer les conditions expérimentales pour la préparation des FM pour toute l'étude qui suit à savoir : la formation d'un feutre de type F-ppyr-C3 par oxydation à potentiel imposé (+0,80 V) avec une charge anodique de 5 C ce qui correspond à une quantité de Ru d'environ  $6.10^{-6}$  moles.

Après avoir fixé la charge nécessaire pour modifier un feutre, nous avons étudié l'effet du potentiel appliqué sur les performances des FM lors de la REC du CO<sub>2</sub>.

### b ) Effet du potentiel appliqué durant la REC du CO<sub>2</sub>

Trois potentiels ont été testés et la quantité de HCOOH formé a été quantifiée et suivie en fonction de la charge passée (figure 74). Les rendements faradiques en HCOOH n'évoluent que de manière négligeable avec le potentiel appliqué. En revanche, la valeur absolue du courant catalytique est plus importante pour les potentiels les plus négatifs. A -0,75 V, elle se stabilise vers 3,2 mA (après ~ 20 C) alors qu'elle est stable à 3,6 mA à -0,9 V. La différence est remarquable lorsque le potentiel appliqué est de -1,10 V (10,0 mA).

Dans tous les cas le Rf en HCOOH est de l'ordre de 80 %. Ces résultats quantitatifs confirment que le courant catalytique observé lors de l'étude analytique sur des EM-C3 est principalement attribuable

à la REC du CO<sub>2</sub> et non à la réduction de l'eau. L'absence de H<sub>2</sub> a été confirmée en analysant les produits gazeux lors de la réduction du CO<sub>2</sub> en suivant le protocole nommé « CO<sub>2</sub> système clos ».

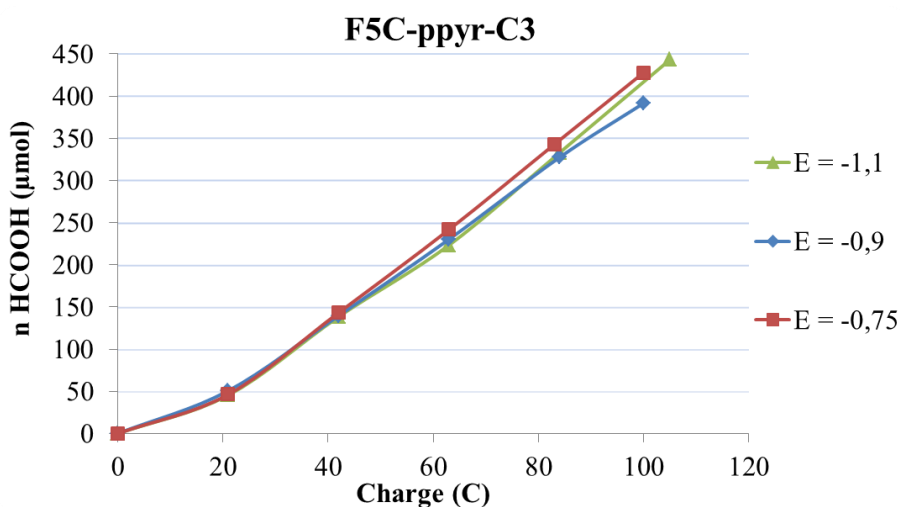


Figure 74 : Influence du potentiel appliqué sur la formation de HCOOH

Ayant le même nombre de moles de Ru pour les différents FM (~ 6 µmol) et des Rf en HCOOH comparables, c'est le courant catalytique mesuré à -1,10 V qui marque la différence (tableau 40, colonne des TOF).

Nous avons donc montré que des feutres modifiés par le polymère de Ru<sup>0</sup>, issu du dimère de Ru<sup>I</sup> (C3), suite à la polymérisation du groupe pyrrole électropolymérisable contenu dans C3, montrent une efficacité catalytique remarquable pour la REC en milieu aqueux. La réaction est d'autant plus activée que le potentiel cathodique est négatif, sans pour autant dégrader le rendement faradique. Ceci est à comparer aux résultats antérieurs du laboratoire DCM lorsque l'électrocatalyse avait été étudiée en milieu hydro-organique (MeCN + 0,1 M TBAP + 10 % H<sub>2</sub>O) <sup>[132]</sup>.

Tableau 40 : Performance de F5C-ppyr-C3 en fonction du potentiel appliqué après 100 C (0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O)

E <sub>app</sub> (V)	Courant moyen (mA)	Rf en HCOOH (%)	TOF (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
-0,75	3,2	83	2236
-0,9	3,8	76	2422
-1,1	10,0	81	6814

### c ) Effet de la procédure de modification des électrodes : rôle du ppyr

Nous avons réalisé cette étude d'une part pour vérifier si le mode d'immobilisation du complexe sur le feutre impacte ou non la performance catalytique de l'EM correspondante et d'autre part, pour examiner l'influence du ppyr sur l'efficacité et la sélectivité de la réaction. Plutôt que de réaliser une polymérisation « classique » du pyr en ppyr à partir d'une solution de C3, des feutres de carbone ont été directement imprégnés avec cette solution, puis séchés. Ainsi trois FM ont été préparés avec des quantités de C3 variables (de 5 à 15 mg par feutre) à partir d'une solution 15 mM de C3 dans MeCN.

Des électrolyses ont ensuite été réalisées à  $-1,10$  V sur ces différents FM. Le tableau 41 résume les résultats. Le courant mesuré après une charge passée de 10 C chute pour atteindre une valeur de 1 mA sur tous les FM. Ceci montre que la quantité du catalyseur imprégné sur feutre n'influence pas le courant catalytique et, au vu des Rf (comparés à ceux du tableau 4), que les EM sont moins actives lorsque C3 est fixé sur le feutre par imprégnation, plutôt que par polymérisation du pyrrole.

Tableau 41 : Résultats des FM obtenus par imprégnation du C3 à  $-1,10$  V dans  $0,1M Na_2SO_4/H_2O$

Cathode utilisée	n Ru <sup>a</sup> ( $\mu$ mol)	Courant mesuré après 10 C (mA)	Courant mesuré après 25 C (mA)	Rf en HCOOH (%)
F5mg-imp-C3	6	4,0	1,0	2
F10mg-imp-C3	12	5,5	1,0	4
F15mg-imp-C3	18	3,5	1,0	6

<sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru estimé par électrode ;

La figure 75 montre que ces FM ne sont pas performants pour la réduction du  $CO_2$  comparé aux FM obtenus par polymérisation de C3 (tableau 4). Dans les trois cas, la quantité de HCOOH obtenue est beaucoup plus faible que pour F-ppyr-C3 (figure 73). A titre d'exemple, pour le même potentiel appliqué ( $-1,1$  V), la quantité de HCOOH formé sur F15mg-imp-C3 est de  $7 \mu$ mol après une durée d'environ 4 h, alors qu'elle est de l'ordre de  $600 \mu$ mol sur F5C-ppyr-C3.

Nous avons conclu que l'imprégnation d'un feutre par C3 suivi de la formation *in situ* de l'espèce catalytique (polymère Ru-Ru) durant la catalyse n'était pas une bonne méthode pour obtenir une cathode pour une REC efficace et, par ailleurs, que le rôle du ppyr semble primordial.

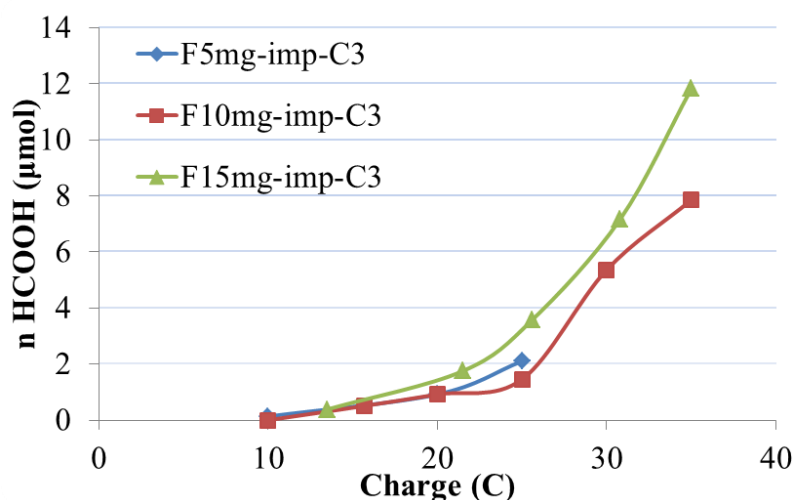


Figure 75 : Influence de la quantité de complexe imprégnée sur la formation d'acide formique à  $1,1$  V dans  $0,1M Na_2SO_4/H_2O$ .

Pour vérifier l'importance de la présence de du film de polypyrrole nous avons polymérisé le complexe C3 présent dans le feutre suite à l'imprégnation. Un FM F10mg-imp-C3 a été placé dans une solution  $0,1M TBAP/MeCN$ , et l'électropolymérisation ppyr/ppyr a été menée à  $E_{app} = +0,8$  V ( $Q_{exp.} = 5$  C). Le feutre résultant, noté F-imp-C3-ppyr, a été utilisé pour l'électrocatalyse et les résultats

ont été comparés aux autres FM précédemment décrits. Il est à noter, que lors de cette polymérisation en milieu organique une partie de C3 imprégné a été dissous en solution. Malgré cela il a été possible de polymériser C3 avec une charge de 5 C.

La figure 76 montre la production de HCOOH pour chacun des FM ( $E_{app} = -1,10$  V). Pour le feutre F10mg-imp-C3 ne contenant pas de ppyr, le courant catalytique est le plus faible et le Rf en HCOOH est le plus bas. En revanche les deux feutres, pour lesquels la fixation du complexe C3 s'est faite via le film de ppyr conducteur électronique, montrent des performances similaires en terme d'efficacité avec un Rf de près de 80 %.

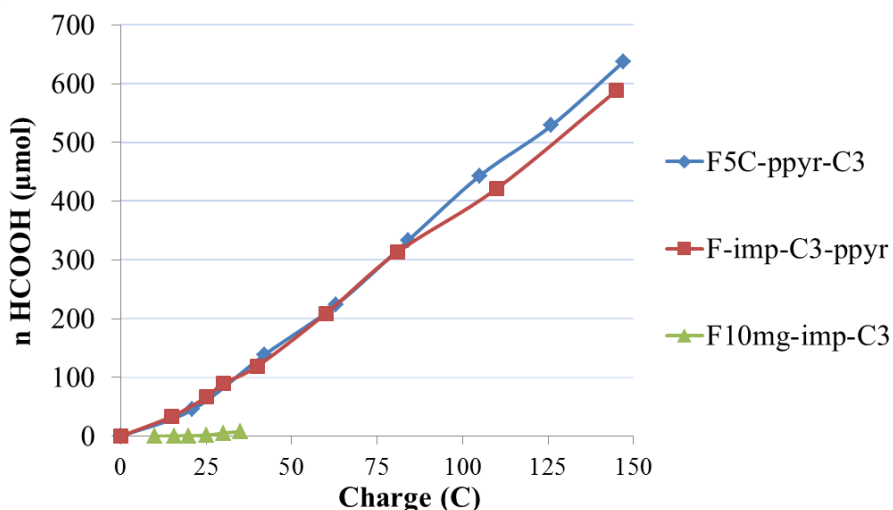


Figure 76 : Suivi de la formation de HCOOH en fonction de la charge sur les différents FM à  $-1,1$  V dans  $0,1M$   $Na_2SO_4/H_2O$ .

Le tableau 42 résume les résultats obtenus sur les différents FM après une durée d'électrolyse de 3h à  $-1,10$  V. F10mg-imp-C3 présente le courant le plus faible, le Rf le plus bas ainsi qu'un TOF médiocre, alors qu'il contient la quantité de C3 la plus élevée. Ceci montre encore une fois qu'il est indispensable de former le ppyrC3 pour que, dans nos conditions expérimentales, les performances du catalyseur soit les meilleures. Ceci laisse penser que le ppyr joue le rôle important de relais d'électrons dans le dispositif et facilite les différents échanges ioniques durant les processus redox.

F-imp-C3-ppyr présente un courant moyen plus élevé que F5C-ppyr-C3 ainsi qu'un TOF plus important mais un Rf en HCOOH légèrement plus faible. Ceci pourrait être dû à la façon dont le ppyr est réparti dans le volume du feutre. Par exemple, dans le cas de F-imp-C3-ppyr, C3 était préalablement imprégné avant polymérisation ce qui entraîne probablement une polymérisation « au cœur » du feutre alors que, dans le cas de F5C-ppyr-C3, la polymérisation s'est faite certainement différemment et, à notre avis, plutôt sur l'extérieur du feutre (C3 est dans ce cas en solution). Ces hypothèses pourraient engendrer des concentrations en ppyrC3 plus homogènes et un polymère mieux réparti donc des sites catalytiques plus accessibles dans le cas de F-imp-C3-ppyr, même si dans les deux cas le ppyr est préparé avec la même charge. Ce point particulier et la caractérisation physique de la structure des feutres modifiés n'ont pu être traités en détail par manque de temps. Il sera fondamental, pour la suite de ce travail et le développement de cathodes pour la REC du  $CO_2$  en phase gaz, de relier la structure à l'efficacité de la transformation du  $CO_2$ .

Tableau 42 : Performances des FM à  $E_{app} = -1,10$  V après une durée de 3h dans 0,1M  $Na_2SO_4/H_2O$ 

Référence de l'électrode	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Courant moyen (mA)	Rf en HCOOH (%)	TOF ( $\times 10^6 \cdot s^{-1}$ )
F5C-ppyr-C3	6	10,0	81	6814
F-imp-C3-ppyr	6	12,5	78	8242
F10mg-imp-C3	12	2	3	0,06

<sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru par électrode ;

Suite à ces résultats prometteurs de la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  sur feutre de carbone modifié par ppyrC3 en milieu aqueux (non publiés jusque-là) et à la validation de la présence nécessaire du film de ppyr, nous avons étudié différentes procédures pour déposer le complexe C3 sur des électrodes à diffusion de gaz.

## 4 Réduction électrocatalytique du $CO_2$ sur GDE modifiées

### 4.1 Poudres de carbone microporeuses modifiées

Le même support de carbone en poudre (carbone XC-72R) que celui ayant servi pour la préparation des GDE modifiées par les métaux (chapitre III), a été utilisé pour préparer des GDE modifiées par C3 nommées « GDE[C3] ». Avant de tester les performances électrocatalytiques des différentes GDE[C3], il est important de valider tout d'abord la faisabilité de la polymérisation sur poudre de carbone du pyrrole fonctionnalisant le complexe dimère C3 mais aussi, d'étudier le comportement électrochimique de la poudre de carbone imprégnée par C3 notée « C3/C ». Pour ce faire, nous avons utilisé la microélectrode à cavité (MEC).

En premier lieu, la MEC est remplie avec du carbone « MEC-C ». Le VC obtenu dans une solution 0,1M TBAP/MeCN est présenté dans la figure 77. Outre un faible effet capacitif, on observe la stabilité électrochimique de la poudre dans la gamme de potentiels étudiée.

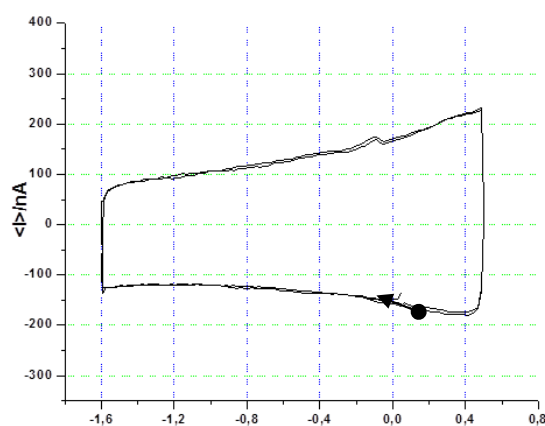


Figure 77: VC d'une MEC-C dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100$  mV/s; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>



Ensuite, pour vérifier la possibilité d'étudier l'électrochimie d'un composé en solution en présence du carbone, nous avons ajouté une sonde électrochimique (ferrocène : Fc) à la solution 0,1M TBAP/MeCN (figure 78).

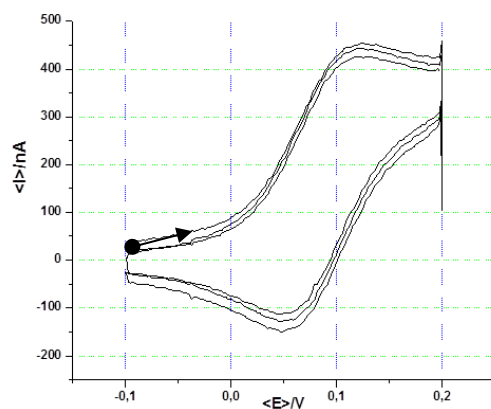


Figure 78 : VC sur MEC-C ; solution 2 mM de Fc ; 0,1 M TBAP/MeCN ;  
 $v = 100 \text{ mV/s}$ ; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>

Le système redox réversible caractéristique du couple ferrocène/ferricinium ( $E_{1/2} = 0,12 \text{ V}$  ;  $\Delta E_p = 0,07 \text{ V}$ ) est observé ce qui valide, la possibilité d'utiliser une MEC-C comme électrode de travail et montre que la poudre de carbone est un bon substrat conducteur pour assurer le relais d'électrons.

L'étude d'une solution de C3 sur MEC-C est illustrée figure 79. Nous pouvons voir sur le VC la réduction Ru<sup>I/0</sup> à -0,96 V, et l'oxydation retour à partir de -0,40 V. Ceci est en accord avec l'étude électrochimique analytique du complexe C3 sur électrode de CV (figure 66).

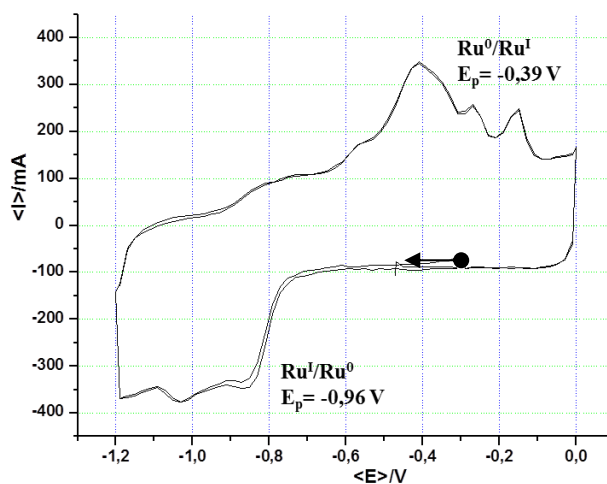


Figure 79 : VC sur MEC-C ; 1,5 mM de C3 dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100 \text{ mV/s}$ ; E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>

Nous avons par ailleurs montré qu'il était possible d'électropolymériser C3 en ppyrC3 sur la poudre contenue dans la MEC par balayages de potentiels (figure 22 ; MEC-C-[ppyrC3]). En comparant les intensités du système rédox du ppyr-C3 obtenu en suivant le même protocole, soit avec une MEC vide (non présenté dans cet étude), soit avec une MEC-C, il est possible d'en déduire que la plus grande partie du ppyrC3 est déposée sur le carbone.

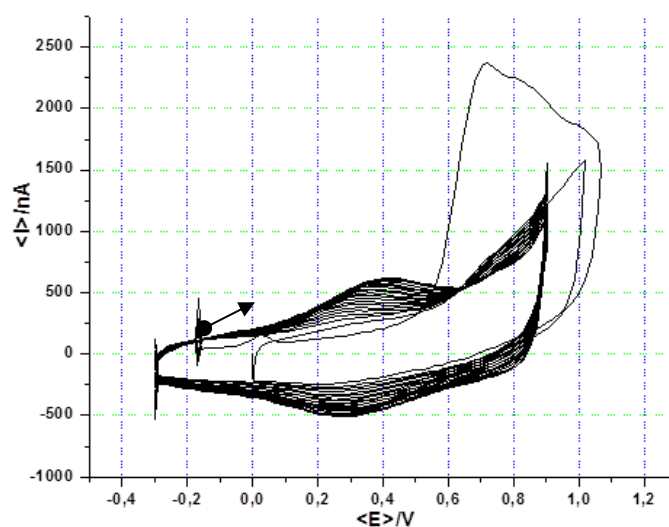


Figure 80 : VC en continu ; MEC-C ; 1,5 mM de C3 dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100 \text{ mV/s}$ ;  $E$  vs.  $\text{Ag/AgNO}_3$

Les propriétés rédox de la MEC/C-ppyrC3 ainsi obtenues ont ensuite été étudiées dans une solution 0,1M TBAP/MeCN. Les VC de la figure 81 (a), montrent clairement la signature  $\text{ppyr}^{0/+}$ , mais aussi la stabilité du polymère déposé sur la poudre de carbone. Afin de confirmer la possibilité de la formation de l'espèce à liaisons métal-métal, nous avons effectué plusieurs balayages en réduction (figure 81 (b)).

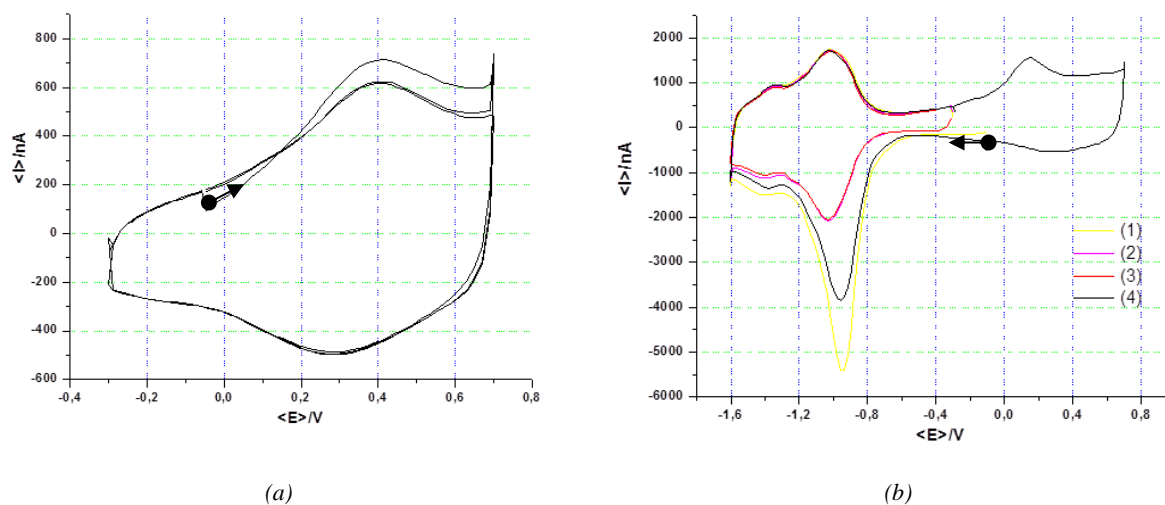


Figure 81 : VC de MEC-C-[ppyrC3] dans 0,1 M TBAP/MeCN ;  $v = 100 \text{ mV/s}$ ;  $E$  vs.  $\text{Ag/AgNO}_3$ ; a) entre -0,3 V et +0,7 V et b) entre -1,6 V et -0,4 V puis -1,6 V et +0,7 V

Le premier balayage montre un pic de réduction à  $-0,96$  V qui correspond à la réduction d'une espèce  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , générée dans le film lors de la formation du ppyrC3, en  $\text{Ru}^0$ . Une fois l'électroactivité du film stabilisée (courbe 3) on observe clairement deux systèmes redox réversibles ( $E_{1/2} = 0,86$  et  $-0,78$  V) qui correspondent à la réduction des ligands coordonnés au  $\text{Ru}^0$ . Afin de valider la possibilité de former le catalyseur polymétallique en milieu aqueux, nous avons placé la MEC-C-[ppyrC3] dans une solution  $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  et nous avons tracé les VC (figure 82).

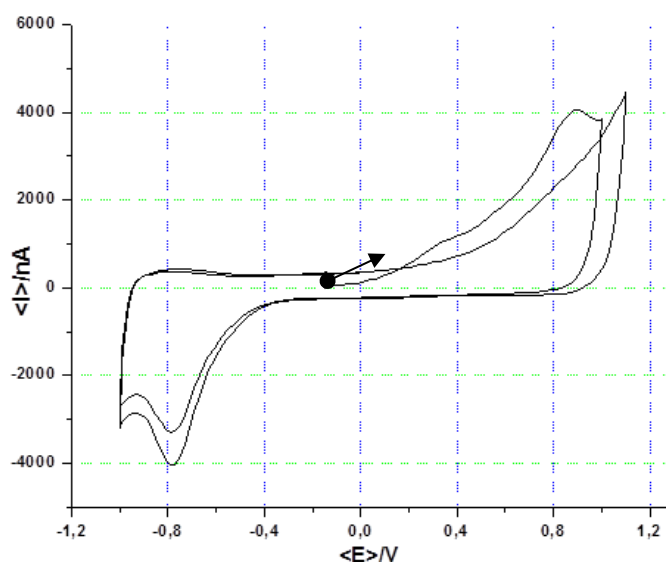


Figure 82 : VC d'une MEC-C-[ppyrC3] dans  $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ;  $v = 100$  mV/s; E vs. Ag/AgCl

Lors du premier balayage vers les potentiels positifs le pic anodique à  $0,86$  V caractéristique de  $\text{pyr}/\text{ppyr}^+$  est observé, ainsi que le pic cathodique à  $-0,78$  V correspondant à la réduction du  $\text{Ru}^{\text{I/O}}$  au balayage retour. Lors du deuxième balayage le pic en oxydation disparaît mais le pic en réduction persiste. Cela démontre que, même en milieu aqueux, il est possible de générer l'espèce catalytique.

#### 4.1.1 Etude de la poudre de carbone microporeuse contenant C3

Pour obtenir la poudre imprégnée par le complexe C3 nous avons préparé une solution de C3 dans MeCN ( $25$  mM) et versé cette solution goutte à goutte sur une masse connue de carbone de façon à obtenir un rapport en masse C3/C de  $20$  %. La poudre ainsi obtenue (C3/C) a ensuite été séchée à l'air libre avant d'être introduite dans la cavité de la microélectrode (MEC-[C3/C]) pour être étudiée en milieu aqueux. Dans ce cas, le pyr n'est pas polymérisé et le complexe simplement physisorbé en surface et dans les pores du carbone. Le VC de la figure 83 montre en oxydation un pic irréversible intense  $E_{p_a} = 0,78$  V correspondant à la fois au système redox  $\text{pyr}/\text{ppyr}^+$  et à l'oxydation irréversible  $\text{Ru}^{\text{I/II}}$ . Lors du deuxième balayage, en limitant le balayage de potentiels à ces oxydations, on observe l'activité du ppyr formé à la surface de l'électrode ( $E_{1/2} \sim 0,30$  V). En poursuivant le balayage de potentiels vers les potentiels négatifs les pics de réduction et d'oxydation caractéristiques de la réduction de ppyrC3 apparaissent entre  $-0,60$  V et  $-1,60$  V, très similaires à ceux observés pour MEC-C-[ppyrC3] (figure 23(b)).

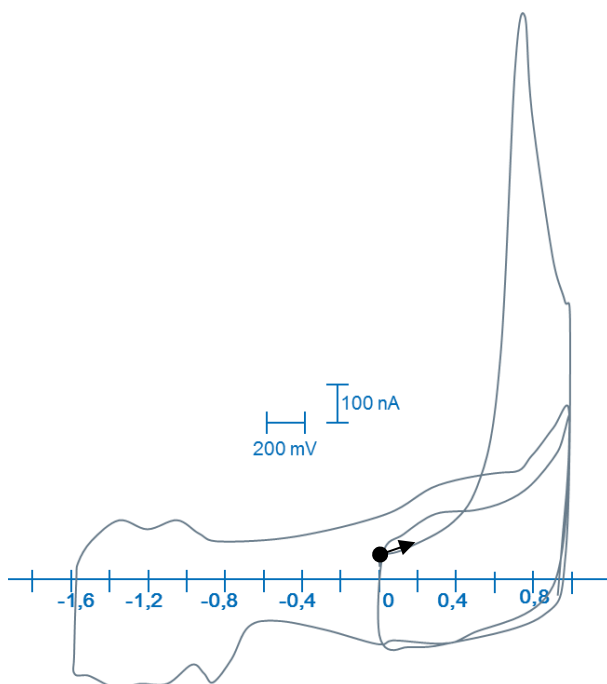


Figure 83 : VC d'une MEC-[C3/C] dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ;  $v = 100 \text{ mV/s}$ ;  $E$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$

Suite à cette étude, nous en déduisons les remarques suivantes :

- Comme nous l'avons déjà signalé, la MEC est un outil très performant et fiable pour étudier les propriétés électrochimiques de composés redox à l'état solide imprégnés sur des poudres de carbone ;
- Il est possible de former le polymère ppyrC3 sur du carbone en poudre, utilisé comme support catalytique, à condition de pouvoir faire une connexion électrique entre la poudre et le matériau conducteur relié au générateur de courant, comme ici dans la MEC entre la poudre et le disque de Au de  $50 \mu\text{m}$  se trouvant au fond de cette cavité ;
- Le complexe C3 dans la MEC-[C3/C] a des propriétés électrochimiques comparables à celles de C3 déposé sur des électrodes de carbone vitreux via le ppyr (C/ppyrC3) ;
- Le protocole d'imprégnation sur la poudre de carbone n'altère pas les propriétés redox de C3, la poudre C3/C pourra être déposée sur des GDL, par exemple en formulant une encre comme nous l'avons déjà décrit (Chapitre II) pour former des GDE nommées « **GDE[C3]** ».

Ce qui suit détaille les différentes méthodes utilisées dans ce travail pour la préparation des GDE[C3] afin de tester leurs performances électrocatalytiques vis-à-vis de la REC du  $\text{CO}_2$ .

## 4.2 Méthodologies d'immobilisation de C3 sur GDE

Pour obtenir des GDE[C3], nous avons suivi deux voies différentes (figure 84) :

### ➤ Voie A

Cette voie est similaire à celle utilisée pour la préparation des GDE/M (Chapitre III) mais cette fois c'est le complexe C3 qui est imprégné sur la poudre de carbone pour obtenir après séchage C3/C (figure 84 ; **A0**). Le dépôt de la poudre C3/C sur GDL (*cf.* Chapitre II), permet d'obtenir la GDE-[C3/C] (figure 84 **A1**). Cette dernière peut soit être utilisée directement en électrocatalyse pour réduire

le CO<sub>2</sub>, soit subir une oxydation préalable à  $E_{app} = 0,8$  V dans une solution 0,1 M TBAP/MeCN, afin de générer *in situ* le ppyrC3. La GDE résultante est notée GDE-[C3/C]-ppyr (figure 84 **A2**).

➤ **Voie B**

Cette méthode consiste à modifier une GDE/C, obtenue en effectuant un dépôt de poudre de carbone non modifiée sur une GDL (figure 84 **B0**). Nous rappelons que cette GDE/C a servi de référence pour la REC du CO<sub>2</sub> sur les GDE/M. La modification de ces GDE/C a été réalisée suivant deux techniques différentes :

La première technique repose sur l'imprégnation de la GDE/C par une solution d'acétonitrile contenant le complexe (15 mM) ([GDE/C]-C3, figure 84 ; **B1**). Cette dernière peut soit être utilisée directement en tant que cathode, soit être préalablement oxydée afin de former *in situ* le ppyrC3 :

- dans un électrolyte organique 0,1 M TBAP/MeCN,  $E_{app} = 0,8$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> pour une charge de 5 C. Les EM obtenues sont notées [GDE/C]-C3-ppyr (figure 84 ; **B2**) ;
- dans un électrolyte aqueux 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O,  $E_{app} = 1,1$  V vs. Ag/AgCl pour une charge de 5 C. Les électrodes obtenues sont notées [GDE/C]-C3-ppyrac (figure 84 ; **B3**).

La deuxième technique consiste à plonger une GDE/C dans une solution 1 mM de C3 dans 0,1 M TBAP/MeCN et à appliquer à cette EM un potentiel de 0,8 V pour une charge de 5 C. Les [GDE/C]-ppyrC3 sont ainsi obtenues (figure 84 ; **B4**).

En résumé, les deux voies utilisées consistent à modifier le support catalytique soit avant, soit après son dépôt sur GDL. Dans les deux cas, les cathodes utilisées pour la REC, résultent soit d'une imprégnation de C3 suivie d'une électropolymérisation, soit d'une électro-polymérisation directe de C3 pour former le ppyrC3.

Modifier le carbone avant son dépôt sur GDL devrait permettre une meilleure dispersion du précurseur de catalyseur sur la poudre de carbone et favoriser ainsi une insertion de C3 dans les pores du carbone pour, au final, obtenir théoriquement une surface de contact plus grande entre le catalyseur et le réactif (CO<sub>2</sub>) lors de la REC (*cf.* Chapitre III). Par ailleurs cette voie a l'avantage de simplifier la procédure de fabrication des GDE, car elle permet de modifier une grande quantité de poudre de carbone par imprégnation et de fait, de préparer par « simple » dépôt sur GDL des GDE de grandes surfaces.

Toutes les GDE utilisées pour les REC sont des disques de diamètre 1,4 cm découpées avec un emporte-pièce. Rappelons que la poudre C3/C a été imprégnée (voie A) avec un rapport massique de 20 % en C3. Lors de la formulation de l'encre, à partir de cette poudre pour son dépôt sur GDL (étape réalisée par Paxitech), la charge en C3 sur la GDE-[C3/C] (**A1**) est de 0,8 mg/cm<sup>2</sup> alors que pour **B1** nous avons déposé 3,25 mg/cm<sup>2</sup> de C3. En tenant compte de la surface géométrique des GDE utilisées pour les électrocatalyses, l'électrode **A1** contient alors 1,25 mg de C3 (~1,5 μmol de Ru), alors que la **B1** en contient 5,00 mg (~6,0 μmol de Ru).

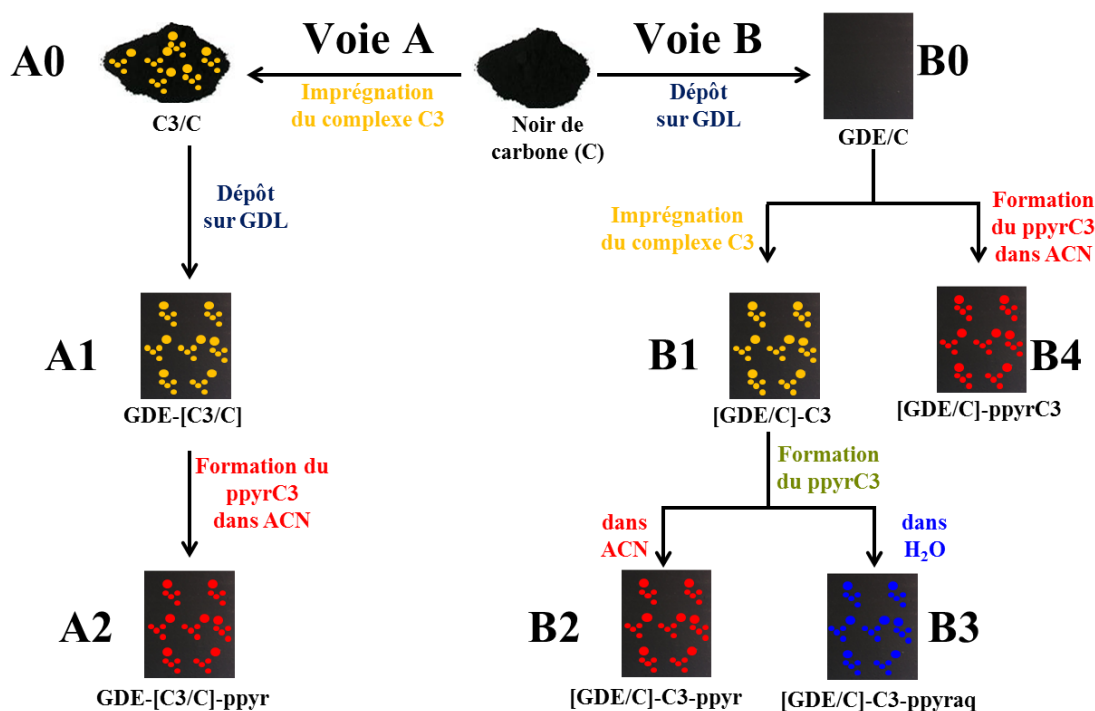


Figure 84 : Voies suivies pour aboutir à des GDE[C3]

## 4.3 Electroréduction du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux sur GDE contenant des catalyseurs moléculaires

### 4.3.1 Effet du potentiel appliqué

Nous avons vu précédemment que les meilleures performances en électrocatalyse étaient obtenues sur des feutres de carbone de type F5C-ppyrC3, en milieu aqueux à -1,10 V, ( $R_{f_{\text{HCOOH}}} \sim 80\%$ ) alors qu'à ce même potentiel, sur des feutres imprégnés (F15mg-imp-C3 par exemple) le  $R_{f_{\text{HCOOH}}}$  ne dépassait pas 6 %, quelle que soit la quantité de complexe déposée (cf. tableau 41).

L'effet du potentiel appliqué a été étudié sur les GDE-[C3/C] (A1 ;  $\sim 1,5 \mu\text{mol}$  de Ru), dans une cellule électrochimique à 3 électrodes contenant 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans H<sub>2</sub>O sous CO<sub>2</sub> continu. Trois potentiels différents ont été appliqués (-1,00 ; -1,10V et -1,20 V). La quantité de HCOOH formée en fonction de la charge mesurée et en fonction de temps durant la REC est donnée sous forme de graphe figure 85 et figure 86 respectivement. Nous remarquons sur la figure 85 que moins le potentiel appliqué est négatif, plus la quantité de HCOOH formée est importante. Ceci montre que pour les potentiels les moins négatifs, le catalyseur est plus sélectif pour la réduction CO<sub>2</sub> en HCOOH, ce qui se traduit par des meilleurs R<sub>f</sub>. A titre d'exemple après 30 C le  $R_{f_{\text{HCOOH}}}$  est de 23 %, 16% et 14 % pour les potentiels appliqués de -1,00, -1,10 et -1,20 V respectivement. Mais l'évaluation des performances d'un électrocatalyseur ne se limite pas seulement à sa sélectivité mais aussi au courant catalytique mesuré lors de l'électrolyse. En effet, en regardant la figure 86, qui tient compte du temps écoulé, nous remarquons que la quantité de HCOOH formé est plus importante d'autant plus que le potentiel appliqué est négatif. La différence entre ces deux représentations des résultats (en fonction de la charge vs. en fonction du temps) réside dans la densité de courant partielle (DCP) de formation du

HCOOH qui est le produit de la densité de courant moyen par le Rf de formation de HCOOH (cf. Chapitre I 2.2).

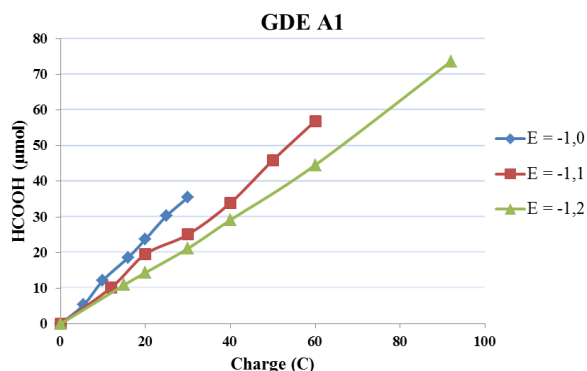


Figure 85 : Effet du potentiel appliqué sur la quantité de HCOOH formé en fonction de la charge

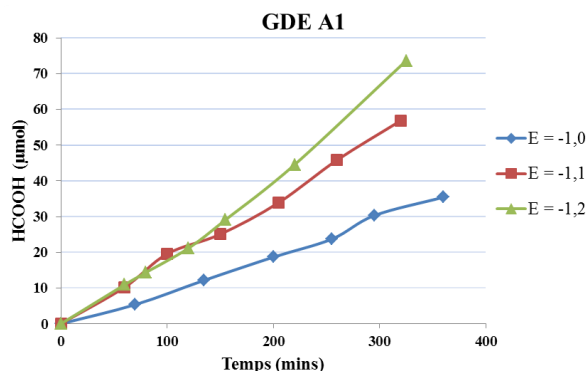


Figure 86 : Effet du potentiel appliqué sur la quantité de HCOOH formé en fonction de temps

Le tableau 43 montre les résultats obtenus avec GDE A1. Malgré un meilleur Rf à -1,0 V, la faible densité de courant à ce potentiel fait que le temps nécessaire est de 6 h alors qu'à -1,20 V il a fallu 3 fois moins de temps pour atteindre une coulométrie de 30 C. Nous voyons clairement que la performance du catalyseur est améliorée en passant de -1,00 à -1,10 V. Ce gain en efficacité est aussi marqué en comparant les TOF entre -1,1 V et -1,2 V.

Tableau 43 : Résultats obtenus sur la GDE A1 en fonction du potentiel imposé après une charge de 30C

$E_{app}$ (V)	Densité de courant <sup>a</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps <sup>b</sup> (sec)	Rf en HCOOH (%)	DCP de formation de HCOOH <sup>b</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	TOF (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
-1,0	0,5	21600	23	0,11	2103
-1,1	1,1	9000	16	0,17	3569
-1,2	1,3	7200	14	0,18	3764

<sup>a</sup> Obtenue en divisant le courant mesuré à 30 C par la surface géométrique de l'électrode (1,5 cm<sup>2</sup>)

<sup>b</sup> Temps nécessaire pour atteindre 30 C

En résumé, si nous nous intéressons à la meilleure sélectivité possible en HCOOH, il est préférable d'appliquer un potentiel de -1,0 V alors que pour une meilleure efficacité du catalyseur il vaut mieux réaliser l'électrocatalyse à -1,20 V. Connaissant la masse de C3 sur chacune des électrodes, donc le nombre de moles d'équivalent Ru (1,5 µmol), il est possible de comparer les TOF à chaque potentiel.

### 4.3.2 Effet de la nature de la GDE

Nous avons comparé les électrodes GDE-[C3/C] (A1), la [GDE/C]-C3 (B1) et le feutre F5mg-impC3. Le tableau 44 résume les résultats obtenus lors d'électrolyses menées à -1,10 V. Le complexe C3 est plus performant lorsqu'il est imprégné sur une GDE que sur un feutre de carbone, que ça soit en termes de Rf<sub>HCOOH</sub> ou de courant catalytique. Nous remarquons aussi que l'imprégnation d'une GDE/C avec 5 mg de C3 (B1) et l'imprégnation d'un feutre de carbone avec la même quantité de C3 (F5mg-impC3) n'aboutissent pas au même résultat. Ceci met en évidence l'importance du support catalytique et son implication sur les performances du catalyseur. Il semble que lorsque C3 est imprégné

préalablement sur poudre de carbone, la surface de contact entre CO<sub>2</sub> et le catalyseur due à la porosité de ce carbone est plus importante, d'où le gain en efficacité observée.

Tableau 44 : Résultats de la REC à -1,1V obtenus avec des GDE imprégnées par C3.

Référence de l'électrode	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Courant <sup>b</sup> (mA)	Charge (C)	Rf HCOOH (%)	TOF (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>A1</b>	1,5	3,1	30	16	1784
<b>B1</b>	6,0	1,6	30	19	263
<b>F5mg-impC3</b>	6,0	1	25	2	0,07

<sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru estimé par électrode ; <sup>b</sup> courant mesuré à la charge indiquée

Nous constatons aussi que les GDE **A1** et **B1** montrent des rendements faradiques comparables en HCOOH, ce qui laisse croire que la formulation d'une encre (ajout d'alcool, de Nafion® et de l'eau) à partir de la poudre C3/C pour former la GDE A1, n'a pas entraîné une modification de l'activité catalytique du C3. De plus, les courants mesurés pour les GDE **A1** et **B1** ne sont pas reliés à la quantité de complexe imprégné. Ceci doit probablement être lié à la procédure de préparation des GDE donc à l'accessibilité des sites catalytiques qui pourrait limiter la cinétique des réactions moléculaires (coordination/décoordination). La différence entre les TOF obtenus pour A1 et B1 confirme cette hypothèse.

Nous pouvons par ailleurs conclure, que si le complexe C3 n'est pas connecté au carbone via le ppyr, le Rf en HCOOH est faible et est au maximum à 20 %. Pour confirmer ce dernier point nous avons étudié les GDE pour lesquelles le complexe C3 a été oxydé pour former le ppyrC3 selon les différentes voies montrées figure 84.

### 4.3.3 Effet de la présence de ppyr dans la GDE

Nous avons tout d'abord comparé les GDE **A1** et **A2** sans et avec ppyr respectivement. Il est à rappeler que la quantité de C3 sur ces deux électrodes est identique (~1,5 μmol de Ru). La figure 87 montre l'évolution de la quantité de HCOOH formé lors d'électrolyses à -1,10 V. La formation de HCOOH est plus favorisée sur GDE **A2** (Rf = 32 % pour 30 C) que sur GDE **A1** (16 %).

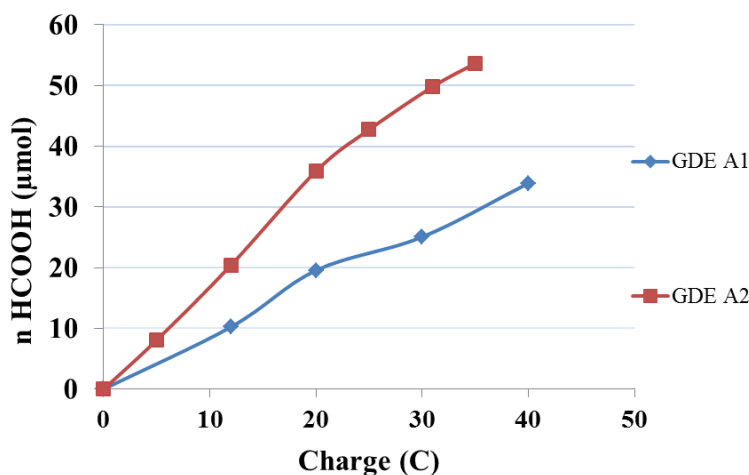


Figure 87 : Quantité de HCOOH formé en fonction de la charge sur les GDE **A1** et **A2**



Ceci montre encore une fois que l'immobilisation de C3 via le ppyr conduit à une cathode plus efficace pour la REC en milieu aqueux. Quant à la GDE **A2** et la GDE **B2** elles ont été préparées selon le même protocole, contiennent toutes les deux ppyrC3 mais pour **A2** le carbone a été imprégné avant son dépôt sur GDL alors que pour **B2** l'imprégnation a été faite sur la GDE/C. La performance catalytique de ces deux GDE a aussi été comparée pour une REC à -1,10 V. Le Rf en HCOOH est de 53 % pour **B2** et de 32 % pour **A2**.

Ce résultat ne permet pas de conclure avec certitude qu'il est préférable d'imprégner le carbone après son dépôt sur GDL, car dans nos essais la quantité de C3 sur **B2** est 4 fois plus importante que sur **A2**. Par manque de temps nous n'avons pas pu étudier spécifiquement ce paramètre, il devra être pris en considération ultérieurement. Quant aux densités des courants catalytiques elles sont en accord avec les concentrations en C3 puisqu'après 30 C elles sont mesurées à 5,2 sur **B2** et 1,0 mA/cm<sup>2</sup> sur **A2**.

En conclusion la présence du ppyrC3 sur les GDE conduit à des cathodes plus efficaces quel que soit l'ordre donné à la modification du carbone (avant ou après dépôt sur GDL).

La figure 88 rassemble l'efficacité des cathodes **A2**, **B2**, **B3** et **B4**. A -1,10 V, nous remarquons que la quantité de HCOOH formé dépend de la GDE utilisée (figure 88). Le Rf<sub>HCOOH</sub> pour les GDE **A2**, **B2**, **B3** et **B4** est de 31 ; 46 ; 35 et 53 % respectivement.

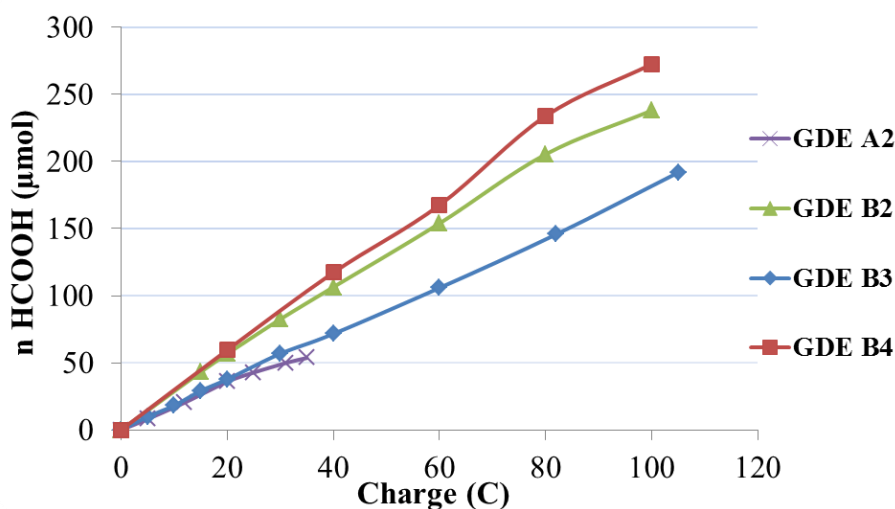


Figure 88 : Quantité de HCOOH formé en fonction de la charge sur les GDE **A2**, **B2**, **B3** et **B4** à -1,1V

Nous constatons que le Rf sur **A2** est le plus faible. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le carbone a été imprégné par C3 avant dépôt sur GDL et que du Nafion<sup>®</sup> est ajouté lors de la formulation de l'encre avec C3/C ainsi que lors de la réalisation du dépôt sur GDL, Ceci bouche probablement des pores du carbone où devrait se loger C3 et, de fait, influence la répartition dans le volume du polymère formé. Par ailleurs, sur cette électrode la quantité d'équivalent Ru est de l'ordre de ~ 1,5 µmol alors que sur les autres électrodes elle est de ~ 6,0 µmol.

En regardant le tableau 45 nous remarquons que le TOF correspondant à la REC sur **B3** est le plus bas. Le Rf<sub>HCOOH</sub> est moins important avec **B3** qu'avec **B2** alors que les 2 GDE ont été préparées de la

même façon seule la polymérisation de C3 en ppyrC3 a été faite en milieu aqueux pour **B3** et organique pour **B2**. Ceci est en accord avec le fait que le rendement d'électropolymérisation en milieu aqueux est moins bon que celui obtenu en milieu organique.

Tableau 45 : Résultats obtenus avec différentes électrodes à -1,1V après 100 C.

Electrode	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Courant <sup>b</sup> (mA)	Rf en HCOOH (%)	TOF (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
A2 <sup>c</sup>	1,5	1,6	31	2475
B2	6,0	8,0	46	3672
B3	6,0	5,4	35	1576
B4	6,0	7,4	53	3257

<sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru estimé par électrode ; <sup>b</sup> courant mesuré à la charge indiquée ; <sup>c</sup> Résultats renseignés pour 30 C ;

Il est à noter que les GDE B2 et B4 ont des activités très comparables. Pour ces deux cathodes le ppyrC3 a été formé dans l'acétonitrile, la seule différence étant que pour B4 le complexe C3 était en solution alors qu'il était imprégné sur la GDE dans le cas de la B2. Comme c'était le cas sur les FM, une imprégnation de C3 suivie par une polymérisation en ppyrC3 aboutit à des TOF et des courants légèrement plus importants que sur les électrodes qui ont subi directement la formation du ppyrC3. Toutefois ces dernières présentent des Rf<sub>HCOOH</sub> légèrement plus importants, donc une sélectivité améliorée vers la formation de l'acide formique.

#### 4.3.4 Comparaison entre feutre de carbone et GDE modifiés par ppyrC3

Nous avons déjà conclu qu'une imprégnation de C3 sur une GDE conduisait à des cathodes ayant de meilleures performances pour la REC du CO<sub>2</sub> qu'une cathode à base de feutres imprégnés, et ce quelle que soit la quantité de C3 utilisée et le potentiel d'électrolyse que nous avons appliqué. Cette amélioration des performances catalytiques sur GDE semble être reliée à la surface spécifique de catalyseur accessible.

Les résultats de la REC réalisée avec une GDE modifiée par le ppyrC3 (B4) et celle réalisée avec F5C-ppy-C3, préparé exactement de la même façon (E = 0,8 V ; Q<sub>exp</sub> = 5C), ont été comparés à -0,75 V et -1,10 V. Pour un potentiel appliqué de -1,10 V, le feutre modifié montre de meilleures performances avec un Rf<sub>HCOOH</sub> de 81 % contre 53 % sur B4 après une charge consommée de 100 C (figure 89).

Le tableau 46 résume les résultats des électrolyses et montre que le courant moyen est lui aussi meilleur sur feutre que sur GDE (10,0 contre 7,4 mA). Il est à noter que nous comparons ici des courants et non des densités de courant car il n'est pas évident d'estimer la surface électroactive d'électrodes volumiques. Pour avoir une meilleure idée de l'activité catalytique de ces deux électrodes, nous avons choisi de comparer les TOF puisque cette donnée ne tient pas compte de l'activité électrochimique des supports de catalyseurs. D'après les résultats du tableau 46, F5C-ppy-C3 présente les meilleures performances à -1,10 V.

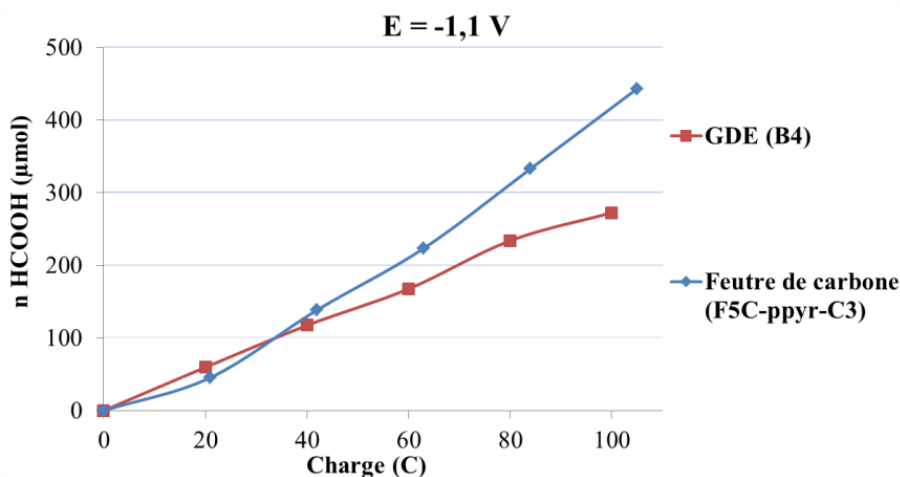


Figure 89 : Quantité de HCOOH formé en fonction de la charge sur B4 et F5C-ppyr-C3 à -1,1 V

Tableau 46 : Résultats obtenus à -1,1V après 100 C.

Référence de l'électrode	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Courant <sup>b</sup> (mA)	Rf en HCOOH (%)	TOF (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
F5C-ppyr-C3	6,0	10,0	81	6814
B4	6,0	7,4	53	3257

<sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru estimé par électrode ; <sup>b</sup> courant mesuré à 100 C

Pour les électrolyses à faible potentiel (-0,75 V), c'est la GDE B4 qui représente la meilleure sélectivité (figure 90). Après 3 h d'électrolyse, le Rf en HCOOH était de 99 % sur B4 contre 66 % pour F5C-ppyr-C3. Pour des électrolyses de plus longue durée (7 h), le Rf en HCOOH était de 90 % sur B4 contre 78 % pour F5C-ppyr-C3. Le courant moyen, et le TOF sont par contre légèrement plus importants sur F5C-ppyr-C3 que sur B4 (tableau 47).

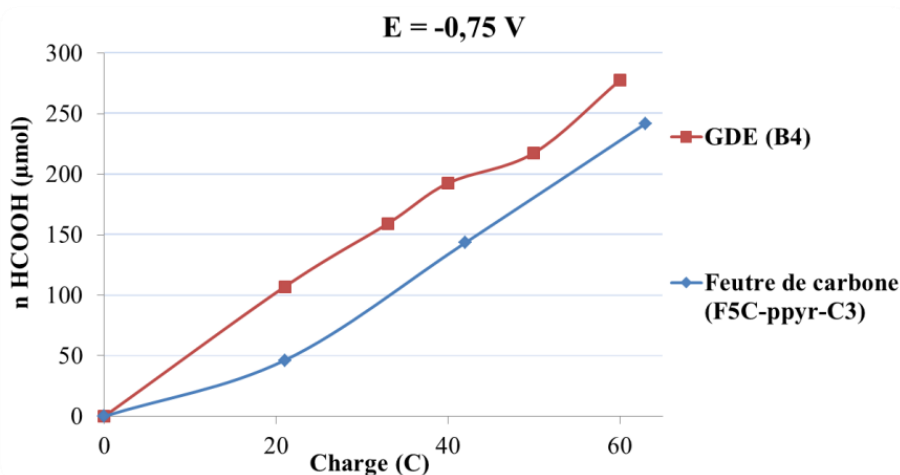


Figure 90 : Quantité de HCOOH formé en fonction de la charge sur B4 et F5C-ppyr-C3 à -0,75 V

Nous remarquons que la sélectivité du catalyseur déposé sur F5C-ppyr-C3 n'a pas été affectée par le changement du potentiel, et que seule l'activité catalytique est meilleure pour les potentiels les plus négatifs. Ce n'est pas le cas de la GDE B4 où la variation de la sélectivité du catalyseur en fonction du

potentiel, laisse penser qu'à bas potentiel, la poudre de carbone constituant la GDE est plus réactive que le feutre de carbone vis-à-vis la réduction des protons de l'eau en H<sub>2</sub>, réaction en compétition avec la réduction du CO<sub>2</sub>.

Selon le support, l'adsorption et l'absorption de H<sub>2</sub> diffèrent et pourraient influencer la sélectivité. Cela a été notamment montré récemment sur des dépôts de Pd avec différents types de support carbone (nanotubes, nanofibres et Vulcan XC-72R) [157].

Tableau 47 : Résultats obtenus à -0,75V après 7 h

Référence de l'électrode	n Ru <sup>a</sup> (μmol)	Charge (C)	Courant <sup>b</sup> (mA)	Rf en HCOOH (%)	TOF (×10 <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> )
F5C-ppyr-C3	6,0	80	3,2	78	2095
<b>B4</b>	6,0	60	2,4	90	1757

<sup>a</sup> nombre de moles d'équivalent Ru estimé par électrode ; <sup>b</sup> courant mesuré à la charge indiquée

Un autre facteur qui doit être pris en considération est la présence de Nafion<sup>®</sup> sur la GDE avec un rapport N/C= 0,9. Ce paramètre influence la sélectivité du catalyseur comme nous l'avons identifié lors de l'étude sur les GDE modifiées par les métaux M/C (chapitre III). Ceci pourrait expliquer les Rf en HCOOH relativement bas pour des potentiels relativement bas. Le rapport N/C est un paramètre non négligeable à prendre en compte lors de l'optimisation des performances des catalyseurs sur GDE.

Pour confirmer cette hypothèse, des électrolyses en système clos devront être réalisées pour doser les produits gazeux.

Néanmoins, les résultats obtenus sur B4 sont très prometteurs et montrent bien qu'il est possible d'immobiliser le ppyrC3 sur une surface poreuse et que les Rf en acide formique sont de l'ordre de 90 % à -0,75 V. Ces électrodes seront par la suite choisies pour être étudiées en phase triple (*cf.* chapitre III), comme c'était le cas pour les GDE-In/C.

#### 4.3.5 Etude préliminaire d'une GDE modifiée par ppyrC3 en phase triple

Avant de passer à l'étude en phase gaz, nous avons voulu vérifier si les performances catalytiques étaient maintenues en phase triple et si l'apport continu de CO<sub>2</sub> gazeux permettait d'augmenter les densités de courant catalytique. La configuration de la cellule qui permet de travailler en phase triple sous flux de CO<sub>2</sub> continu à travers la GDE est présentée dans la figure 56 (montage D).

Dans cette configuration, nous avons appliqué un potentiel de -0,75 V à une GDE B4 ; la densité courant mesurée était de l'ordre de 0,5 mA/cm<sup>2</sup> alors que dans la cellule classique à trois électrodes elle était 3 fois plus importante. Ceci peut s'expliquer car dans la cellule classique les deux faces de la GDE sont en contact avec l'électrolyte ce qui n'est pas le cas dans la cellule en phase triple. Nous rappelons que la GDE possède deux faces, une face contenant un dépôt de carbone et une autre face nue sans aucun dépôt et que, lors de la préparation de GDE B4, le ppyrC3 est formé sur les deux faces. De plus, dans la cellule en phase triple la connexion électrique est assurée par la face GDL de la GDE.

Or la présence du ppyrC3 sur cette face pourrait entraîner des effets résistifs, entraînant de faibles densités de courants mesurées.

Pour toutes ces raisons, nous avons appliqué un potentiel plus négatif lors de l'électrolyse en phase triple sur GDE B4. A -1,2 V le rendement faradique en HCOOH était de 25 % après une charge de 115 C et la densité de courant s'élevait à 5 mA/cm<sup>2</sup>. Par manque de temps, nous n'avons pas pu comparer les performances de la GDE B4 dans la cellule de type H avec et sans apport continu du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, cette étude préliminaire montre que la cellule H en phase triple n'est pas très adaptée à l'étude des GDE B4 telles qu'elles sont préparées. Il serait intéressant de tester la GDE B2 où le ppyrC3 se trouve majoritairement sur une face.

Quoi qu'il en soit, la préparation d'une GDE de grande surface contenant le complexe ppyrC3 reste un des problèmes majeurs à résoudre à ce jour pour pouvoir effectuer des électrolyses en phase gaz. En effet, l'électrolyseur (chapitre V) nécessite une GDE de 25 cm<sup>2</sup> (5 × 5 cm). A l'heure actuelle, nous n'avons pas trouvé une technique pour déposer le ppyrC3 sur une grande surface de GDE et c'est alors le C3 imprégné sur carbone (C3/C) et non polymérisé qui sera étudié en phase gaz.

Nous avons par ailleurs essayé d'augmenter la surface spécifique des GDE-C et GDL, dans le but d'avoir de meilleures densités de courant, en ajoutant une couche de nanotubes de carbone sur les surfaces. Ces électrodes modifiées par ppyrC3 ont permis d'améliorer le rendement faradique en acide formique à -1,1 V (57 % sans nanotubes contre 77% après 80 C) mais n'ont pas permis d'augmenter la densité de courant qui finalement est légèrement inférieure (~1 mA/cm<sup>2</sup>). Cette structuration de surface semble avoir un effet sur la sélectivité de la REC du CO<sub>2</sub> et il sera intéressant par la suite de l'étudier en détail.

## 5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons étudié en détail les propriétés redox de trois complexes de Ru (dimère) de formule générale [Ru(L)(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Nous avons montré l'influence de la nature ligand L sur la stabilité et la sélectivité du catalyseur à liaisons Ru-Ru résultant de la réduction du complexe vis-à-vis de la REC du CO<sub>2</sub>.

Toutefois, le complexe C3 fonctionnalisé par le pyrrole, permet la formation d'un film de ppyrC3 et confère au catalyseur une meilleure stabilité et conductivité électronique. De plus, la présence du ppyr paraît primordiale, puisqu'elle permet de régénérer le catalyseur oxydé, par simple application d'un courant cathodique.

Nous avons ensuite montré qu'il était possible, à partir du complexe C3, d'obtenir des feutres modifiés par oxydation du pyrrole. Ces feutres ont été étudiés pour la première fois en milieu aqueux pour la REC du CO<sub>2</sub>, et les rendements faradiques en acide formique sont comparables à ceux obtenus en milieu hydro-organique (~ 80 % pour des potentiels allant de -0,75 V jusqu'à -1,1V).

Ce même complexe a ensuite été imprégné sur poudre de carbone poreux et étudié dans une micro électrode à cavité. Les propriétés redox du complexe, qu'il soit supporté sur carbone ou en solution,

sont comparables. Le polymère formé par électro-oxydation du pyrrole sur le support poreux montre des propriétés électrochimiques comparables à celles du même polymère déposé sur des électrodes de carbone vitreux. Cette étude a permis de mieux comprendre le comportement du catalyseur sur surface poreuse et de confirmer son activité, avant d'envisager son dépôt sur membrane à diffusion de gaz (GDL) pour former des électrodes à diffusion de gaz (GDE) pour les électrolyses du CO<sub>2</sub> en phase gaz.

Pour ce faire, deux méthodes d'incorporation de C3 sur GDE ont été testées, par imprégnation soit sur carbone avant dépôt sur GDL, soit directement sur GDE. Dans les deux cas, bien que les GDE résultantes aient montré de meilleures performances que les feutres de carbone imprégnés, les rendements faradiques en acide formique ne dépassent pas 20%. Ces résultats montrent d'une part que la procédure de dépôt du catalyseur sur GDE n'entraîne pas une modification de l'activité catalytique du catalyseur, et d'autre part confirme encore une fois que la présence du ppyr est indispensable pour avoir une bonne sélectivité de la réduction du CO<sub>2</sub> vers l'acide formique.

Plusieurs méthodes de polymérisation du C3 (pour former ppyrC3) sur GDE ont été évaluées. Que C3 soit en solution, ou préalablement imprégné sur carbone avant ou après dépôt sur GDL, une fois que le potentiel d'oxydation est appliqué, les GDE-ppyrC3 résultantes se comportent d'une manière similaire. Toutefois, il est préférable de déposer le ppyr à partir d'une solution contenant C3, comme c'est le cas pour la GDE B4 qui a montré les meilleures performances catalytiques vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> en HCOOH avec un rendement faradique de l'ordre de 90 % pour un potentiel appliqué de -0,75 V.

En comparant les performances du ppyrC3 sur deux supports différents, GDE et feutre de carbone, un point important a été identifié. A des potentiels relativement bas (-1,10 V), les rendements en HCOOH obtenus sur GDE chutent considérablement (par rapport à ceux obtenus à -0,75 V) ce qui n'est pas le cas sur feutres. Ceci laisse supposer que la poudre de carbone constituant la GDE est plus active que le feutre de carbone pour la réduction des protons de l'eau en H<sub>2</sub>, et que la présence du Nafion® sur GDE pourrait en partie être la cause de ce phénomène. En effet, le Nafion®, outre le fait qu'il bouche une partie de la porosité (diminuant ainsi la surface active), entraîne une acidification locale par la présence de sites acide sulfonique, ce qui tend à diminuer la surtension d'hydrogène. Ceci dit, en phase gaz, le Nafion® est nécessaire à la percolation des protons depuis la membrane jusqu'aux sites catalytiques et reste un composant nécessaire à la formulation des GDE. Le rapport Nafion/carbone est donc un paramètre important à étudier pour optimiser les performances des catalyseurs sur GDE.

Il est important de rappeler que tous les résultats ont été obtenus dans un milieu acide (l'électrolyte saturé en CO<sub>2</sub> est à un pH de 4) et qu'en général, les électrolyses du CO<sub>2</sub> se font plutôt classiquement en milieu neutre pour éviter la réduction des H<sup>+</sup>. Mais sachant qu'en phase gaz le contrôle du pH n'est pas évident et que la présence de CO<sub>2</sub> gazeux acidifie les sites catalytiques, nous avons fait le choix de ne pas conduire les électrolyses dans un milieu tamponné.

Enfin, nous avons réussi à mettre en œuvre une GDE performante pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en phase liquide. Cependant plusieurs défis techniques sont encore à lever, tel que la formation du ppyrC3 sur une grande quantité de poudre ou sur une surface importante de GDE. Il est sans doute

encore nécessaire de faire des caractérisations structurales et physico-chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes engagés lors des électrocatalyses sur GDE.

Après l'étude des GDE modifiées par les métaux (chapitre III) et par les complexes moléculaires (chapitre IV) pour réduire électrochimiquement le CO<sub>2</sub> en phase aqueuse, et suite aux électrolyses préliminaires réalisées dans une cellule de type H en phase triple, permettant d'étudier l'effet de l'apport continu du CO<sub>2</sub> gazeux à travers la GDE, le système que nous avons pensé et conçu pour réaliser la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en phase gaz fait l'objet du chapitre V. Les deux catalyseurs qui seront étudiés sont : C3/C et le In/C.

# Chapitre V

## Electroréduction du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse

### 1 Introduction

Les systèmes catalytiques permettant l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse requièrent une étude approfondie de leur mise au point et de la compréhension des phénomènes gouvernant leurs performances. Ils ont été peu étudiés jusque-là.

Lors de l'étude bibliographique (Chapitre I), nous avons établi un bilan non exhaustif des travaux visant à réduire le CO<sub>2</sub> en phase gaz. Cependant, dans la majorité de ces travaux, bien que le CO<sub>2</sub> soit introduit en phase gaz, il est en contact avec un électrolyte liquide, même si une membrane échangeuse d'ions est utilisée. Malgré tout, certains procédés d'électroréduction du CO<sub>2</sub> en acide formique, à l'échelle d'un démonstrateur sont à l'étude. Ces derniers utilisent tous un électrolyte liquide.

A l'heure actuelle, deux procédés industriels sont en cours de développement, celui de « Mantra Energy » (qui a obtenu en 2008 les droits des propriétés intellectuelles de son inventeur C. Oloman) et celui de « DNV-GL ». Les deux entreprises ne dévoilent pas trop leurs procédés, mais d'après les travaux publiés par C. Oloman <sup>[158]</sup>, le catholyte est une solution 0,45 M de KHCO<sub>3</sub> alimentée par un flux de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>, alors que l'anolyte est une solution 1 M de KOH et les deux compartiments sont séparés par une membrane de Nafion<sup>®</sup>. DNV-GL utilise comme catholyte une solution 2 M de NaCl dans laquelle un flux de CO<sub>2</sub> est envoyé et comme anolyte, une solution 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les deux compartiments étant séparés par une membrane échangeuse d'ions <sup>[8]</sup>. Les deux procédés utilisent de l'étain ou des alliages d'étain comme électrocatalyseur. Il est à noter que le produit de la réaction de ces deux procédés est le formiate (HCOO<sup>-</sup>) et non pas l'acide formique (HCOOH). Il est important de souligner que même si le formiate est transformé en acide formique (par acidification), le coût de la séparation de l'acide formique de l'électrolyte aqueux n'est pas négligeable.

Le but de notre étude consiste à développer un procédé qui permet d'effectuer en phase gaz, la REC du CO<sub>2</sub> en acide formique. Ceci est, à notre connaissance, une des premières tentatives de ce genre. Outre l'amélioration des densités de courant, l'avantage majeur de ce procédé, repose sur le fait que l'acide formique produit sera en phase vapeur, entraîné dans un flux gazeux composé essentiellement de CO<sub>2</sub>. Ceci permet une séparation plus aisée (par condensation) de l'acide formique qu'en phase liquide. Si nous parvenons à orienter la sélectivité de la réaction vers l'acide formique, en



identifiant des conditions adaptées et un catalyseur performant, cela pourrait rendre le procédé économiquement viable.

En revanche, des défis technologiques demeurent et nécessitent un travail important pour parvenir à identifier les verrous scientifiques et techniques relatifs à cette nouvelle voie de synthèse d'acide formique.

Nous allons dans un premier temps, décrire la cellule électrochimique (l'électrolyseur) et détailler par la suite l'approche technique et la méthodologie choisies pour le bon fonctionnement du procédé, ainsi que la méthode d'analyse en ligne (micro-GC) des produits de la REC du CO<sub>2</sub>. Ensuite nous exposerons les résultats préliminaires obtenus lors de la REC du CO<sub>2</sub> en phase gaz, ainsi que les problèmes rencontrés. Après la compréhension de l'origine de ces problèmes, des solutions seront proposées et des perspectives discutées.

## 2 Le système permettant la REC du CO<sub>2</sub> en phase gaz

### 2.1 Cœur du système électrocatalytique

En phase gaz, une membrane échangeuse d'ions est généralement utilisée en tant qu'électrolyte polymère solide (SPE pour *solid polymer electrolyte*). D'un côté de cette membrane, est déposée la couche catalytique anodique ; de l'autre côté, il est possible de déposer la couche catalytique cathodique (figure 91 (a)) à laquelle s'ajoute une membrane à diffusion de gaz (GDL). Une alternative consiste à déposer préalablement la couche catalytique sur la GDL pour former une GDE (figure 91 (b)), cette dernière est ensuite assemblée à la membrane. Dans les deux cas, nous obtenons un Assemblage Membrane Electrode (AME) qui est le cœur du système électrocatalytique (figure 91).

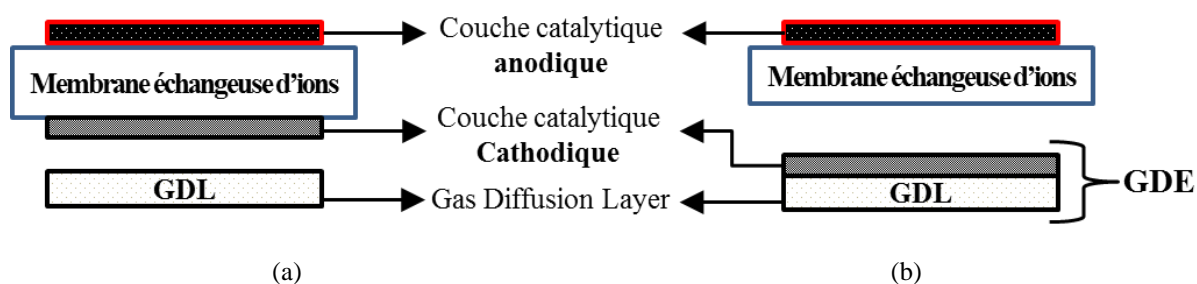


Figure 91 : Représentation schématique d'un AME obtenu selon deux approches.

Nous détaillerons par la suite l'importance de chacun des constituants de l'AME en précisant les choix effectués pour cette étude.

#### 2.1.1 La membrane échangeuse d'ions

Son rôle est de séparer physiquement et électriquement les compartiments anodique et cathodique de la cellule électrochimique et d'assurer les échanges ioniques nécessaires à l'équilibre des charges

durant une électrolyse. Cette membrane est qualifiée d'électrolyte polymère solide (SPE). Selon la nature de l'électrolyte polymère, les ions échangés peuvent être des cations (CEM pour *Cation Exchange Membrane*)<sup>[159]</sup> ou des anions (AEM pour *Anion Exchange Membrane*)<sup>[160]</sup>.

Rappelons que la réduction du CO<sub>2</sub> est une réaction couplée protons/électrons et que la présence des protons est donc nécessaire à la réduction du CO<sub>2</sub>. Comme nous souhaitons réduire le CO<sub>2</sub> en acide formique (HCOOH) et non pas en formiate (HCOO<sup>-</sup>), cela nécessite également d'assurer une certaine acidité (pH < 3,5) au sein de l'électrolyte polymère solide. Notre premier choix a été alors une membrane échangeuse de protons. La plus communément utilisée est composée de Nafion<sup>®</sup>, qui est un polymère perfluorosulfoné (squelette (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec latéralement des groupements acide sulfonique ; figure 92)<sup>[161]</sup>. La combinaison des diverses propriétés de ce matériau, telles que la conduction protonique<sup>[162]</sup>, la stabilité chimique et thermique ont fait de ce matériau notre choix pour cette application.

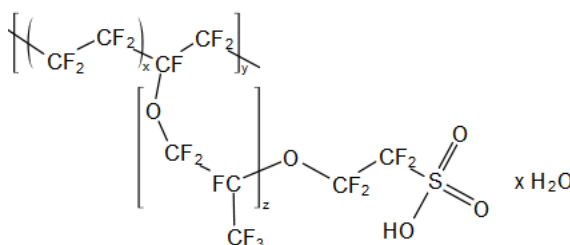


Figure 92 : Structure du Nafion<sup>®</sup>

### 2.1.2 La couche catalytique anodique

Cette couche, qui est le siège de la réaction d'oxydation, a été fixée pour toute l'étude, à savoir une couche poreuse de noir d'iridium.

Dans notre cas, la vapeur d'eau introduite dans le compartiment anodique s'oxyde pour libérer de l'oxygène, des électrons et des protons. Les électrons passent par le circuit externe de l'anode à la cathode alors que les protons migrent à travers la membrane, du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Le choix du noir d'iridium comme couche catalytique anodique repose sur son activité remarquable à oxyder l'eau à des faibles surtensions<sup>[163]</sup>.

### 2.1.3 La couche de diffusion de gaz

Nommée souvent GDL (pour *Gas Diffusion Layer*), son rôle essentiel est d'assurer la diffusion du gaz et sa distribution homogène sur la couche catalytique de l'électrode. Elle assure la conduction électrique et est en contact avec la totalité de la couche catalytique pour lui fournir les électrons nécessaires à la réaction. Elle est constituée généralement d'une structure poreuse de carbone traitée avec du Téflon<sup>®</sup> (PTFE, poly(tetrafluoroéthylène)) qui assure un caractère hydrophobe en surface. Certaines GDL contiennent une couche micro-poreuse de carbone, sur l'une des deux faces, qui assure une meilleure adhésion de la couche catalytique à la surface de la GDL.

La GDL peut aussi être employée dans le compartiment anodique pour assurer le contact électrique avec la couche anodique, mais ceci est fortement déconseillé dans notre cas, car le carbone constituant

la GDL peut être oxydé au cours de l'électrolyse. Pour la présente étude, une grille de titane remplace la GDL dans le compartiment anodique.

### **2.1.4 La couche catalytique cathodique**

Cette couche est située entre la GDL et la membrane échangeuse d'ions. Elle est formulée sous forme d'encre et déposée à la surface de la membrane ou de la GDL. Elle est constituée d'un catalyseur, supporté sur du noir de carbone, et d'un liant (souvent de même nature chimique que la membrane). Le rôle de ce liant est d'assurer à la fois la continuité ionique entre le catalyseur et la membrane, et la tenue mécanique de la couche catalytique. Le caractère poreux de cette couche catalytique permet la diffusion des réactifs et produits. Le catalyseur supporté est caractérisé par une importante surface spécifique qui peut dépasser les 800 m<sup>2</sup>/g, ce qui fait la différence avec une électrode massive.

Pour assembler la GDE avec la membrane pour obtenir un AME il faut réaliser un pressage à chaud. Pour éviter cette étape, nous avons privilégié le dépôt de la couche catalytique directement sur la membrane pour l'étude en phase gaz (figure 91 (A)).

Qu'elle soit déposée sur la membrane ou sur GDL, la couche catalytique doit assurer l'interface électrolyte/électrode au niveau des «points triples».

Nous rappelons que les résultats des études relatives dans les chapitres précédents nous ont permis de sélectionner deux catalyseurs pour l'étude en phase gaz, à savoir un catalyseur métallique In/C (*cf.* Chapitre III 4.2) et un catalyseur moléculaire C3/C (*cf.* Chapitre IV 4.1.1). Ces catalyseurs ont été déposés sur la membrane échangeuse d'ions et les AME résultantes ont été étudiées.

## **2.2 Dispositif expérimental**

Un dispositif dédié à la REC du CO<sub>2</sub> a été mis au point à IFPEN par analogie avec les dispositifs de type pile à combustible. Ce dispositif a pour fonction principale de contrôler au mieux les paramètres physico-chimiques influençant les réactions électrochimiques en phase gaz : pression, température, débit des gaz, nature des électrodes des membranes et des catalyseurs et d'autres conditions opératoires.

Une photographie de l'unité est représentée dans la figure 93 et indexée dans le tableau 48.

Un schéma simplifié de cette unité est présenté dans la figure 94 et permet de voir les éléments principaux. Nous nous intéressons en particulier à deux équipements qui sont :

- l'électrolyseur (ou cellule électrochimique) dans lequel seront placées les AME ;
- le micro-GC qui permet l'analyse en ligne, l'identification et la quantification des produits de la REC du CO<sub>2</sub>.

Les autres équipements (vannes, électrovannes, détendeurs, capteurs...) ne seront pas détaillés. Ils permettent la mesure et la régulation des paramètres physiques (pression, température, débits), et sont pilotés à l'aide d'un panneau de commande. S'ajoutent à cela des organes de sécurité.



Figure 93 : Photographie de l'unité permettant d'effectuer la REC du CO<sub>2</sub> en phase gaz

Tableau 48 : Quelques éléments constituant l'unité la REC du CO<sub>2</sub> en phase gaz

Elément	Rôle essentiel
1	Potentiostat (muni d'un booster pour les densités de courant élevées)
2	Panneau de commande
3	Enceinte climatique (T ambiante à 150 °C)
4	Vannes de régulation de pression
5	Générateur de vapeur
6	Electrolyseur ou cellule électrochimique
7	Réservoir d'eau
8	Vanne de sélection du microGC
9	MicroGC
10	Bain thermostaté

\* Les éléments 6,7 et 8 forment une seule entité qui est l'AME

Le tableau 49 résume les limitations des principales grandeurs physiques du procédé.

Tableau 49 : Plage de fonctionnement des principales grandeurs physiques du procédé

Grandeur physique	Plage de fonctionnement
Débit Azote (côté anode)	0-200 NL/h
Débit H <sub>2</sub> O (côté anode)	3-50 g/h
Débit CO <sub>2</sub> (côté cathode)	5-50 NL/h
Température (de l'enceinte climatique)	ambiante – 150°C
Pression (côté anode et cathode)	0,3-5 bar (relatif)

Il est important de noter que l'utilisateur peut facilement gérer les consignes principales du procédé, plus spécifiquement les flux de gaz dans les compartiments anodique et cathodique et leurs compositions, tout comme la pression dans les différents compartiments.

Il faut notamment tenir compte de la pression générée du côté de la cathode ( $\text{CO}_2$ ) et celle générée du côté de l'anode, pour ne pas endommager la membrane. Le  $\Delta P$  entre les deux compartiments ne devrait pas dépasser 1 bar.

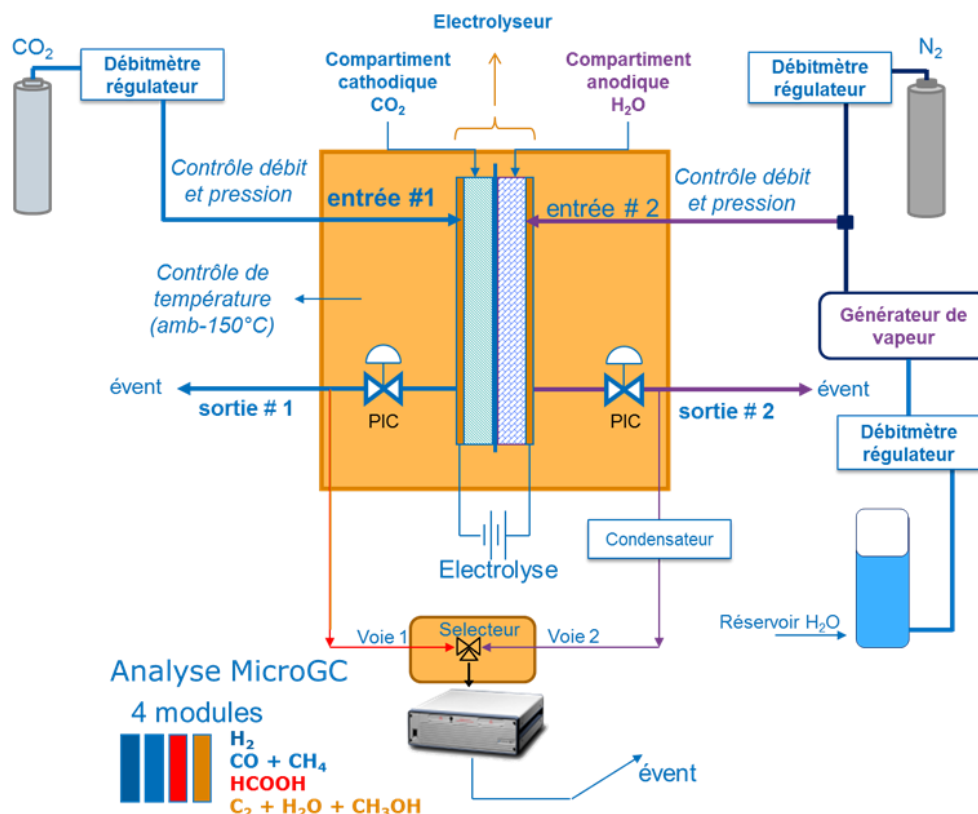


Figure 94 : Représentation simplifiée du procédé montrant l'électrolyseur et les éléments principaux

Lors d'une électrolyse, un flux de  $\text{CO}_2$  de débit contrôlé est envoyé dans le compartiment cathodique par l'entrée 1. Une partie du flux sortant de l'électrolyseur est collecté pour être analysé en voie 1 dans le microGC. De l'autre côté, un flux de  $\text{H}_2\text{O}$  est envoyé dans le générateur de vapeur pour rencontrer le flux de  $\text{N}_2$ . Ce flux de  $\text{N}_2$  humidifié rentre dans le compartiment anodique par l'entrée 2. Une partie du flux sortant de l'électrolyseur est collecté pour être analysé en voie 2 dans le microGC. Ainsi, les produits formés à l'anode et à la cathode sont donc analysés en ligne. Il est également possible d'étudier la perméabilité de la membrane qui sépare les deux compartiments. Nous détaillerons par la suite l'électrolyseur et ses principaux composants ainsi que le microGC.

## 2.3 L'électrolyseur (cellule électrochimique)

La cellule électrochimique dans laquelle sont placées les AME à étudier est présentée dans la figure 95. Cette cellule fournie par PaxiTech est à l'origine une pile à combustible, dont l'usage est détourné pour qu'elle puisse servir d'électrolyseur. Le tableau 50 liste les différents éléments de cette cellule et le rôle principal de chacun. Les collecteurs, plaques bipolaires, joints et la membrane mesurent  $8 \times 8 \text{ cm}^2$ , alors que la surface utile d'électrodes et donc de membrane est de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ .

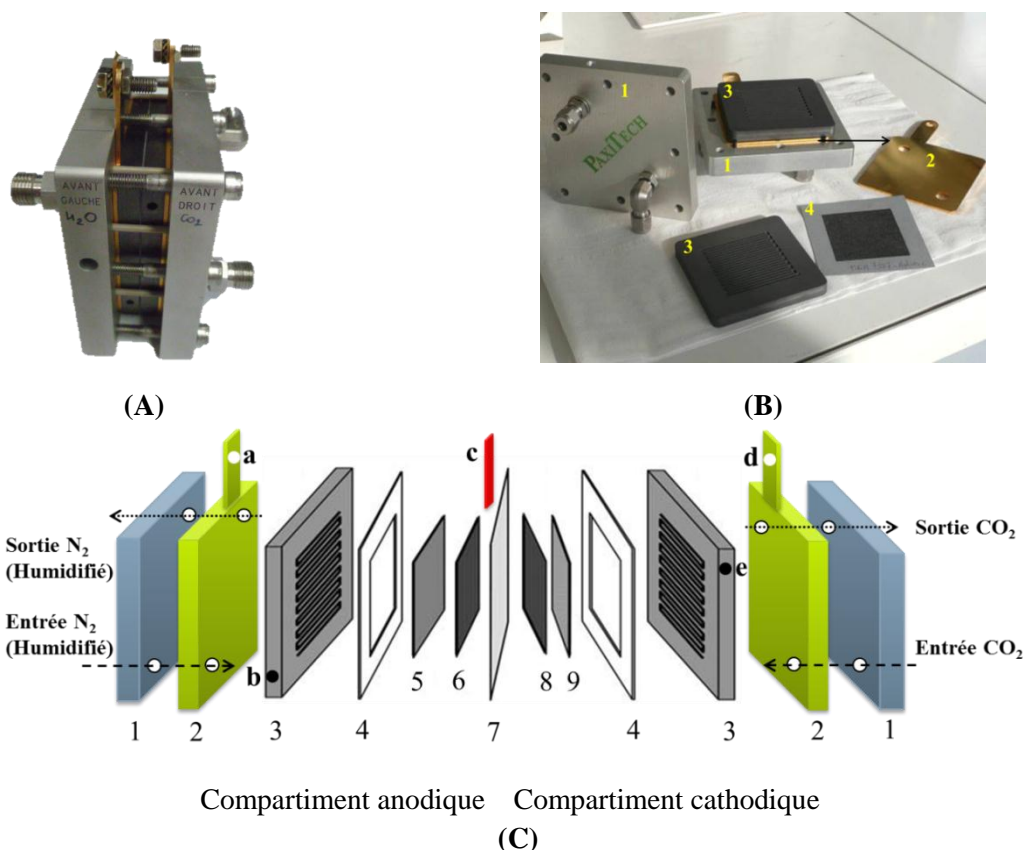


Figure 95 : Cellule électrochimique utilisée, (A) assemblée, (B) démontée et (C) en vue éclatée schématique

Tableau 50 : Les différents éléments constituant la cellule électrochimique et leur rôle principal

Elément	Nature	Rôle essentiel
1	Plaque en aluminium	Tenue mécanique de la cellule et arrivée des flux
2	Collecteur en laiton	Collecteur de courant
3	Plaque monopolaire en graphite	Diffusion des flux et contact électrique entre 2 et 5
4	Joint en silicone tramé	Evite le contact entre 3 et 7
5	Grille de titane	Améliore le contact électrique entre 3 et 6
6*	Couche de noir d'iridium	Siege de l'oxydation de l'eau
7*	Membrane de Nafion	Séparation physique et contact électrolytique des 2 compartiments
8*	Couche catalytique cathodique	Siege de la REC du CO <sub>2</sub>
9	GDL	Répartition homogène du CO <sub>2</sub>
a, d	Connexion électrique (10A)	Contact électrique entre le potentiostat et les électrodes
b, e	Connexion électrique (1 A)	idem « a » mais sert pour effectuer des mesures
c	Fil en Au	Electrode de référence (0,1 V vs. Ag/AgCl)

\* Les éléments 6,7 et 8 forment une seule entité qui est l'AME

On constate que derrière l'ensemble de ces éléments, une fois la cellule d'électrolyse en fonctionnement, les réactions sont localisées uniquement au niveau de l'assemblage membrane-électrodes, qui constitue le cœur de la cellule. Cette AME a été le champ principal d'investigation pour ce travail.

## 2.4 Analyse en ligne (microGC)

L'analyseur microGC est constitué de quatre modules chacun constitué d'une colonne chromatographique et d'un détecteur micro-TCD (*Thermal Conductivity Detector*), encore appelé catharomètre. Le microGC permet l'analyse en continu des deux flux gazeux anodique et cathodique. Les caractéristiques des différentes colonnes du microGC sont détaillées dans le tableau 51.

Les colonnes à tamis moléculaire (1 et 2) sont munies d'un back flush pour éliminer l'eau et le CO<sub>2</sub> et permettent la séparation et la quantification des gaz permanents. Notons que pour pouvoir analyser l'acide formique et le méthanol, éventuellement générés lors de la réduction du CO<sub>2</sub>, il ne faut pas condenser les gaz en amont de l'analyse. De ce fait, la voie 1 (compartiment CO<sub>2</sub>) du chromatographe ne dispose pas de condenseur et les lignes sont chauffées (120 °C) depuis la sortie de l'unité, en passant par la vanne de sélection (90°C), jusqu'au microGC.

L'eau éventuellement présente dans le compartiment 1 est introduite en phase vapeur. Il convient donc de vérifier que l'eau n'est jamais condensée dans le microGC.

Tableau 51 : Caractéristiques des différentes colonnes du microGC

Colonne	Type de colonne	Gaz détectés	Gaz vecteur
Colonne 1	Tamis moléculaire	H <sub>2</sub>	Ar
Colonne 2	Tamis moléculaire	N <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	He
Colonne 3	PPU*	H <sub>2</sub> O (et C2, C3, ... C6)	He
Colonne 4	Spéciale**	Acide formique et méthanol	He

\* Poraplot U

\*\* donnée confidentielle du constructeur

L'appareil est étalonné à partir de mélanges de gaz réalisés sur mesure par la société Air Liquide. Les limites de détections du microGC sont présentées dans le tableau 52 :

Tableau 52 : Limites de détection des différents gaz par le microGC

Produits	Limite de détection (ppm)
CO <sub>2</sub>	50
H <sub>2</sub>	50
HCOOH	50-100
CO	50
CH <sub>3</sub> OH	50
N <sub>2</sub>	20
H <sub>2</sub> O	1000

### 3 Développement d'une méthodologie d'étude pour la REC du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse

L'étude du fonctionnement d'un électrolyseur implique l'examen de plusieurs paramètres au niveau de la cellule et notamment au niveau de la membrane, tels que : la perméabilité, la conductivité ionique et l'électro-osmose. S'ajoutent à cela les paramètres thermodynamiques (tension, température, pression) et cinétiques (courant, diffusion des espèces) qui déterminent les réactions intervenant à l'interface couche catalytique-membrane (électrode-électrolyte). Lors d'une électrolyse, les conditions opératoires sont donc importantes et les facteurs qui permettent de régler ces conditions sont nombreux. Pour mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu à l'intérieur de la cellule, quelques notions sont introduites ci-dessous.

#### a) La pression partielle :

La pression partielle d'un gaz parfait « *i* » dans un mélange de gaz parfaits de pression totale ( $P_{tot}$ ) est définie comme la pression ( $P_i$ ) qui serait exercée par les molécules du gaz « *i* » si ce gaz occupait seul tout le volume offert au mélange, à la température de celui-ci. Elle correspond donc à la contribution de ce gaz « *i* » à la pression totale du mélange.

La loi de Dalton, représentée dans l'équation 32, relie ( $P_i$ ) et ( $P_{tot}$ ) par l'intermédiaire de la fraction molaire  $y_i$  du constituant considéré dans le mélange :

$$y_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad \text{Équation 32}$$

Avec

$n_i$  : le nombre de mol du gaz « *i* »

$n_{tot}$  : le nombre total de moles dans le mélange.

La pression partielle de « *i* » est égale au produit de sa fraction molaire par la pression totale, comme le montre l'équation 33:

$$P_i = y_i \times P_{tot} \quad \text{Équation 33}$$

Avec :

$P_i$  : la pression partielle d'un gaz parfait « *i* »

$P_{tot}$  : la pression totale

#### b) La pression de saturation ( $P_s$ ) ou pression de vapeur saturante :

A une température donnée, en injectant de la vapeur d'eau dans un certain volume, on atteindra une pression partielle maximale qui est la limite à laquelle la vapeur d'eau reste à l'état vapeur. Au-delà de cette limite, la vapeur d'eau injectée dans le volume considéré change d'état et se transforme en eau liquide. La pression maximale à laquelle se produit cette transformation est la pression de saturation.

En d'autres termes, c'est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé. Le mélange constitué par le liquide et la vapeur est souvent désigné par vapeur humide.



La figure 96 illustre la pression de vapeur saturante de l'eau et de l'acide formique en fonction de la température. On constate que les deux produits se comportent de façon similaire.

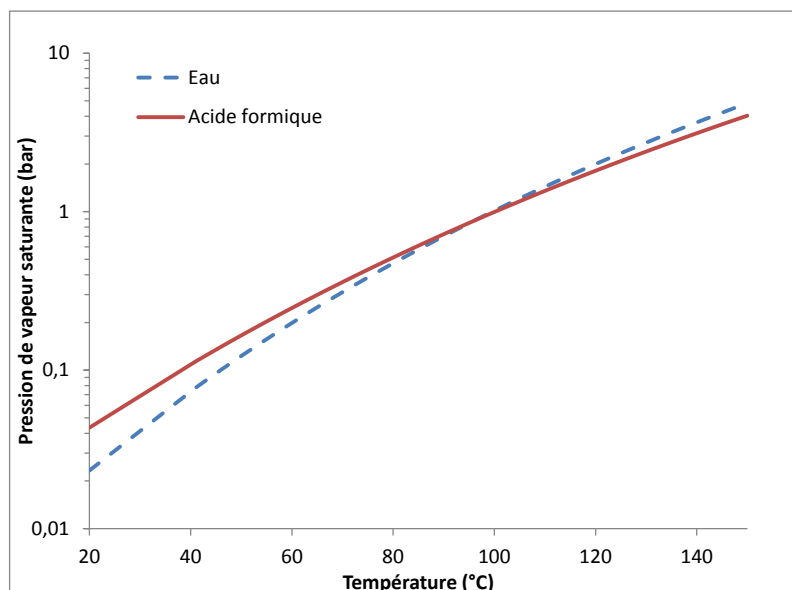


Figure 96 : Pression de vapeur saturante de l'eau et de l'acide formique

Cette notion de pression de vapeur saturante est importante, car sa connaissance nous permet de définir des conditions dans lesquelles l'eau sera uniquement en phase vapeur ou pourra condenser dans la cellule, modifiant ainsi les conditions d'hydratation de la membrane. De même, la connaissance de la pression de vapeur saturante de l'acide formique est intéressante. On peut ajuster les conditions pour s'assurer que l'acide formique ne va pas condenser dans la cellule électrochimique, mais uniquement dans un récipient, en sortie de la voie 1, par condensation sur paroi froide.

### c ) Humidité relative :

L'humidité relative (HR) ou le degré hygrométrique peut être défini (équation 34) comme étant le rapport de la pression partielle par la pression saturante :

$$HR = \frac{P_i}{P_s} \quad \text{Équation 34}$$

Autrement dit, l'humidité relative représente la quantité de vapeur d'eau contenue dans un volume donné par rapport au maximum qu'il pourrait contenir à une température et une pression données, sans que la vapeur se transforme en eau liquide. Donc ; pour  $HR=1$ ,  $P_i=P_s$ .

L'humidité relative du compartiment anodique est un des facteurs les plus impactant lors d'une électrolyse. En effet, la perméabilité de la membrane à la vapeur d'eau dépend du gradient de pression partielle en eau de part et d'autre de la membrane, et donc de l'humidité relative.

Pour le Nafion<sup>®</sup> la perméabilité est directement liée à la conductivité ionique. Plus l'humidité relative est élevée, plus la perméabilité et la conductivité de la membrane augmentent. La figure 97 montre l'évolution de la conductivité d'une membrane de Nafion<sup>®</sup> en fonction de l'humidité relative

du compartiment anodique à 80 °C, mesurée sur l'unité. Notons que, ces résultats sont présentés à titre comparatif, la mesure de conductivité n'ayant pas pu être étalonnée.

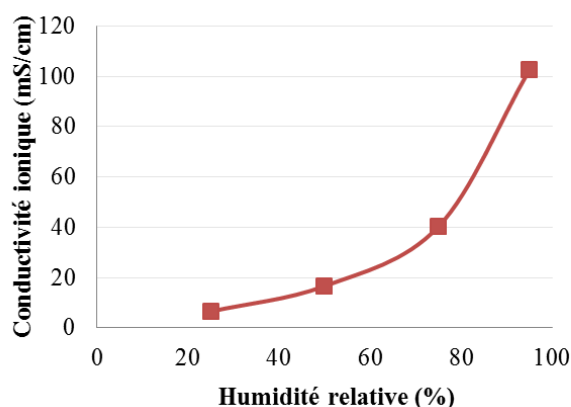


Figure 97 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative à 80 °C

Lors d'une électrolyse, il est intéressant d'avoir une conductivité ionique importante et donc une humidification importante de la membrane, et de ne pas être limité par ce facteur. Mais cela a pour conséquence d'augmenter la perméabilité du Nafion® à la vapeur d'eau, ce qui entraîne une augmentation de l'humidité dans le compartiment cathodique. Le flux de CO<sub>2</sub> à la cathode est donc partiellement humide. Ceci signifie que l'eau présente dans le compartiment peut se réduire en H<sub>2</sub>. De plus, l'eau peut nuire au fonctionnement de l'unité et endommager les colonnes du microGC.

Notons que sous l'effet d'un courant électrique, les conditions d'hydratation de la membrane et la diffusion de l'eau sont grandement modifiées. Un phénomène d'électromigration s'ajoute au phénomène de perméabilité. En effet le transport protonique (proportionnel au courant) s'accompagne d'un transport de molécules d'eau qui rentrent dans la sphère de coordination des protons <sup>[162]</sup>, modifiant également les conditions d'hydratation de la membrane. Dans notre cas, l'eau est également consommée à l'anode. Un courant élevé peut assécher localement la membrane, le transport protonique devenant alors le phénomène cinétiquement limitant.

Il a fallu donc trouver un compromis pour avoir une conductivité ionique suffisante pour réaliser l'électrolyse tout en gardant une faible humidité relative dans le compartiment cathodique afin de ne pas condenser l'eau, pour ne pas endommager la microGC.

En modifiant le débit de N<sub>2</sub> et celui du H<sub>2</sub>O et en réglant la température, il est possible de contrôler une humidité relative presque constante tout au long de l'électrolyse. L'humidité relative du compartiment anodique est estimée à partir des débits volumique d'azote et massique d'eau (équation 35).

$$HR = \frac{y_i \times P_{tot}}{P_S(T)} = \frac{D_{H_2O} \times V_{mol}}{D_{H_2O} \times V_{mol} + D_{N_2} \times M_{mol_{H_2O}}} \times \frac{P_{tot}}{P_S(T)} \quad \text{Équation 35}$$

## 4 Premiers résultats

Nous allons présenter les premiers résultats obtenus sur les assemblages membranes-électrodes (AME) contenant comme couche catalytique cathodique le catalyseur métallique In /C ou le catalyseur moléculaire C3/C, qui seront nommés AME-In/C et AME-C3/C respectivement. Nous rappelons que nous n'avons pas réussi à former le ppyrC3 sur une grande surface de GDE, raison pour laquelle nous avons utilisé le C3/C pour les premières expérimentations. Pour tous les AME, la couche anodique est le noir d'iridium et la membrane échangeuse de protons est une membrane de Nafion® 117.

Les AME peuvent être obtenus selon les deux approches présentées au début de ce chapitre (2.1 ; figure 91). La couche catalytique peut être déposée directement sur la membrane ou bien sur une GDE qui est ensuite pressée contre la membrane. Les deux approches aboutissent aux mêmes AME.

Nous utilisons les AME où la couche catalytique est déposée directement sur la membrane pour éviter une étape supplémentaire (pressage de la GDE). Notons que les mêmes encres qui ont servi pour la préparation des GDE-In/C et GDE-C3/C ont été utilisées pour la préparation des AME-In/C et AME-C3/C respectivement.

Nous avons commencé les premiers essais en utilisant l'AME-In/C à différents potentiels appliqués allant de -0,8 V à -1,8 V *vs.* Ag/AgCl. Nous avons testé différentes conditions opératoires d'humidité relative (de 20 à 100 %), et de températures (de 50 à 90 °C) ainsi que de débits de CO<sub>2</sub> (de 5 à 25 NL/h). La pression relative est fixée à 0,3 bar.

Pour toutes les conditions, nous n'avons détecté que du H<sub>2</sub> (avec une densité de courant allant jusqu'à 400 mA/cm<sup>2</sup>) du côté cathode et O<sub>2</sub> du côté anode. Les seuls produits détectés par le microGC correspondent donc à l'électrolyse de l'eau et non pas du CO<sub>2</sub>. Nous avons aussi testé la AME-C3/C à différents potentiels appliqués (-0,6 V à -1,3 V *vs.* Ag/AgCl), mais les résultats sont similaires.

La sélectivité des catalyseurs qui était satisfaisante en milieu aqueux, y compris lorsque le CO<sub>2</sub> était apporté au travers de la GDE n'est donc pas retrouvée.

Une hypothèse est formulée pour expliquer ce résultat. Il semble que la nature de la membrane Nafion® induit cette modification de sélectivité. En effet, le Nafion® comporte des sites acides perfluorosulfonique, nécessaires à la conduction protonique de ce polymère. Cependant, cela confère une propriété très acide à ce matériau. Il semble donc que le pH local, au voisinage des sites catalytiques soit très faible, c'est-à-dire que la concentration locale de protons est très élevée. La probabilité de rencontre du CO<sub>2</sub> avec les sites catalytiques s'en trouve fortement diminuée. Cette hypothèse expliquerait la perte de sélectivité catalyseurs vers les produits de réduction du CO<sub>2</sub>, et notamment vers HCOOH, lors des électrolyses en phase gaz.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé le même électrolyseur mais cette fois en milieu aqueux. L'électrolyseur a été alors débranché de l'unité, et relié à deux pompes péristaltiques, l'une côté anode et l'autre côté cathode. Ces pompes assurent une circulation continue de l'anolyte et du catholyte. Deux électrolyses en mode *batch* ont été réalisées, l'une avec une solution aqueuse de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte (anolyte et catholyte) et l'autre avec de l'eau ultra pure (sans ajout de sel conducteur) comme électrolyte. Le catholyte est saturé en CO<sub>2</sub> avec un apport continu.

Avec l'AME-In/C, lors d'une électrolyse à potentiel imposé de à -1.65 V vs. Ag/AgCl, les rendements en HCOOH ont été comparés pour les deux électrolyses après 200 C. En utilisant l'eau pure comme électrolyte, l'acide formique n'a pas été détecté. Avec la solution aqueuse de 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un rendement faradique en HCOOH de l'ordre de 5 % a été obtenu et une densité de courant de l'ordre de 55 mA/cm<sup>2</sup> a été mesurée.

En effet, la nature de l'anolyte influence les conditions de pH dans le catholyte lors des électrolyses. Dans les deux cas, le Nafion<sup>®</sup> de la AME assure la conductivité ionique entre les deux compartiments. Cependant, le Nafion<sup>®</sup> est un échangeur cationique ayant une meilleure conductivité pour les protons que pour les autres cations, ce qui n'empêche pas la conduction des cations sodium (Na<sup>+</sup>). De ce fait, lors des électrolyses conduites avec la Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M comme anolyte, une augmentation progressive du pH du catholyte de 4 (eau saturée en CO<sub>2</sub>) jusqu'à plus de 9 est constatée. C'est cette augmentation du pH local liée à l'électromigration des ions alcalins Na<sup>+</sup> qui semble être responsable de la meilleure sélectivité du catalyseur pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Par opposition, en phase gaz, seuls les protons migrent. Les sites sulfoniques du Nafion<sup>®</sup> demeurent sous leur forme acide. Cela tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle, en phase gaz, en utilisant un électrolyte polymère solide acide, la concentration locale en protons entraîne la perte de sélectivité des catalyseurs.

Nous avons alors décidé de substituer le Nafion (échangeuse de cations), par une membrane échangeuse d'anions (Fumapem<sup>®</sup> de chez Fumatech) de façon à changer les conditions de pH local à la cathode. Pour la formulation d'encre, le liant est également substitué : une solution de Fumapem<sup>®</sup> a remplacé la solution de Nafion<sup>®</sup>. La figure 98 montre le principe de fonctionnement de ce type de membrane lors de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> ainsi que les réactions intervenant à la cathode et à l'anode.

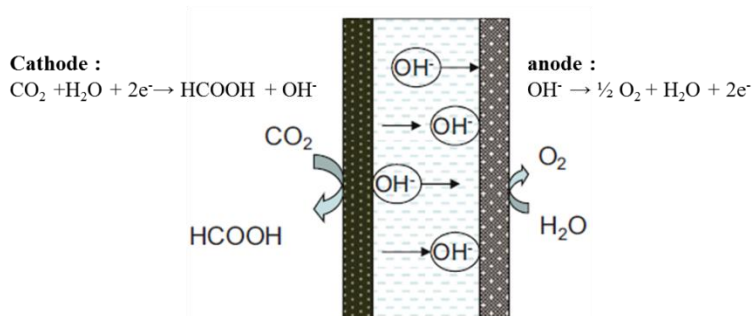


Figure 98 : Electroréduction du CO<sub>2</sub> en utilisant une membrane échangeuse d'anions <sup>[164]</sup>

Le catalyseur In/C a été utilisé pour former la couche catalytique cathodique sur la membrane Fumapem<sup>®</sup> et la couche catalytique anodique n'a pas été modifiée (noir d'iridium). L'AME résultant noté « FUM-In/C » est ensuite testé en électrolyse du CO<sub>2</sub> en phase gaz.

Les conditions opératoires utilisées sont choisies de façon à ne pas dépasser une humidité relative de 15 % dans le compartiment cathodique et sont présentées dans le tableau 53.

Tableau 53 : Conditions opératoires utilisées lors de l'électrolyse du CO<sub>2</sub> en phase gaz sur la FUM-In/C

Paramètres	Valeurs
HR (compartiment anodique)	95 %
Pression relative anodique	250 mbar
Pression relative cathodique	250 mbar
Température	60 °C
Débit CO <sub>2</sub> (côté cathode)	5 NL/h

Dans ces conditions, et pour un potentiel imposé de -1,8 V vs. Ag/AgCl, la densité de courant était de 25 mA/cm<sup>2</sup> et nous avons pour la première fois détecté un produit de la réduction du CO<sub>2</sub> qu'est le CO avec un rendement faradique d'environ 5 %. L'acide formique n'a pas été détecté par le microGC. Notons qu'en milieu aqueux sur des GDE-In/C, le CO était obtenu avec des faibles rendements faradiques mais il n'a jamais été détecté sans la présence de HCOOH.

Ce résultat, bien que préliminaire, est prometteur et semble confirmer l'hypothèse de l'acidification locale des sites catalytiques lorsqu'une membrane Nafion<sup>®</sup> est utilisée. Pour cette raison, et également en raison de la forte perméabilité du Nafion<sup>®</sup> à la vapeur d'eau, ce type d'électrolyte polymère solide ne semble pas adapté à la réduction du CO<sub>2</sub> en phase gaz.

D'autres membranes échangeuses d'anions ou des membranes bipolaires sont des pistes d'étude intéressantes. Récemment, Aeshala *et al.* ont comparé deux membranes de même nature (polystyrène réticulé avec du divinylbenzène) dont l'une est échangeuse de cations (CEM) et l'autre d'anions (AEM). La sélectivité pour la réduction du CO<sub>2</sub> en méthane sur du Cu<sub>2</sub>O électrodéposé est améliorée pour la membrane échangeuse d'anions <sup>[165]</sup>.

## Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de la valorisation du CO<sub>2</sub> par voie électrochimique. Cette étude a consisté à mieux comprendre les mécanismes et paramètres déterminants pour l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> sur électrodes à diffusion de gaz (GDE). L'avantage de ce type d'électrode réside dans la possibilité de réduire le CO<sub>2</sub> en phase gaz afin de s'affranchir des limitations rencontrées en phase liquide. Deux types de catalyseurs ont été utilisés: des métaux et des complexes moléculaires.

La catalyse par les métaux a été abordée d'une façon exploratoire. Différentes GDE ont été préparées avec les métaux suivants : Cu, Co, In, Zn, Bi, Fe et Pb. En comparant les résultats obtenus avec ces GDE à ceux de la littérature, obtenus avec des électrodes métalliques massives, nous avons constaté une relative similarité de sélectivité de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux, entre métaux identiques quelques soient leurs formes. C'est la GDE contenant de l'indium (GDE-In/C) qui a montré les meilleurs rendements faradiques en HCOOH, elle a donc été retenue pour poursuivre notre étude.

Les aspects expérimentaux de la préparation des poudres catalytiques et de la fabrication des GDE influencent la performance des catalyseurs. La technique d'imprégnation à sec d'un sel métallique précurseur, suivie d'une hydrogénolyse, a été utilisée pour préparer des catalyseurs métalliques supportés sur carbone poreux. Cette technique simple et rapide assure une bonne dispersion de la phase active au sein de la poudre catalytique, mais ne permet pas de contrôler la taille et la répartition des particules métalliques. La préparation des GDE à partir des poudres catalytiques, n'a pas fait l'objet d'une étude paramétrique. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été fixés comme, le type de la membrane à diffusion de gaz (GDL), la teneur massique en phase active (1mg/cm<sup>2</sup>) ainsi que la nature du liant (Nafion<sup>®</sup>) et sa teneur massique (N/C=0,9). Notons que les performances électrocatalytiques des GDE sont fortement dépendantes des paramètres de formulation ; ils devront donc faire l'objet d'une optimisation. Malgré tout, les GDE fabriquées ont montré une répartition homogène du catalyseur métallique et du Nafion<sup>®</sup>.

Lors d'électrolyses comparatives réalisées avec une GDE-In/C et une plaque d'indium de même surface géométrique, la GDE-In/C a présenté une meilleure résistance aux impuretés de l'électrolyte, des densités de courant 7 fois plus élevées et surtout des rendements faradiques en acide formique trois fois plus importants.

Nous avons confirmé qu'en phase aqueuse, l'apport de CO<sub>2</sub> continu à travers la GDE améliore l'activité du catalyseur supporté. Un rendement faradique en HCOOH de 47 % et une densité de courant d'environ 19 mA/cm<sup>2</sup> ont été obtenus à -1,65 V vs. Ag/AgCl. Ceci confirme l'intérêt de l'utilisation des métaux sous forme de particules au sein de GDE par rapport aux électrodes massives.

La catalyse par les complexes moléculaires a été parallèlement étudiée. Les propriétés redox de trois complexes de Ru de formule générale [Ru(L)(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ont été abordées. Nous avons montré l'influence du ligand L (bipyridine substituée) sur la stabilité du polymère à liaisons Ru-Ru obtenu lors de la réduction de ces derniers. Ce composé polymétallique est en fait l'espèce catalytique de la réduction du CO<sub>2</sub>. Le complexe C3 comportant un ligand bipyridine fonctionnalisé par un groupe pyrrole, a permis la formation d'un film de polypyrrole fonctionnalisé (ppyrc3) qui confère au catalyseur une meilleure stabilité et de meilleures performances catalytiques.

Sur des feutres de carbones modifiées par ppyrc3 des rendements faradiques en HCOOH de l'ordre de 80 % ont été atteints lors des électrocatalyses de réduction du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux et ceci pour des potentiels appliqués allant de -0,75 V jusqu'à -1,1V. Nous avons ainsi validé la performance de ce type de catalyseur en milieu aqueux en partant de la forme dimère du précurseur.

Différentes stratégies d'immobilisation, soit sur poudre de carbone, soit sur GDE, de ces catalyseurs moléculaires ont été étudiées. Nous avons montré qu'il est possible de déposer ppyrc3 sur une surface poreuse et de former des cathodes stables et efficaces pour réduire le CO<sub>2</sub> sélectivement en HCOOH. En effet, les résultats obtenus pour la REC du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux avec les GDE à base de ppyrc3 sont meilleurs (Rf en HCOOH de l'ordre de 90 %) que ceux obtenus sur feutres de carbone modifiés pour un potentiel de -0,75 V. Pour des potentiels plus négatifs, le rendement faradique en HCOOH diminue sur GDE alors qu'il est stable sur feutres de carbone. Ceci pourrait être lié à la présence de Nafion<sup>®</sup> dans les GDE, à la nature du support de catalyseur ou même à la GDL. Ces paramètres devront être étudiés pour optimiser les performances de la REC du CO<sub>2</sub> sur ces catalyseurs ppyrc3 sur GDE.

Comparé aux métaux (notamment l'indium), le catalyseur moléculaire ppyrc3 nécessite une faible surtension pour la réduction du CO<sub>2</sub> et montre une meilleure sélectivité vers l'acide formique. Cependant, les densités de courants sont difficilement comparables entre métaux et complexes moléculaires. Des caractérisations structurales et physico-chimiques, avant et après électrolyse, seront nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes catalytiques qui ont lieu lors des électrocatalyses de la réduction du CO<sub>2</sub> sur GDE contenant des catalyseurs moléculaires.

Enfin, parallèlement à ce travail fondamental, un pilote de laboratoire a été pensé et conçu à IFPEN, pour permettre l'utilisation de telles GDE modifiées pour effectuer la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en phase gaz. Plusieurs tests préliminaires nous ont permis de vérifier l'augmentation de densité de courant et de mieux identifier les différents phénomènes influençant la sélectivité de la réaction en milieu gazeux. La nature de l'électrolyte polymère solide semble être la raison principale de ce changement de sélectivité. La membrane échangeuse d'ions (Nafion<sup>®</sup>) utilisée induit une acidification à l'interface avec la phase active, ce qui favorise la réduction des protons en hydrogène, au détriment de la réduction du CO<sub>2</sub>.

D'autres types d'électrolytes polymères solides pourront être étudiés afin de mieux appréhender l'influence de la membrane sur la sélectivité de la couche catalytique.

En conclusion, ces travaux de thèse ont permis de mettre en œuvre des GDE contenant des catalyseurs métalliques ou moléculaires. En milieu aqueux, il est préférable d'utiliser une électrode avec des nanoparticules de métal supportées sur carbone plutôt qu'une électrode du même métal massif car les performances pour la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en HCOOH ainsi que la durabilité sont meilleures. Nous sommes parvenus à immobiliser des catalyseurs moléculaires sur électrodes à diffusion de gaz, tout en conservant leur activité électrocatalytique en milieu aqueux.

L'étude de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse est en cours de développement. Cette thèse a permis d'identifier certains verrous, tels que la nature de la membrane échangeuse d'ions et la quantité du polymère électrolytique entrant dans la formulation de la couche catalytique. Si les densités de courant sont élevées, il est toutefois nécessaire de parvenir à des sélectivités de réaction importantes pour envisager à terme qu'un tel procédé de valorisation de CO<sub>2</sub> puisse constituer un jour un procédé viable à l'échelle industrielle.





# Références bibliographiques

1. ADEME Panorama des voies de valorisation du CO<sub>2</sub>; **2010**.
2. Rapport, D. O. E. International Energy Outlook, U.S. Energy Information Administration, DOE/EIA-0484; **2010**.
3. Plan d'action national en faveur des énergies renouvelables. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Politique-de-developpement,13554.html>.
4. Florides, G. A.; Christodoulides, P., Environment International **2009**, 35 (2), 390-401.
5. GIEC Bilan 2007 des changements climatiques: L'atténuation des changements climatiques; **2007**.
6. Yan, L.; Brandie, M. Utilization of carbon dioxide from coal-fired power plant for the production of value-added products; **2006**.
7. Fellay, C.; Dyson, P. J.; Laurency, G., Angewandte Chemie International Edition **2008**, 47 (21), 3966-3968.
8. DNV Carbon Dioxide Utilization : Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> – Opportunities and Challenges; **2011**.
9. Allen J. Bard, L. R. F., 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, **2001**.
10. Hori, Y., Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes. In Modern Aspects of Electrochemistry, Springer: New York, **2008**; pp 89-189.
11. Schwarz, H. A.; Dodson, R. W., The Journal of Physical Chemistry **1989**, 93 (1), 409-414.
12. Surdhar, P. S.; Mezyk, S. P.; Armstrong, D. A., The Journal of Physical Chemistry **1989**, 93 (8), 3360-3363.
13. Lamy, E.; Nadjo, L.; Saveant, J. M., Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **1977**, 78 (2), 403-407.
14. Li, W.; Hu, Y. H., Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts. In Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization, American Chemical Society: Washington, DC, **2010**; pp 55-76.
15. Royer, M. E. Réduction de l'acide carbonique en acide formique. In Compt. Rend., 1870; pp 731-32; **1870**.
16. Haynes, L. V.; Sawyer, D. T., Analytical Chemistry **1967**, 39 (3), 332-338.
17. Paik, W.; Andersen, T. N.; Eyring, H., Electrochimica Acta **1969**, 14 (12), 1217-1232.

18. Bewick, A.; Greener, G. P., *Tetrahedron Letters* **1970**, 11 (5), 391-394.
19. Eggins, B. R.; Ennis, C.; Mc Connell, R.; Spence, M., *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, 27, 706-712.
20. Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M., *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (1), 89-99.
21. Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; Manassero, M., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1975**, (15), 636-637.
22. Darensbourg, D. J.; Rokicki, A.; Darensbourg, M. Y., *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103 (11), 3223-3224.
23. Frese, K. W., Jr.; Leach, S., *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, 132 (1), 259-260.
24. Canfield, D.; Frese, K. W., Jr., *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, 130 (8), 1772-1773.
25. Summers, D. P.; Leach, S.; Frese, Jr., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, 205 (1-2), 219-232.
26. Hori, Y.; Suzuki, S., *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, 130 (12), 2387-2390.
27. Hori, Y.; Kikuchi, K.; Suzuki, S., *Chemistry Letters* **1985**, 14, 1695-1698.
28. Hori, Y.; Kikuchi, K.; Murata, A.; Suzuki, S., *Chemistry Letters* **1986**, 15, 897-898.
29. Lim, R. J.; Xie, M.; Sk, M. A.; Lee, J.-M.; Fisher, A.; Wang, X.; Lim, K. H., *Catalysis Today* **2014**, 233 (0), 169-180.
30. Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J., *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 (2), 631-675.
31. Frese, K. W., Jr., In *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide* Elsevier: Amsterdam, London, New York, Tokyo, **1993**; Vol. B. P. Sullivan, K. Krist, and H. E. Guard, pp 145-216.
32. Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., *J.Electroanal.Chem.* **2006**, 594 (1), 1-19.
33. Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (37), 8510-8537.
34. Inglis, J.; MacLean, B. J.; Pryce, M. T.; Vos, J. G., *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, (0).
35. Rysselberghe, P. v.; Alkire, G. J.; McGee, J. M., *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68 (10), 2050-2055.
36. Eggins, B. R.; Bennett, E. M.; McMullan, E. A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 408, 165-171.
37. Schiffrin, D. J., *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1973**, 56, 75-95.
38. Hori, Y.; Suzuki, S., *Bull.Chem.Soc.Jpn* **1982**, 55 (3), 660-665.
39. Buxton, G. V.; Sellers, R. M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1973**, 69, 555-559.
40. Ikeda, S.; Shiozaki, S.; Susuki, J.; Ito, K.; Noda, H., *Electroreduction of CO<sub>2</sub> using Cu/Zn oxides loaded gas diffusion electrodes. In Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier: 1998; Vol. Volume 114, pp 225-230.*
41. Watanabe, M.; Shibata, M.; Kato, A.; Azuma, M.; Sakata, T., *Journal of The Electrochemical Society* **1991**, 138 (11), 3382-3389.

42. Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O., *Electrochim.Acta* **1994**, 39, 1833-1839.
43. Komatsu, S.; Yanagihara, T.; Hiraga, Y.; Tanaka, M.; Kunugi, A., *Denki Kagaku* **1995**, 63 (3), 217-224.
44. Innocent, B.; Liaigre, D.; Pasquier, D.; Ropital, F.; Léger, J. M.; Kokoh, K. B., *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, 39 (2), 227-232.
45. Detweiler, Z. M.; White, J. L.; Bernasek, S. L.; Bocarsly, A. B., *Langmuir* **2014**, 30 (25), 7593-7600.
46. Alvarez-Guerra, M.; Del Castillo, A.; Irabien, A., *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, 92 (4), 692-701.
47. Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F., *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (5), 7050-7059.
48. Peterson, A. A.; Nørskov, J. K., *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3 (2), 251-258.
49. Schouten, K. J. P.; Kwon, Y.; van der Ham, C. J. M.; Qin, Z.; Koper, M. T. M., *Chemical Science* **2011**, 2 (10), 1902-1909.
50. Bowker, M.; Hadden, R. A.; Houghton, H.; Hyland, J. N. K.; Waugh, K. C., *Journal of Catalysis* **1988**, 109 (2), 263-273.
51. Nakatsuji, H.; Hu, Z. M., *International Journal Of Quantum Chemistry* **2000**, 77 (1), 341-349.
52. Hori, Y.; Takahashi, R.; Yoshinami, Y.; Murata, A., *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 7075-7081.
53. Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Watanabe, M.; Sakata, T., *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, 137 (6), 1772-1778.
54. Sanchez-Sanchez, C. M.; Montiel, V.; Tryk, D. A.; Aldaz, A.; Fujishima, A., *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 (12), 1917-1927.
55. Innocent, B. Etude des mecanismes reactionnels de l'electro-reduction du dioxyde de carbone sur le plomb en vue de sa transformation en des composes organiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2008**.
56. Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, 60 (7), 2517-2522.
57. Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O., *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1833-1839.
58. Kaneco, S.; Iiba, K.; Ohta, K.; Mizuno, T.; Saji, A., *Electrochimica Acta* **1998**, 44 (4), 573-578.
59. Kaneco, S.; Iiba, K.; Ohta, K.; Mizuno, T.; Saji, A., *J.Electroanal.Chem.* **1998**, 441 (1-2), 215-220.
60. Kaneco, S.; Iiba, K.; Ohta, K.; Mizuno, T., *Energy Sources* **1999**, 21, 643-648.
61. Hara, K.; Kudo, A.; Sakata, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 391 (1-2), 141-147.
62. Kudo, A.; Nakagawa, S.; Tsuneto, A.; Sakata, T., *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, 140 (6), 1541-1545.
63. Hara, K.; Kudo, A.; Sakata, T., *J.Electroanal.Chem.* **1995**, 386, 257-260.

64. Kaneco, S.; Iiba, K.; Nishio, N.; Ohnishi, H.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K., *Ind.Eng.Chem.Res.* **2002**, 41 (21), 5165-5170.
65. Kaneco, S.; Iiba, K.; Ohta, K.; Mizuno, T., *Solid State Electrochem.* **1999**, 3 424-428.
66. Kaneco, S.; Iiba, K.; Mizuno, T., *Energy Sources* **2000**, 22 127-135.
67. Kyriacou, G.; Anagnostopoulos, A., *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, 23 (5), 483-486.
68. Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Watanabe, M.; Sakata, T., *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, 137 (6), 1772-1778.
69. Christophe, J.; Doneux, T.; Buess-Herman, C., *Electrocatalysis* **2012**, 3 (2), 139-146.
70. Ishimaru, S.; Shiratsuchi, R.; Nogami, G., *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147 (5), 1864-1867.
71. Chen, S.; Xia, S.; Sun, S., *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi* **2000**, 20 (5), 610-1.
72. Kudo, K.; Komatsu, K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 145 (1-2), 257-264.
73. Scibioh MA, V. B., *Proc Indian Natn Sci Acad* **2004**, 70 (3), 407-462.
74. Finn, C.; Schnittger, S.; Yellowlees, L. J.; Love, J. B., *Chemical Communications* **2012**, 48 (10), 1392-1399.
75. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, (6), 328-330.
76. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., *Helvetica Chimica Acta* **1986**, 69 (8), 1990-2012.
77. Pellissier, A. *Elaboration et étude physico-chimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires ou composites pour l'électroreduction du CO<sub>2</sub>*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, **2005**.
78. Calzaferri, G.; Hädener, K.; Li, J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1992**, 64 (2), 259-262.
79. Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, (9), 1455-1463.
80. Lee, Y. F.; Kirchoff, J. R.; Berger, R. M.; Gosztola, D., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, (22), 3677-3682.
81. Scheiring, T.; Klein, A.; Kaim, W., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, (12), 2569-2572.
82. Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outersterp, J. W. M.; Stufkens, D. J., *Organometallics* **1995**, 14 (3), 1115-1131.
83. Wong, K.-Y.; Chung, W.-H.; Lau, C.-P., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 453 (1-2), 161-169.
84. Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J., *Organometallics* **1996**, 15 (15), 3374-3387.
85. Gibson, D. H.; Yin, X., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120 (43), 11200-11201.
86. Gibson, D. H.; Yin, X.; He, H.; Mashuta, M. S., *Organometallics* **2002**, 22 (2), 337-346.
87. Agarwal, J.; Fujita, E.; Schaefer, H. F.; Muckerman, J. T., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (11), 5180-5186.

88. Benson, E. E.; Kubiak, C. P., *Chemical Communications* **2012**, 48 (59), 7374-7376.
89. Smieja, J. M.; Kubiak, C. P., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49 (20), 9283-9289.
90. Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Meyer, T. J., *Organometallics* **1988**, 7 (1), 238-240.
91. Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H. H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Pugh, J. R.; Meyer, T. J., *Inorganic Chemistry* **1992**, 31 (23), 4864-4873.
92. Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9903.
93. Windle, C. D.; Perutz, R. N., *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256 (21-22), 2562-2570.
94. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, 207 (1-2), 315-321.
95. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C., *Journal of Molecular Catalysis* **1988**, 45 (3), 381-391.
96. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J. C., *New journal of chemistry (1987)* **1990**, 14 (11), 831-839.
97. O'Toole, T. R.; Margerum, L. D.; Westmoreland, T. D.; Vining, W. J.; Murray, R. W.; Meyer, T. J., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, (20), 1416-1417.
98. Cecchet, F.; Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Paolucci, F., *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359 (12), 3871-3874.
99. Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 434 (1-2), 163-170.
100. Mahmood, M. N.; Masheder, D.; Harty, C. J., *Journal of Applied Electrochemistry* **1987**, 17 (6), 1159-1170.
101. Whipple, D. T.; Finke, E. C.; Kenis, P. J. A., *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010**, 13 (9), B109-B111.
102. Ogura, K.; Yano, H.; Tanaka, T., *Catalysis Today* **2004**, 98 (4), 515-521.
103. Hara, K.; Sakata, T., *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, 144 (2), 539-545.
104. Hara, K.; Sakata, T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1997**, 70 (3), 571-576.
105. Machunda, R. L.; Ju, H.; Lee, J., *Current Applied Physics* **2011**, 11 (4), 986-988.
106. Machunda, R. L.; Lee, J.; Lee, J., *Surface and Interface Analysis* **2010**, 42 (6-7), 564-567.
107. Tryk, D. A.; Yamamoto, T.; Kokubun, M.; Hirota, K.; Hashimoto, K.; Okawa, M.; Fujishima, A., *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, 15 (2), 113-120.
108. Yamamoto, T.; Hirota, K.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Okawa, M., *Chemistry Letters* **1998**, (8), 825-826.
109. Yamamoto, T.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Okawa, M., *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147 (9), 3393-3400.
110. S. Ikeda, T. I., K. Azuma, K. Ito, H. Noda, *Denki Kagaku* **1995**, 63, 303.
111. Cook, R. L.; MacDuff, R. C.; Sammells, A. F., *Journal of the Electrochemical Society* **1988**, 135 (6), 1320-1326.

112. Furuya, N.; Yamazaki, T.; Shibata, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 431 (1), 39-41.
113. Ikeda, S.; Ito, K.; Noda, H., *AIP Conference Proceedings* **2009**, 1136 (1), 108-113.
114. Schwartz, M.; Cook, R. L.; Kehoe, V. M.; MacDuff, R. C.; Patel, J.; Sammells, A. F., *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, 140 (3), 614-618.
115. Mignard, D.; Barik, R. C.; Bharadwaj, A. S.; Pritchard, C. L.; Ragnoli, M.; Cecconi, F.; Miller, H.; Yellowlees, L. J., *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2014**, 5, 53-59.
116. Mahmood, M. N.; Masheded, D.; Harty, C. J., *Journal of Applied Electrochemistry* **1987**, 17 (6), 1223-1227.
117. Shibata, M.; Furuya, N., *Electrochimica Acta* **2003**, 48 (25-26), 3953-3958.
118. Sonoyama, N.; Kirii, M.; Sakata, T., *Electrochemistry Communications* **1999**, 1 (6), 213-216.
119. Ogura, K.; Yano, H.; Shirai, F., *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150 (9), D163-D168.
120. Yano, H.; Shirai, F.; Nakayama, M.; Ogura, K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 519 (1-2), 93-100.
121. Koleli, F.; Balun, D., *Applied Catalysis A: General* **2004**, 274 (1-2), 237-242.
122. Akahori, Y.; Iwanaga, N.; Kato, Y.; Hamamoto, O.; Ishii, M., *Electrochemistry* **2004**, 72 (4), 266-270.
123. Dewulf, D. W.; Bard, A. J., *Catalysis Letters* **1988**, 1 (1), 73-79.
124. Cook, R. L.; MacDuff, R. C.; Sammells, A. F., *Journal of the Electrochemical Society* **1988**, 135 (6), 1470-1471.
125. Hori, Y.; Ito, H.; Okano, K.; Nagasu, K.; Sato, S., *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 2651-2657.
126. Komatsu, S.; Tanaka, M.; Okumura, A.; Kungi, A., *Electrochimica Acta* **1995**, 40 (6), 745-753.
127. Centi, G.; Perathoner, S.; Wine, G.; Gangeri, M., *Green Chemistry* **2007**, 9 (6), 671-678.
128. Yoshida, T.; Tsutsumida, K.; Teratani, S.; Yasufuku, K.; Kaneko, M., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, (7), 631-633.
129. Klemperer, W. G.; Zhong, B., *Inorganic Chemistry* **1993**, 32 (25), 5821-5826.
130. Garelli, N.; Vierling, P., *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (11), 3046-3051.
131. Chardon-Noblat, S.; Cripps, G. H.; Deronzier, A.; Field, J. S.; Gouws, S.; Haines, R. J.; Southway, F., *Organometallics* **2001**, 20 (8), 1668-1675.
132. Chardon-Noblat, S.; Pellissier, A.; Cripps, G.; Deronzier, A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 597 (1), 28-38.
133. Engle, R., *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **2011**, 9 (1), 014501-014501.
134. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.
135. Fabien Miomandre, S. S., Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault, 2<sup>e</sup> édition ed.; Dunod: **2011**.
136. Vivier, V., *Microélectrode à cavité UMEC*, Ed. **2009**.

137. Le Page, J.-F.; Cosyns, J.; Courty, P., Ed. Technip: Paris, **1978**.
138. Antolini, E., Applied Catalysis B: Environmental **2009**, 88 (1–2), 1-24.
139. Qi, J.; Gao, Y.; Tang, S.; Jiang, L.; Yan, S.; Guo, J.; Xin, Q.; Sun, G., Chinese Journal of Catalysis **2006**, 27 (8), 708-712.
140. Małecki, A.; Małecka, B., Thermochemica Acta **2006**, 446 (1–2), 113-116.
141. Cseri, T.; Békássy, S.; Kenessey, G.; Liptay, G.; Figueras, F., Thermochemica Acta **1996**, 288 (1–2), 137-154.
142. Małecki, A.; Małecka, A.; Gajerski, R.; Prochowska-Klisch, B.; Podgórecka, A., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **1988**, 34 (1), 203-209.
143. Jackson, J. G.; Fonseca, R. W.; Holcombe, J. A., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **1995**, 50 (12), 1449-1457.
144. Wu, J.; Risalvato, F.; Zhou, X.-D., ECS Transactions **2012**, 41 (33), 49-60.
145. Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K., Bull.Chem.Soc.Jpn **1987**, 60, 2517-2522.
146. Vassiliev, Y. B.; Bagotzky, V. S.; Osetrova, N. V.; Khazova, O. A.; Mayorova, N. A., J.Electroanal.Chem. **1985**, 189 (2), 271-294.
147. Wu, J.; Sharma, P. P.; Harris, B. H.; Zhou, X.-D., Journal of Power Sources **2014**, 258 (0), 189-194.
148. Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Chemistry Letters **1985**, (3), 405-406.
149. Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Organometallics **1987**, 6 (1), 181-186.
150. Ishida, H.; Fujiki, K.; Ohba, T.; Ohkubo, K.; Tanaka, K.; Terada, T.; Tanaka, T., Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **1990**, (7), 2155-2160.
151. Ishida, H.; Tanaka, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **1987**, (2), 131-132.
152. Chardon-Noblat, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M. N.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., Inorganic Chemistry **1994**, 33 (19), 4410-4412.
153. Chardon-Noblat, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M. N.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., American Chemical Society: **1994**; Vol. 33, pp 4410-4412.
154. Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **1994**, (2), 189-191.
155. Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R., Inorganic Chemistry **1994**, 33 (13), 2961-2967.
156. Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., J. Electroanal. Chem. **1998**, 444 (2), 253-260.
157. Pérez-Rodríguez, S.; Rillo, N.; Lázaro, M. J.; Pastor, E., Applied Catalysis B: Environmental **2015**, 163 (0), 83-95.
158. Li, H.; Oloman, C., Journal of Applied Electrochemistry **2005**, 35 (10), 955-965.
159. Peighambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M., International Journal of Hydrogen Energy **2010**, 35 (17), 9349-9384.
160. Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A.; Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T.; Zhuang, L., Energy & Environmental Science **2014**.
161. Sahu, A. K.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; Shukla, A. K., Bull Mater Sci **2009**, 32 (3), 285-294.



162. Kreuer, K.-D.; Paddison, S. J.; Spohr, E.; Schuster, M., *Chemical Reviews* **2004**, 104 (10), 4637-4678.
163. Ioroi, T.; Kitazawa, N.; Yasuda, K.; Yamamoto, Y.; Takenaka, H., *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147 (6), 2018-2022.
164. Narayanan, S. R.; Haines, B.; Soler, J.; Valdez, T. I., *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 158 (2), A167-A173.
165. Aeshala, L. M.; Uppaluri, R. G.; Verma, A., *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2013**, 3–4, 49-55.

# Glossaire

AEM : Membrane Échangeuse d'Anions (*Anion Exchange Membrane*)  
AME : Assemblage Membrane Electrode (*Membrane Electrode Assembly*)  
ASTM : *American Society for Testing and Material*  
ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique  
BAG : Boîte à Gants  
bpy : 2,2'-bipyridine  
CE : Contre Electrode  
CEM : Membrane Échangeuse de Cation (*Cation Exchange Membrane*)  
CV : Carbone Vitreux  
DCP : Densité de Courant Partielle  
DMF : Diméthylformamide  
dmp = dmbpy : 4,4'-diméthyle-é,é'-bipyridine  
 $E_{app}$  : Potentiel appliqué  
EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy  
EM : Électrode Modifiée  
ENH : Électrode Normale à Hydrogène  
ET : Électrode de Travail  
FM : Feutre modifié  
GC : chromatographie en phase gazeuse (*Gas Chromatography*)  
GDE : Electrode à Diffusion de Gaz (*Gas Diffusion Electrode*)  
GDL : Membrane à Diffusion de Gaz (*Gas Diffusion Layer*)  
Gtep : GigaTonne Equivalent Pétrole  
HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance  
isPr : isopropyle  
M/C : Metal sur Carbone  
Me : méthyle  
MEC : Micro-Electrode à Cavité  
MeCN : Acétonitrile  
MM : Masse Molaire  
 $P_{atm}$  : Pression Atmosphérique  
POE : PolyOxyEthylène  
Ppyr : Polypyrrole  
PVDF : PolyVinylidene Fluoride  
pyr : Pyrrole  
REC : Réduction Electro-Catalytique  
Ref : Référence  
Rf : Rendement faradique  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SPE : Electrolyte Polymère Solide (*Solid Polymer Electrolyte*)

TBAP : Perchlorate de Tétra-ButhylAmmonium

TEAP : Perchlorate Tetra-EthylAmmonium

THF :Tetrahydrofurane

TOF : Turn Over Frequency

TON : Turn Over Number

VC : Voltammétrie Cyclique ou voltammogramme cyclique





## **Résumé :**

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la valorisation du CO<sub>2</sub> par voie électrochimique. Il est consacré en grande partie à l'élaboration et l'étude physico-chimique d'électrodes à diffusion de gaz (GDE), dans le but de mieux comprendre les mécanismes et les paramètres déterminants pour l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> avec ce type d'électrodes poreuses. Cette étude est articulée autour de deux axes principaux, le premier concerne des catalyseurs métalliques et le second se focalise sur des catalyseurs moléculaires.

Le premier axe est relatif à la préparation, la caractérisation et l'étude électrochimique de catalyseurs de Cu, Co, In, Zn, Bi, Fe et Pb supportés sur poudre de carbone poreux. La mise en œuvre de ces catalyseurs sous forme de GDE a été étudiée, ainsi que leur activité électrocatalytique vis-à-vis la réduction du CO<sub>2</sub>. En milieu aqueux, les GDE contenant de l'indium ont permis d'obtenir les meilleurs rendements faradiques pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en acide formique. Par comparaison avec une plaque métallique d'indium, les GDE-In/C montrent des performances catalytiques améliorées et une meilleure résistance aux impuretés de l'électrolyte. Nous avons montré, qu'en phase aqueuse, l'apport de CO<sub>2</sub> gaz en continu à travers une GDE entraînait une amélioration de l'activité du catalyseur supporté. Ceci met en évidence l'intérêt d'utiliser des métaux sous forme de particules dispersées au sein d'une GDE plutôt que des électrodes métalliques massives.

Le second axe de cette étude a fait appel à trois complexes dimère de ruthénium de formule générale [Ru(L)(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. L'étude des propriétés redox de ces précurseurs de catalyseurs contenant des ligands L (bipyridine) diversement substitués a permis de mettre en évidence la formation de polymères à liaisons Ru-Ru par électroréduction. Le ligand portant une fonction pyrrole permet, au préalable, la formation d'un film de polypyrrole conférant au catalyseur une meilleure stabilité et de meilleures performances catalytiques. Différentes stratégies d'immobilisation de ces complexes sur carbone poreux ont été utilisées pour obtenir des GDE modifiées. Cette étude a permis de mieux comprendre l'interaction entre le catalyseur moléculaire et le support lors de la réduction du CO<sub>2</sub>. Nous avons ainsi montré que l'activité électrocatalytique du catalyseur supporté sur GDE était maintenue en milieu aqueux.

Parallèlement à ce travail fondamental, un pilote de laboratoire a été développé pour effectuer la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en phase gaz, afin de s'affranchir de limitations rencontrées en milieu aqueux, telles que la solubilité du CO<sub>2</sub> et la séparation des produits de la réaction. Cette étude en cours de développement a permis d'identifier certains verrous, notamment la nature de la membrane échangeuse d'ions ainsi que la nature et la proportion du polymère électrolytique entrant dans la formulation de la couche catalytique. Ce travail apporte des connaissances fondamentales et des réponses concrètes qui permettront probablement qu'un tel procédé de valorisation du CO<sub>2</sub> puisse constituer un jour un procédé viable à l'échelle industrielle.

**Title:** Selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide on gas diffusion electrodes

## **Abstract:**

This thesis concerns the valorization of CO<sub>2</sub> by electrochemical means. It is largely devoted to the preparation and physico-chemical study of gas diffusion electrodes (GDE) in order to better understand the mechanisms and key parameters for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using this type of porous electrode. This study revolves around two main axes, the first is related to metal catalysts and the second is focused on molecular catalysts.

The first axis deals with the preparation, characterization and electrochemical properties of Cu, Co, In, Zn, Bi, Pb and Fe catalysts supported on porous carbon powder. Their implementation to form GDE and their electrocatalytic activity toward CO<sub>2</sub> reduction were studied. In aqueous medium, the GDE containing indium allowed obtaining the highest Faraday yields for electroreduction of CO<sub>2</sub> to formic acid. In comparison with a metallic indium foil, the GDE-In/C showed improved catalytic performance and improved resistance to the electrolyte's impurities. We demonstrated that in the aqueous phase, a continuous flow of CO<sub>2</sub> through a GDE resulted in an improved reactivity of the supported catalyst. This highlights the advantage of using dispersed metal particles on GDE rather than metal foil electrodes.

The second axis of this study focuses on three dimeric ruthenium complexes with the general formula [Ru(L)(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. The study of the redox properties of these catalyst precursors containing variously substituted L (bipyridine) ligands, allowed the formation of polymer bonds of Ru-Ru by electroreduction to be demonstrated. The ligand with a pyrrole functional group allows for the prior formation of a polypyrrole film, conferring improved catalyst stability and enhancing the catalytic performance. Different ways of immobilizing the complex on porous carbon have been used to obtain modified GDE. This study provided insight into the interaction between the molecular catalyst and the catalyst carrier during the CO<sub>2</sub> reduction. We have demonstrated that the electrocatalytic activity of the catalyst deposited on the GDE is maintained in an aqueous medium.

Alongside this fundamental work, a laboratory pilot was developed to perform the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in the gas phase, in order to overcome limitations encountered in an aqueous medium, such as CO<sub>2</sub> solubility and reaction products separation. This under development study has not only identified obstacles, including the nature of the ion exchange membrane, but has also identified the nature and proportion of the polymer electrolyte used in the formulation of the catalyst layer. This work has provided fundamental knowledge and concrete answers which probably allow one day that such a process as CO<sub>2</sub> valorization may be viable on an industrial scale.