



HAL
open science

Étude électrochimique de complexes moléculaires à base de métaux de transition non-précieux pour applications énergétiques

Joumada Al Cheikh

► **To cite this version:**

Joumada Al Cheikh. Étude électrochimique de complexes moléculaires à base de métaux de transition non-précieux pour applications énergétiques. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS038 . tel-02119265

HAL Id: tel-02119265

<https://theses.hal.science/tel-02119265v1>

Submitted on 3 May 2019

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.

NNT : 2019SACLS038

Étude électrochimique de complexes moléculaires à base de métaux de transition non-précieux pour applications énergétiques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay,
préparée à l'Université Paris-Sud.

**École doctorale n°571 : Sciences Chimiques : Molécules,
Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)**

Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 29 janvier 2019, par

Joumada Al Cheikh

Composition du Jury :

M. Frédéric Kanoufi Directeur de Recherche, Université Paris Diderot	Rapporteur
M. Lionel Santinacci Chargé de Recherche, HDR, Aix-Marseille Université	Rapporteur
M. Emmanuel Cadot Professeur, Université de Versailles-Saint-Quentin	Président
M. Christian Beauger Chercheur, HDR, Mines ParisTech	Examineur
M. Alireza Ranjbari Maître de Conférences, Université Paris-Sud	Invité, co-encadrant
M. Loïc Assaud Maître de Conférences, Université Paris-Sud	Examineur, co-encadrant
M. Pierre Millet Professeur, Université Paris-Sud	Directeur de thèse

Dédicace....

Je dédie ce travail à :

Mon père affectueux ;

Ma mère ayant toujours fait des sacrifices pour nous aider;

Mes adorables frères ;

Mon adorable petite sœur ;

Et toute ma famille « Al Cheikh » ;

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur sacrifice et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura exprimer la profondeur de mes sentiments.

Remerciements

Remerciements :

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie Moléculaire et Matériaux d'Orsay (ICMMO) au sein de l'«Équipe de Recherche et d'Innovation en Electrochimie pour l'Énergie (ERIEE) », sous la direction du **Professeur Pierre Millet**.

Je remercie Monsieur **David Aitken, Professeur à l'Université Paris-Sud et directeur de l'ICMMO**, pour m'avoir accueillie au sein de l'Institut (ICMMO) qu'il dirige.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse **Monsieur Pierre Millet, Professeur à l'Université Paris-Sud**, d'avoir accepté de diriger ce travail. Ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées durant ces trois années, ainsi que les efforts dans la dernière ligne droite, je le remercie chaleureusement.

Je remercie sincèrement **Monsieur Loïc Assaud, Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud**, pour son encadrement au cours de ces travaux. Merci d'avoir été sans cesse disponible et enthousiaste, que ce soit pour une discussion ou pour affronter mes montages d'électrochimie, et ce avec une grande patience, toujours armée de nouvelles idées. Merci de m'avoir continuellement « tirée vers le haut », et d'avoir réussi à me guider quelle que soit la situation.

Je remercie aussi **Monsieur Alireza Ranjbari, Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud**, qui a également encadré ce travail, pour ses conseils, son investissement, et son écoute. Merci de m'avoir initiée et convertie à l'électrochimie, puis de m'avoir attirée dans le monde de la recherche. Ce fut une belle expérience, riche et intense !

Je tiens également à remercier les permanents de l'équipe «ERIEE » avec qui j'ai pu profiter de leurs conseils et leur richesse scientifique. **Monsieur Sylvain Franger, Professeur à l'Université Paris-Sud**, pour toutes ses discussions scientifiques enrichissantes dans le domaine de la spectroscopie d'impédance électrochimique. J'adresse également ici mes remerciements à **Monsieur Jean-Marc Duffault, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud** pour ses conseils en chimie organique.

Au sein de l'ICMMO, je souhaite à remercier spécialement les différents membres de la plateforme technique. Je tiens à remercier plus particulièrement **Madame Diana Dragoë, Ingénieur de Recherche à l'ICMMO**, pour son aide et son temps consacré pour faire des mesures XPS et **Monsieur François Brisset, Ingénieur de Recherche à l'ICMMO**, pour son aide dans les mesures MEB.

J'exprime mes chaleureux remerciements au **Docteur Angel Villagra, ancien postdoc de l'équipe ERIEE à l'ICMMO**, pour son aide, pour son temps consacré à ma formation sur tous les équipements électrochimiques, pour ses conseils scientifiques toujours très intéressants. Avec lui, je ne suis jamais sentie toute seule dans le laboratoire.

Je remercie également, **Docteur Manuel Antuch Cubillas, postdoc de l'équipe ERIEE à l'ICMMO**, pour ses conseils et son aide dans les simulations. Je tiens aussi à remercier chaleureusement, **Docteur Alexandre Pradon, postdoc de l'équipe ERIEE à l'ICMMO**, pour son aide, ses conseils scientifiques et son investissement à régler des problèmes dans les expériences.

Et finalement, je tiens à remercier toute l'équipe ERIEE et plus particulièrement, **Monsieur Parviz Allazov, Docteur Waleed Al Roubi, Monsieur Juan Ugalde, Docteur Franck Ferreira Gomes, Monsieur Arun Kumar Meena, Madame Tiphaine Plattard, Docteur**

Remerciements

Remith Pongilat et **Monsieur Antoine Desrues**, pour leur aide et leur présence amicale qui ont ajouté de la bonne humeur au laboratoire.

Je tiens à remercier **Docteur Frédéric Kanoufi, Directeur de recherche à l'Université Paris Diderot** et **Docteur Lionel Santinacci, Chargé de recherche à l'Université d'Aix-Marseille**, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également au **Professeur Emmanuel Cadot, Université de Versailles-Saint-Quentin** et au **Docteur Christian Beauger, Chercheur à l'Ecole Mines ParisTech**, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en qualité d'examineurs.

Je tiens également à remercier **Madame Annie Millet** pour sa gentillesse envers moi et sa disponibilité permanente pour l'impression de posters ainsi que **Madame Corinne Ruello** pour son aide constante dans les démarches administratives à l'école doctorale. Merci également au **Dr. Anne-Lucie Teillout** d'avoir fait partie de mon comité de suivi de thèse et pour les conseils donnés.

Je tiens à remercier le **Professeur Yan Z. Voloshin** pour leur précieuse collaboration scientifique et leur synthèse des complexes moléculaires utilisés au cours de ma thèse.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tous les anciens et nouveaux post-docs, thésards et stagiaires du laboratoire avec qui j'ai travaillé. Enfin, c'est l'ensemble du personnel du Laboratoire **ERIEE**, permanents et non permanents, ainsi que tous ceux qui ont contribué même de loin à la réalisation de cette thèse, pour tous les bons moments passés ensemble : les pauses café, les conversations et surtout leur disponibilité pour les discussions scientifiques.

Je tiens également à remercier l'association libanaise **Azm & Saade** pour le support financier durant la préparation de ce travail de thèse.

Ayant été toujours motivée et enthousiaste dans ma vie, je tiens à remercier chaque membre de ma famille et je m'adresse plus particulièrement à mon père, ma mère, mes frères et ma petite sœur pour leur soutien et leur sacrifice inoubliable. Ils ont toujours été là pour m'accompagner, m'aider et m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail.

Finalement, je tiens à remercier très chaleureusement mes amis pour leur soutien que j'adresse plus particulièrement à **Melodie El Mekdad, Farah Haidar, François Karim Kassab, Layth Al Dandachi, Rabiaa Harmouche, Oussama Osman, Ammar Hassoun avec sa femme Rayan Al Khatib, Ahmad Abdallah** et **Leen Karaa**. C'est lorsque les temps sont durs, surtout qu'on est loin de la famille, et que rien ne va que l'on reconnaît ses vrais amis. Ce sont ceux qui sont là pour aider à passer les moments difficiles et qui sont là pour en rire lorsque ça va mieux.

Joumada Saïd Al Cheikh

Remerciements

Table des Matières

Table des matières

Table des matières.....	5
Liste des abréviations.....	9
Introduction générale :.....	13
Chapitre I : Contexte, État de l'art et Objectifs de thèse	18
1. Contexte énergétique :	18
1.1. Problématique de l'énergie :	18
1.2. Energies renouvelables et vecteurs énergétiques :.....	21
1.2.1. H ₂ un vecteur énergétique de demain :	22
1.2.2. Principales méthodes de production de dihydrogène :	23
2. Production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau :.....	24
2.1. Principe et différentes techniques de l'électrolyse de l'eau :.....	24
2.2. Aspects thermodynamiques ¹⁰ :.....	29
2.3. Technologie PEM :.....	31
2.3.1. Principe de l'électrolyse PEM :	31
2.3.2. Différentes parties d'un électrolyseur PEM :.....	32
3. L'électro-catalyse moléculaire pour la réduction du proton :.....	35
3.1. Des hydrogénases vers des complexes moléculaires biomimétiques :.....	35
3.1.1. Principe des hydrogénases :.....	35
3.1.2. Cycle catalytique :.....	35
3.2. Les différents complexes étudiés dans la littérature	37
3.2.1. Les complexes de cobalt :.....	37
3.2.2. Les complexes de Nickel :.....	40
3.2.3. Les complexes de fer :	43
3.2.4. L'électro-catalyse hétérogène :.....	44
3.2.5. La multiplicité des mécanismes : une caractéristique des réactions électro-catalytiques en phase hétérogène et homogène :	46
4. Objectif du travail de thèse :.....	47
Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation	50
1. Équipement électrochimique: cellule à électrolyte liquide :.....	50
2. Voltampérométrie cyclique à balayage de potentiel:.....	51
2.1. Définition :.....	51
2.2. Principe :	51
2.3. Informations recherchées :	54
3. Chronoampérométrie :	54

Table des Matières

3.1.	Définition :	54
3.2.	Principe :	54
3.3.	Informations recherchées :	55
4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	56
4.1.	Définition :	56
4.2.	Principe :	57
4.3.	Informations recherchées :	58
5.	Microscopie électrochimique à balayage (SECM) :	60
5.1.	Définition :	60
5.2.	Principe :	61
5.3.	Les modes de fonctionnement :	62
5.3.1.	Le Mode feedback (fb-SECM) :	62
5.3.2.	Le mode redox compétition (RC-SECM) :	64
5.3.3.	Le mode alternatif courant (AC-SECM) :	65
6.	Électrolyseur PEM :	67
6.1.	Cellule à électrolyte solide :	67
6.2.	Les assemblages membranes-électrodes (AME) :	68
6.3.	Les compartiments anodiques et cathodiques :	69
6.4.	Préparation des membranes AME :	69
Chapitre III : Étude et caractérisation de l'activité électrocatalytique de clathrochélates de cobalt et de fer pour la réduction du proton.....		72
1.	Les complexes de clathrochélates de formule : $[M(dRg)_3(BX)_2]$:	72
2.	Propriétés électrochimiques en phase homogène :	73
2.1.	Clathrochélate de métal de transition M de formule $[M(dRg)_3(BX)_2]$:	73
2.2.	Etude des propriétés électrochimiques :	74
2.3.	Détermination des coefficients de diffusion :	77
3.	Effet électrocatalytique en phase homogène:	79
3.1.	Réduction de H^+ provenant de différentes sources de proton :	79
3.1.1.	Activité électrocatalytique du complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$:	79
3.1.2.	Etude de la stabilité du complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$ par UV-visible:	82
3.1.3.	Activité électrocatalytique du complexe $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$:	83
3.1.4.	Etude de la stabilité du complexe $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ par UV-visible:	84
3.1.5.	Activité électrocatalytique du complexe $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$:	85
3.1.6.	Etude de la stabilité du complexe $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$ par UV-visible:	87
3.2.	Comparaison des performances des trois complexes:	88
3.2.1.	Surtension et constantes cinétiques :	88
3.2.2.	Pente de Tafel et mécanisme réactionnel :	92

Table des Matières

3.2.3. Mesures impédancemétriques en phase homogène :	93
3.2.4. Comparaison des performances des trois catalyseurs par détermination du TOF (<i>Turnover frequency</i>) :	97
4. Effet électrocatalytique en phase hétérogène :	98
4.1. Préparation des électrodes modifiées et étude morphologique:	98
4.2. Etude électrochimique des électrodes modifiées :	100
4.2.1. Dans un milieu à pH neutre :	100
4.2.2. Dans un milieu acide (pH = 1) :	101
4.2.3. Étude de la stabilité des électrodes modifiées à pH acide :	103
4.3. Détection de dihydrogène produit par chromatographie en phase gazeuse :	104
5. Conclusion :	107
Chapitre IV : Electro-greffage de catalyseurs moléculaires pour la réduction du proton	110
1. Catalyseur étudié de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_7\text{O}_2\text{H}_6)_2]$:	111
2. Généralités sur les dérivés de sels de diazonium :	112
3. Synthèse in situ du sel de diazonium :	112
4. Electro-greffage de sels de diazonium - dérivés de NO_2 :	113
6. Greffage chimique du clathrochélate de cobalt :	114
7. Effet bloquant de l'interface électrochimique modifiée :	114
8. Caractérisation morphologique et chimique de l'électrode :	115
9. Caractérisation de la surface par microscopie à force atomique (AFM) :	116
10. Mise en évidence de la modification de la surface par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) :	117
11. Etude électrochimique du clathrochélate de cobalt en phase homogène :	118
12. Etude électrochimique du clathrochélate de cobalt en phase hétérogène et effet électrocatalytique :	119
13. Conclusion :	126
Chapitre V : Caractérisation par microscopie électrochimique à balayage (SECM) d'électrodes modifiées	128
1. Étude préliminaire d'une surface d'or par microscopie électrochimique à balayage :	128
1.1. Voltampérogramme de la pointe:	128
1.2. Courbe d'approche:	129
1.3. Images SECM:	131
1.4. Etude impédancemétrique:	132
1.4.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (en mode courant alternatif):	132
1.4.2. Simulation des diagrammes d'impédance expérimentaux :	133
2. Étude de la réaction de production de dihydrogène par SECM :	135
2.1. Système étudié (dépôt catalytique):	135
2.2. Voltampérométrie cyclique de la pointe avec le couple H^+/H_2 comme médiateur redox:	136

Table des Matières

2.2.1.	Voltampérométrie cyclique (CV) de la pointe sans polarisation de la surface :	136
2.2.2.	Voltampérométrie cyclique (CV) de la pointe avec polarisation de la surface :	137
2.3.	Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée:	139
2.3.1.	Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée par $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:	139
2.3.2.	Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée par $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:	140
2.3.3.	Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée par $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:	141
2.4.	Courbes d'approche utilisant différents modes:	142
2.4.1.	Courbe d'approche en oxydant H_2 sur l'UME de platine à différents potentiels appliqués à la surface :	142
2.4.2.	Courbe d'approche en réducteur H^+ sur platine à différents potentiels appliqués à la surface (mode redox-compétition) :	144
2.4.3.	Comparaison à un potentiel donné d'une surface modifiée et d'une surface non modifiée: 145	
2.4.4.	Images SECM:	148
2.4.5.	Spectroscopie d'impédance électrochimique, SECM en mode courant alternatif:	149
3.	Conclusion et perspectives du chapitre :	154
	Conclusion générale :	155
	Annexes	157
	Annexe I :	158
	Annexe II :	159
	Annexe III :	160
	Références bibliographiques :	161

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Le système d'unités CGS (centimètre-gramme-seconde) a été utilisé.

<i>A</i>	Absorbance
ACN	Acétonirile
AME	Assemblage membrane électrodes
<i>A</i>	Coefficient de transfert de charge
[cat]	Concentration du catalyseur
CBTs	Bandes de transfert de charge
C_{dc}	Capacité de la double couche
CNTs	Nanotubes de carbone
CV	Voltampérométrie cyclique
<i>D</i>	Coefficient de diffusion de l'espèce redox <i>R</i> en solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Ddp	Différence de potentiel
DMF	Diméthylfluoramide
<i>E</i>	Potentiel imposé, en V par rapport à une référence
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
\mathcal{E}	Coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
ECS ou SCE	Electrode au calomel saturé
EIS / SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ENH	Électrode normale à hydrogène
EnR	Énergies renouvelables
E_{HA/H_2}°	Potentiel standard de réduction de l'acide HA
E_{HER}	Potentiel de la réaction de dégagement de dihydrogène
EPC	Élément à phase constante
<i>F</i>	Fréquence

Liste des abréviations

F	Constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de réaction (kJ.mol^{-1})
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GC	<i>Glassy carbon</i> (carbone vitreux)
$\Delta_r H^\circ$	Enthalpie de réaction (kJ.mol^{-1})
HER	Réaction d'évolution de l'hydrogène
$i_{T,\infty}$	Courant limite de diffusion
IEA	Agence Internationale de l'Énergie
j_p	Densité de courant de pic
K	Constante cinétique ($\text{mol}^{-2}.\text{l}^2.\text{s}^{-1}$)
k_{surface}	Constante cinétique de transfert de charge apparente de la surface
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mtep	Million Tonnes Equivalent Pétrole
H	Surtension
nBu_4NPF_6	Tétrabutylammonium hexafluorophosphate
OER	Réaction d'évolution du dioxygène
P	Pression
PCI	Pouvoir combustible inférieur
PEM	<i>Proton exchange membrane</i>
PGM	Métaux du groupe du platine
Q_c	Charges capacitives
Q_f	Charges faradiques
R	Constante de gaz parfait, $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
R_D	Résistance de diffusion
R_{el}	Résistance de l'électrolyte

Liste des abréviations

R_{tc}	Résistance de transfert de charge
R_{Ω}	Impédance purement résistive des câbles de mesure
RG	Paramètre adimensionnel lié au rayon de l'UME
R_g	Rayon du capillaire du verre
RPE	Résonance paramagnétique électronique
$\Delta_r S^\circ$	Entropie de réaction ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
SECM	Microscopie électrochimique à balayage
SLIT	Systèmes linéaires et invariant dans le temps
T	Température
TBAP	Tétraabutylammoniumperchlorate
TOF	<i>Turn over frequency</i>
TON	<i>Turn over number</i>
τ_D	Constante de temps de diffusion
UME	Ultramicroélectrode
UPD	<i>Under potential deposition</i>
WEC	<i>World Energy Council</i>
WETO	<i>World Energy Technology Outlook</i>
WTFC	<i>World Total Final Consumption</i>
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
Z_D	Impédance de diffusion
Φ	Déphasage
Ω	Pulsation

Liste des abréviations

Introduction Générale

Introduction générale :

Les besoins énergétiques de l'humanité augmentent de manière proportionnelle à la population mondiale et à son niveau de vie moyen. Depuis les débuts de la révolution industrielle jusqu'à nos jours, ces besoins ont été satisfaits en grande partie par la combustion de composés hydrocarbonés issus de la photosynthèse naturelle et de la lente décomposition de la biomasse végétale. Ces ressources fossiles telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon ont le mérite d'être abondantes, mais elles ont le gros inconvénient d'être non-renouvelables, tout au moins à l'échelle des besoins humains. Leur utilisation massive pose à la fois des problèmes économiques et des problèmes environnementaux majeurs. En particulier, le déversement dans le réservoir atmosphérique du carbone extrait des profondeurs du sous-sol se fait sous forme de dioxyde de carbone, un puissant gaz à effet de serre (GES). L'augmentation continue de sa concentration atmosphérique conduit à un réchauffement climatique d'ampleur que même les plus sceptiques renoncent progressivement à nier. Le remplacement de ces sources primaires par des sources renouvelables, au premier rang desquelles figure le rayonnement du soleil, laisse espérer la mise en place de filières énergétiques vertueuses, sans impact environnemental significatif. Le caractère intermittent de ces sources exige la mise en place d'une phase de stockage plus ou moins longue entre la production et le service énergétique rendu, et ce, sur des capacités extrêmement importantes. L'idée directrice est de convertir le flux photonique incident (ou ses dérivés issus de divers processus d'interaction avec le globe terrestre) en électricité (les technologies existent), de stocker l'électricité sous une « forme adéquate » et de la restituer (ré-électrification) en temps différé. Compte tenu des volumes nécessaires, la « forme adéquate » semble devoir être une forme chimique, l'espèce synthétisée devenant alors un vecteur énergétique chimique. L'hydrogène moléculaire issu de l'eau (tellement abondante et régénérée en fin de cycle) est ainsi considéré comme le candidat le plus prometteur pour assurer ce rôle. Le réacteur électrochimique (en charge ou décharge) est donc appelé à jouer un rôle majeur puisque par définition, c'est lui qui permet d'assurer l'interconversion entre vecteur énergétique électrique et chimique.

Notre travail de thèse concerne donc l'électrolyse de l'eau, c'est-à-dire la décomposition des molécules d'eau en hydrogène et oxygène moléculaire à l'aide d'un courant électrique continu. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à un procédé technologique fonctionnant au voisinage des conditions ambiantes de température et de pression. La chaîne galvanique utilisée contient une fine couche d'électrolyte polymère à conduction protonique. Le procédé est désigné dans la littérature par son acronyme anglo-saxon PEM qui signifie « polymer electrolyte membrane » ou « proton exchange membrane ». Parmi les deux demi-réactions qui se produisent aux deux interfaces, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à celle de la cathode, c'est-à-dire au processus de réduction des porteurs de charge ionique en circulation dans l'espace interpolaire (les protons) en hydrogène moléculaire. La demi-réaction opposée n'a donc pas été considérée dans ce travail. Cette demi-réaction de réduction électrochimique du proton en

Introduction Générale

dihydrogène moléculaire, en milieu aqueux acide, est aujourd'hui perçue comme une réaction de grand intérêt sociétal. Le matériau le plus efficace pour la réaliser est le platine. Le cours actuel de ce matériau « noble » sur les marchés fait rapidement réaliser que le déploiement à grande échelle de l'électrolyse de l'eau PEM nécessitera l'utilisation de solutions alternatives.

L'enjeu actuel en Recherche académique et appliquée consiste donc à identifier des catalyseurs à base de métaux de transition non-précieux, afin de remplacer le platine trop onéreux et trop sensible à l'empoisonnement chimique. Les nanosciences en général, et la nanostructuration des interfaces électrochimiques en particulier, offrent la perspective de construire des interfaces sur mesure, utilisant de très faibles quantités (de l'ordre du picogramme par cm^2 d'aire active) de ces métaux. Au-delà de la nanoparticule abondamment utilisée jusqu'à présent, le site catalytique moléculaire individuel fonctionnalisé sur substrat est le nouveau Graal de l'électrochimiste. L'électrocatalyse moléculaire offre en effet une palette incroyablement riche de molécules organométalliques (appelés complexes moléculaires) susceptibles, grâce à leurs propriétés électroniques modulables et à leur stéréochimie contrôlée, de produire des sites réactionnels adaptés aux demi-réactions d'intérêt, et d'apporter des solutions à ces problèmes de stockage de grande capacité.

Dans ce contexte général, notre recherche s'est focalisée sur l'étude des propriétés électrocatalytiques de quelques molécules choisies issues de la vaste famille des clathrochélates de métaux de transition, en particulier ceux comprenant un centre métallique M électroactif ($M = \text{Co}$ ou Fe). Nous avons étudié de manière systématique (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et microscopie électrochimique à balayage) quelques propriétés clés de ces complexes, notamment leur capacité à catalyser la réduction du proton en dihydrogène (réaction de dégagement d'hydrogène, HER) en milieu aprotique et en milieux aqueux.

D'un point de vue méthodologique, ces propriétés ont été mesurées par des ajouts contrôlés de proton dans des milieux contenant le clathrochélate d'intérêt en solution dans un solvant aprotique. Nous avons utilisé deux acides organiques et deux acides inorganiques comme sources de proton afin de mieux contrôler la concentration introduite (le pH) qui dicte la stabilité chimique de ces complexes.

Afin d'exacerber les propriétés électro-catalytiques de ces complexes moléculaires et de construire des interfaces électrochimiques stables et hautement actives, nous avons également élaboré des électrodes modifiées, c'est-à-dire des électrodes à base de substrats fonctionnalisés en surface par dépôt de couches minces de clathrochélates. L'objectif final visé est de construire des couches bidimensionnelles compactes d'électro-catalyseurs. Pour cela, nous avons utilisé une technique d'électro-greffage mettant en jeu la chimie des sels de diazonium, ce qui permet de fonctionnaliser les complexes moléculaires à propriétés électrocatalytiques par formation de liaisons covalentes. La caractérisation physique de ces surfaces/interfaces a été réalisée par microscopie électrochimique à balayage, à l'aide d'un équipement performant installé au sein de l'équipe d'accueil pour les besoins spécifiques de ce travail de thèse.

Introduction Générale

Les mesures de performances électrocatalytiques des complexes étudiés (que ce soit en phase homogène ou sous forme d'électrodes modifiées) ont été complétées par le dosage du dihydrogène produit par chromatographie en phase gazeuse. Des bilans faradiques voisins de 80% ont été obtenus en milieu organique aprotique avec ajout contrôlé de protons mais également en milieu aqueux acide (de manière à être au plus proche des conditions de fonctionnement des électrolyseurs industriels).

D'un point de vue plus appliqué, notre travail a consisté à identifier les catalyseurs moléculaires ayant des performances suffisamment élevées pour présenter une alternative crédible au remplacement du platine, à la fois en termes de surtension, de densité de courant enregistrées et de stabilité électrochimique. Les résultats obtenus ouvrent des voies d'exploitation par transfert technologique vers les fabricants d'électrolyseurs PEM.

Les résultats présentés dans ce manuscrit de thèse sont regroupés en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous introduisons le contexte et les principaux objectifs de notre travail. Il comporte en particulier une étude bibliographique présentant les principaux systèmes électro-catalytiques basés sur l'utilisation de complexes moléculaires.
- Dans le second chapitre, nous décrivons les différentes techniques expérimentales (électrochimiques et physico-chimiques) utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des interfaces électrochimiques d'intérêt. Un effort particulier a été réalisé pour décrire le principe de fonctionnement du microscope électrochimique à balayage (SECM).
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les propriétés électro-catalytiques de quelques clathrochélates de cobalt et de fer, à la fois en phase homogène et en phase hétérogène (électrode modifiée). La nature de l'espèce catalytiquement active intervenant lors du processus de réduction a été étudiée par voltampérométrie cyclique, afin de mieux comprendre les mécanismes électrochimiques mettant en jeu ces complexes.
- Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats associés à la fonctionnalisation de ces clathrochélates sur des surfaces de carbone vitreux par électro-greffage. Nous avons utilisé la chimie des dérivés de sels de diazonium afin d'élaborer des interfaces de couches 2D de molécules électro-catalytiques. Les propriétés électrochimiques de ces interfaces vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène ont été mesurées.
- Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre du manuscrit, nous présentons les résultats issus de l'étude par microscopie électrochimique à balayage de surfaces d'or modifiées par fonctionnalisation de ces clathrochélates de métaux de transition.

Introduction Générale

Chapitre I :

Contexte, Etat de l'art et Objectifs de thèse

Chapitre I : Contexte, État de l'art et Objectifs de thèse

1. Contexte énergétique :

1.1. Problématique de l'énergie :

Un des grands défis de notre siècle consiste à répondre aux besoins énergétiques en constante augmentation de la population mondiale. Dans le contexte de la transition énergétique, cette problématique est à l'heure actuelle au centre d'enjeux sociétaux et scientifiques très importants. Grâce à l'utilisation de ressources énergétiques jusqu'ici abondantes, les pays développés ont acquis un niveau de confort et d'hygiène quotidien élevé. La croissance démographique et le développement de pays émergents tels que l'Inde, la Chine et le Brésil conduisent à une augmentation spectaculaire des besoins énergétiques. Pour satisfaire ce besoin croissant en énergie, l'Homme puise continuellement dans les différentes sources d'énergie primaire disponibles sur notre planète.

Un rapport de 2015 de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) montre que la consommation mondiale en énergie a presque doublé, passant de 4661 à près de 9384 Mtep (*Million Tonnes Equivalent Petrol*) par an entre 1973 et 2015¹. De même, le rapport d'étude «*World Energy Technology Outlook*» (WETO-H₂) prévoit que cette consommation atteindra 22 000 Mtep d'ici à 2050.

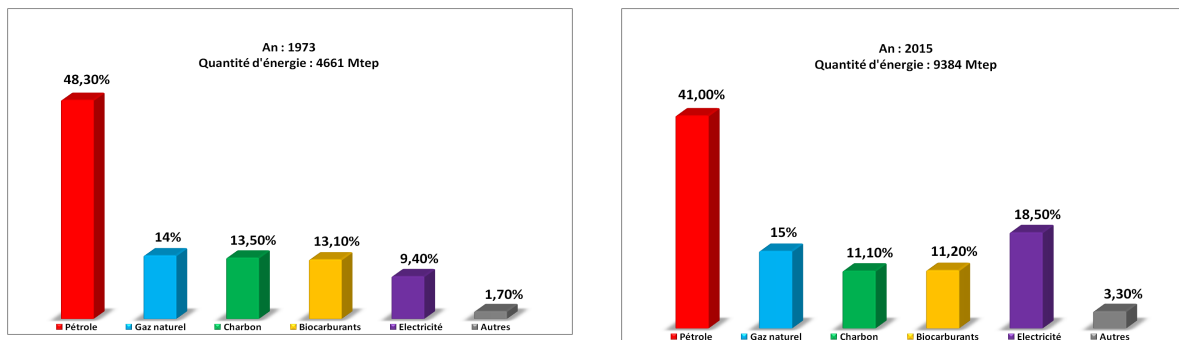


Fig. I-1 : Consommation énergétique mondiale en 2015.¹

Près de 80% de notre consommation d'énergie repose sur la combustion de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) (**Figure I-1**). Pourtant, ces énergies fossiles sont des ressources non renouvelables, dont les réserves ne sont pas inépuisables. D'après le *World Energy Council* (WEC), les réserves connues de charbon fin 2010 permettraient de couvrir 120 années de consommation au rythme actuel d'extraction, 40 ans pour le pétrole et 65 ans pour le gaz naturel.² De nouveaux gisements sont certes découverts, mais ils sont de plus en plus restreints, de plus en plus complexes à exploiter, et ces ressources ne suffisent plus à couvrir la consommation énergétique de la planète depuis des années. De plus, leur utilisation massive a conduit les sociétés à se questionner sur l'impact environnemental des gaz à effet de serre (GES) émis lors de leur utilisation. Les principaux GES présents naturellement dans l'atmosphère terrestre sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et le méthane. Leur rôle est primordial pour

Chapitre I

maintenir la vie sur Terre. Le mécanisme de l'effet de serre est un mécanisme naturel : en piégeant une partie des rayons infrarouges reçus du Soleil, il permet de maintenir la température moyenne de surface de la Terre à $+15^{\circ}\text{C}$ (au lieu de -18°C si ce mécanisme n'opérait pas). Cependant, les GES d'origine anthropique augmentent artificiellement cet effet. Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) a mené de nombreuses études qui démontrent le rôle de ces GES anthropiques dans la variation des températures à la surface du globe, des précipitations, de l'élévation du niveau de la mer et d'autres phénomènes climatiques extrêmes. Les points suivants rapportés dans leur cinquième rapport d'évaluation des changements climatiques mené en 2014³ sont particulièrement marquants:

- Il est encore possible de limiter l'élévation de température moyenne planétaire à $+2^{\circ}\text{C}$ par rapport au début de la révolution industrielle si les émissions mondiales de gaz à effet de serre sont « réduites de 40 à 70 % entre 2010 et 2050 ».
- Le CO_2 issu de la combustion des combustibles fossiles joue un rôle majeur parmi les émissions de gaz à effet de serre.
- Si les réserves de combustibles fossiles disponibles sont entièrement utilisées, des réchauffements de l'ordre de $+4$ à $+5^{\circ}\text{C}$ seraient atteints en 2100, ce qui entraînerait une poursuite de ce réchauffement au siècle suivant jusqu'à $+7$ voire $+8^{\circ}\text{C}$.
- Un résultat important du rapport est de montrer que l'augmentation des réserves de combustibles fossiles avec l'exploitation des réserves non conventionnelles de pétrole et de gaz naturel annihile l'espoir qu'un épuisement rapide des fossiles pourrait éviter le problème climatique.

En effet, la température moyenne planétaire est un très bon indicateur de l'évolution climatique dans la mesure où elle traduit de manière synthétique la réponse du climat à différents facteurs, qu'ils soient d'origine naturelle ou humaine. La **Figure I-2**⁴ montre l'évolution de la température moyenne de la planète sur la période 1850-2005 simulée par deux modèles climatiques en tenant compte :

- Les seuls facteurs externes naturels (variabilité solaire et volcanisme) (courbe en bleu)
- Les facteurs externes naturels auxquels s'ajoutent ceux d'origine humaine (courbe orange).

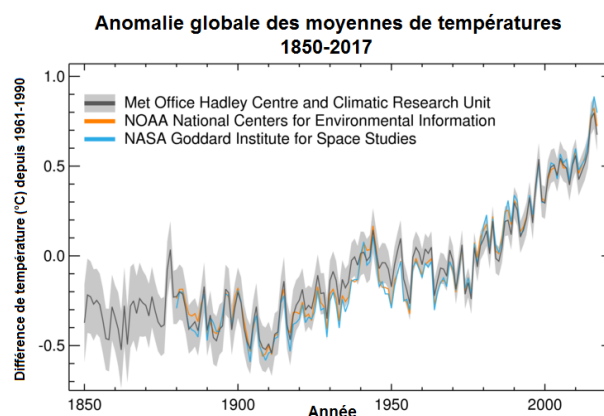


Fig. I- 2: Evolution de la température moyenne mesurée à la surface de la Terre (courbe noire).⁴

Chapitre I

Par ailleurs, de nombreuses études montrent qu'un grand nombre de systèmes physiques et biologiques souffrent de profondes perturbations : les tendances relevées sont conformes aux prédictions liées à un réchauffement du climat. De nombreux modèles d'évolution du climat produits par le GIEC ont été testés à l'aide de calculateurs de plus en plus puissants et seuls ceux prenant en compte l'activité humaine sont capables de suivre l'évolution observée sur notre planète. Or une nette augmentation du taux de dioxyde de carbone (CO₂), un puissant GES, a débuté au début de l'ère industrielle et est estimée d'origine anthropogène.⁴

Au cours des dix dernières années, plusieurs études de modélisation ont montré l'existence d'une rétroaction positive (réaction amplifiant le phénomène), potentiellement importante, entre changement climatique et cycle du carbone. La quantité de CO₂ anthropique qui peut être absorbée par les puits de carbone naturels (océan et biosphère continentale) dépend du climat : quand le climat se réchauffe, les puits sont de moins en moins efficaces pour absorber le carbone. Nous ne pouvons donc plus simuler les évolutions du climat et du CO₂ atmosphérique de façon indépendante. Dans ce nouvel exercice, certaines simulations prennent donc en compte le couplage entre le climat et le cycle du carbone. Pour les scénarios pessimistes, les continents deviennent après 2100 une source de carbone pour l'atmosphère. La **Figure I-3**⁵ montre l'évolution des émissions de dioxyde de carbone depuis l'année 1960. Elles ont augmenté fortement au cours de la période 1960-2016. Une amélioration semblait se dessiner : les rejets de gaz à effet de serre issus de la combustion de ressources fossiles (charbon, pétrole et gaz) et de l'industrie cimentière, soit 70 % du total des émissions, s'étaient stabilisés de 2014 à 2016, mais ils repartent à la hausse en 2017.

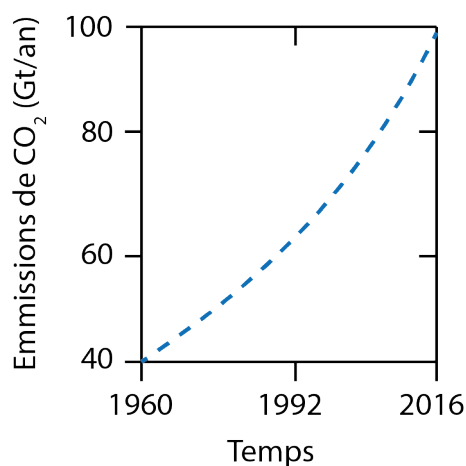


Fig. I- 3 : Emissions mondiales de dioxyde de carbone sur la période 1960 – 2017.

Face aux problématiques liées à l'énergie, au réchauffement climatique et à la forte émission des gaz à effet de serre, de nombreux efforts sont engagés pour trouver des alternatives permettant de limiter leurs effets nocifs et surtout de préserver les ressources fossiles de notre planète. Il s'agit de s'inscrire dans le contexte de la transition énergétique, basée sur la mise en œuvre d'énergies durables et renouvelables. Ce sont des énergies primaires inépuisables à très long terme, car elles sont issues directement de phénomènes naturels (réguliers ou constants) liés à l'énergie du Soleil

Chapitre I

ou de la Terre. Ce sont également des énergies propres qui n'émettent pas ou peu de GES et n'ont donc pas d'impact environnemental.

Les principales sources d'énergies renouvelables exploitées actuellement sont l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie issue de la biomasse, l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque), la géothermie et les énergies marines. Il faut savoir que l'énergie reçue par la Terre provenant du rayonnement du Soleil en une heure serait suffisante pour répondre à la demande énergétique mondiale sur une année.⁶ Cependant, si ces énergies sont facilement transformables en électricité, leur distribution à grande échelle est encore difficile à mettre en œuvre faute de moyens de stockage et de solutions de transport adéquats. En effet, leur production s'effectue de façon intermittente et est inégalement répartie au niveau géographique. Une solution consisterait à mettre en œuvre des vecteurs énergétiques chimiques tels que l'hydrogène moléculaire, permettant un acheminement facilité de l'énergie jusqu'à son lieu final d'utilisation.

1.2. Energies renouvelables et vecteurs énergétiques :

Les énergies renouvelables sont une source d'énergie inépuisable. Disponibles à volonté, ces sources sont diverses et variées, allant du solaire à l'éolien en passant par la géothermie. Grâce à ces énergies peu polluantes, il est possible d'envisager un système de production énergétique prolifique plus respectueux de la nature. Si les énergies renouvelables (EnR) possèdent de nombreux avantages, nous recensons également quelques inconvénients liés à leur exploitation:

- **Avantages des énergies renouvelables :** De manière générale, les énergies renouvelables sont des sources primaires dont l'utilisation est plus propre que celle des énergies fossiles et fissiles. Elles sont plus écologiques, abondantes sur la surface du globe et « gratuites » une fois les installations de production rentabilisées. Pour mener une analyse exhaustive, il faudrait se pencher sur les avantages et les inconvénients que présente chaque source d'énergie renouvelable. En voici quelques exemples. L'énergie éolienne est l'énergie propre par excellence. Sans rejet ni déchet d'aucune sorte, les aérogénérateurs (éoliennes) permettent de produire de l'électricité avec une bonne efficacité, et d'augmenter l'indépendance énergétique des pays. Sur terre, les éoliennes démontrent d'excellentes capacités de production et offrent une alternative intéressante et économiquement viable sur les territoires les plus reculés dont l'accès au réseau électrique est difficile. L'énergie produite à partir de la biomasse provient de la combustion du bois. Le bois est un combustible très présent dans de nombreux pays, notamment en France. Si cette énergie rejette tout de même des gaz à effet de serre, les rejets sont moindres par rapport à la quantité de CO₂ qu'un arbre aura absorbé au cours de sa vie. Une forêt bien gérée et renouvelée permet de ne pas épuiser les réserves en bois. La biomasse est donc une énergie qui participe au développement local tout en étant

Chapitre I

très bon marché (les bûches et les granulés de bois sont les combustibles les moins chers du marché). L'énergie solaire est largement plébiscitée dans le secteur énergétique et son déploiement s'accélère. Il s'agit de la production d'électricité grâce au photovoltaïque, mais aussi de chauffage grâce aux panneaux solaires thermiques.

- **Inconvénients des énergies renouvelables (EnR) :** Les EnR ont également leurs petits défauts. Principalement un coût encore relativement important lié à l'achat d'installations dont la rentabilité est longue à obtenir. En effet, des journées sans vent ou sans grande luminosité peuvent contrarier fortement la production de l'éolien et du solaire. La production d'énergie de l'éolien est très dépendante de la force du vent. Pour pallier cela, les éoliennes doivent toujours être implantées dans des zones très venteuses. Cependant, certaines populations refusent leur implantation à cause des nuisances sonores et visuelles qu'elles entraînent. L'énergie issue de la biomasse a pour défaut de ne pas pouvoir être exploitée de manière intensive, au risque d'épuiser trop rapidement les ressources naturelles. Enfin, l'énergie solaire ne possède pas encore un rendement suffisant pour subvenir à la totalité des besoins énergétiques des foyers. Se pose également le problème du recyclage des cellules photovoltaïques et thermiques.

1.2.1. H₂ un vecteur énergétique de demain :

Le terme vecteur énergétique désigne une forme intermédiaire d'énergie entre la source primaire et la forme finale d'utilisation. Il permet le transport et le stockage des ENR avant utilisation. Le vecteur énergétique le plus utilisé actuellement est l'électricité. L'air comprimé est un vecteur physique et le dihydrogène (communément appelé hydrogène dans le langage courant) est un vecteur chimique. De par ses propriétés énergétiques, l'hydrogène s'impose progressivement comme le vecteur énergétique de demain. Cette molécule a en effet l'avantage d'être particulièrement énergétique : la combustion d'un kg d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie que celle d'un kg d'essence (soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence)⁷. Lorsque la combustion est effectuée dans une pile à combustible, la réaction produit simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Il est donc possible de construire un cycle énergétique qui ne consomme pas de ressources naturelles et ne rejette pas de déchets. À l'échelle de la planète, l'hydrogène serait obtenu par dissociation de l'eau à l'aide d'énergie solaire (**Figure I-4**).

Pourtant, si l'hydrogène présente l'avantage de posséder une forte densité massique d'énergie, sa très faible masse molaire (et donc sa faible densité volumique) et son point de liquéfaction très bas (-253°C) sont autant d'obstacles à son stockage. De nouveaux moyens de stocker l'hydrogène de façon compacte et sécurisée sont en cours de développement. Le dihydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé, de liquide cryogénique ou encore sous forme solide dans des hydrures métalliques⁸. Dans ce dernier cas, si les capacités de stockage sont encore limitées, elles ne cessent de progresser chaque année.

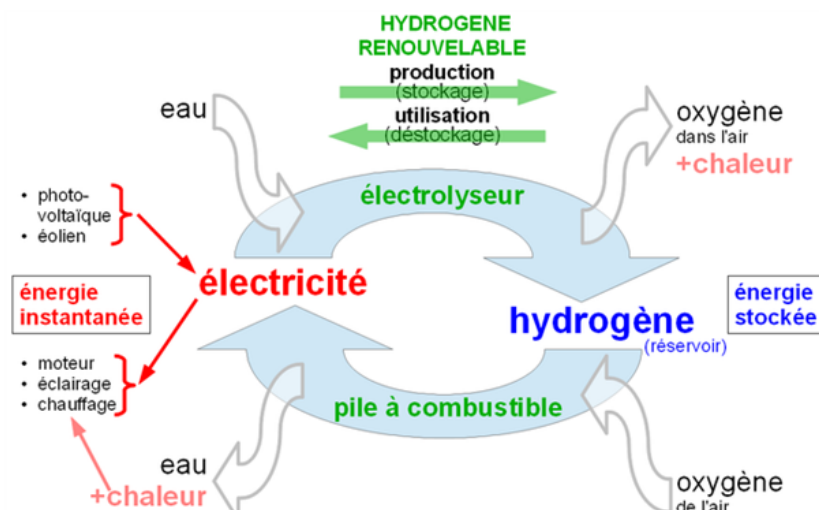


Fig. I- 4 : Cycle fermé de production et consommation de vecteur énergétique H₂.

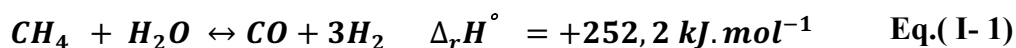
1.2.2. Principales méthodes de production de dihydrogène :

L'hydrogène moléculaire est un gaz industriel produit en grandes quantités. En ce début de XXI^e siècle, la production mondiale s'élève à environ 50 millions de tonnes par an. À l'heure actuelle, il n'est pas utilisé de manière significative pour des applications énergétiques. La majeure partie de la production est consommée sur le lieu de production, dans les industries chimiques et pétrochimiques principalement : synthèse de l'ammoniac (50 %), raffinage et désulfuration des hydrocarbures (37 %), synthèse du méthanol (12 %). Il existe différents procédés de production d'hydrogène qui peuvent être classés en fonction de la source chimique d'hydrogène (hydrocarbures fossiles tels que le gaz naturel, la biomasse et l'eau), et de la nature du procédé (thermochimique, électrolytique). Nous présentons brièvement les principaux d'entre eux à titre informatif.

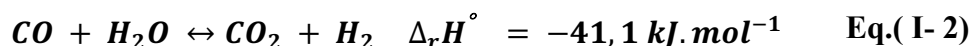
1.2.2.1. À partir d'hydrocarbures :

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

La réaction de reformage est la suivante Eq. I-1 :



La réaction est endothermique. La chaleur nécessaire est apportée par la combustion d'une partie du méthane. Le monoxyde de carbone est traité à l'eau selon la réaction suivante Eq. I-2 :



Chapitre I

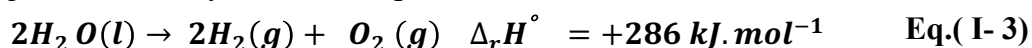
La teneur initiale en CO est alors abaissée à 0,3 - 0,8 %. L'hydrogène peut ensuite être purifié par l'un des trois procédés suivants : (i) oxydation partielle du CO à l'oxygène ; (ii) méthanisation à l'hydrogène ; (iii) purification. Le rendement global est compris entre 65 et 80 % du pouvoir combustible inférieur (PCI) qui prend en compte l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Le CO₂ produit est rejeté dans l'atmosphère.

1.2.2.2. À partir de biomasse :

Il existe deux procédés principaux de fabrication d'hydrogène à partir de biomasse : la gazéification et la fermentation. Le procédé de gazéification est similaire à celui de production à partir de pétrole ou de charbon. La biomasse (bois ou ses déchets dérivés, composés cellulosiques) est chauffée à 900 °C (sans catalyseur) ou à 700 °C (avec catalyseur) en présence de vapeur d'eau. La réaction produit un gaz de synthèse (CO + H₂). Le CO est oxydé par la réaction de gaz à l'eau. Contrairement au reformage de combustibles fossiles, le CO₂ produit n'a pas à être stocké puisqu'il est recyclé par la photosynthèse naturelle.

1.2.2.3. À partir de l'eau :

L'hydrogène électrolytique représente à peine quelques pourcents de l'hydrogène produit au niveau mondial. La principale source est l'électrolyse chlore-soude. Il existe trois grands procédés : à diaphragme, à mercure et à membrane. L'électrolyse de la saumure (solution aqueuse de chlorure de sodium) produit du chlore à l'anode, de la soude et une décharge d'hydrogène à la cathode. Cet hydrogène est généralement utilisé pour la synthèse d'acide chlorhydrique ou brûlé par simple combustion à l'air atmosphérique en sortie d'unité pour la production de vapeur d'eau surchauffée. L'autre grand procédé de production d'hydrogène électrolytique est l'électrolyse de l'eau **Eq. I-3**:



2. Production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau :

2.1. Principe et différentes techniques de l'électrolyse de l'eau :

L'hydrogène peut donc être produit par décomposition de la molécule d'eau. D'un point de vue thermodynamique, il est nécessaire d'apporter 286 kJ dans les conditions standards de température et de pression pour oxyder une molécule d'eau et produire une molécule de dihydrogène. Les procédés actuels utilisent l'électricité (électrolyse) ou l'énergie lumineuse (photolyse) pour y parvenir. Notre travail de thèse concerne l'électrolyse de l'eau. La décomposition de l'eau par électrolyse se produit selon la réaction suivante **Eq. I-4**:



Une cellule d'électrolyse (**Figure I-5**) est une chaîne galvanique obtenue par la mise en série de deux phases à conduction électronique (électrodes) séparées par une phase à conduction ionique (solution électrolytique). Les électrodes (anode et cathode) sont reliées à un générateur externe

Chapitre I

de tension/courant continu. La solution électrolytique (appelée électrolyte par abus de langage) est constituée soit par une solution aqueuse (acide ou basique), soit par une membrane polymère échangeuse de protons, soit une membrane céramique conductrice d'ions. La paternité de l'électrolyse de l'eau est généralement attribuée aux chercheurs britanniques Anthony Carlisle et William Nicholson (1800). Ils observent qu'en plongeant deux fils métalliques reliés aux pôles d'une pile de Volta, des bulles de gaz se forment à la surface de ceux-ci. Il s'agit d'oxygène au pôle positif et d'hydrogène au pôle négatif, selon la réaction (**Eq. I-4**). Ce phénomène sera expliqué 3 ans plus tard par Humphry Davy qui interprétera l'électrolyse comme une dissociation de la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène, induite par le passage d'un courant électrique. Aujourd'hui, plusieurs technologies en cours de développement permettent de produire de l'hydrogène par voie électrolytique.⁹ Ces technologies reposent sur le même principe : deux électrodes séparées par une phase conductrice ionique sont reliées à un générateur électrique de courant continu. La solution électrolytique est alimentée en eau pure. Un dégagement d'oxygène moléculaire a lieu l'anode alors que les protons produits par la décomposition de l'eau migrent à travers l'espace interpolaire en direction de la cathode où ils sont réduits en hydrogène moléculaire.

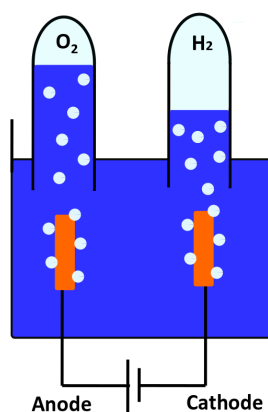
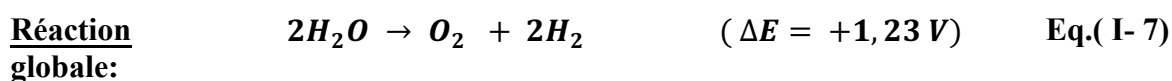
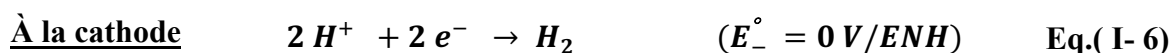
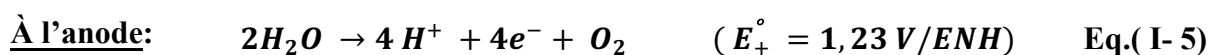


Fig. I-5 : Schéma du principe de l'électrolyse de l'eau.

En milieu acide, les deux demi-réactions qui se produisent à chacune des deux interfaces électrode/électrolyte sont les suivantes **Eq. I-5** et **Eq. I-6**:



Chapitre I

Dans les conditions standards de température et de pression, le potentiel thermodynamique de cette réaction est de 1,23 V. En pratique, la tension appliquée à la cellule d'électrolyse doit être plus élevée pour vaincre l'impédance interne de la cellule. Comme dans tout processus de catalyse hétérogène, il est possible d'abaisser les surtensions électrochimiques aux interfaces en utilisant des catalyseurs déposés sur la surface des électrodes.

Du point de vue du génie électrochimique, les premiers appareils d'électrolyse disponibles commercialement disposaient d'électrodes monopolaires, avec chaque anode connectée au pôle positif et chaque cathode au pôle négatif (c'est-à-dire que les cellules d'électrolyse étaient connectées en parallèle). Les systèmes bipolaires, développés par la suite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre, la conduction s'opérant à travers l'épaisseur de ces plaques bipolaires. Les assemblages bipolaires (connexion des cellules en série) offrent l'avantage de fonctionner avec des densités de courant plus élevées et permettent d'obtenir une plus grande compacité. Ce procédé introduit cependant une difficulté supplémentaire : l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode).

Sur le plan commercial, il existe trois technologies principales d'électrolyse de l'eau :

1. Électrolyse alcaline
2. Électrolyse à haute température
3. Électrolyse acide PEM (Proton Exchange Membrane)

1. Électrolyse alcaline :

Le principe de ce type d'électrolyse est représenté sur la **Figure I-6**. Les demi-réactions aux interfaces sont les suivantes **Eq. I-7** et **Eq. I-8** :

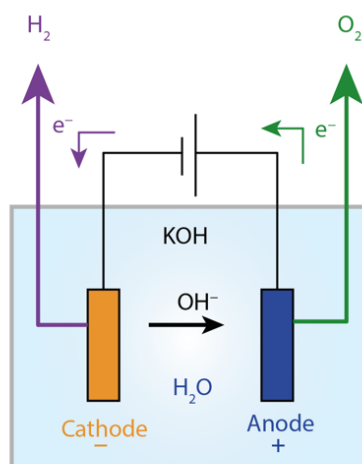
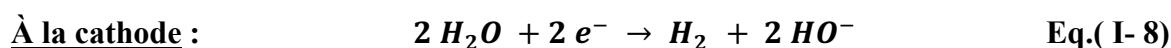
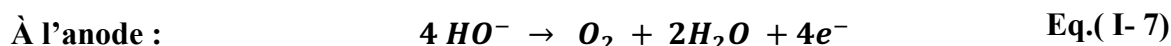


Fig. I-6 : Schéma de principe d'une cellule d'électrolyse de l'eau alcaline.

Chapitre I

L'électrolyse alcaline est le procédé le plus avancé sur le plan commercial. C'est le plus employé dans l'industrie. Les électrolyseurs se présentent en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm³/h d'hydrogène), utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveaux de température équivalents, et de meilleur contrôle des impuretés chlorures et sulfates. Les modules comprennent généralement : une alimentation électrique, les cellules d'électrolyse, une unité de purification de l'eau, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène, un compresseur et un système de contrôle-commande. Certaines technologies d'électrolyseurs fonctionnent directement sous pression. Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bars.

2. Électrolyse à haute température :

Cette technologie est directement issue des développements de la pile à combustible de type SOEC (cellule d'électrolyse à oxyde solide), fonctionnant respectivement dans les gammes 400 – 600 °C et 650 – 1000 °C. Elle est intéressante si on l'alimente à la fois en électricité et en chaleur pour maintenir la température élevée souhaitée : le rendement peut alors être supérieur à 80% si nous ne prenons pas en compte la chaleur de vaporisation de l'eau. Elle est essentiellement destinée à être couplée à un système solaire à concentration ou à un réacteur nucléaire à haute température. Elle est au stade du développement dans divers laboratoires comme *CERAMATEC* ou *Idaho National Engineering and Environmental Lab.* aux USA, en Allemagne (*Sunfire*) et au *CEA* en France, en particulier via une start-up (*Sylfen*) qui développe une technologie réversible (électrolyse-pile à combustible). Le principe de ce type d'électrolyse est présenté sur la **Figure I-7**. Les demi-réactions sur les électrodes sont les suivantes **Eq. I-9** et **Eq. I-10**:

À l'anode :



À la cathode :

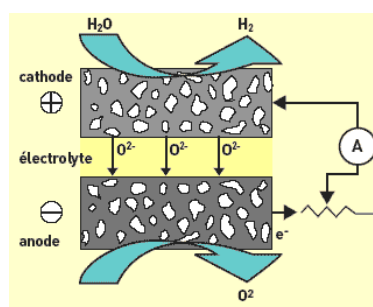
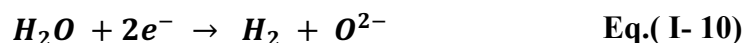


Fig. I-7 : Schéma d'électrolyse à haute température.

Chapitre I

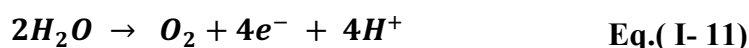
3. Électrolyse acide PEM (Proton Exchange Membrane):

L'électrolyse acide se distingue de la précédente par l'utilisation d'un électrolyte solide constitué d'une membrane polymère perfluorosulfonée à conduction protonique (**Figure I-8**). Les avantages de cette technologie sont l'absence d'électrolyte liquide, la compacité, la simplicité de fabrication, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion, des performances sensiblement supérieures et une moindre influence de la variation des conditions d'entrée (intéressant pour les sources renouvelables intermittentes). Cependant le coût de la membrane polymère et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles, conduisent à des équipements aujourd'hui plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité. L'électrolyse à membrane polymère est néanmoins considérée comme une technologie d'avenir, car elle bénéficie des nombreux développements effectués sur les piles à combustible de technologie comparable (PEM) et de la réduction des coûts associée.

L'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est d'ores et déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines (centrales à oxygène à bord des sous-marins nucléaires américains et britanniques) et spatiales (pour la génération d'oxygène dans les compartiments vie). Ces unités peuvent fonctionner de la pression atmosphérique à plusieurs dizaines de bars, voire quelques centaines de bars. Ce type d'électrolyseur est particulièrement adapté au couplage à une source d'énergie renouvelable, car il supporte, mieux que l'électrolyse alcaline, les variations de puissance électrique disponible. De plus, au vu des meilleures performances des électrolyseurs disponibles, ce type d'électrolyse acide a un meilleur rendement (5 à 10 points de plus) que celui de l'électrolyse alcaline.

Le principe de ce type d'électrolyse est représenté sur la **Figure. I-8**. Les demi-réactions aux interfaces sont les suivantes **Eq. I-11** et **Eq. I-12** :

À l'anode :



À la cathode :

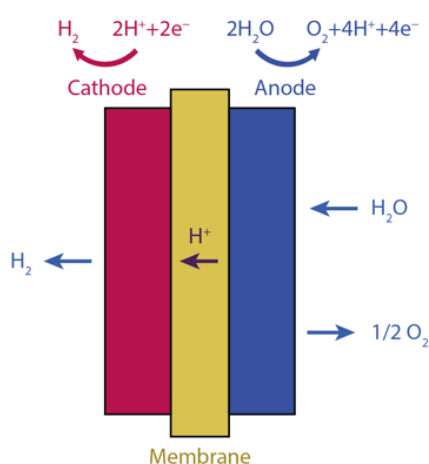
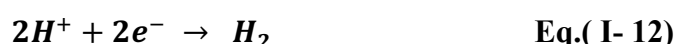


Fig. I-8 : Schéma d'électrolyse acide PEM.

Chapitre I

2.2. Aspects thermodynamiques¹⁰ :

La réaction de dissociation de l'eau est une transformation endergonique. Le premier principe de la thermodynamique indique que la quantité minimale d'énergie électrique molaire (nFE) à fournir à la cellule pour dissocier une mole d'eau est égale à la variation d'enthalpie libre molaire ($\Delta_r G$, variation d'énergie libre molaire de Gibbs) associée à la réaction de dissociation de l'eau **Eq. I-13** :

$$\Delta_r G - nFE = 0 \quad \text{où} \quad \Delta_r G > 0 \quad \text{Eq.(I- 13)}$$

Avec :

$n = 2$: nombre d'électrons échangés dans le processus électrochimique

F : constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

E : tension thermodynamique minimale à appliquer à la cellule

$\Delta_r G$: variation d'enthalpie libre associée à la réaction de dissociation de l'eau

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ est fonction de la température T et de la pression totale P du système **Eq. I-14** :

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r H(T, P) - T\Delta_r S(T, P) \quad \text{Eq.(I- 14)}$$

$\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ désignent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la réaction de dissociation de l'eau. Celle-ci requiert donc de la part du milieu extérieur (le générateur électrique) une énergie électrique $\Delta_r G$ (en J mol^{-1}) et une quantité de chaleur $T\Delta_r S(T, P)$ (en J mol^{-1}). La tension thermodynamique d'électrolyse E (**Eq. I-15**) s'exprime alors :

$$E(T, P) = \frac{\Delta_r G(T, P)}{nF} \quad \text{Eq.(I- 15)}$$

La tension enthalpique ou thermoneutre V de décomposition de l'eau correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle est définie par l'équation **Eq. I-16** :

$$V(T, P) = \frac{\Delta_r H^\circ(T, P)}{nF} \quad \text{Eq.(I- 16)}$$

Thermodynamiquement, dans les conditions standard de température et de pression ($T = 298 \text{ K}$ et $P = 101,3 \text{ kPa}$), l'eau est liquide, H_2 et O_2 sont gazeux :

Chapitre I

$$\Delta_r G^\circ (H_2O) = +237,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ (H_2O)}{2F} = 1,2293 \text{ V} \approx 1,23 \text{ V} \quad \text{Eq. (I-17)}$$

$$\Delta_r H^\circ (H_2O) = +285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ (H_2O)}{2F} = 1,4813 \text{ V} \approx 1,48 \text{ V} \quad \text{Eq. (I-18)}$$

$$\Delta_r S^\circ (H_2O) = +153,15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad \text{Eq. (I-19)}$$

Une tension supplémentaire de $\frac{T\Delta_r S^\circ}{2F} = 0,25 \text{ V}$ est donc nécessaire pour fournir la chaleur requise pour le fonctionnement de la réaction. Pour $E^\circ < U_{cellule} < V$, un apport extérieur de chaleur est nécessaire alors que pour $U_{cellule} > V$, la chaleur est produite à l'intérieur par les termes dissipatifs associés à la réaction. Les évolutions des grandeurs $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$, E , V avec la température sont montrées sur les **Figure I-9** et **Figure I-10**.

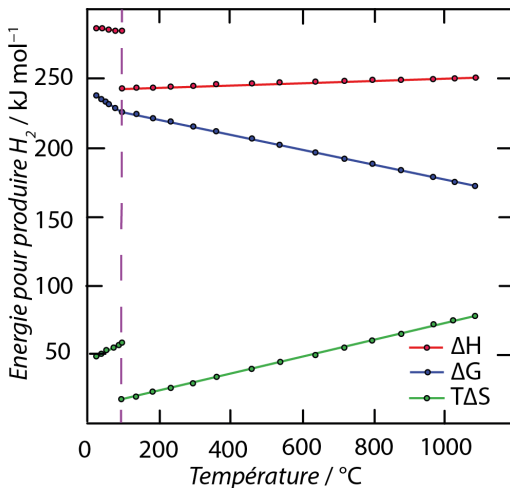


Fig. I-9 : Enthalpie, Enthalpie libre et entropie de dissociation de l'eau en fonction de la température.

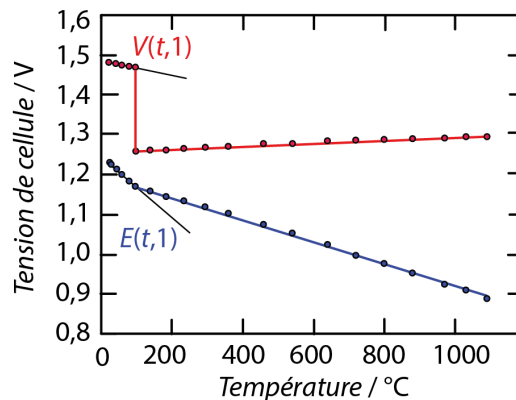


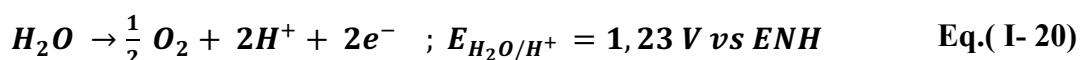
Fig. I-10 : Tensions enthalpique et thermodynamique d'électrolyse en fonction de la température.

Une augmentation de la température favorise la réaction de dissociation de l'eau en diminuant la tension d'électrolyse (**Figure I-10**). La discontinuité à 100 °C est due à la vaporisation de l'eau. Au-delà de 100 °C, la variation d'entropie de la réaction de dissociation de l'eau est réduite et la pente $T\Delta_r S$ est moins importante que pour l'eau liquide. À température ambiante, 15% de l'énergie nécessaire à l'électrolyse de l'eau provient de la chaleur et 85 % de l'électricité. À 1000°C, un tiers provient de la chaleur et deux tiers de l'électricité. C'est pourquoi l'électrolyse de l'eau à haute température est considérée comme intéressante quand un tel apport de chaleur est disponible. Cependant, la valeur énergétique de la chaleur à 1000°C est telle que l'intérêt de ce type de technologie est réduit aux bénéfices cinétiques.

2.3. Technologie PEM :

2.3.1. Principe de l'électrolyse PEM :

Les électrolyseurs à membrane polymère échangeuse de protons (PEM) sont très prometteurs pour la production d'hydrogène : ils sont compacts, performants électriquement (1 à 4 A.cm⁻²), produisent de l'hydrogène très pur (pas ou peu de pollution par l'électrolyte), nécessitent peu de maintenance et peuvent être alimentés par de l'électricité provenant des EnR. Cependant, cette technologie doit encore être améliorée. En particulier, le coût de certains de ses composants doit être réduit de manière significative. Les membranes (environ 550 € m⁻² pour une membrane Nafion® 115 - Sigma Aldrich), les catalyseurs (métaux nobles de plusieurs k€ kg⁻¹), les plaques bipolaires utilisées sont onéreuses, et il est important d'optimiser leur utilisation tout en cherchant des alternatives, car il y a peu d'espoir de diminution des coûts, même en envisageant une production en série. Une mono-cellule de type PEM est constituée de plusieurs éléments visibles sur la **Figure I-11**. L'assemblage membrane électrodes (AME) est composé de deux électrodes de part et d'autre d'un électrolyte polymère qui permet l'échange des protons tout en étant isolant électronique et peu perméable aux gaz. Des catalyseurs déposés sur les électrodes favorisent les réactions. L'eau est oxydée à l'anode et se décompose selon la demi-réaction suivante **Eq. I-20** pour produire des protons et de l'oxygène :



Les protons H⁺ migrent vers la cathode à travers la membrane sous l'effet du champ électrique et du gradient de concentration où ils sont réduits en hydrogène moléculaire (avec les électrons provenant du pôle négatif du générateur) selon la demi-réaction **Eq. I-21**:

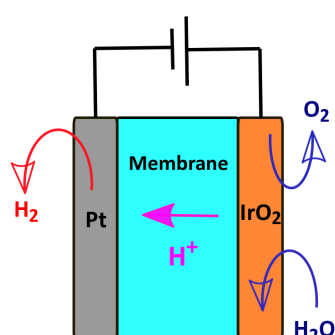
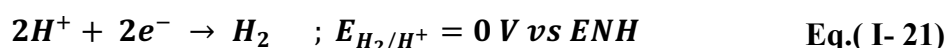


Fig. I- 11 : (gauche) schéma de fonctionnement de l'électrolyse PEM ; (droite) photographie du banc d'électrolyse PEM GenhyTech installé à Orsay (équipe ICMMO-ERIEE).

Chapitre I

2.3.2. Différentes parties d'un électrolyseur PEM :

2.3.2.1. Assemblage membrane électrodes (AME) :

Dans un AME, la membrane sert à la fois d'électrolyte à conduction ionique et de séparateur des gaz produits par la réaction d'électrolyse. Les gaz sont rejetés à l'arrière des lignes de champs. Une telle configuration permet de fortement réduire la distance interpolaire, mais exige l'utilisation d'électrodes de structures complexes, poreuses aux gaz, conductrices ioniques et électroniques. Il s'agit de problèmes de percolation spatiale de trois phases. En effet, pour qu'un AME soit le siège de la réaction d'électrolyse de l'eau, certaines conditions doivent être satisfaites:

- Chaque électron libéré du catalyseur anodique (**Eq. I-20**) doit trouver son chemin vers les particules de catalyseurs cathodiques pour se recombinaer suivant l'**Eq. I-21**; un passage suffisamment conducteur doit donc exister. En parallèle, un chemin avec une conductivité protonique suffisante doit être disponible pour transporter les protons du catalyseur anodique au catalyseur cathodique.
- La réaction d'électrolyse consomme de l'eau qui doit être apportée en quantité suffisante à l'interface anode/électrolyte.
- Les produits de réaction O_2 et H_2 doivent être évacués des catalyseurs anodique et cathodique.

Ces zones en trois dimensions où le catalyseur, l'ionomère et le réactif sont en contact sont appelées zones de points triples.

2.3.2.2. Les compartiments électrochimiques :

Il s'agit des électrodes qui sont le siège des réactions électrochimiques. Elles sont composées d'une couche de matériau catalytique (catalyseurs + ionomère) et d'une couche de diffusion. La couche de diffusion est utilisée pour améliorer le passage du courant et faciliter le transport des réactifs et des produits. Le choix des catalyseurs nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs ¹¹:

- L'activité catalytique vis-à-vis des réactions concernées,
- La stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de la réaction,
- La stabilité électrochimique en fonction du potentiel des électrodes,
- Le coût,
- La facilité à former, sur les membranes, des dépôts poreux, homogènes, adhérents ayant des surfaces spécifiques importantes,
- La stabilité mécanique sous fort dégagement gazeux,
- La conductivité électronique,
- La sensibilité à l'empoisonnement,
- La morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux...).

Chapitre I

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau démarre à partir de 1,23 V dans les conditions standards de pression et de température. Cependant, les potentiels de fonctionnement sont toujours supérieurs à cette valeur du fait de la forte surtension de dégagement d'oxygène moléculaire à l'anode. Ainsi, les tensions habituelles de fonctionnement sont comprises entre 1,4 et 2 V (pour des densités de courant de 1 à quelques $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), ce qui impose de fortes contraintes dans le choix des matériaux. La problématique du choix des matériaux n'est donc pas la même à l'anode et à la cathode puisque les potentiels des électrodes sont différents (supérieurs à 1,6 V vs ENH à l'anode et inférieurs à 0 V vs ENH à la cathode). C'est pourquoi, le choix des catalyseurs anodiques et cathodiques sera effectué en fonction de leur coût, leur stabilité et leur activité catalytique.

1. Compartiment cathodique :

L'interface cathode/électrolyte est le siège de la réaction de dégagement d'hydrogène moléculaire. L'activité catalytique des matériaux peut être comparée en traçant la surtension (ou la densité de courant d'échange) en fonction d'un paramètre énergétique spécifique (le ΔG de formation de la liaison M-H, enthalpie de réaction...). Les métaux ayant des énergies de liaisons M-H de valeur intermédiaire sont les plus actifs vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène tandis que ceux ayant des valeurs faibles ou fortes ont des étapes de désorption de l'hydrogène cinétiquement lente¹². Le platine est connu pour être le catalyseur le plus actif vis-à-vis de cette réaction. Comme il est coûteux ($> 30 \text{ k€ kg}^{-1}$) il est important d'optimiser son utilisation. Ainsi pour réduire les coûts, il est nécessaire d'obtenir la plus grande surface active possible pour augmenter l'utilisation du platine et réduire les chargements (en $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). L'utilisation de noir de platine est restreinte aux applications (par exemple les applications militaires) pour lesquelles le coût n'est pas le critère premier. Pour cela, le platine est généralement utilisé sous forme de nanoparticules, déposées sur un support carboné à conduction électronique de type Vulcan XC-72® ou Black Pearls 2000 (noir de carbone). Ces poudres ont de très grandes surfaces spécifiques (respectivement $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). À la place du platine, il est également possible d'utiliser le palladium, car il possède lui-aussi une forte activité vis-à-vis de la réduction du proton (bien que légèrement inférieure à celle du platine) et son coût est quatre fois moindre que celui du platine (il est en outre trois fois plus abondant sur Terre)¹³⁻¹⁴. Compte tenu du coût des platinoïdes, il est préférable d'utiliser les métaux de transition de la classification périodique des éléments. En effet, les métaux comme le cobalt ou le fer sont aussi bons catalyseurs de la réaction de dégagement de l'hydrogène mais ils ne sont pas stables dans les conditions d'électrolyse PEM (dissolution en milieu acide). Pour contourner ce problème, une solution consiste à former des complexes organométalliques. Les ligands organiques permettent à la fois de moduler les propriétés électroniques des centres métalliques et de fonctionnaliser ces centres catalytiques discrets sur les surfaces *ad hoc*.

La littérature fait mention de nombreux complexes organométalliques catalysant la réduction des protons en hydrogène moléculaire¹⁵⁻¹⁶⁻¹⁷⁻¹⁸⁻¹⁹. Leur activité catalytique dépend en général de la formation d'un centre métallique de faible degré d'oxydation. Les électrons nécessaires à cette

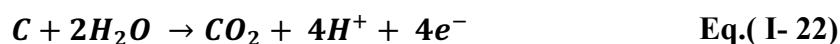
Chapitre I

réduction peuvent être obtenus d'un réducteur chimique sacrificiel ou d'une électrode inerte conductrice sur laquelle le complexe est fonctionnalisé²⁰. Pour être utilisés dans un assemblage membrane électrodes, ces complexes sont adsorbés à la surface d'un support carboné comme le Vulcan®²⁰. Il est aussi possible de jouer sur la nature chimique des substituants du ligand pour modifier le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du centre métallique de manière à le rapprocher de celui du couple H⁺/H₂ à catalyser et réduire ainsi la surtension nécessaire au bon déroulement de la réaction.

Dans le cadre de notre travail de thèse, nous avons décidé de poursuivre les travaux antérieurs menés au sein de l'équipe d'accueil sur le remplacement du platine à la cathode par une famille de complexes organométalliques de cobalt et de fer. La structure, les propriétés et les limitations de ces complexes seront détaillées ultérieurement dans les chapitres qui suivent.

2. Compartiment anodique :

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire. La surtension anodique est la principale cause d'irréversibilité dans une cellule PEM d'électrolyse de l'eau. Il est donc important d'étudier les catalyseurs permettant de réduire ces surtensions afin de diminuer l'énergie nécessaire à la dissociation de l'eau. De plus, le potentiel de fonctionnement de l'anode est très élevé (supérieur à 1,6 V vs ENH) ce qui limite le nombre de matériaux stables à ces potentiels. Par exemple, l'utilisation de matériaux carbonés n'est pas possible à l'anode car le carbone s'oxyde en milieu acide pour des potentiels supérieurs à 1 V vs ENH (Eq. I-22).



À l'anode, les oxydes de métaux nobles (oxydes d'iridium et de ruthénium) sont majoritairement utilisés, car ils sont bons conducteurs électroniques, stables à ces potentiels élevés de fonctionnement et présentent des propriétés électrocatalytiques intéressantes vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'eau. Néanmoins, comme ils sont parmi les métaux les plus denses ($d(\text{IrO}_2) = 11,66 \text{ g cm}^{-3}$), pour obtenir une continuité électrique de la couche anodique, les chargements doivent être très élevés, de l'ordre de 2-4 mg cm⁻². De plus, l'iridium est l'un des éléments les plus rares dans la croûte terrestre avec une fraction massique moyenne de 0,001 ppm. En comparaison, l'or et le platine sont 40 et 10 fois plus abondants²¹⁻²². La réduction de la quantité de métaux nobles est donc un enjeu majeur pour le déploiement de la technologie PEM. Plusieurs pistes sont envisagées dans la littérature pour régler ce problème. Par exemple la formation d'alliages avec des métaux non nobles, l'utilisation de matériaux supports conducteurs ou l'utilisation d'architectures innovantes.

3. L'électro-catalyse moléculaire pour la réduction du proton :

3.1. Des hydrogénases vers des complexes moléculaires biomimétiques :

3.1.1. Principe des hydrogénases :

Parmi les molécules connues, il existe des macromolécules appelées enzymes capables de catalyser un grand nombre de réactions chimiques essentielles au monde du vivant. En particulier, les enzymes de type hydrogénases qui sont des protéines présentes au sein de certaines algues²³. Elles sont capables de catalyser réversiblement la réduction des protons en H₂. Ces enzymes sont connues pour avoir une activité catalytique comparable à celle du platine. Elles sont constituées d'un centre catalytique très élaboré à base de fer et/ou de nickel. Or si la nature emploie des métaux de transitions peu coûteux pour produire du dihydrogène, la plupart des catalyseurs utilisés par l'homme sont à base de métaux nobles tels que le platine et l'iridium. Les systèmes naturels sont ainsi devenus une source d'inspiration précieuse pour développer de nouveaux catalyseurs peu gourmands en énergie et bon marché pour produire l'hydrogène. L'idée se révèle très prometteuse, mais il faut en effet garder en tête que l'utilisation de complexes moléculaires pour l'électrolyse PEM requiert l'utilisation d'acides forts en milieu aqueux. Pour pouvoir être employés dans cette technologie, les catalyseurs devront donc posséder une grande stabilité en milieu acide ainsi qu'une forte insolubilité en milieu aqueux. Les systèmes développés ces dernières années sont principalement des complexes à base de fer, de nickel, de cobalt, de palladium ou de molybdène. Nous allons dans un premier temps présenter la démarche utilisée pour développer des centres actifs biomimétiques des hydrogénases et dans un second temps, discuter de différents catalyseurs moléculaires dont la structure et les centres actifs sont directement inspirés des hydrogénases.

3.1.2. Cycle catalytique :

Certains micro-organismes ayant évolué dans des conditions anaérobiques et fortement réductrices possèdent des enzymes catalysant la réaction d'oxydation du dihydrogène et la réduction des protons, selon les conditions du milieu et avec une efficacité remarquable. Trois types d'enzymes, appelées hydrogénase, ont été découvertes et diffèrent principalement de par la nature du complexe présent dans leur site actif : un complexe binucléaire de nickel et de fer pour les hydrogénases [Ni-Fe]²⁴, un autre binucléaire de fer pour les hydrogénases [Fe-Fe]²⁵ et un complexe mononucléaire de fer pour les hydrogénases [Fe]²⁶. Il existe différents types d'hydrogénases : celle à base de nickel-fer ([Ni-Fe]), celle à base de fer ([Fe-Fe]). Nous allons discuter du complexe binucléaire à base de fer avec un cluster [4Fe4S]. La première sphère de coordination de ce complexe est composée de ligands inhabituels dans le monde du vivant : trois ligands carbonyles dont l'un est pontant, deux ligands cyanures et un autre ligand pontant de

Chapitre I

type azadithiolate où l'amine de ce dernier sert de relais de protons (**Figure I-12**). Par exemple, les résidus de certains de ces acides aminés forment des liaisons hydrogènes avec les ligands cyanures et la fonction amine du ligand pontant azadithiolate du complexe. La protéine est également structurée de façon à relier le site actif à la surface de l'enzyme grâce à trois types de canaux différents : l'un est formé par des clusters fer-soufre permettant le transfert des électrons, un autre canal hydrophobe transporte le dihydrogène et enfin un dernier canal polaire achemine les protons²⁷.

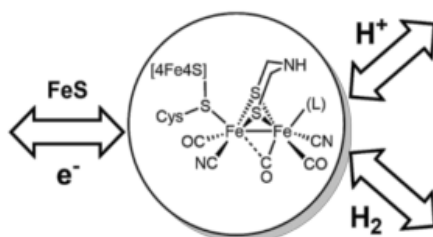


Fig. I- 12 : Schéma du site actif et des canaux protéiques transportant le dihydrogène, les protons et les électrons vers l'extérieur de l'enzyme d'hydrogénase à base de fer.

Etant donné que les hydrogénases sont connues par leur activité importante vis-à-vis de la réduction du proton, de nombreux efforts sont faits depuis des années pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors des réactions de production de dihydrogène. Les étapes du cycle catalytique de ces enzymes ont été étudiées par spectroscopie infrarouge et par résonance paramagnétique électronique (RPE) permettant notamment d'identifier les différentes structures électroniques et états de protonation du cluster H. Concernant les structures électroniques, le cluster [4Fe4S] peut être dans un état oxydé (+II) ou réduit (+I) quand les atomes de fer du complexe binucléaire [Fe-Fe] peuvent être chacun indépendamment (+II) ou (+I), soit six combinaisons possibles pour le cluster H bien que toutes ne soient pas observées. Les trois principales structures électroniques sont un état oxydé H_{ox}, un état réduit H_{red} et un autre dit super-réduit H_{sred}. Ceux-ci sont couplés à des transferts de protons grâce au à l'amine du ligand azadithiolate qui joue le rôle de relais de protons. En prenant le cas de la réduction des protons, la réduction et la protonation de H_{ox} puis de H_{red} permet d'obtenir H_{sred} qui par la suite génère un hydru terminal et enfin la molécule de dihydrogène qui termine le cycle **Figure I-13**).^{28,29}

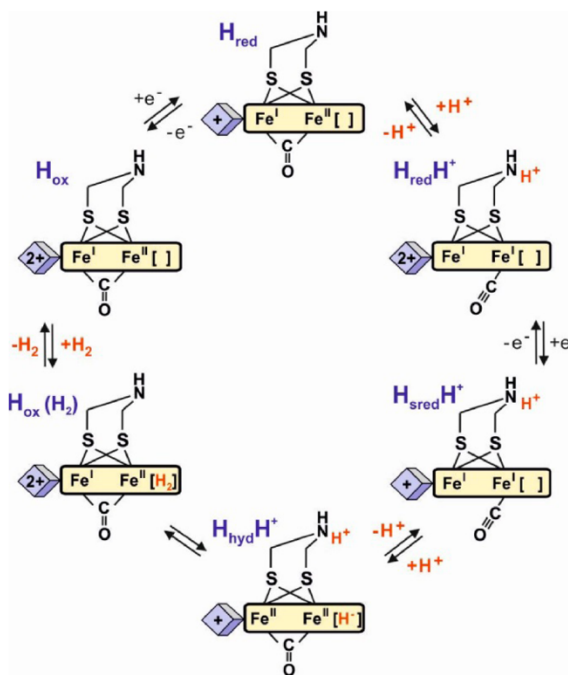


Fig. I- 13: Schéma du cycle catalytique des hydrogénases [Fe-Fe] précisant la structure électronique et l'état de protonation des intermédiaires successifs du cluster H.

3.2. Les différents complexes étudiés dans la littérature

3.2.1. Les complexes de cobalt :

Les complexes de type bis(glyoxime)cobalt (**Figure I-14**) reportés en 2006 par Pantani *et coll.* présentent une activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons dans le DMF en présence d'acide perchlorique. Bien que le mécanisme catalytique n'ait pas été totalement élucidé, ces composés ont été déposés et immobilisés sur la surface d'une électrode en carbone vitreux. L'étude de l'électrode ainsi modifiée par voltampérométrie cyclique (CV) montre que ces complexes présentent également une activité catalytique en phase hétérogène en milieu aqueux acide.

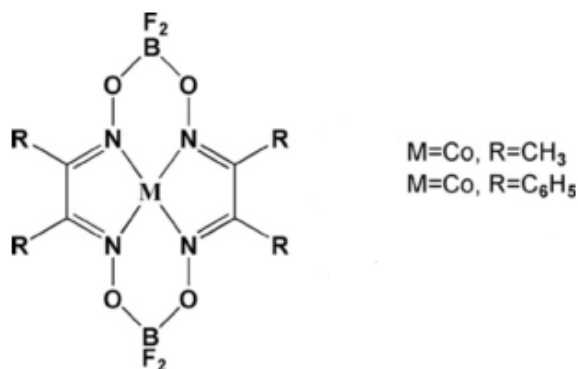


Fig. I- 14: Schéma de complexé bis(glyoxime) de cobalt de formule $[Co(dRg)_2(BF_2)_2]$.

Chapitre I

Plus récemment en 2008, la même équipe a étudié une autre famille de complexes de cobalt (appelés clathrochélates de cobalt) comprenant trois ligands glyoximes au lieu de deux (**Figure I-15**).³⁰ Ces complexes forment une riche famille de catalyseurs ayant différents structures de ligands, différents chapeau borates et donc, différentes propriétés électrochimiques. Les études déjà réalisées montrent ces complexes ont une activité intéressante vis-à-vis de la réduction du proton en hydrogène moléculaire. Les mesures effectuées en milieux aprotiques avec des ajouts contrôlés d'équivalents acides (acide perchlorique) montrent l'augmentation significative des vagues catalytiques, de manière proportionnelle à la quantité d'acide ajouté.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des 3 thèses précédentes qui ont été soutenues dans l'équipe d'accueil, dans lesquelles le travail bibliographique sur cette famille de complexes (clathrochélates) a été fait d'une façon approfondie.

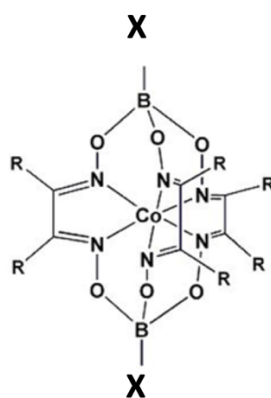


Fig. I- 15 : Schéma de clathrochélate de cobalt de formule $[\text{Co}(\text{dRg})_3(\text{BX}_2)]$.

Etant donné que la thématique de l'hydrogène occupe aujourd'hui une place importante dans la communauté scientifique, de nombreuses études ont été menées sur des complexes moléculaires catalytiques à base de cobalt. En effet, Morris Bullock *et coll.* ont publié une étude en 2014³¹ sur les complexes moléculaires de cobalt contenant des groupements amines pendants dans la seconde sphère de coordination. Dans cette étude, les chercheurs ont mis en œuvre une série de complexes de cobalt comportant différents substituants, ce qui a abouti à la production d'une famille de complexe de cobalt dont les propriétés électroniques et électrochimiques sont variées. Dans cette étude, 3 types de complexes ont été synthétisés dont les formules sont respectivement $[\text{CpCo}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)](\text{BF}_4)$, $[\text{Cp}^{\text{C}_6\text{F}_5}\text{Co}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)](\text{BF}_4)$, et $[\text{Cp}^{\text{C}_5\text{F}_4\text{N}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)](\text{BF}_4)$ (avec $\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2 = 1,5\text{-diphényl-3,7-ditert-butyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane}$, $\text{Cp}^{\text{C}_6\text{F}_5} = \text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)$, et $\text{Cp}^{\text{C}_5\text{F}_4\text{N}} = \text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})$). Ces complexes ont été caractérisés électrochimiquement par voltampérométrie cyclique. Les résultats ont montré l'existence de deux transferts électroniques réversibles associés aux couples du cobalt, mais avec des potentiels électrochimiques différents selon les structures chimiques. L'activité électrocatalytique de ces complexes a été étudiée par des ajouts contrôlés de protons provenant d'un acide organique, dans un milieu aprotique. Les résultats montrent que le complexe contenant le groupe le plus électro-attracteur (de formule $[\text{Cp}^{\text{C}_5\text{F}_4\text{N}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)](\text{BF}_4)$) possède la meilleure activité pour la

Chapitre I

production d'hydrogène (**Figure I-17**) avec un *turnover frequency* (TOF) (c'est-à-dire le rapport entre le nombre de moles des produits formés et le nombre de moles des formes actives des catalyseurs par unité de temps de réaction pour une catalyse homogène), égal à 350 s^{-1} , et une surtension de 0,86 V.

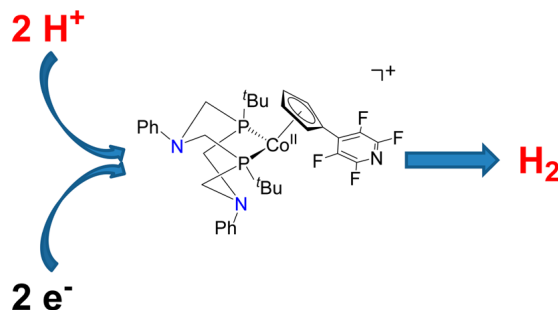


Fig. I- 16: Schéma de complexe de cobalt de formule $[\text{Cp}^{\text{C5F4N}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)](\text{BF}_4)$.³¹

Plus récemment, Robert M. Waymouth *et coll.*³² ont étudié une série de complexes de cobalt-dicationique contenant des ligands riches en cyclopentadiényle (Cp) et des substituants différents (**Figure I-18 : complexes de 1 à 5**). Les premières expériences réalisées par l'équipe Koelle *et coll.* ont montré une activité importante des complexes de cobalt de degré d'oxydation I avec les cyclopentadiényles comme sphère de coordination et ont démontré la formation d'une espèce intermédiaire active Co^{III} -hydrure jouant un rôle majeur du processus d'électrocatalyse dans le mécanisme réactionnel. En s'inspirant de ces résultats, l'équipe de Robert a étudié la réaction de dégagement d'hydrogène électrocatalytique avec une série de complexes dicationiques cobalt $[\text{CpCo}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (Cp = cyclopentadiényle; $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = bipyridine, pyrazolylpyridine, phénylazopyridine) en utilisant du N, N-diméthylformamidinium tampon comme source de protons dans l'acétonitrile. Les profils obtenus pour chaque complexe sont très semblables, avec des surtensions allant de 1,2 à 1,4 V, ce qui suggère une espèce catalytique active commune. Par contre, les résultats électrochimiques démontrent que ces complexes sont instables sous conditions électrocatalytiques: le ligand azoté bidenté est facilement perdu lors de la réduction en présence d'acide, initialement généré $[\text{CpCo}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$, qui subit une décomposition supplémentaire aux espèces adsorbées en surface qui sont responsables de l'électrocatalyse observée.

Chapitre I

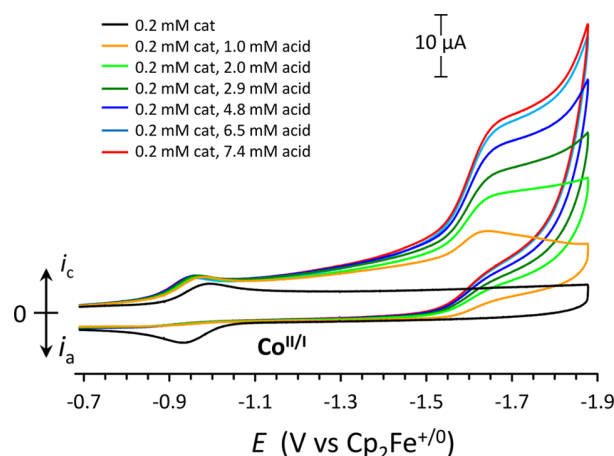


Fig. I-17: Production catalytique de H₂ dans l'acétonitrile en utilisant 0,2 mM du complexe [Cp^{C₅F₄N}Co^{II}(P^{tBu}₂N^{Ph}₂)](BF₄) ([Co^{II}] + C₅F₄N) comme catalyseur et du panisidinium comme source d'acide. Conditions: vitesse de balayage 0,05 V.s⁻¹ dans 0,2 M nBu₄NPF₆ dissouts dans l'acétonitrile, en utilisant une électrode de carbone vitreux de diamètre 1 mm comme électrode de travail.³¹

Compte tenu de l'instabilité de nombreux complexes, les recherches se poursuivent avec pour objectif d'identifier une alternative efficace et moins coûteuse par rapport au platine. Nous discuterons dans les parties qui suivent des propriétés d'autres types de catalyseurs contenant des métaux de transition.

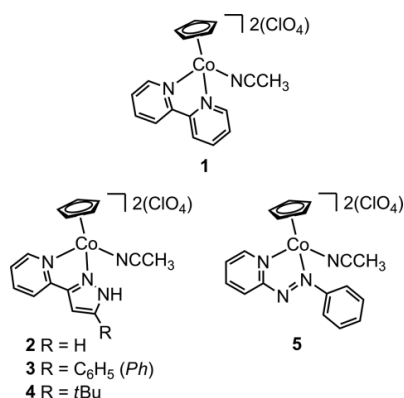


Fig. I- 18: Schéma d'une famille de complexes de cobalt de formule [CpCo(N[^]N)(CH₃CN)] -(ClO₄)₂ (avec Cp = cyclopentadiényle; N[^]N = bipyridine, pyrazolypyridine, phénylazopyridine).

3.2.2. Les complexes de Nickel :

Récemment, la recherche s'est orientée vers l'utilisation du nickel comme centre métallique. L'équipe de Hideki Masuda *et coll.*³³ a publié en 2016 une étude sur les complexes de nickel avec des ligands phosphinopyridyles comme étant un électrocatalyseur pour la production d'hydrogène. En effet, un nouveau complexe de nickel (II) [Ni(L)₂Cl]Cl (**Figure I-19**) avec un ligand phosphinopyridyle bidenté qui est le 6 - ((diphénylphosphino) -méthyl) pyridine-2-amine (L) a été synthétisé sous forme de complexe métallique catalytique pour la production

Chapitre I

d'hydrogène à partir de protons. Ce type de ligand peut stabiliser un état d'oxydation très faible du Ni et il a une base d'amine comme un site de transfert de protons. Les expériences électrochimiques avec le complexe Ni(II) dans l'acétonitrile indiquent une vitesse de réaction importante pour la production d'hydrogène dans des conditions acides faibles en utilisant l'acide acétique comme source de protons (**Figure I-21**). D'autre part, les vagues catalytiques augmentent lors de l'addition progressive de protons (290 équivalents) à une surtension d'environ 590 mV. Cette étude montre que les résultats d'électrocatalyse obtenus peuvent être attribués à l'effet des sites basiques de l'amine selon deux observations clés (**Figure I-20**) :

1. L'intermédiaire de réaction est stabilisé par liaison hydrogène avec l'amine (NiH...HN) ainsi qu'entre l'ion chlorure apical et l'amine (NiCl...HN).
2. D'après les résultats des expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé en absence d'acide, la production d'hydrogène catalytique a été prouvée par transfert de proton via les sites basiques de l'amine. La liaison à l'hydrogène et le transfert de proton entre les substrats et les ligands dans la deuxième sphère de coordination ont été signalés par un certain nombre de différents groupes de recherche et il est clair que les interactions sont des facteurs très importants dans la réaction catalytique³³⁻³⁴. Avec cette étude, les chercheurs ont réussi à développer un puissant catalyseur complexe métallique pour la génération de l'hydrogène, mais avec des surtensions qui ne sont pas très faibles. Les perspectives de cette étude se concentrent sur l'amélioration de l'activité de catalyseur en diminuant la surtension d'une part et d'autre part, sur la compréhension détaillée de la contribution de l'amine en tant que site donneur/accepteur de protons à la réaction catalytique.

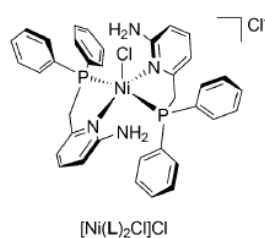


Fig. I- 19: Schéma du complexe de nickel de formule [Ni (L) ₂Cl] Cl avec L = 6 - ((diphénylphosphino) -méthyl) pyridine-2-amine.³³

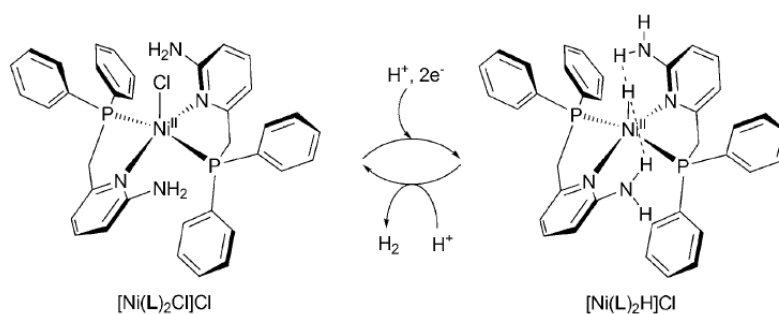


Fig- I- 20 : Mécanisme proposé pour la génération catalytique H₂.³³

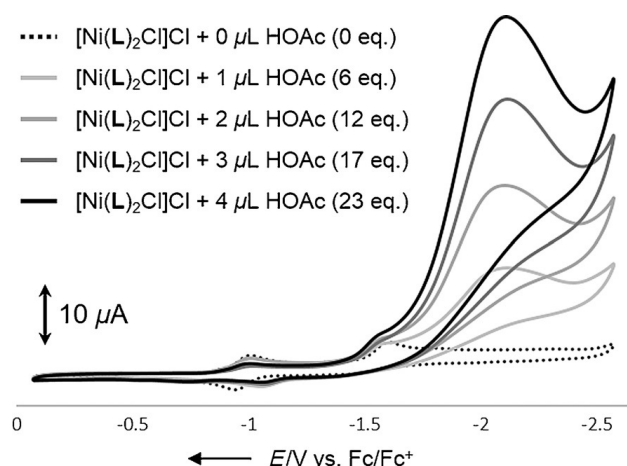


Fig. I- 21: Voltampérométrie cyclique de $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ avec différentes concentrations d'acide acétique Conditions: vitesse de balayage $0,03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $0,1 \text{ M } [\text{NBu}_4][\text{ClO}_4]$ dissolu dans ACN, utilisé comme solution d'électrolyte.³³

Plus récemment en 2016, une équipe chinoise (Chun-Lin Ni *et coll.*) s'est intéressée³⁵ à la production de l'hydrogène par l'utilisation de complexes moléculaires à base de nickel. Cette étude s'est focalisée sur l'influence du degré d'oxydation du nickel sur l'activité catalytique du complexe. Il s'agit des deux complexes de nickel à deux degrés d'oxydation différents [Ni(I) et Ni(II)] de formules suivantes $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{n-}$ avec $n = 2$ ou 1 (**Figure I-22**) selon la degré d'oxydation du métal, avec $\text{mnt} = 2,2$ -dicyanoéthylène-1,1-dithiolate. Cette étude montre une activité électrocatalytique importante pour la réduction du proton avec une surtension de $0,848 \text{ V}$ à pH neutre avec une préférence de Ni(III) par rapport au Ni(II). Ces deux complexes ont été caractérisés électrochimiquement par voltampérométrie cyclique. Ils présentent différentes propriétés électrochimiques. Afin de tester l'activité de chaque catalyseur, ils ont étudié la réduction du proton en ajoutant des équivalents protons à l'aide d'acide acétique (**Figure I-23**). La **Figure I-23** montre l'augmentation du courant catalytique avec l'augmentation de la concentration en protons et les courants catalytiques émergent à partir de $-1,95 \text{ V}$ par rapport à Ag/AgNO_3 ce qui correspond au potentiel de la réduction de Ni(II). Ceci indique donc que l'évolution de l'hydrogène électrocatalysée nécessite la réduction du Ni(II) en Ni(I) suivi d'une protonation. Par contre, concernant le complexe du Ni(III), les courants catalytiques augmentent par ajouts successifs des équivalents de proton et ils émergent à partir de $-1,77 \text{ V}$ et à partir de $-1,59 \text{ V}$ par rapport à Ag/AgNO_3 . Ceci indique que l'évolution de l'hydrogène nécessite la réduction du Ni(III) en Ni(II) suivi d'une réduction de Ni(II) en Ni(I) et après, il y aura la protonation. En termes de surtension, elle est diminuée de $0,23 \text{ V}$ pour le complexe de Ni(II), et elle est diminuée de $0,17 \text{ V}$ pour le Ni(III).



Fig. I- 22 : Schéma des deux complexes de nickel avec deux degrés d'oxydation [Ni (II) et Ni (III)].³⁵

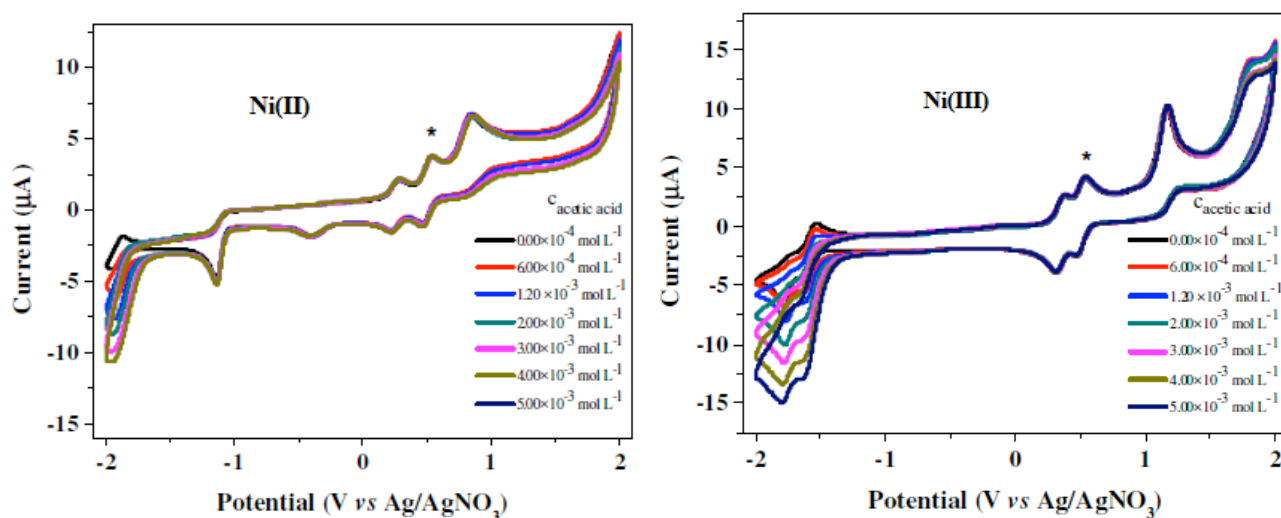


Fig. I- 23 : Voltampérométrie cyclique de $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{n-}$ pour les 2 degrés d'oxydation avec différentes concentrations d'acide acétique dans l'acétonitrile. Conditions: vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, avec Pt comme contre électrode, Ag/AgNO_3 comme électrode de référence et carbone vitreux de diamètre de diamètre = $1\cdot 10^{-2} \text{ m}$ comme électrode de travail, (*) représente le couple ferrocène standard.

3.2.3. Les complexes de fer :

Partant du principe du biomimétisme avec les protéines hydrogénases, Mashmeyer et *coll.* ont développé en 2017³⁶ deux nouveaux complexes catalytiques à base de fer de formule $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_5(\text{CO})_2\text{Br})]$ et $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5(\text{CO})_2\text{Br})]$. Le but principal consistait en l'étude de l'influence des ligands autour du métal. Ils ont trouvé que le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_5(\text{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_5(\text{CO})_2\text{Br})]$ est le plus efficace en termes de surtension et en vitesse de la réaction. Une étude similaire a été réalisée en 2017 par Ganz et *coll.* en s'appuyant sur l'importance de l'utilisation des catalyseurs à base de métaux de transition non précieux et notamment le fer. Ils se sont intéressés aux clathrochélates de fer¹⁷. Cette publication montre que les complexes de clathrochélates de fer (II) contenant des substituants pyridinyles possèdent une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) à faible pH.

Chapitre I

L'influence de la nature des substituant sur l'efficacité du processus dans l'évolution de l'hydrogène a été mis en évidence. La réaction a été étudiée par voltampérométrie cyclique (CV). Il a été démontré que la présence de fragments terminaux 4-pyridinyle dans ce type de complexes de clathrochélates de fer favorise leur utilisation comme électrocatalyseur pour la formation d'hydrogène en phase homogène dans les solutions aqueuses. Une électrolyse conduite sous potentiel contrôlé couplé à une analyse par chromatographie en phase gazeuse a confirmé la production de H₂ présentant des rendements faradiques importants pour un pH compris entre 1 et 4. L'étude a été complétée par la proposition d'un mécanisme réactionnel mettant en jeu les sites des hydrogénations correspondant aux sites pyridine (**Figure I-24**).

La littérature est très riche en catalyseurs moléculaires et s'oriente toujours à faire découvrir de nouvelles alternatives pour remplacer le platine pour des applications dans des électrolyseurs industriels. Les efforts ont surtout porté sur l'électro-catalyse en phase homogène pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels du transfert de charge. Des efforts ont également été consentis pour l'électro-catalyse hétérogène, dans le but d'intégrer les catalyseurs moléculaires aux membranes des électrolyseurs.

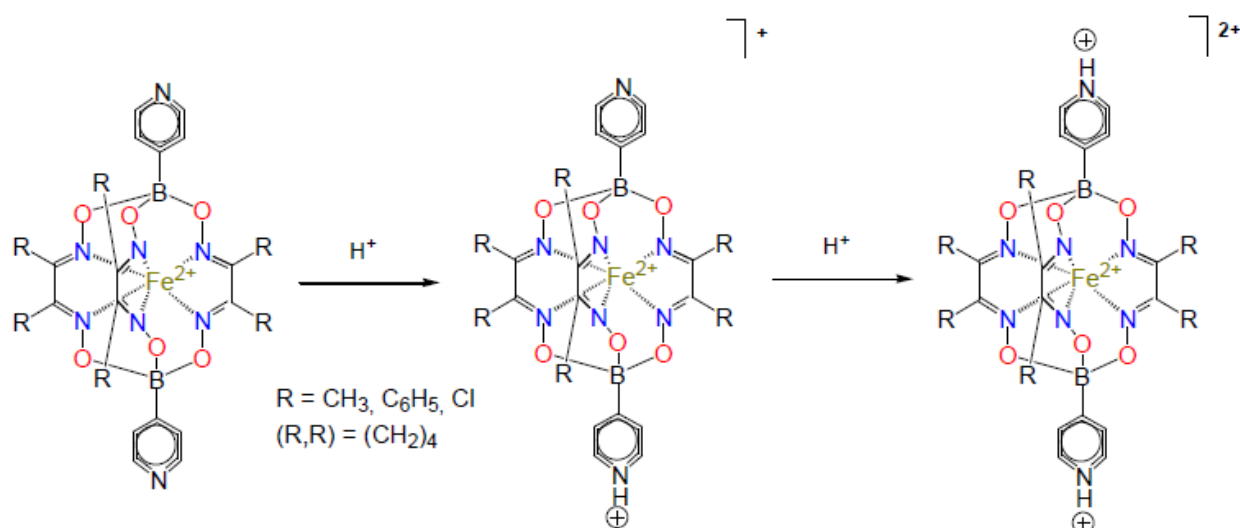


Fig. I- 24 : Schéma du processus de protonation des clathrochélates de fer proposé.¹⁷

3.2.4. L'électro-catalyse hétérogène :

Le but initial et essentiel de l'électrolyse moléculaire est de remplacer les métaux coûteux et peu abondants comme le platine par d'autres alternatives moins coûteuses d'une part, et de les intégrer aux membranes des électrolyseurs d'autre part. Nous parlons donc ici de la phase hétérogène, autrement dit, des assemblages tels que les électrodes modifiées par des complexes moléculaires à base des métaux très abondants et bon marché.

Chapitre I

Au cours de notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à étudier les propriétés de catalyseurs moléculaires à base de cobalt, de fer en phase homogène, en présence de protons issus de la dissociation d'acides de forces différentes. Dans un second temps, nous avons cherché à les fonctionnaliser à la surface d'électrodes solides. Notre but ultime est de générer des couches compactes bidimensionnelles de complexes catalytiques topologiquement orientés. Les méthodes de fonctionnalisation utilisées restent toujours en cours de développement et d'optimisation. Pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels à l'aide de ces complexes, il est important d'identifier leurs états intermédiaires lors de leur couplage avec le proton pour produire H_2 , mais il est également nécessaire de comprendre leur arrangement topographique en surface d'électrodes solides après fonctionnalisation. Cela permet d'obtenir de nouvelles informations sur la relation entre l'efficacité catalytique des complexes moléculaires et leur arrangement topographique sur les surfaces. Pour ce faire, le laboratoire s'est équipé d'un microscope électrochimique à balayage (SECM). Cette technique permet de mesurer des propriétés électrochimiques très localisées (à l'échelle du nanomètre) et de caractériser des surfaces fonctionnalisées. Peu de résultats ont été rapportés jusqu'à présent dans la littérature, car il s'agit d'une technique récente, qui bénéficie de développements techniques inédits.

Les équipes de recherche travaillent habituellement à l'élaboration de nouveaux matériaux, à leur assemblage, afin de leur conférer de nouvelles propriétés. C'est le cas également en électrocatalyse. Par exemple, la modification d'électrodes par différents catalyseurs ou nanoparticules peut promouvoir l'activité électrocatalytique de ces systèmes. Cependant, peu d'études se concentrent sur la corrélation entre propriétés électrocatalytiques et topographie de catalyseurs fonctionnalisés. Par exemple, en 2017, une équipe chinoise³⁷ a mis en place de nouveaux matériaux catalytiques comme les nanotubes de carbone (CNTs) modifiés par les carbures de molybdène (Mo_2C). Cette étude consiste à préparer par une méthode hydrothermale simple des CNTs fonctionnalisés par Mo_2C avec un traitement ultérieur à haute température. Les résultats des tests électrochimiques ont montré que Mo_2C/CNT préparé par un traitement solvothérmal à des températures comprises entre 200°C et 800°C présente une assez bonne activité vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (surtension de 125 mV en milieu H_2SO_4 0,5 M et 93 mV en milieu KOH 1 M à une densité de courant de 10 mA.cm⁻²). Une telle activité catalytique peut être due à une conductivité électronique élevée ainsi qu'à des particules ultra-petites qui réduisent les surtensions de transfert et fournissent de grandes surfaces spécifiques avec de nombreux sites actifs.

Plus récemment (2018), une équipe indienne³⁸ a rapporté des résultats obtenus avec des nanoparticules (de 10,5 nm de diamètre moyen) de ferrite de nickel (NFO) déposées sur une feuille d'oxyde de graphène réduit (rGO). Le catalyseur NFO / rGO présente une activité HER supérieure à celle du NFO nu et d'autres catalyseurs rapportés tels que les sulfures, les carbures, les phosphures, les bimétaux de molybdène et les catalyseurs à base de fer-cobalt. Leur activité se manifeste par une faible surtension de 5 mV (vs RHE) avec haute densité de courant

Chapitre I

(10 mA cm⁻²) cathodique, une densité de courant d'échange de 0,252 mA cm⁻², une pente Tafel de 58 mV/dec, une faible résistance de transfert de charge de 10,2 Ω, et une efficacité faradique de 99 %.

En résumé, l'amélioration des performances passe par la nanostructuration pour augmenter les aires spécifiques (utilisation de matériaux de grande surface comme les nanotubes de carbone, les feuilles de graphène, les nanotubes de titane, etc.), et par l'élaboration de nanoparticules métalliques déposées sur des surfaces actives et fonctionnelles.

3.2.5. La multiplicité des mécanismes : une caractéristique des réactions électrocatalytiques en phase hétérogène et homogène :

Le cas idéal pour une réaction catalytique consiste à avoir une voie réactionnelle unique conduisant à un seul produit. Toutefois, en présence d'un catalyseur, il est courant d'avoir plusieurs chemins réactionnels compétitifs qui ouvrent sur plusieurs possibilités de sélectivité. Tout cela conduit à une multitude de schémas mécanistiques à considérer. Ces schémas dans lesquels les transferts multi-électroniques et les étapes chimiques se lient étroitement, sont d'autant plus complexes avec l'augmentation du nombre d'électrons mis en jeu dans le processus réactionnel. De toute évidence, cela aidera à perfectionner les catalyseurs utilisés et à concevoir des réactions catalytiques plus efficaces.

De manière générale, les questions centrales qui se présentent sont de savoir :

- Si les étapes clés du mécanisme ont lieu dans la solution (processus homogènes) ou bien si des espèces intermédiaires adsorbées à la surface interviennent (processus hétérogènes).
- S'il existe plusieurs mécanismes compétitifs impliqués, ouvrant sur des possibilités de sélectivité, ou bien il s'agit d'une réaction dominée par un seul mécanisme.
- Quels sont les intermédiaires catalytiques clés impliqués et quelle est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Il est important de noter que dans la catalyse électrochimique, il y a deux types de catalyse : la catalyse moléculaire (terme donné par Savéant et coll.) et l'électro-catalyse (phase hétérogène). Leurs mécanismes diffèrent d'un cas à l'autre et dépendent des paramètres réactionnels et expérimentaux.

Dans le cas de l'électro-catalyse en phase homogène, il y a des deux types d'électro-catalyses en phase homogène : l'électro-catalyse mono-électronique et mono-étape, et l'électro-catalyse multi-électronique et multi-étape. Dans le premier cas, l'électro-catalyse en milieu homogène fait intervenir la génération de l'espèce active, capable de transférer un ou plusieurs électrons aux substrats en solution (transfert de charge dans la phase homogène). Pour la réaction de catalyse électro-assistée la plus simple, de type mono-électronique et mono-étape (cf. **Chapitre 3**), la forme des voltammogrammes cycliques peut varier dépendant de deux paramètres

Chapitre I

adimensionnés qui sont le paramètre cinétique k_{cat} (correspondant à la constante de la réaction chimique avec le substrat en milieu homogène) et un paramètre logarithmique exprimant le rapport de la concentration en réactif (H^+ dans notre cas) et de l'espèce catalytique (le clathrochélate de fer ou de cobalt dans notre cas).

Concernant le second cas, un exemple de ce type d'électro-catalyse est la production électro-catalytique d'hydrogène catalysée par des complexes de métaux de transition comme le cobalt. En effet, ce type de catalyse fait intervenir deux étapes de transfert d'électrons, et diverses réactions chimiques couplées à ces dernières. La combinaison des réactions de transferts d'électrons et des réactions chimiques donne plusieurs types des mécanismes, soit des mécanismes homolytiques, soit des mécanismes hétérolytiques. Le mécanisme catalytique réellement suivi dépend de plusieurs paramètres, notamment, les potentiels électrochimiques des couples et des constantes cinétiques des processus chimiques. Par ailleurs, la force de l'acide utilisé a une influence directe sur les constantes de protonation et sa concentration intervient dans la cinétique des réactions de protonation. Selon le choix de l'acide et sa concentration, le mécanisme peut basculer entre un mécanisme hétérolytique et un mécanisme homolytique ou impliquer des espèces hydrogénées de degré d'oxydation différents comme intermédiaires catalytique. Pour déterminer le mécanisme mis en jeu, des calculs théoriques doivent être mener pour une meilleure comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas de l'électro-catalyse hétérogène, le mécanisme réactionnel diffère dans le sens où aucun transfert de charge dans la solution n'intervient dans la mesure où l'espèce catalytiquement active se trouve adsorbée à la surface de l'électrode.

4. Objectif du travail de thèse :

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

- leur bonne activité déjà connue vis-à-vis de la réduction des protons en dihydrogène moléculaire³⁹.
- leur grande stabilité chimique en milieu acide.
- la possibilité de moduler leurs propriétés électrocatalytiques par modification chimique du squelette organique entourant le centre métallique.

Nous nous sommes en particulier intéressés à la réactivité de complexes de cobalt et de fer portant trois ligands glyoximes qui sont connus dans la littérature sous le nom de clathrochélates. Il s'agit d'un domaine de recherche encore peu exploré. Nous avons effectué des mesures en phase homogène (le complexe moléculaire est dissout en solution) et en phase hétérogène (le complexe moléculaire est fonctionnalisé sur un substrat support). Voloshin *et coll.* ont déjà

Chapitre I

synthétisé et caractérisé un grand nombre de composés de cette famille (notamment des complexes contenant des centres métalliques en cobalt, chrome, fer, ruthénium). Dans ces molécules, l'ion métallique se trouve au centre d'une structure de type cage (on parle de ligands macrobicycliques) avec une première sphère de coordination saturée par six atomes d'azote coordinants.

Nous avons étudié en détail les propriétés de certains d'entre eux. Notre démarche a donc consisté à sélectionner certains complexes déjà connus dans la littérature et faciles à synthétiser, à mesurer leurs propriétés electrocatalytiques par les techniques électrochimiques appropriées, à moduler leurs propriétés redox en modifiant de façon *ad hoc* l'environnement ligantaire, et à les fonctionnaliser sur des surfaces par électro-greffage ou dépôt-goutte. La caractérisation des électrodes modifiées a été effectuée par des méthodes électrochimiques classiques et par microscopie électrochimique à balayage (SECM) permettant une caractérisation fine et localisée des propriétés électro-catalytiques mises en jeu.

Chapitre II :

Techniques expérimentales de caractérisation

Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation

Les complexes moléculaires étudiés dans le cadre de cette thèse ont été synthétisés directement au laboratoire ou obtenus dans le cadre de collaborations scientifiques. Ils ont été caractérisés électrochimiquement en solution (phase homogène) à l'aide des techniques électrochimiques habituelles telles que : la voltampérométrie cyclique à balayage de potentiel, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les surfaces modifiées par physisorption, électro-sorption ou chimie-sorption des catalyseurs sous forme de couches de faible épaisseur ont été caractérisées par des techniques électrochimique de surface, à l'échelle locale et avec une résolution submicronique voire nanométrique. Il s'agit principalement de la microscopie à force atomique (AFM) et de la microscopie électrochimique à balayage (SECM). Nous présentons brièvement dans ce chapitre le principe de chacune de ces techniques, avec une attention particulière sur la microscopie électrochimique à balayage.

1. Équipement électrochimique: cellule à électrolyte liquide :

Les caractérisations électrochimiques des catalyseurs en phase homogène (complexes dissouts dans un électrolyte liquide aqueux ou organique), ou en phase hétérogène (sur des électrodes modifiées) ont été réalisées à l'aide d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes (**Figure II-1**). Elle possède quatre entrées (trois pour les électrodes et une pour la circulation d'un gaz inerte destiné à chasser l'air dissout source de phénomènes électrochimiques parasites). Cette cellule peut être thermostatée grâce à la circulation d'un fluide caloporteur. Cependant, l'ensemble des résultats rapportés dans cette thèse ont été obtenus par des mesures réalisées à température ambiante (c'est-à-dire entre 18 et 25°C). Ce montage a été utilisé principalement pour réaliser les expériences de voltampérométrie cyclique. L'électrode de travail usuelle est une électrode en carbone vitreux de 0,07 cm² (surface géométrique). La contre-électrode est une électrode de platine de grande surface. Cependant, pour les expériences de longue durée (>30 min), la contre-électrode en platine a été systématiquement remplacée par une contre-électrode en carbone afin de s'affranchir de toute contamination pouvant résulter de la dissolution du Pt et à son redépôt à la cathode de travail. L'électrode de référence usuelle est une électrode au calomel saturé protégée lors de l'expérience par un pont salin. Les mesures de potentiel réalisées dans un solvant organique ont cependant été référées par rapport au couple du ferrocène afin de s'affranchir de la question du potentiel de jonction liquide. Avant toute expérience, l'électrode de travail est soigneusement polie en utilisant de la pâte diamantée (particules de 6, 3 puis 1 µm de diamètre). L'électrode est ensuite rincée abondamment à l'éthanol et séchée à l'azote. Comme solvant pour nos solutions électrolytiques, nous nous sommes servis d'eau distillée (18 MΩ.cm de résistivité à 25 °C, Millipore), d'acétonitrile distillé ou de diméthylformamide (DMF). L'électrolyte support usuel est le tétrabutylammonium perchlorate n-Bu₄ClO₄ ou l'acide sulfurique. Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

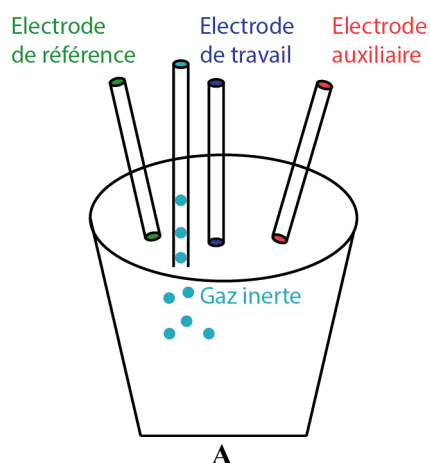


Fig. II- 1: Schéma d'une cellule électrochimique (A) et photographie de type de cellule utilisé à ICMMO-ERIEE (B).

2. Voltampérométrie cyclique à balayage de potentiel:

2.1. Définition :

La **Voltampérométrie Cyclique** (usuellement abrégée CV en anglais) est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des espèces électroactives présentes en solution (phase homogène) ou fonctionnalisées sur la surface de l'électrode de travail (phase hétérogène), sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Il est à préciser ici que les différences potentiels sont la plupart du temps mesurées par rapport à une électrode de référence qui permet de fixer un potentiel de façon stable dans le temps.

2.2. Principe :

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode varie linéairement avec le temps entre deux limites prédéfinies. Autrement dit, la variation en potentiel est dite « triangulaire » et caractérisée par la vitesse de balayage « r », tel $r = \frac{dE}{dt}$ (**Figure II-2**). Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous forme de graphe représentant l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Il s'agit donc d'un voltampérogramme cyclique (ou CV). Comme le montre la forme du potentiel (**Figure II-3**), le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits ou oxydés dans l'intervalle de potentiel du balayage. En effet, les mesures sont effectuées sans contrôler l'hydrodynamique des interfaces et les ondes de diffusion se propagent vers le cœur de la solution électrolytique. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le

Chapitre II

potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, nous aurons l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. Les mesures potentiostatiques sont faites par rapport à une électrode à potentiel stable tel le calomel saturé au KCl (ECS/SCE) ou le chlorure d'argent (Ag/AgCl). Le courant total mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode est la somme du courant capacitif (lié à la capacité de double couche électrochimique) et du courant faradique (lié au transfert électrochimique) (**Eq. II-1**) :

$$i = i_c + i_f = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_f}{dt} \quad \text{Eq. (II-1)}$$

Dans l'**Eq. II-1**, i est le courant total, i_c et i_f les courants capacitifs et faradiques, Q_c et Q_f les charges capacitives et faradiques traversant l'interface électrochimique (t est le temps). Le courant capacitif correspond à la charge de la double couche de Stern à l'interface électrode/électrolyte. Le courant faradique est défini par l'échange d'électrons à l'interface avec des espèces électroactives (réduction ou oxydation). La relation entre intensité de courant et potentiel imposé dépend de facteurs tels que :

- la concentration des espèces électroactives en solution ;
- la cinétique de transfert de charge à la surface de l'électrode ;
- la vitesse de balayage du potentiel ;
- la cinétique de diffusion des espèces actives dans la solution.

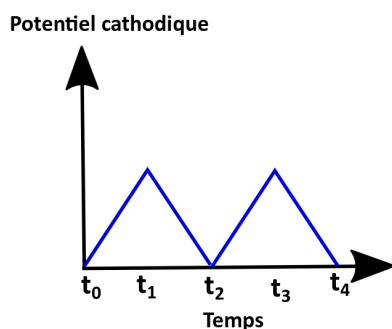


Fig. II- 2: Schéma représentant la variation du potentiel en voltampérométrie cyclique.

Le courant des CV est souvent exprimé de manière intensive sous forme de densité de courant (en $A.cm^2$) pour faciliter les comparaisons entre électrodes de surfaces géométriques différentes. La concentration en électrolyte support est en général de 50 à 100 fois plus importante que celle en espèces électroactives pour éviter des phénomènes de bruitage résultant des courants de migration.

Pour un système réversible, les concentrations des espèces Ox et Red, à la surface de l'électrode, sont données par la loi de Nernst. E_{pa} et E_{pc} représentent les potentiels des pics anodique et cathodique respectivement. Les conventions internationales précisent que le courant cathodique (i_c) est négatif et que le courant anodique (i_a) est positif. À titre exemple, la **Figure II-3** montre

Chapitre II

le CV obtenu dans le cas d'un transfert monoélectronique réversible sur une électrode de platine (couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $E = 0,42-0,69 \text{ V vs ESH}$, 6 mM) avec un électrolyte support KNO_3 (1 M)⁴⁰ Sur le CV, nous distinguons le segment **a – b**, sur lequel il n'existe pas de réaction faradique, puisque le potentiel n'est pas assez fort pour oxyder les espèces Fe^{2+} à proximité de l'interface. Le segment **b – c**, représente l'étape d'activation pure pour l'échange d'électrons de l'oxydation de l'espèce Fe(II) en Fe(III) une fois atteinte (au niveau d'un maximum local), à cause de la diminution de la concentration en espèces électroactives à proximité de l'électrode. Entre **d et f**, la couche de diffusion se forme avec l'établissement d'un flux de diffusion de l'espèce en défaut depuis la phase homogène de la solution. Entre les points **f et g**, le sens du balayage est inversé. Le segment **g – h** correspond à un courant capacitif dû à l'absence de réaction de réduction du Fe(III) en Fe(II). Le point **h** marque l'inflexion du démarrage de la réduction des Fe(III) qui suivent la même dynamique d'un régime d'activation pur (**h – i**) d'abord, puis un régime de transfert de masse (**j – k**). Le point **k** marque la fin du cycle. $E_{1/2}$ est défini comme le potentiel du couple redox égal à $(E_{pa} - E_{pc})/2$.

Les caractères rapide et réversible du transfert d'électrons sont déduits de la forme du CV qui est symétrique ($j_{pa} = j_{pc}$) et avec E_{pa} et E_{pc} indépendants de la vitesse de balayage et une différence de potentiel $\Delta(E_{pa} - E_{pc})$ inférieure à $60/n \text{ mV}$, n étant le nombre d'électrons échangés pendant la réaction. La densité de courant maximale du pic varie en fonction de $v^{1/2}$.

Un système électrochimiquement lent se caractérise par des potentiels E_{pa} et E_{pc} dont la valeur dépend de la vitesse de balayage. La densité de courant du pic cathodique (j_{pc}) et du pic anodique (j_{pa}) est différente mais j reste proportionnelle à $v^{1/2}$. $\Delta(E_{pa/pc} - E_{1/2})$ est égal à $47,7/\alpha n$, avec α le coefficient de transfert de charge (Tafel).

Un système électrochimique est qualifié de quasi-rapide et en régime de diffusion pure lorsque $\Delta(E_{pa} - E_{pc})$ est supérieur à $60/n \text{ mV}$ mais le CV reste symétrique. Les courants cathodiques et anodiques sont égaux. La densité de courant varie en fonction de la vitesse de balayage mais elle n'est pas proportionnelle à $v^{1/2}$.

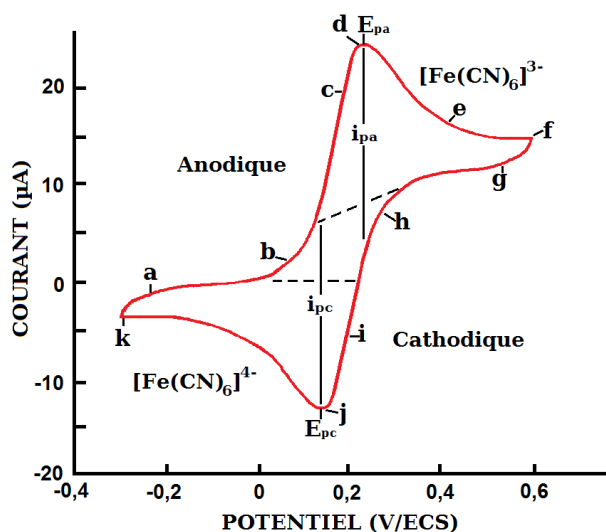


Fig. II- 3 : Voltampérométrie cyclique de 6 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 1 M de KNO_3 .⁴⁰

Chapitre II

2.3. Informations recherchées :

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser électrochimiquement les catalyseurs étudiés. Tout d'abord, la technique permet l'identification des potentiels d'oxydation/réduction des centres actifs d'une part, et d'autre part, elle permet de montrer qualitativement la modification de la structure de chaque complexe de même centre électroactif. Une analyse des CV à différentes vitesses de balayage permet la détermination des constantes cinétiques du transfert de charge pour chaque échange. Elle procure des informations sur les mécanismes réactionnels et en plus, elle donne des informations sur le nombre et la nature des transferts électroniques. La détermination des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) et du potentiel redox pour chaque vague redox permettent l'analyse de la cinétique de transfert de charge et sa réversibilité. Les mesures ont été réalisées en phase aqueuse, acide et en milieu organique (acétonitrile) pour la détermination des mécanismes et performances catalytiques des complexes. Et les données obtenues ont été utilisées pour déterminer le schéma réactionnel mis en jeu pour la production de dihydrogène.

3. Chronoampérométrie :

3.1. Définition :

La **Chronoampérométrie** est une technique qui consiste à enregistrer le courant en fonction du temps en appliquant un potentiel constant suffisamment positif (ou négatif) pour oxyder (ou réduire) une entité redox.

3.2. Principe :

Un potentiel constant est appliqué à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence dans le but de déterminer les bilans de matière permettant de calculer les constantes cinétiques. Il est possible d'effectuer des chronoampérométries (mesure du courant instantané en fonction du temps) et des chronocoulométries (mesure de la charge, c'est-à-dire de l'intégrale du courant, en fonction du temps). Cette technique est facile à mettre en place au laboratoire avec un potentiostat. Alternativement, nous avons également utilisé une technique galvanostatique sans électrode de référence (« ddp » imposée entre électrode de travail et contre-électrode). Elle est simple à mettre en œuvre, ne nécessite pas de potentiostat (uniquement un générateur de courant continu), mais elle ne permet pas de contrôler très précisément la cinétique électrochimique. En particulier, il faut veiller à ne pas sortir du domaine de stabilité de l'électrode ou du catalyseur moléculaire.

D'un point de vue pratique, nous avons utilisé un potentiostat de type PGZ301 avec un logiciel de type Voltmaster 4 dans le but de déterminer la cinétique électrochimique et les caractéristiques des catalyseurs utilisés pour la réduction du proton.

Chapitre II

3.3. Informations recherchées :

Les mesures chrono-ampérométriques sont principalement utilisées pour l'étude des performances de l'électrolyse, de l'évolution de la surface de l'électrode de travail ou de la stabilité des catalyseurs moléculaires. Ces expériences permettent de comparer les activités de différents catalyseurs et en plus, d'obtenir d'autres informations importantes telles que: le « *turn over number* » (TON) et la « *turn over frequency* » (TOF). Il s'agit de deux paramètres permettant la caractérisation de catalyseurs redox dans divers domaines de la chimie réactionnelle. Le TON est défini comme le nombre maximum de conversions chimiques des réactifs possibles par unité de temps sur un site catalytique donné, il est obtenu à partir de la constante de vitesse de la réaction divisée par la concentration en sites actifs. La valeur du TON est obtenue à partir de l'équation suivante (Eq. II-2) :

$$TON = \frac{k_r}{[\text{sites catalytiques}]} \quad \text{Eq. (II- 2)}$$

Avec :

k_r = constante de vitesse de la réaction mettant en jeu les réactifs et le catalyseur.

[sites catalytiques] = la concentration de sites dans la solution pour une quantité donnée de catalyseur.

La stabilité chimique des catalyseurs moléculaires est souvent un facteur limitant. Un catalyseur idéal a par définition un TON infini puisqu'il formera des produits perpétuellement. En pratique, le TON représente plutôt la durée de vie du catalyseur, ou son efficacité avant inactivation. Les valeurs de TON varient généralement entre 20 (pour des catalyseurs peu stables) et quelques millions pour des composés très stables.

La TOF représente la fréquence de réaction d'une molécule : c'est le TON par unité de temps⁴⁰. La productivité d'un catalyseur se mesure avec le TON et son activité catalytique (efficacité) avec la TOF. La TOF est définie par l'équation suivante (Eq. II-3) :

$$TOF = \frac{k}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{A/B}^\circ - E_{P/Q}^\circ)\right] \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right)} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. (II- 3)}$$

Avec :

k = constante de vitesse de la réaction,

$E_{A/B}^\circ$ = potentiel redox de la réaction principale (dans notre cas, il s'agit de la réaction de la réduction de proton, donc A = H⁺ et B = H₂).

$E_{P/Q}^\circ$ = potentiel redox du catalyseur mis en jeu

η = surtension de la réaction

Chapitre II

La TOF dépend de la valeur de la pente de Tafel pour la réaction considérée⁴⁰. La chronoampérométrie a été employée pour calculer les constantes cinétiques et avoir une comparaison de l'activité catalytique et la stabilité de chaque complexe. Cette technique a été accompagnée à une autre technique qui est la chromatographie en phase gazeuse pour étudier et détecter la production de dihydrogène.

4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas pour la réduction du proton, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie. Cette technique permet l'étude détaillée du transfert de charges qui se déroule à une interface entre une électrode et un électrolyte à la suite d'une succession de phénomènes élémentaires plus ou moins fortement couplés :

- Transport des espèces réactives au sein de l'électrolyte souvent associé à des réactions chimiques dans ce dernier ;
- Adsorption des espèces réactives sur l'électrode ;
- Réactions chimiques et électrochimiques interfaciales se déroulant souvent en plusieurs étapes monoélectroniques.

4.1. Définition :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE ou EIS en anglais pour « Electrochemical Impedance Spectroscopy ») est une méthode puissante permettant de mesurer l'impédance d'une interface électrochimique ou celle d'une cellule électrochimique en fonction de la fréquence de l'onde excitatrice (son amplitude est généralement inférieure à 10 mV en mode potentiostatique ou à quelques microA en mode galvanostatique pour respecter les critères de linéarité et éviter la génération d'harmoniques indésirables). Elle est bien adaptée à l'étude de mécanismes à étapes multiples comportant plusieurs constantes de temps plus ou moins bien séparées.

Chapitre II

4.2. Principe :

La technique consiste à surimposer une perturbation (potentiel ou courant) sinusoïdale de faible amplitude à une interface polarisée et à mesurer la réponse⁴¹. L'interface est un système déterministe et causal qui se comporte alors comme un SLIT (Système Linéaire et Invariant dans le temps) : il produit un signal de réponse $y(t)$ lorsqu'il est soumis à une perturbation $x(t)$ (**Figure II-4**). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par l'équation de convolution caractéristique des SLIT qui met en jeu la fonction de transfert $H(\omega)$ de l'interface :

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

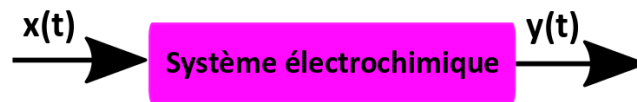


Fig. II- 4 : Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport (**Eq. II-4**) :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Eq. (II- 4)}$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ est la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (**Figure II-5**). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est décrite par un nombre complexe qui peut être écrit sous cette forme (**Eq. II-5**) :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + Z_j(\omega) \quad \text{avec } |Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et } j = \sqrt{-1} \quad \text{Eq. (II- 5)}$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Chapitre II

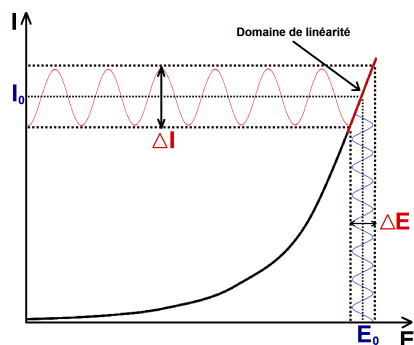


Fig. II- 5 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose pour mesurer l'impédance de telles interfaces. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (**Figure II-5**).

Lorsque les constantes cinétiques des différentes étapes microscopiques sont suffisamment différentes, leur contribution apparaît à des fréquences différentes. La plage de fréquence d'intérêt varie de la centaine de kHz jusqu'au dixième de mHz.

Les impédances électrochimiques sont représentées graphiquement sous forme de graphes paramétrés en fréquence:

- Le diagramme de Nyquist : tracé paramétrique de la partie imaginaire de l'impédance Z_j en fonction de sa partie réelle Z_r ;
- Le diagramme de Bode : tracé séparé du module de l'impédance $|Z|$ et de la phase en fonction de la fréquence en échelle logarithmique.

4.3. Informations recherchées :

Nous avons utilisé cette technique expérimentale pour déterminer les constantes cinétiques de transfert de charge associées à la réaction de la réduction du proton. Nous avons effectué les mesures en phase homogène et en phase hétérogène. L'analyse des diagrammes d'impédance d'interfaces électrochimiques ou de chaînes galvaniques complète, donne accès aux constantes cinétiques de transfert de charge et aux capacités de double couche. L'information microscopique est en général obtenue à l'aide d'un modèle, souvent une analogie électrique formée par l'association de résistances (relations flux-force) et de capacités (zone d'accumulation des porteurs de charge). En 1947, Randles montra qu'une interface électrochimique peut être assimilée à un circuit équivalent de résistances, condensateurs et bobines d'induction⁴². Prenons à titre d'exemple le cas d'une réaction de transfert de charge monoélectronique réversible entre une espèce oxydée (Ox) et réduite (Red) à une interface métal/électrolyte. L'impédance électrochimique associée à cette réaction est une résistance

Chapitre II

ohmique dite résistance de transfert de charge. L'impédance complète de l'interface électrochimique est identique au circuit équivalent de **Figure II-6**.⁴³

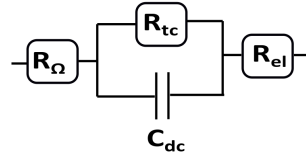


Fig. II- 6 : Schéma d'un circuit équivalent d'une interface électrochimique.

R_Ω (Ω/cm^2) désigne l'impédance purement résistive des câbles de mesure, de l'électrode et de la couche catalytique (ce sont des résistances électroniques). R_{tc} en (Ω/cm^2) représente l'impédance purement résistive associée au processus de transfert de charge en régime stationnaire (linéarisation justifiée par l'utilisation d'une perturbation de faible amplitude). R_{tc} dépend de la température et du potentiel de travail.

C_{dc} (F/cm^2) est la capacité associée à la double couche électrochimique.

R_{el} (Ω/cm^2) désigne l'impédance, purement résistive, de l'électrolyte (résistance ionique). L'impédance correspondante au circuit équivalent de la **Figure II-6** est donnée par l'équation suivante (**Eq. II-6**) :

$$Z(\omega) = R_\Omega + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} + R_{el} \quad \text{Eq. (II- 6)}$$

La limite haute fréquence (réelle) donne la somme des résistances ($R_\Omega + R_{el}$). La limite basse fréquence reboucle également sur l'axe des réels. La valeur du point d'intersection entre l'axe des réels et l'arc de cercle est égale à la somme ($R_\Omega + R_{el} + R_{tc}$) (**Figure II-7**). R_{tc} est égal au diamètre de l'arc de cercle. La pulsation caractéristique $\omega_c = \frac{1}{\tau c}$ au sommet de l'arc de cercle est reliée à la valeur de la capacité de double couche selon l'équation suivante (**Eq. II-7**) :

$$\omega_c = \frac{1}{\tau c} = 2\pi f_c = \frac{1}{R_{tc} C_{dc}} \quad \text{Eq. (II- 7)}$$

En conclusion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'accéder directement aux valeurs des paramètres microscopiques qui fixent la cinétique des interfaces/cellules électrochimiques.

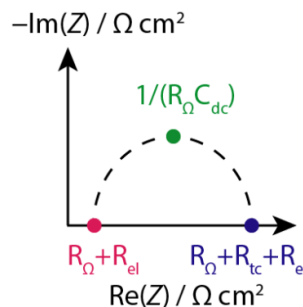


Fig. II- 7: Diagramme de Nyquist du circuit équivalent représenté dans la Figure II-6.

Chapitre II

5. Microscopie électrochimique à balayage (SECM) :

Le premier dispositif de **microscopie électrochimique à balayage** (en anglais : *scanning electrochemical microscopy, SECM*) a été introduit en 1989 par les groupes de recherche concurrents de Bard⁴⁴ et de Mirkin⁴⁵. Vingt-cinq ans plus tard, plus de 1800 articles scientifiques concernant le SECM ont déjà été publiés. Le groupe de Bard⁴⁴ a très largement contribué au développement de la microscopie électrochimique, tant sur le plan technique que théorique. La technique est particulièrement bien adaptée à l'étude multiphysique des processus électrochimiques à l'échelle locale, notamment l'électrocatalyse moléculaire. La technique a déjà été utilisée à maintes reprises pour analyser les processus électro-catalytiques conduisant à la production de dihydrogène. Une partie du travail présenté dans ce manuscrit a consisté à la mise en place d'un dispositif SECM au laboratoire d'accueil et la réalisation de mesures préliminaires en RDH par catalyse moléculaire.

Lors de cette thèse, nous avons réalisé des mesures de SECM à l'aide d'un dispositif installé au sein de l'équipe. Le dispositif expérimental de microscopie électrochimique à balayage utilisé est un système Sensolytics, couplé à un bipotentiostat Metrohm Autolab disposant d'un module impédancemétrique. Le SECM Sensolytics dispose du module de base ainsi que du module haute-résolution (*high-res*). Le mouvement de l'ultramicroélectrode est contrôlé par un système de moteurs sur une gamme *xyz* de 25x25x25 mm avec une résolution de 20 nm. Le module haute-résolution inclus un système de positionnement contrôlé par des piézoélectriques. Il permet une résolution nominale de positionnement de 1 nm sur une gamme de 100x100x100 μm .

5.1. Définition :

Dans sa forme la plus simple, la microscopie électrochimique à balayage est une technique à sonde locale munie d'électrode d'échelle micrométrique qui est appelée microélectrode (ou ultramicroélectrode (UME) selon sa taille) conductrice isolée, sur un substrat immergé dans une solution électrolytique contenant un médiateur redox permettant l'enregistrement de la réponse électrochimique. Cette réponse dépend à la fois de la topographie de surface et de l'activité électrochimique du substrat. Cette technique a été utilisée dans une variété des champs d'application comme la cinétique, l'énergie, la biologie, la corrosion et la modification de surface. La microscopie électrochimique à balayage est maintenant considérée comme étant une technique puissante, quantitative, permettant d'obtenir une imagerie électrochimique de haute résolution permettant d'élucider les propriétés et la réactivité d'une grande variété d'interfaces et de processus interfaciaux.

Chapitre II

5.2. Principe :

Le principe de la microscopie électrochimique à balayage repose sur l'utilisation d'une ultramicroélectrode⁴⁶ dont la position et le déplacement s'effectuent précisément au moyen d'un système de moteurs pas-à-pas ou piézoélectriques permettant un déplacement à l'échelle micrométrique ou submicrométrique (**Figure II-8**). Des ultramicroélectrodes (UME) de tailles différentes (typiquement 10 μm , 25 μm , voire 50 μm de diamètre) peuvent être utilisées. La forme et la taille de ces électrodes permettent de mesurer certaines propriétés, telles que la détection de courants limites de diffusion de l'ordre de 70 pA, de mettre en évidence l'efficacité du transport de masse par diffusion. Elles permettent de mesurer la rapidité à atteindre le régime stationnaire ou quasi-stationnaire ou encore l'obtention d'une faible chute ohmique.

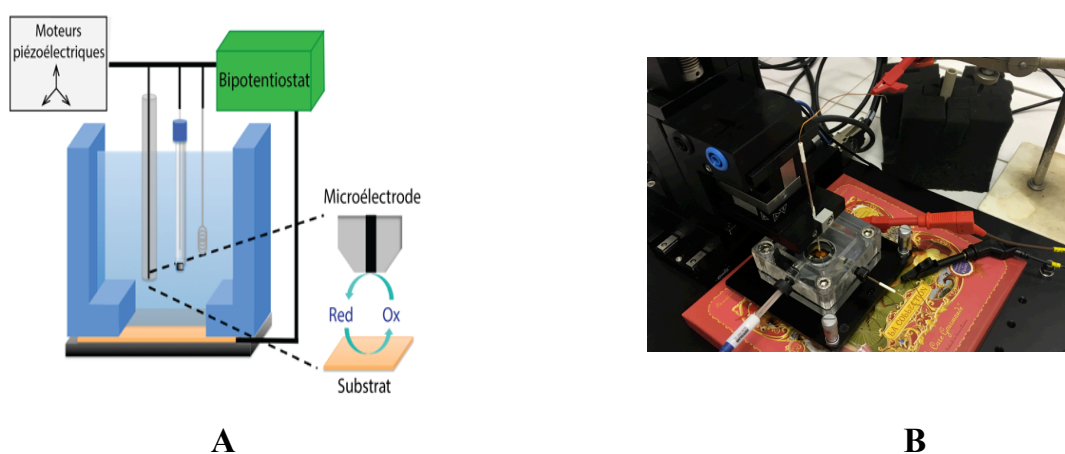


Fig. II- 8: Schéma de principe du SECM (figure A) et photographie du dispositif SECM installé dans l'équipe ERIE à l'ICMMO (figure B).

La mesure SECM se fait sur un système comprenant une solution électrolytique (solvant + espèce redox couramment appelée « médiateur redox »). L'échantillon solide à analyser est déposé au fond de la cellule, et est généralement appelé « substrat ». Comme en électrochimie classique, la cellule est un montage classique à trois électrodes avec une électrode de référence, qui permet le contrôle du potentiel appliqué à la microélectrode et d'une contre-électrode, qui permet la mesure du courant. Toutes les mesures rapportées dans ce manuscrit ont été effectuées en utilisant l'UME comme une électrode de travail. Le système est relié à un bipotentiostat dans le but de polariser en même temps le substrat et l'UME. Il peut être tout aussi intéressant de ne pas connecter le substrat, dans ce cas, le système se trouve dans des conditions à circuit ouvert. Enfin, l'UME est placée sur un système de positionnement qui permet de contrôler la position de la pointe dans les trois directions de l'espace (x , y , z) grâce à des moteurs pas-à-pas et/ou des éléments piézoélectriques (**Figure II-8**).

L'analyse par SECM consiste à mesurer le courant d'oxydation ou de réduction d'une espèce redox en solution à l'UME (pointe), proche d'un échantillon à analyser (substrat). Le courant à l'UME sera alors perturbé au voisinage de la surface à analyser, lorsque la couche de diffusion hémisphérique de l'UME entre en interaction avec la surface à analyser. Cette zone (couche de

Chapitre II

diffusion de l'UME) est aussi appelée cône de diffusion (**Figure II-9**). Etant donné que la pointe du SECM est une UME, la résolution du microscope électrochimique sera limitée par la taille de celle-ci et sa sensibilité par le courant minimal pouvant être mesuré. Le courant mesuré est alors dépendant de la distance entre l'électrode et la surface, de la conductivité de la surface et de la réactivité (électro-)chimique de celle-ci.

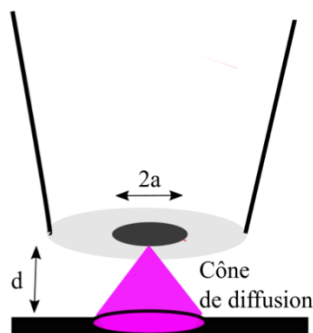


Fig. II- 9 : Cône de diffusion de la pointe au voisinage du substrat. La distance entre le substrat et la pointe est notée d . Le diamètre de la pointe est noté $2a$.

5.3. Les modes de fonctionnement :

Il existe plusieurs modes de fonctionnement de la SECM en régime stationnaire, parmi lesquels le mode « feedback ou rétroaction »⁴⁷ et le mode générateur-collecteur⁴⁸⁻⁴⁹⁻⁵⁰ qui sont les plus utilisés pour les études cinétiques et la caractérisation de surfaces. Il existe également le mode redox compétition (RC-SECM)⁵¹⁻⁵² utilisé pour la visualisation de la réactivité catalytique. Pour ce mode particulier (développé très récemment), le substrat et la sonde sont polarisés à un potentiel de réalisation de la réaction électrochimique et sont en concurrence pour réaliser la même réaction. Ce dernier mode a été utilisé pour l'étude indirecte de l'activité électrocatalytique de la couche de catalyseurs pour la réduction du proton. Il s'agit d'une polarisation simultanée de la pointe et du substrat afin de réduire le proton provenant de l'électrolyte qui est à base d'eau. Dans ce cas particulier, le couple H^+/H_2 joue alors le rôle de médiateur redox.

Il existe aussi un mode de fonctionnement en mode alternatif, encore peu décrit dans la littérature, avec lequel il est possible de faire des mesures d'impédances locales et avoir des informations indirectes sur l'activité catalytique de la surface. Nous parlons alors du mode alternatif courant (ou AC-SECM).⁵³⁻⁵⁴⁻⁵⁵

5.3.1. Le Mode feedback (fb-SECM) :

Le mode le plus communément utilisé pendant les expériences SECM est le mode feedback (fb). Grâce à sa grande polyvalence, il a été utilisé dans pratiquement tous les domaines d'application du SECM. En mode feedback, une sonde polarisée est approchée vers un substrat à analyser, et

Chapitre II

un médiateur redox est utilisé. En considérant une espèce R oxydée au niveau de la pointe, nous pouvons écrire la réaction suivante (O désignant le produit de réaction) (Eq. II-8) :



Le courant faradique résultant de la réaction électrochimique du médiateur est enregistré à la sonde et dépend de la topographie et de l'activité électrochimique du substrat. Lorsqu'une sonde est positionnée à une distance pointe-substrat supérieure à environ 10 fois le rayon de la pointe $d > 10a$ (Figure II-10), le courant mesuré (i_T) est égal au courant limite de diffusion ($i_{T,\infty}$)⁵⁶. Pour une sonde à géométrie de disque, le courant limite de diffusion est défini par la formule suivante (Eq. II-9)) si et seulement si ($RG > 10$) :

$$i_{T,\infty} = 4nFDCa \quad \text{Eq. (II- 9)}$$

Où n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction redox, F est la constante de Faraday (96 485 A s mol⁻¹), D est le coefficient de diffusion de l'espèce redox R en solution (exprimé en cm² s⁻¹), C désigne la concentration du médiateur redox en solution (exprimée en mol.cm⁻³), a est le rayon de la surface électro-active de l'électrode qui est la pointe (cm), et RG est un paramètre adimensionnel qui est égal à $\frac{R_g}{a}$ avec R_g (Figure II-11) le rayon du capillaire du verre qui isole la partie électro-active de l'UME, de rayon a ⁵⁷.

Lorsqu'une sonde s'approche d'un substrat isolant, la diffusion des espèces redox R à la pointe est gênée par la présence physique du substrat, ce qui entraîne une diminution du courant par rapport au courant limite de diffusion ($i_T < i_{T,\infty}$). Ce processus, illustré sur les Figure II-10-a et Figure II-10-c, est appelé réponse en mode feedback négatif. Par contre, lorsque la sonde approche un substrat conducteur tel qu'une électrode de Pt polarisée, la diffusion des espèces R à la pointe est favorisée par la présence du substrat. Cependant, dans ce cas, la conduction du substrat permet la réduction des espèces O en R , résultant en un flux local accru de R et donc une augmentation de courant par rapport aux conditions limites de diffusion ($i_T > i_{T,\infty}$). Il s'agit d'une réponse en mode feedback positif qui représentée sur les Figure II-10-b et Figure II-10-d.

Un élément important des expériences de rétroaction SECM est la mesure de la réponse en courant avec la diminution de la distance pointe-substrat qui est appelée courbe d'approche (autrement dit, tracé i_T tel que $i_T = \frac{i_T}{i_{T,\infty}}$ en fonction de la distance substrat-pointe normalisée, notée L telle que $L = \frac{d}{a}$). La réponse enregistrée au cours des mesures de la courbe d'approche dépend à la fois de la distance pointe-substrat, de la nature du substrat et de la cinétique apparente qui a été décrite en utilisant des approximations analytiques⁵⁷. Il est toujours préconisé dans ce type de mesure d'utiliser une distance aussi faible que possible (en évitant tout contact de la pointe et du substrat) afin d'augmenter la sensibilité.

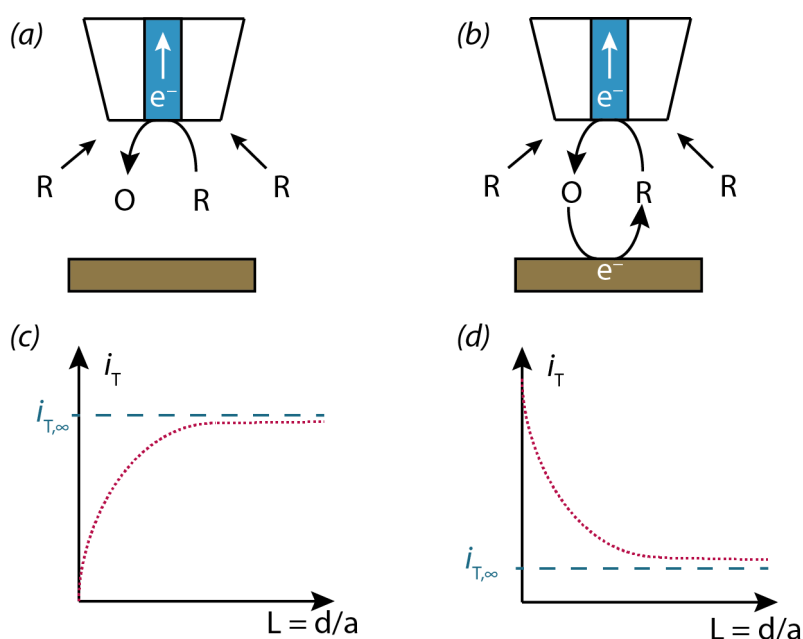


Fig. II- 10 : Mode feedback négatif (a) et allure caractéristique de la courbe d’approche correspondante (c). Mode feedback positif (b) et allure caractéristique de la courbe d’approche correspondante (d).

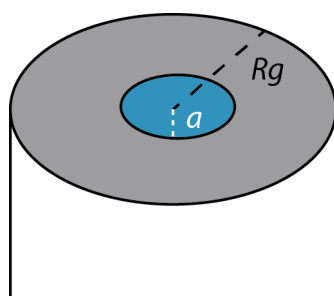


Fig. II- 11 : Géométrie la plus commune d'une ultramicroélectrode disque-plan.

5.3.2. Le mode redox compétition (RC-SECM) :

Afin d'analyser localement l'activité catalytique sur des surfaces modifiées, le mode redox compétition (**Figure II-12-a**), de la microscopie électrochimique a été développé par l'équipe de Schuhmann⁵⁸. Avec la technique RC-SECM, l'ultramicroélectrode entre en compétition avec l'échantillon c'est à dire le substrat pour le même analyte ou le même médiateur redox. Ainsi, pour être réalisée, cette mesure nécessite un bi-potentiostat afin de polariser simultanément la surface de l'échantillon et la pointe (UME).

Nous nous attendons à obtenir une diminution du courant enregistré à l'UME, si elle est placée à proximité d'un site catalytique actif sur la surface. Spécifiquement, l'activité catalytique locale

Chapitre II

d'une surface modifiée par un catalyseur (par exemple une surface modifiée par des nanoparticules de Pt pour la réduction catalytique du proton en dihydrogène moléculaire) fait l'objet de nombreuses études. À une activité catalytique locale plus élevée, la concentration locale des espèces électro-actives ou plutôt le médiateur redox au voisinage de l'échantillon modifié est épuisé, conduisant à une diminution notable du courant de pointe sur les sites actifs (**Figure II-12-b**). Une fonctionnalité du logiciel d'acquisition des données a été mise en place afin d'adapter les conditions de la compétition en définissant correctement les potentiels de pointe et d'échantillon. Il sera donc important de définir le système étudié avec pour objectif la recherche dans le domaine de l'électro-catalyse d'une surface.

En conclusion, le mode compétition redox permet l'analyse de la surface catalytique et d'étudier son activité vis-à-vis d'une réaction électrochimique donnée en polarisant la pointe et la surface aux potentiels de la réalisation de la réaction électrochimique. Il s'agit d'une mesure de courant en fonction de la distance pointe-surface autrement dit, la mesure d'une courbe d'approche. Cette mesure de courant est proportionnelle à la concentration des espèces électro-actives. Ainsi, en présence de catalyseur, la concentration diminue qui se traduit par une diminution de courant. Ce qui explique le passage d'une courbe d'approche de type feedback positif à une courbe d'approche de type feedback négatif pour une même surface et vice-versa.

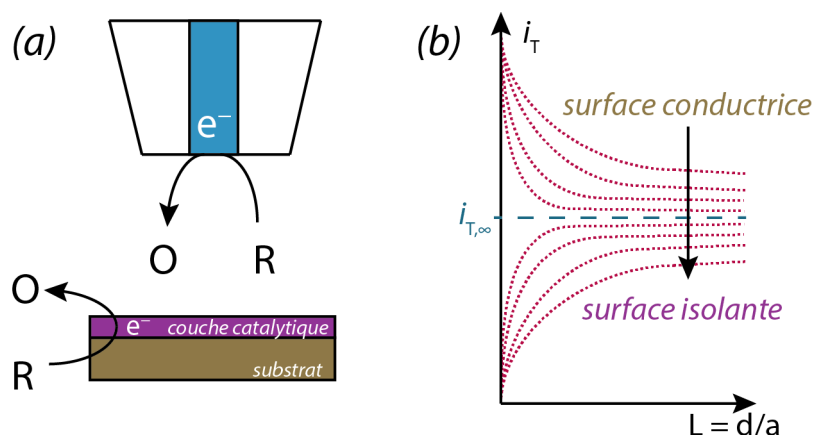


Fig. II- 12 : Mode redox compétition (a) et courbe d'approche correspondante (b).

5.3.3. Le mode alternatif courant (AC-SECM) :

Le mode AC-SECM a tout d'abord été utilisé pour caractériser un processus électrochimique simple (le ferri /ferrocyanure en solution aqueuse) afin de calibrer la contribution spécifique du transport de matière entre la sonde et le substrat et les processus se déroulant au niveau du substrat. Dans un autre temps, cette nouvelle approche a été utilisée pour la caractérisation des processus d'adsorption lors de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) dans une solution d'acide sulfurique. Cette technique nous donne accès aux diagrammes de Nyquist qui permettent une évaluation directe de la charge impliquée et des processus qui se produisent à la surface et en solution. Dans cette thèse, le mode AC-SECM a été utilisé pour étudier la réaction de réduction

Chapitre II

du proton en polarisant la pointe et la surface. Le montage SECM utilisé en régime alternatif est similaire au montage SECM utilisé en régime stationnaire.

Pour valider le dispositif SECM en régime alternatif, la spectroscopie d'impédance électrochimique de la pointe ($Z_{pointe}(\omega)$) (Eq. II-10) a été effectuée tel que :

$$Z_{pointe}(\omega) = \frac{\Delta E_{pointe}(\omega)}{\Delta I_{pointe}(\omega)} \quad \text{Eq. (II- 10)}$$

Un système redox irréversible (H^+/H_2) est choisi et la mesure d'impédance est réalisée sur une ultramicroélectrode de 25 μm de rayon au potentiel d'équilibre de la production de dihydrogène (qui est égale à $-900 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3 \text{ M}$ par rapport à la pointe qui est du platine et qui est égale à $-1100 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3 \text{ M}$ par rapport à la surface qui est de l'or). En faisant l'hypothèse d'un circuit équivalent de type Randles, l'impédance totale dans ce cas se met donc sous la forme suivante (Eq. II-11) :

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_d(\omega) + R_{tc}} + j\omega C_{dc}} \quad \text{Eq. (II- 11)}$$

Où R_e est la résistance de l'électrolyte, C_{dc} est la capacité de la double couche au niveau de la pointe, R_{tc} est la résistance de transfert de charge, ω est la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$) et $Z_d(\omega)$ est l'impédance de diffusion.

La résistance de transfert de charge est reliée à la constante cinétique de transfert de charge k° par la relation (Eq. II-12) :

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^\circ C^*} \quad \text{Eq. (II- 12)}$$

Où R est la constante de gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T est la température (en K), A est la surface de la pointe, n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}$) et C^* est la concentration des espèces électro-actives au voisinage de la pointe.

La **Figure II-13** montre la forme générale des diagrammes d'impédance pour une ultramicroélectrode. À haute fréquence, l'impédance se réduit à la résistance d'électrolyte. La première boucle capacitive est attribuée au transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche. D'après la résistance au transfert de charge, nous pourrions avoir accès à la constante électrochimique k° . Le second demi-cercle, aux plus basses fréquences est très aplati, ce qui est caractéristique de la diffusion hémisphérique à la surface d'une ultra-microélectrode. Le but de ce mode est de pouvoir étudier de manière indirecte l'effet de la surface sur

Chapitre II

l'impédance de la pointe. Il s'agit d'une comparaison entre une surface nue et une surface modifiée par une couche catalytique et par conséquent, une variation de la concentration de H^+ (C^*) a été effectuée ce qui influe de façon inversement proportionnelle sur la résistance de transfert de charge.

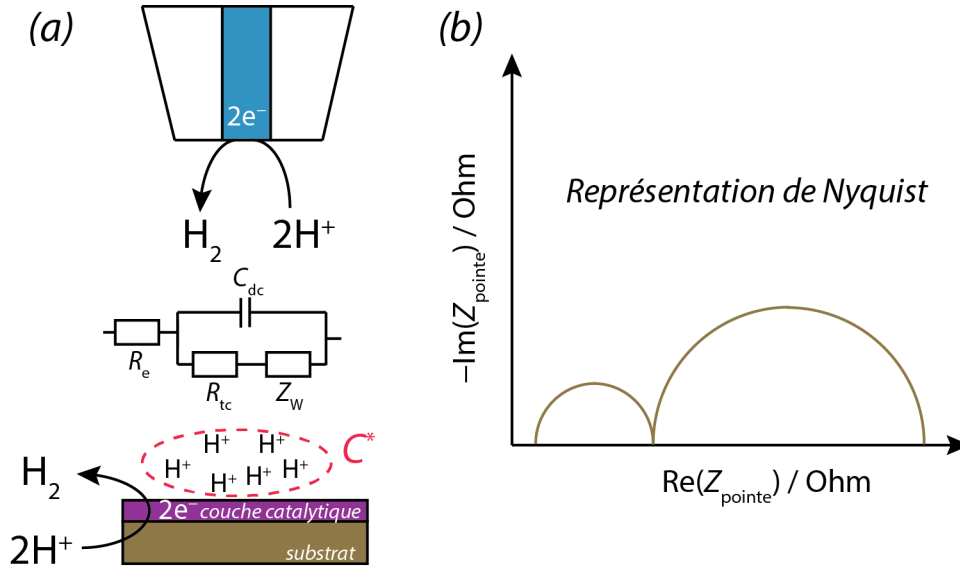
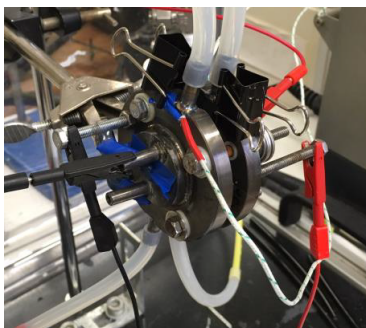


Fig. II- 13 :Représentation schématique du mode courant alternatif (AC-SECM) (a) et diagramme d'impédance (Nyquist) correspondant (b).

6. Électrolyseur PEM :

6.1. Cellule à électrolyte solide :

La cellule électrochimique utilisée pour réaliser les expériences en électrolyse de l'eau sur membrane échangeuse de protons (PEM) est une cellule thermostatée en titane qui peut fonctionner sur un intervalle de température allant de $+5^\circ\text{C}$ à $+95^\circ\text{C}$ par circulation d'un fluide caloporteur (Figure II-14).



A



B

Fig. II- 14: Photographie d'un montage d'électrolyse utilisé à l'ICMMO-ERIEE (A) et celle d'une cellule démontée (B).

Chapitre II

L'aire active est de 7 cm^2 , ce qui correspond, pour une densité de courant cible de 1 A.cm^{-2} à un courant maximum de 7 A. Le courant continu est fourni par une alimentation électrique (microelectroniques, 25 A - 50 V). Les deux plaques de titane ont été usinées dans l'épaisseur pour obtenir un ensemble de rainures à travers lesquelles circulent l'eau (alimentation) et les gaz produits (évacuation). L'étanchéité périphérique est assurée par compression à l'aide de deux joints circulaires en Viton. La membrane Nafion 117 (électrolyte polymère solide) est placée au centre de la cellule. Elle est comprimée à la périphérie par les deux joints Viton. Deux PTL (*Porous Transport Layers*) en titane poreux sont plaquées et pressées de part et d'autre de cette membrane. Les catalyseurs (à l'anode et à la cathode) sont déposés soit sur les électrodes, soit directement sur la membrane de Nafion. Lors de nos expériences, nous avons utilisé comme catalyseur le platine ou le catalyseur à base des complexes moléculaire pour le dégagement d'hydrogène et l'oxyde d'iridium pour le dégagement d'oxygène. Le schéma de principe de la cellule d'électrolyse expérimentale est présenté sur la **Figure II-15**. A l'anode comme à la cathode, le collecteur de courant est au contact de la couche catalytique. L'ensemble est maintenu fermement serré par les brides avant et arrière. Les branchements de fluide et les branchements électriques sont effectués directement sur les brides en titane.

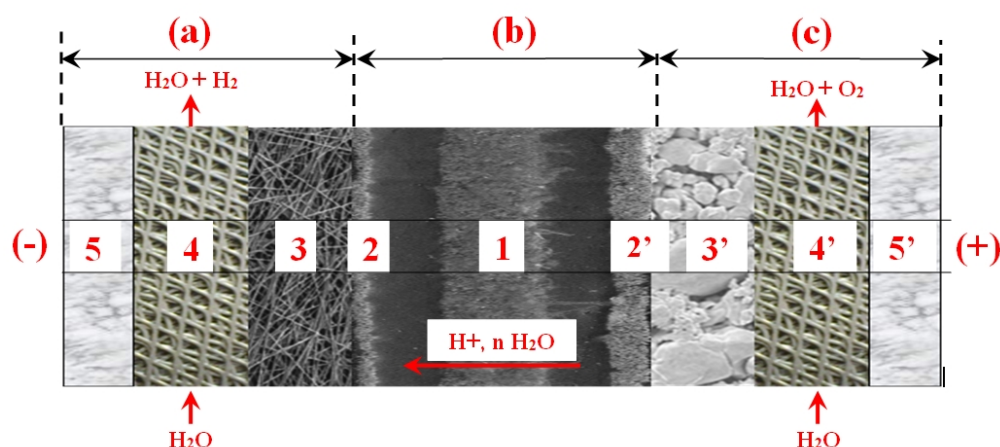


Fig. II- 15 : Représentation schématique d'une cellule d'électrolyse expérimentale (a: compartiment cathodique, (b) assemblage membrane électrode (AME), (c) compartiment anodique). Le schéma n'est pas à l'échelle.

6.2. Les assemblages membranes-électrodes (AME) :

Les collecteurs de courant utilisés sont des disques de titane de 30 mm de diamètre, de 1,15 mm d'épaisseur et de 40 % de porosité, obtenus par frittage de particules sphériques de titane de 75-100 μm (**Figure II-16**). L'électrolyte polymère solide utilisé dans nos AMEs est le Nafion 117 (poids équivalent = 1100 g.eq^{-1} ; épaisseur à sec = $175 \mu\text{m}$). Sa stabilité mécanique est suffisante pour manipuler les AMEs à la main sans risquer de déchirer les membranes. L'impédance de ces membranes est faible. Par exemple, une membrane de Nafion 117 présente une résistance voisine de $0,230 \text{ ohm.cm}^2$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque la cellule d'électrolyse est traversée par une densité de

Chapitre II

courant de 1 A, la chute ohmique correspondante est de 230 mV, ce qui reste raisonnable. La résistivité électrique de la membrane décroît avec la température. À 90 °C (température supérieure du domaine d'électrolyse de l'eau PEM), la chute ohmique à 1 A.cm⁻² n'est plus que de 100 mV.

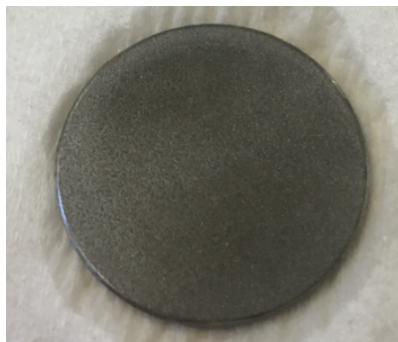


Fig. II- 16 : Photographie d'un disque de titane utilisé comme collecteur de courant dans les électrolyseurs expérimentaux.

6.3. Les compartiments anodiques et cathodiques :

Passons à la description des compartiments anodiques et cathodiques de la cellule. Nous avons utilisé l'oxyde d'iridium comme catalyseur de la réaction de dégagement de l'oxygène à l'anode : c'est une poudre d'iridium (dépôt circulaire de 30 mm de diamètre).

Les catalyseurs moléculaires mis en œuvre n'étant pas des conducteurs électroniques de bonne qualité, nous avons utilisé un mélange catalyseur/noir de carbone pour remédier à ce problème. L'utilisation d'un tel mélange est très répandue dans les électrolyseurs ou les piles à combustible de type PEM⁵⁹. Nous nous sommes servis d'un noir de carbone commercialisé sous le nom de Vulcan XC72 (Cabot Co.). Idéalement, il faudrait pouvoir déposer une très faible couche de complexe autour de chacune des particules de noir de carbone. Cela permettrait d'une part d'accroître l'aire active du catalyseur et donc de diminuer les surtensions électrochimiques sous polarisation, et d'autre part de réduire les problèmes de conductivité électronique. Pour évaluer les performances électrochimiques des complexes électro-catalytiques, il est intéressant de les comparer à celles obtenues avec le catalyseur conventionnel utilisé dans les électrolyseurs PEM pour le dégagement d'hydrogène moléculaire, le platine.

6.4. Préparation des membranes AME :

Notre objectif est de tester des catalyseurs moléculaires innovant dans des cellules d'électrolyse de l'eau PEM afin d'évaluer leur intérêt commercial. Un prototype a été mis en place par l'ingénieur de recherche de l'équipe (Dr. Angel Villagra). Une encre catalytique est préparée en prenant en compte un rapport optimisé entre le catalyseur et le Vulcan XC72. Nous avons utilisé

Chapitre II

70% en masse de chaque complexe + 30 % en masse du Vulcan XC72 (préalablement broyé dans un mortier d'agate). Un volume de 565 μl de Nafion 117 a été ajouté. Le tout a été solubilisé dans 25 ml de mélange eau /méthanol dans le rapport 50%/50% en volume. La suspension est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 2 heures, dans le but de favoriser l'adsorption du complexe à la surface du noir de carbone. Afin d'obtenir un revêtement le plus homogène possible, ces encres catalytiques ont été déposées sur des plaques de titane poreux à l'aide de l'imprimante du laboratoire qui a été programmée selon un protocole optimal (Figure II-17).

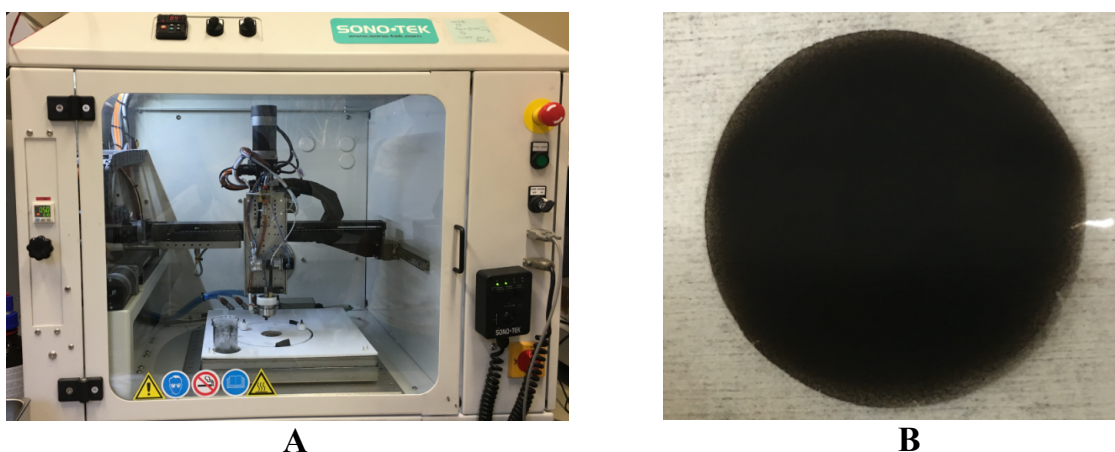


Fig. II- 17: Photographie de l'imprimante installée à l'ICMMO-ERIEE (A) et d'une membrane AME faite lors de nos expériences (B).

Des expériences tout à fait préliminaires ont été initiées très récemment afin de valider l'activité électro-catalytique des catalyseurs étudiés. Ceci constitue l'une des perspectives de notre travail. Les résultats demandent à être répétés et confirmés.

Chapitre III :

Étude et caractérisation de l'activité électrocatalytique de clathrochélates de cobalt et de fer pour la réduction du proton

Chapitre III : Étude et caractérisation de l'activité électrocatalytique de clathrochélates de cobalt et de fer pour la réduction du proton

Des travaux récents ont montré que les complexes organométalliques de la famille des clathrochélates de métaux de transition présentaient une activité intéressante vis-à-vis de la réduction du proton en hydrogène moléculaire¹⁷⁻³⁰. Au cours de notre thèse, nous avons étudié en détail les propriétés électrochimiques de quelques nouveaux clathrochélates de cobalt et de fer vis-à-vis du dégagement d'hydrogène. Les synthèses ont été réalisées par l'équipe du **Pr Voloshin** de l'Académie des Sciences de Russie à Moscou⁶⁰. Dans ce chapitre, nous rapportons les résultats obtenus avec trois catalyseurs qui comportent tous des chapeaux borates similaires mais, se différencient par la nature de leurs substituants périphériques. Tout d'abord, nous avons mesuré leur signature électrochimique en milieu organique aprotique. Ensuite, nous avons mesuré leurs propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) en phase homogène d'une part, par ajout contrôlé d'équivalents molaires de H⁺ provenant de différentes sources d'acides. Les mêmes mesures ont été réalisées en phase hétérogène, après fonctionnalisation de ces complexes à la surface d'électrodes solides carbonées. Nous avons complété cette étude par des mesures de stabilité chimique des complexes par spectroscopie UV-visible et par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le dihydrogène produit a été mis en évidence et dosé par chromatographie en phase gazeuse.

1. Les complexes de clathrochélates de formule : $[M(dRg)_3(BX)_2]$:

Les trois complexes étudiés ont le même chapeau borate (identifié par X = C₄H₉) mais ils possèdent des substituants différents. Nous avons utilisé deux centres métalliques différents (cobalt et fer). Les mesures ont été faites en solution homogène et après fonctionnalisation par dépôt de goutte à la surface d'électrodes carbonées (électrodes modifiées). La formule de ces complexes est la suivante : $[M(dRg)_3(BX)_2]$, M = Co ou Fe, R = Ph, C₄H₈ ou CH₃ et X = C₄H₉ (Figure III-1).

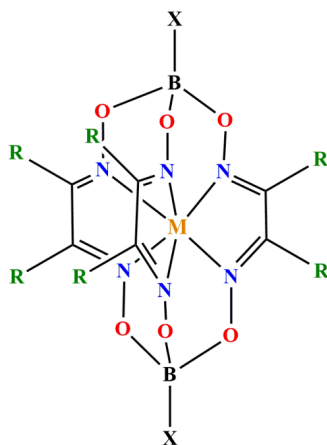


Fig. III- 1 : Configuration d'une molécule de clathrochélate de métal M.

2. Propriétés électrochimiques en phase homogène :

2.1. Clathrochélate de métal de transition **M** de formule $[M(dRg)_3(BX)_2]$:

Une première caractérisation électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique en milieu organique aprotique. Nous avons mesuré les voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage pour chaque complexe. Les mesures ont été faites dans l'acétonitrile (les trois complexes étudiés sont solubles dans ce milieu), avec une concentration en complexe de 0,2 mM. Un sel de perchlorate de tétrabutylammonium a été utilisé comme électrolyte support. Les voltampérogrammes cycliques des complexes de formule $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ et $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$ sont représentés par les figures ci-dessous (voir **Figure III-2**, **Figure III-3**, **Figure III-4**). Nous observons un comportement globalement similaire pour les trois complexes. Les voltampérogrammes comportent deux vagues lors du balayage en potentiel: la première vague (aux potentiels plus positifs), est réversible. La deuxième vague (aux potentiels plus négatifs) est également réversible. Les potentiels de demi-vague de chacun de ces trois complexes sont différents, et dépendent de l'environnement chimique lequel module les propriétés électroniques (redox) du centre métallique. Les valeurs caractéristiques des deux couples redox mis en jeu sont tabulées dans le **Tableau III-1**. Les deux vagues sont associées à trois états d'oxydation du cobalt ou de fer. La vague apparaissant à plus haut potentiel est réversible. Ceci peut s'expliquer par la structure des ligands autour du centre métallique (les trois complexes ayant trois ligands glyoxime).

En effet, lors de la réduction Co^{III} en Co^{II} , la structure "cage" empêche le départ d'un des ligands glyoxime hors de la sphère de coordination du cobalt. Cependant, au cours de cette réduction, il se produit une certaine réorganisation de la sphère de coordination autour du cobalt. Ceci pourrait expliquer le fait que ΔE_p soit plus importante que celle de la deuxième vague de réduction de Co^{II} en Co^I . Voloshin *et coll.* ont rapporté des résultats obtenus avec le complexe $[Co(Cl_2Gm)_3(BF)_2]$ où la fonction **R** (**Figure III-1**) est remplacée par des chlores⁶¹⁻⁶². Dans ce complexe, le cobalt est au degré d'oxydation +II. Le voltampérogramme cyclique de ce complexe en solution dans le dichlorométhane contient également deux vagues. La vague du couple Co^{II}/Co^I à $-0,27$ V vs Fc^+/Fc est réversible alors que la vague du couple Co^{III}/Co^{II} à $0,97$ V vs Fc^+/Fc est irréversible. Il est à noter que l'oxydation du complexe $[Co(Cl_2Gm)_3(BF)_2]$ conduit à sa destruction (la forme oxydée de ce complexe est insoluble et reste adsorbée à la surface de l'électrode). Nous remarquons que dans le cas des complexes tris(glyoximate), l'effet électroattracteur ou électrodonneur de la fonction **R** n'a pas la même influence sur le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ des couples Co^{III}/Co^{II} et Co^{II}/Co^I . Le potentiel de la vague correspondant au couple Co^{III}/Co^{II} est peu modifié alors que celui du couple Co^{II}/Co^I change fortement. Ce potentiel varie de -1057 mV vs Fc^+/Fc pour le complexe ayant **R** = **Ph** à -1374 mV vs Fc^+/Fc pour celui comportant **R** = **C₄H₈**. Ces mesures confirment l'influence des fonctions latérales R sur les potentiels $E_{1/2}$ des complexes étudiés. Un comportement analogue est à noter dans le cadre du complexe à base de fer ($[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$). Les états d'oxydation du centre métallique correspondant au centre électro-actif sont respectivement Fe^{III}/Fe^{II} pour la vague électrochimique apparaissant à plus haut potentiel (612 mV vs Fc^+/Fc) et Fe^{II}/Fe^I pour la vague

Chapitre III

électrochimique apparaissant à plus bas potentiel ($-1756 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$), comme indiqué sur la Figure III-4-a.

2.2. Etude des propriétés électrochimiques :

Les voltampérogrammes cycliques correspondant à ces complexes mettent en évidence la présence de trois états d'oxydation du cobalt : Co(III), Co(II) et Co(I) (respectivement trois états d'oxydation du fer Fe(III), Fe(II), Fe(I)). Les voltampérogrammes cycliques mesurés sur les trois complexes sont analogues:

- Le ΔE_p de la vague correspondant au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ est plus important que celui de la vague correspondant au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$.
- Ce phénomène est attribué à une réorganisation de la sphère de coordination plus importante lors du passage de Co(III) à Co(II) que lors du passage de Co(II) à Co(I).
- Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ dépend fortement de l'électro-activité de la fonction latérale R du ligand alors que le potentiel $E_{1/2}$ du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ n'en dépend pas. Cette observation nous laisse penser qu'il y a une délocalisation de l'électron entre le centre métallique et le squelette ligandaire lorsque ces complexes sont à l'état réduit Co(I).

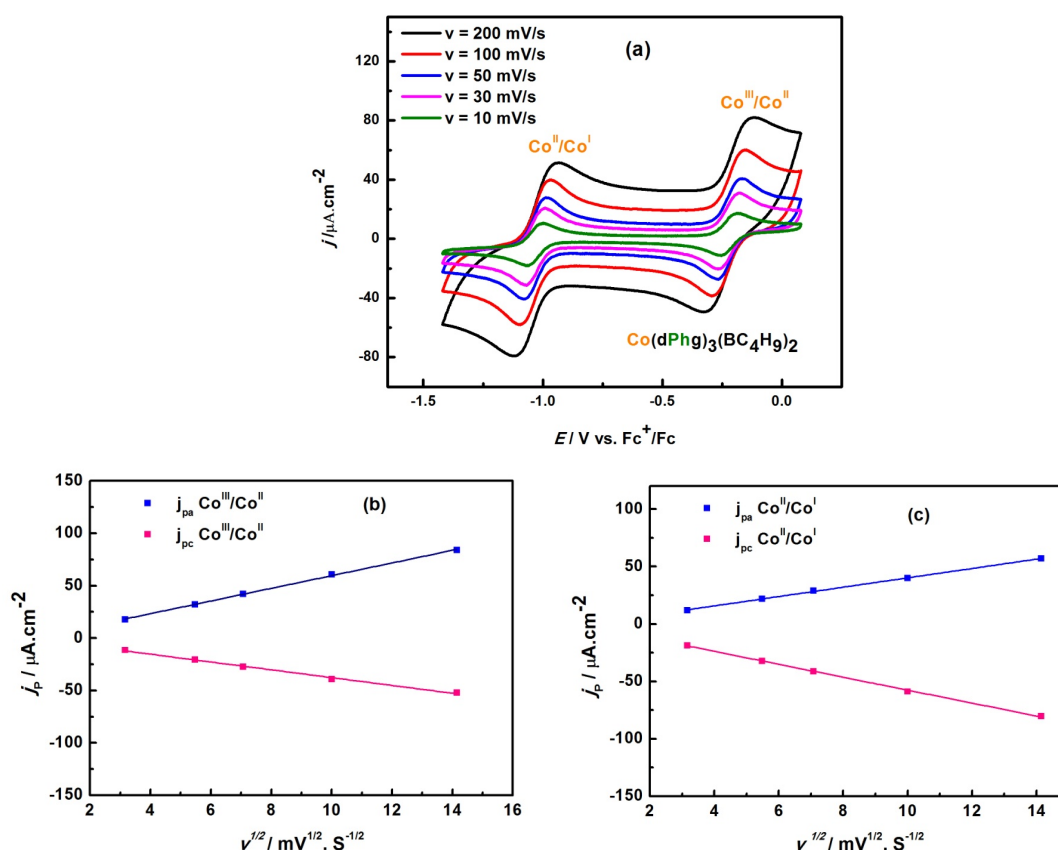


Fig. III- 2 : a) Voltampérogrammes cycliques du $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, en phase homogène à différentes vitesses de balayage (10, 30, 50, 100, 200 mV s^{-1}) dans de l'acétonitrile + 0,1 M TBAP en tant que support électrolytique. (b, c) Evolution des pics de densité de courant anodique et cathodique correspondant aux potentiels de pic des deux couples redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ du catalyseur.

Chapitre III

La **Figure III-5** permet de comparer les CV de ces trois complexes dissouts dans l'acétonitrile. Il s'agit du même comportement électrochimique mais, à des potentiels redox différents ce qui montre que la fonction latérale *R* agit sur le déplacement des potentiels et la stabilité de la forme réduite du complexe. Cela montre que les énergies potentielles nécessaires pour l'activation de l'oxydoréduction du centre métallique ne sont pas les mêmes selon qu'il s'agisse du cobalt ou du fer. Nous avons également tracé la variation du courant de pic pour chaque vague en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les régressions linéaires montrent que la vitesse du processus est contrôlée par la diffusion des espèces redox vers l'électrode de travail.

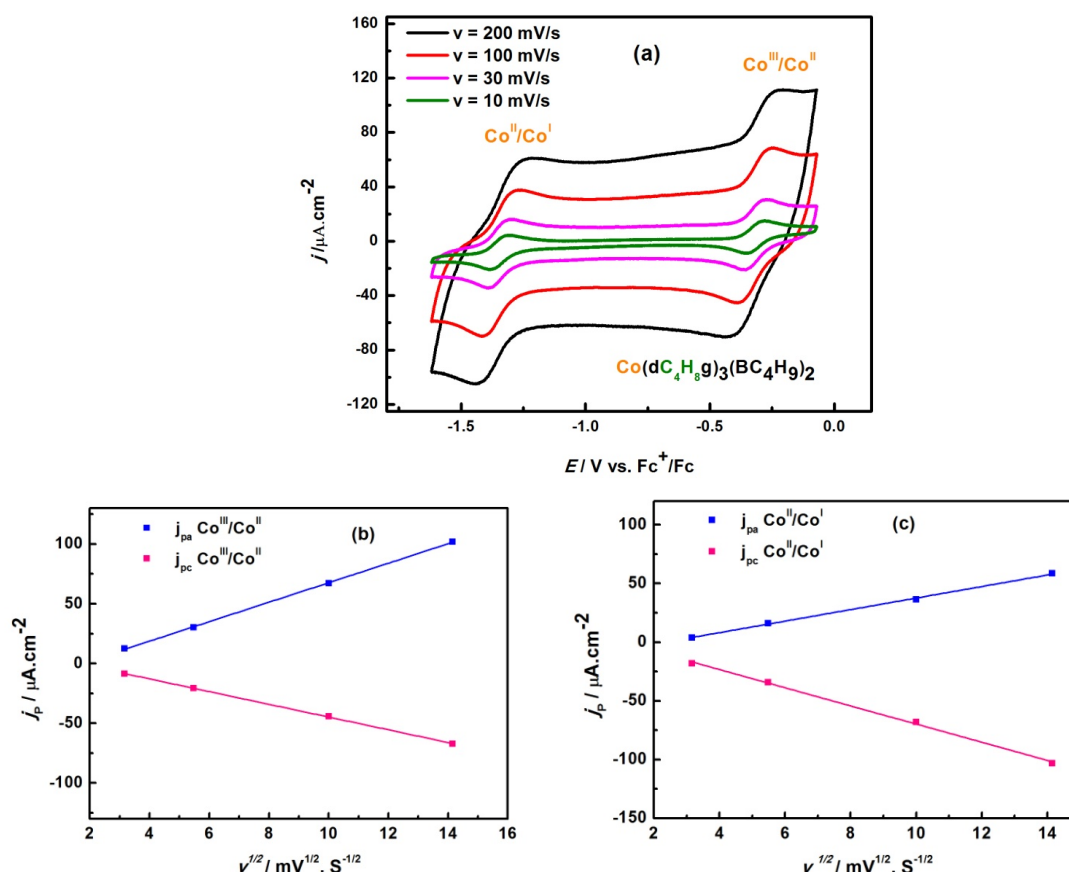


Fig. III- 3 : a) Voltampérogrammes cycliques du $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, en phase homogène à différentes vitesses de balayage (10, 30, 50, 100, 200 mV s^{-1}) dans de l'acétonitrile + 0,1 M TBAP en tant que support électrolytique. (b, c) Evolution des pics de densité de courant anodique et cathodique correspondant aux potentiels de pic des deux couples redox $\text{Co}^{\text{III}} / \text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{I}}$ du catalyseur.

Chapitre III

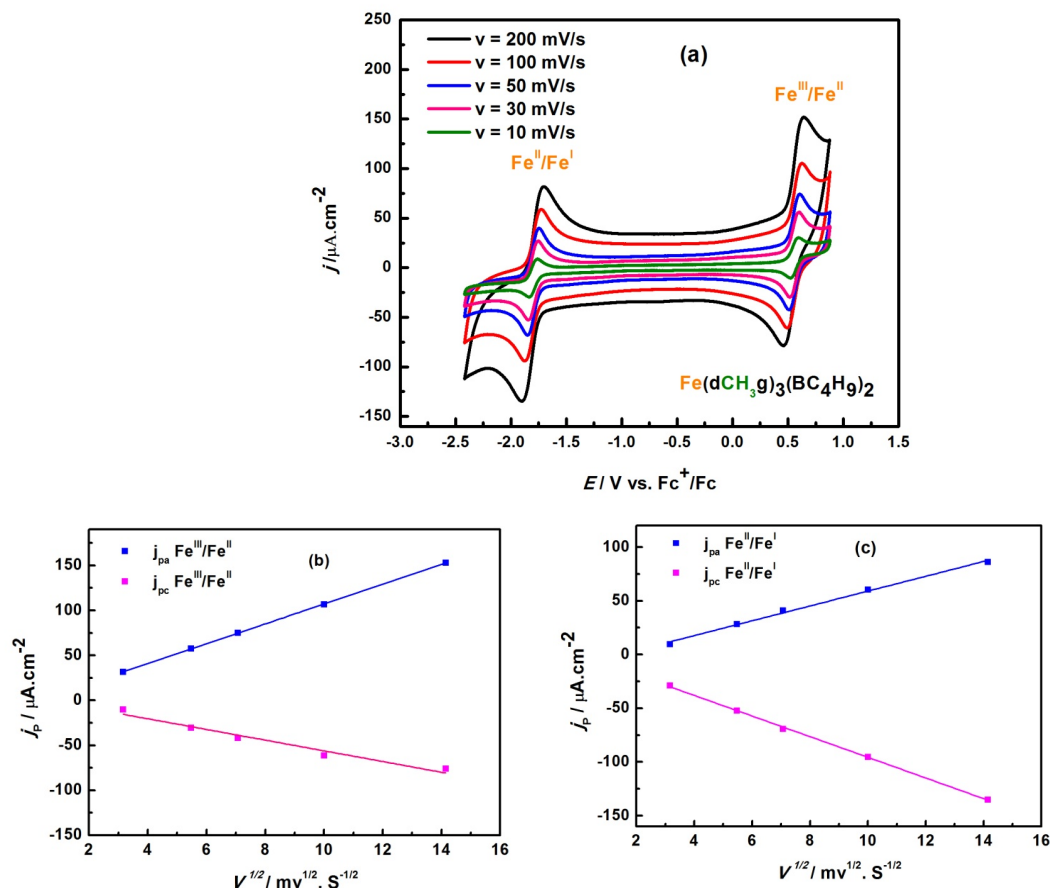


Fig. III- 4 : a) Voltampérommes cycliques du $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, en phase homogène à différentes vitesses de balayage (10, 30, 50, 100, 200 mV s^{-1}) dans de l'acétonitrile + 0,1 M TBAP en tant que support électrolytique. (b, c) Evolution des pics de densité de courant anodique et cathodique correspondant aux potentiels de pic des deux couples redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ du catalyseur.

Complexe de métal M	Couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$				Couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ ou $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$			
	$E_{\text{pa vs Fc}^+/\text{Fc}}$	$E_{\text{pc vs Fc}^+/\text{Fc}}$	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$E_{\text{pa vs Fc}^+/\text{Fc}}$	$E_{\text{pc vs Fc}^+/\text{Fc}}$	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
$[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$	-180	-270	90	-234	-995	-1068	73	-1057
$[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$	-267	-367	100	-335	-1305	-1395	90	-1374
$[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$	612	505	107	534	-1756	-1846	90	-1814

Tableau III- 1 : Potentiels des couples redox des trois catalyseurs obtenus de la figure III-5.

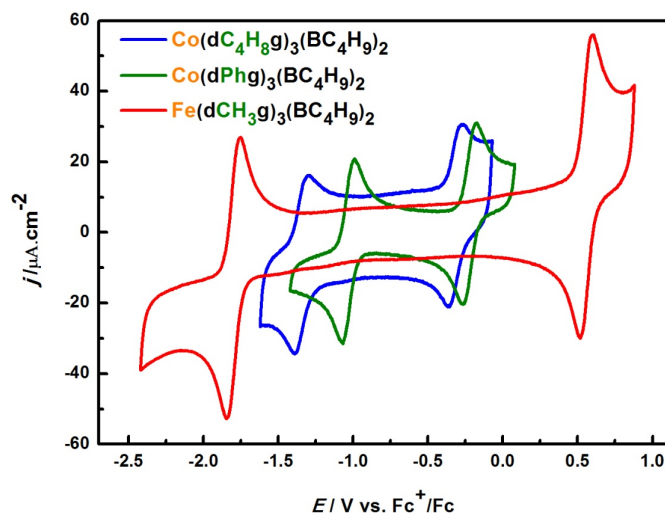


Fig. III- 5 : Comparaison entre les CV des trois complexes avec des centres métalliques différents et des structures différentes à une vitesse de balayage 30 mV/s.

2.3. Détermination des coefficients de diffusion :

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion de chaque complexe dans le milieu et à la température d'étude afin de comparer leur mobilité et d'obtenir des informations utiles pour l'analyse des mécanismes de réductions des protons. Pour cela, nous avons mesuré l'évolution de la densité de courant de pic en faisant varier la vitesse de balayage en potentiel. Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile à 25°C avec une concentration de 0,01 M en électrolyte support (TBAP). Pour un système réversible ou quasi-réversible, la forme des voltampérogrammes cycliques évolue avec la vitesse de balayage (en particulier une variation de l'intensité de pic et de l'écart entre potentiels des pics). La constante de diffusion de chaque catalyseur a été déterminée à l'aide de l'équation classique qui relie la densité des pics à la racine carrée de la vitesse de balayage (Eq. III-1). Dans les corrélations de ce type (obtenues par intégration des équations de diffusion), le coefficient de diffusion apparaît dans la pente de la fonction affine. Ainsi, tout autre paramètre étant connu, ce coefficient de diffusion peut être calculé à partir des voltampérogrammes cycliques mesurés à diverses vitesses de balayage :

$$j_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad \text{Eq.(III- 1)}$$

Avec D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, C_0 la concentration de l'espèce en solution en M, ν la vitesse de balayage en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, j_p la densité de courant du pic en A et n est le nombre d'électrons échangés.

Nous avons tracé la variation de la densité de pic du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ ou $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. L'ajustement linéaire au sens des moindres carrés permet

Chapitre III

d'accéder aux coefficients de diffusion des trois complexes. Les données mesurées et les résultats d'ajustement sont regroupés dans le **Tableau III-2** suivant :

[Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂]	$j_p = -5,63 v^{1/2} - 1,2$	$R^2 = 0,998$
[Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂]	$j_p = -7,74 v^{1/2} + 7,68$	$R^2 = 0,999$
[Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂]	$j_p = -9,61 v^{1/2} + 0,48$	$R^2 = 0,997$

Tableau III- 2 : les équations décrivant la régression linéaire des droites de la Figure III-6.

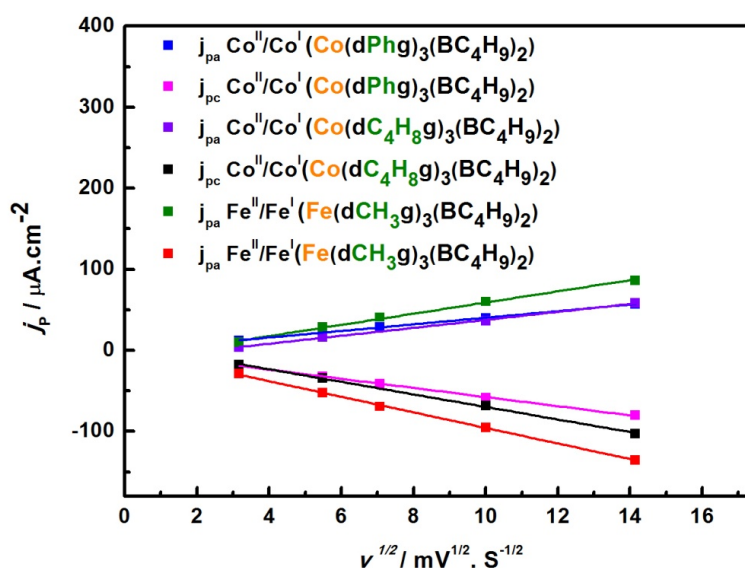


Fig. III- 6 : Courbe représentant $j_p = f(v^{1/2})$ pour les 3 complexes.

D'après l'Eq. III-1, nous avons calculé le coefficient de diffusion en prenant $n = 1$ et $C_0 = 0,2$ mM, pour les trois complexes. Il existe une relation de proportionnalité simple et intuitive entre coefficient de diffusion et masse molaire (encombrement stérique) : plus le complexe est petit, plus son coefficient est grand. Les valeurs sont regroupées dans le tableau **Tableau III-3** suivant :

Complexe	Coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
[Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂]	$1,08 \cdot 10^{-8}$	909,89
[Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂]	$2,04 \cdot 10^{-8}$	615,57
[Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂]	$3,18 \cdot 10^{-8}$	534,37

Tableau III- 3 : Coefficients de diffusion des complexes 1, 2 et 3 déterminés pour le couple $\text{Co}^{II}/\text{Co}^I$ et $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^I$ dans l'acétonitrile, à température ambiante.

3. Effet électrocatalytique en phase homogène:

3.1. Réduction de H⁺ provenant de différentes sources de proton :

Pour les applications visées (mise en œuvre de ces complexes dans des cellules d'électrolyse PEM pour applications industrielles), la réduction des protons en hydrogène moléculaire se fait en milieu acide fort. Les catalyseurs utilisés doivent donc être stables dans ce type de milieu (pH ~ 0). Les mesures ont été faites dans l'acétonitrile en présence d'ajouts contrôlés de différentes sources de protons. Nous avons utilisé deux acides inorganiques (acide sulfurique H₂SO₄, pKa = 7,8, et acide perchlorique, HClO₄, pKa = 1,57), et deux acides organiques (acide trifluoroacétique CF₃COOH, pKa = 12,65, et acide acétique CH₃COOH, pKa = 23,5). Afin d'évaluer la stabilité chimique de ces complexes de cobalt et de fer en milieu acide, nous avons suivi l'évolution de leur spectre d'absorption en UV-visible en solution d'acétonitrile en présence d'ajouts contrôlés d'équivalents protons. Pour mettre en évidence l'activité électrocatalytique de ces complexes vis-à-vis de la réaction de réduction du proton, nous avons essayé de calculer la surtension de chaque complexe en présence de 20 équivalents d'acide en milieu acétonitrile et en tenant compte du pKa de chaque acide. Le potentiel de début d'HER pour chaque catalyseur a été déterminé en fonction de l'apparition d'une densité de courant faradique.

3.1.1. Activité électrocatalytique du complexe [Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂] :

L'efficacité catalytique des complexes est évaluée en comparant les surtensions d'HER. Pour cela, il est nécessaire de connaître la valeur du potentiel thermodynamique. Elle dépend de l'activité en proton et pour les acides faibles, de leur pKa. Nous avons donc calculé le potentiel standard E^0 pour chaque couple HA/H₂ d'acide dans l'acétonitrile en utilisant l'équation suivante pour $n = 2$ (Eq. III-2):

$$E_{HA/H_2}^{\circ} = E_{H^+/H_2}^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{F} pKa \quad \text{Eq.(III- 2)}$$

L'équation Eq. III-2 relie le potentiel standard de réduction de l'acide HA dans un solvant donné à son pKa dans ce même solvant. Cependant, elle n'est pas valable quand il s'agit des acides très forts (pKa~0)⁶³⁻⁶⁴. Le terme E_{H^+/H_2}° mesuré pour l'acétonitrile, est égal à -0,14 V vs Fc⁺/Fc⁶⁵. Pour les polyacides, nous avons calculé le terme E_{HA/H_2}° en ne prenant en compte que la première déprotonation de l'acide considéré. Nous pouvons conclure que d'après ces valeurs calculées, la réduction du proton ne peut démarrer qu'à des potentiels inférieurs aux valeurs trouvées. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **Tableau III-4** :

Chapitre III

Acide (HA)	E_{HA/H_2}° vs Fc ⁺ /Fc (V)	pKa
H ₂ SO ₄	-0,6	7,8
HClO ₄	-0,23	1,57
CF ₃ COOH	-0,88	12,65
CH ₃ COOH	-1,52	23,5

Tableau III- 4 : Potentiels standard de la réduction de HA en H₂ et pKa correspondant.

Les CV mesurés avec une solution de catalyseur de concentration 0,2 mM dans l'acétonitrile avec chaque acide sont présentés (**figure III- 7 (a), (b), (c) et (d)**). Nous observons qu'en présence d'acide, l'intensité du courant cathodique de la vague Co^{II}/Co^I augmente pour les acides H₂SO₄ et HClO₄ avec l'ajout successif d'équivalents de H⁺. L'équivalent acide est défini comme étant le rapport entre la concentration de proton et la concentration en catalyseur en solution. Ce comportement est caractéristique d'une activité electrocatalytique. Nous observons également que pour les acides CF₃COOH et CH₃COOH, l'intensité du courant de réduction n'augmente avec les ajouts de H⁺ qu'à des potentiels plus négatifs que la vague de réduction du cobalt.

Afin de comparer l'efficacité particulière de ce catalyseur de cobalt en fonction du type d'acide, nous avons utilisé le potentiel de la réaction de dégagement de dihydrogène E_{HER} qui est le potentiel de pic cathodique enregistré en présence du catalyseur et de 20 équivalents d'acide. Les valeurs de E_{HER} de ces quatre acides ainsi que la surtension définie par la formule suivante (**Eq. III- 3**) sont rassemblées dans le **Tableau III-5** :

$$\eta_{HER} = E_{HA/H_2}^\circ - E_{HER} \quad \text{Eq.(III- 3)}$$

Acide (HA)	E_{HER} vs Fc ⁺ /Fc (V)	Surtension (η en V)
H ₂ SO ₄	-0,84	0,24
HClO ₄	-0,82	0,58
CF ₃ COOH	-1,2	0,32
CH ₃ COOH	-1,68	0,16

Tableau III- 5 : Potentiels d'électrode E_{HER} et surtensions η de la réduction de HA en H₂ en présence de catalyseur de cobalt.

L'allure des voltampérogrammes du complexe pour chaque source d'acide, se trouve modifiée en fonction de la quantité d'acide ajoutée. Plus la quantité d'acide augmente, plus l'intensité de la vague catalytique augmente. Cependant, il est à noter que le comportement catalytique du complexe est différent pour chaque acide.

Nous avons ainsi remarqué que pour les acides inorganiques, la vague de réduction de couple Co^{III}/Co^{II} commence à disparaître après l'ajout de 5 équivalents de proton, ce qui est pourrait dû à la décomposition du complexe en présence d'un acide fort. Les résultats sont différents avec des

Chapitre III

acides organiques. Avec ces acides plus faibles, nous avons observé la présence de la vague du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ jusqu'à la fin de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à l'ajout de 20 équivalents de proton. En termes de surtension, nous avons remarqué que la surtension était la plus faible dans le cas d'acide CH_3COOH . Nous avons également remarqué l'apparition d'un pic d'oxydation supplémentaire, qui apparaît vers des potentiels aux alentours de $-700 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$ pour les deux acides organiques. Pour mieux comprendre ce comportement, nous avons choisi d'approfondir l'analyse avec l'acide CH_3COOH . La **Figure III-8** montre des CV enregistrés sur différentes fenêtres de potentiel. Nous observons que lorsque nous allons à des potentiels en deçà de $-1600 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$, le pic apparaît mais par contre lorsque nous allons jusqu'à $-1700 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$, le pic disparaît. Nous pouvons expliquer cette observation par l'oxydation de l'hydrogène moléculaire H_2 formé au voisinage de l'interface lors de la réduction de CH_3COOH . Nous pouvons également expliquer ce phénomène par l'oxydation des états intermédiaires du complexe protoné. Cependant, comme nous n'avons pas observé ce pic avec les acides inorganiques : la première hypothèse semble donc être la plus raisonnable.

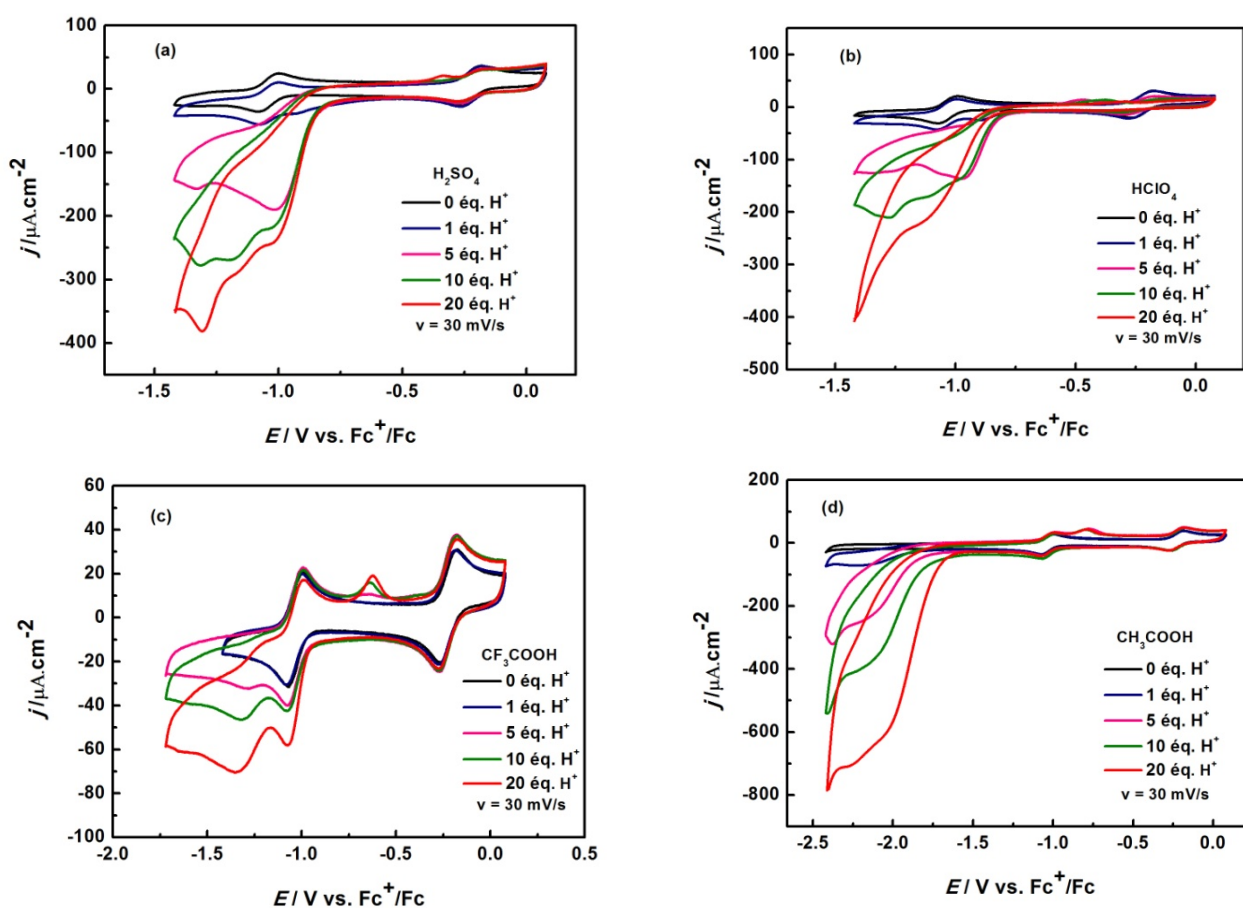


Fig. III- 7 : Réaction électrocatalytique de dégagement de dihydrogène sur le clathrochélate de Cobalt en solution (acétonitrile + TBAP 0,1 M) avec ajout d'équivalents de l'acide HA ((a) H_2SO_4 , (b) HClO_4 , (c) CF_3COOH , (d) CH_3COOH). Vitesse de balayage: $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

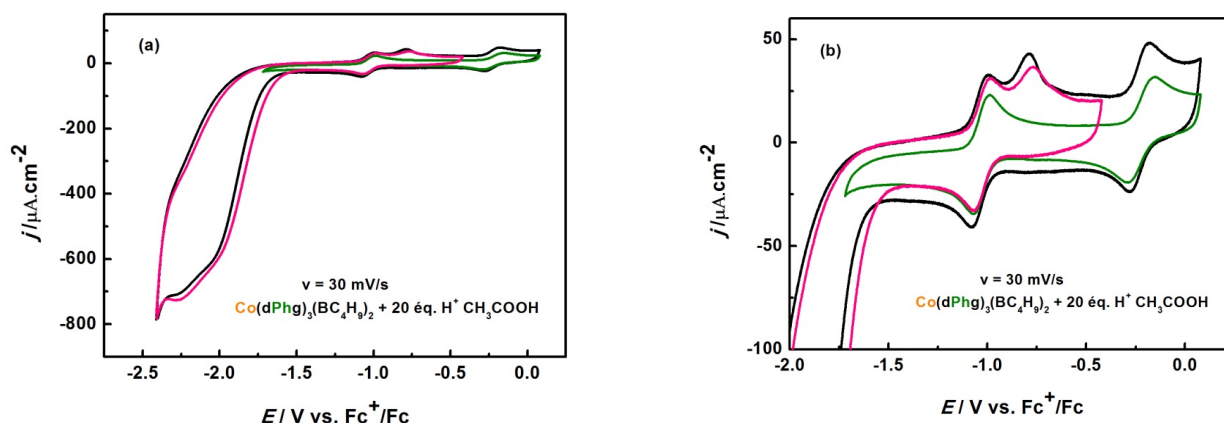


Fig. III- 8 : CV du catalyseur en présence de 20 éq. H^+ provenant de l'acide CH_3COOH en solution (acétonitrile + TBAP 0,1 M) ((a) CV enregistré pour différentes fenêtres de potentiels et (b) agrandissement de la figure (a)). Vitesse de balayage: $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.2. Etude de la stabilité du complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$ par UV-visible:

Dans le complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, le cobalt est au degré d'oxydation +II. Nous avons enregistré le spectre d'absorption de ce complexe dans l'acétonitrile dans le domaine UV-Visible (**Figure III-9**). Ce spectre présente deux bandes d'absorption distinctes dans la région UV-Vis : 383 nm ($\epsilon = 10,8 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et 495 nm ($\epsilon = 9,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ces bandes sont communément appelées bandes de transfert de charge (CBTs) et elles ont été assignées à une transition du métal au ligand $Md \rightarrow L\pi^*$ et du ligand au métal $L\pi \rightarrow Md^{61}$. Nous avons testé la stabilité du complexe en présence de différents acides au cours du temps. Nous avons remarqué que le complexe n'était pas stable en présence des acides forts et inorganiques. Pour l'acide sulfurique, nous avons observé que 50 % du complexe ont disparu au bout de 30 minutes, seulement en présence de 20 éq. acide. Cependant, ce complexe est stable avec l'acide acétique. Pour cette raison, nous avons décidé de poursuivre notre étude en utilisant l'acide acétique comme source de proton.

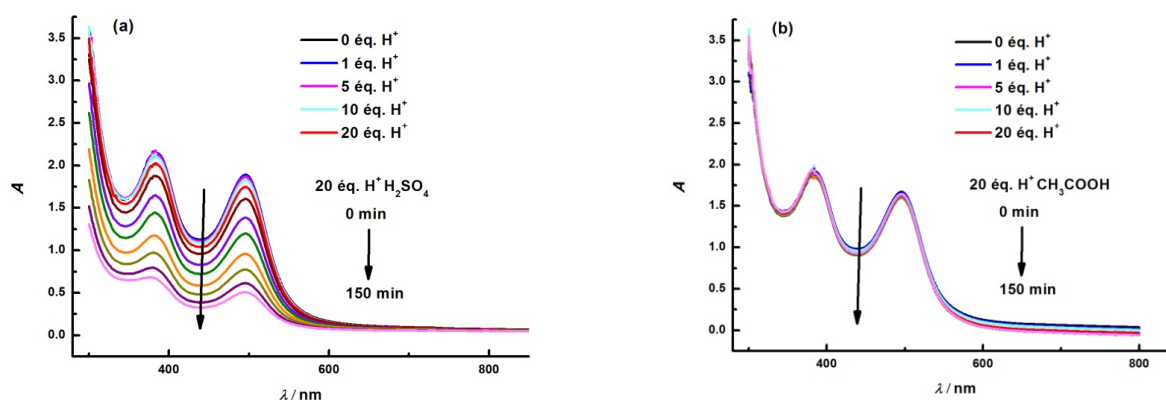


Fig. III- 9 : Mesures UV-vis du clathrochélate de Cobalt $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$ dans l'acétonitrile en présence d'acide ((a) H_2SO_4 , (b) CH_3COOH).

Chapitre III

3.1.3. Activité électrocatalytique du complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

Nous rapportons dans ce paragraphe les résultats obtenus avec un autre complexe de cobalt contenant des ligands différents $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$. Nous avons travaillé dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la partie précédente (le solvant étant toujours l'acétonitrile). Nous avons remarqué un comportement analogue à celui du complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$. Le courant augmente avec les ajouts successifs d'équivalents acides dans les quatre cas (**Figure III-10**). De plus, la signature électrochimique du complexe commence à disparaître à partir du 5^{ème} ajout d'équivalents de proton. Comme précédemment, nous observons l'apparition d'un pic d'oxydation, également avec l'acide HClO_4 . Pour ce complexe, l'ajout d'équivalents d'acide HClO_4 déplace le pic vers les potentiels plus positifs. Plus le pH augmente, plus le potentiel d'oxydation se déplace vers des potentiels plus positifs. En se basant sur les valeurs de $E_{\text{HA}/\text{H}_2}^\circ$ calculées dans la partie 3.1.1., nous avons pu calculer les surtensions d'HER pour chaque type d'acide. Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau III-6**:

Acide (HA)	$E_{\text{HER}} \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc} \text{ (V)}$	Surtension (η en V)
H_2SO_4	-1	0,4
HClO_4	-0,88	0,65
CF_3COOH	-1,3	0,42
CH_3COOH	-1,57	0,05

Tableau III- 6 : Potentiels d'électrode E_{HER} et surtensions de la réduction de HA en H_2 en présence de catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$

De nouveau, nous trouvons que la surtension mesurée en présence d'acide acétique est la plus faible. De plus, en comparant ce complexe avec le précédent ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$), nous remarquons une diminution de la surtension d'HER, elle passe de 0,16 à 0,05 V. Ce qui n'est pas le cas pour les autres acides. De ce fait, nous pouvons conclure que l'activité du complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ est plus forte que celle de $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ en présence de l'acide CH_3COOH .

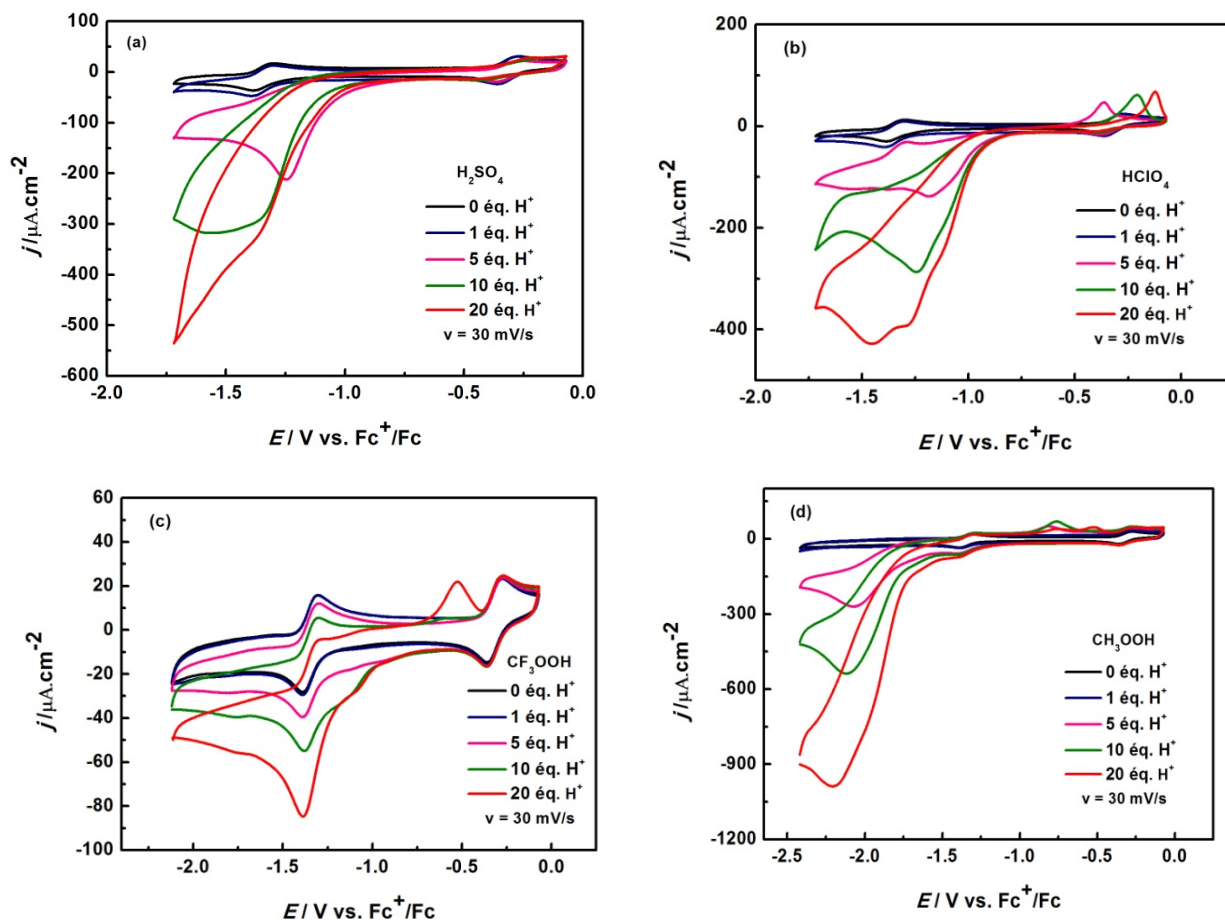


Fig. III- 10 : Réaction électrocatalytique de dégagement de dihydrogène sur le clathrochélate de Cobalt $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ dans la solution (acétonitrile + TBAP 0,1 M) avec addition d'équivalents de l'acide HA ((a) H_2SO_4 , (b) HClO_4 , (c) CF_3COOH , (d) CH_3COOH). Vitesse de balayage: $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.4. Etude de la stabilité du complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ par UV-visible:

Les mêmes mesures de stabilité ont été effectuées avec le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, dans l'acétonitrile. Comme précédemment, nous avons observé deux bandes de transition de transfert de charge : 355 nm ($\epsilon = 8,2 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 473 nm ($\epsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). En comparant avec le complexe précédent, nous voyons un décalage de longueur d'onde malgré le fait que nous ayons travaillé avec le même métal et avec le même degré d'oxydation. Le spectre de ce complexe a été décalé vers de plus faibles longueurs d'onde par comparaison avec $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, ce qui nous expliquons par la différence de structure. La transition semble nécessiter moins d'énergie dans $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ que $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ pour être activé.

Nous constatons que le complexe est stable en présence d'acide acétique. Par contre il se décompose en présence des autres acides (pour les acides inorganiques, la moitié de la concentration initiale a disparu au bout de 30 min, pour le trifluoroacétique, il se décompose au bout de deux heures (voir **Figure III-11**).

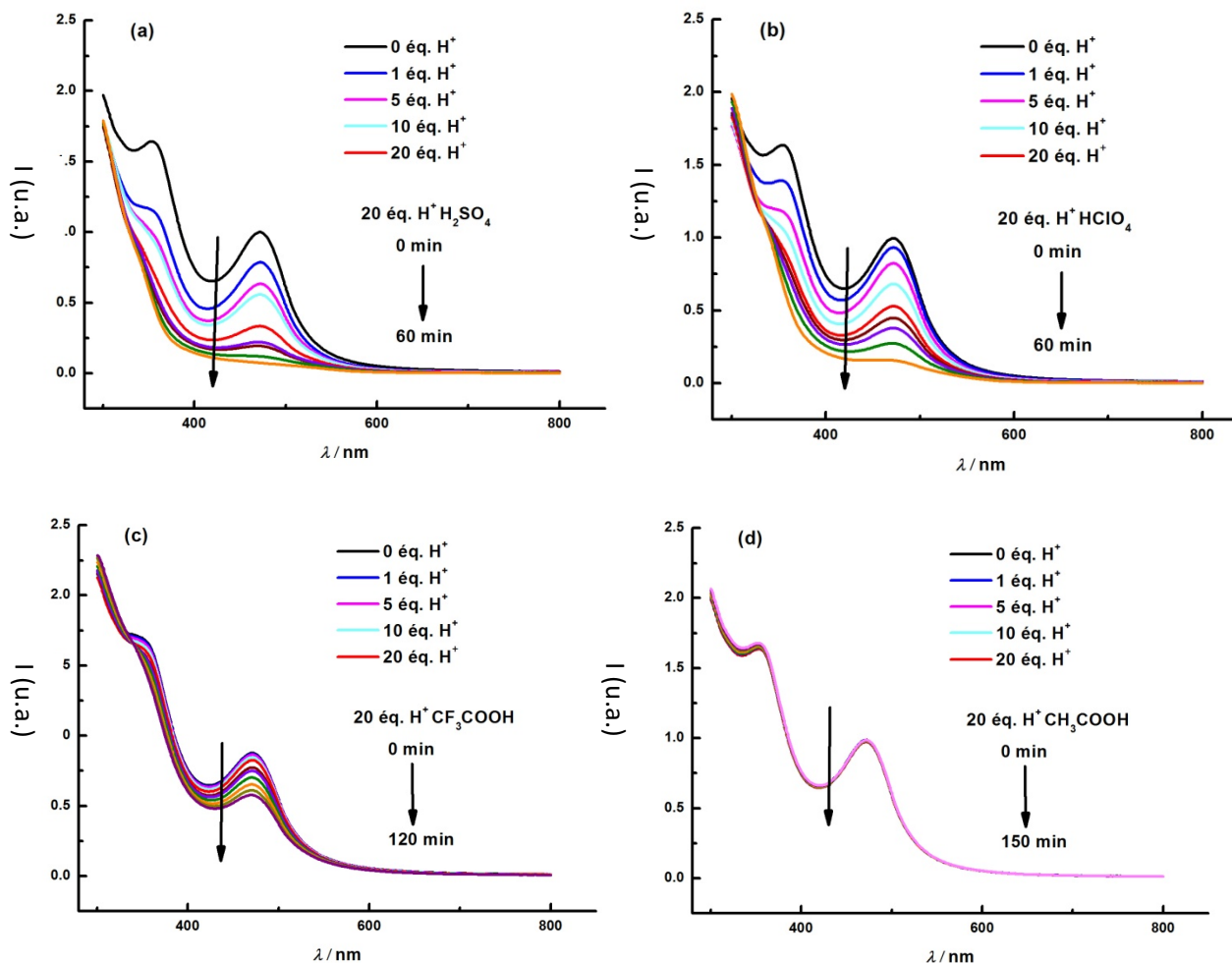


Fig. III- 11 : Mesures UV-vis du clathrochélate de Cobalt $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ dans l'acétonitrile en présence d'acide ((a) H_2SO_4 , (b) HClO_4 , (c) CF_3COOH , (d) CH_3COOH)

3.1.5. Activité électrocatalytique du complexe $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

Dans ce paragraphe, nous rapportons les résultats obtenus avec un autre complexe, à base de fer $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$. Nous avons travaillé dans les mêmes conditions que précédemment (le solvant est toujours l'acétonitrile). Nous avons remarqué le même comportement que pour les complexes de cobalt. Le courant augmente avec les ajouts successifs des équivalents acides dans les quatre cas (**Figure III-12**). Cependant, dans le cas du complexe à base de Fe, celui-ci conserve sa signature électrochimique pendant toute l'expérience. Comme discuté précédemment, un pic d'oxydation apparaît mais cette fois-ci, seulement pour l'acide CF_3COOH . En effet, nous avons remarqué pour ce complexe, que la réduction du proton pour les acides H_2SO_4 et HClO_4 débute bien avant le potentiel de réduction de couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ mais pour les acides CF_3COOH et CH_3COOH , elle commence au même potentiel. Il s'agit d'une activité catalytique avec une perte de réversibilité de la vague de catalyseur dans le cas des acides inorganiques ce qui est complètement l'inverse des complexes de cobalt.

Chapitre III

En termes de densités de courant, le catalyseur à base de fer en présence d'acides inorganiques possède une activité plus importante que les catalyseurs à base de cobalt. Par contre, les densités de courant dans le cas des acides organiques restent du même ordre de grandeur pour les trois catalyseurs. En se basant sur les valeurs de E_{HA/H_2}° calculées dans la partie 3.1.1.1., nous avons pu calculer les surtensions de chaque source de proton. Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau III-7** :

Acide (HA)	$E_{HER} \text{ vs } Fc^+/Fc \text{ (V)}$	Surtension (η en V)
H₂SO₄	-0,8	0,20
HClO₄	-0,71	0,48
CF₃COOH	-1,33	0,45
CH₃COOH	-1,65	0,13

Tableau III- 7 : Potentiels d'électrode E_{HER} et surtensions de la réduction de HA en H₂ en présence de catalyseur de cobalt.

En comparant les performances en termes de surtension pour les 3 catalyseurs, nous parvenons aux conclusions suivantes :

- En présence d'acide H₂SO₄, le catalyseur de fer a la plus faible surtension malgré le fait que la réduction des protons ne débute pas au même potentiel que le couple Fe^{II}/Fe^I.
- En présence d'acide HClO₄, l'HER requiert une faible surtension, également avec le complexe de fer.
- En présence d'acide CF₃COOH, le complexe de cobalt de formule [Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂] possède la plus faible surtension.
- En présence d'acide CH₃COOH, le complexe de cobalt [Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂] présente une surtension très faible ce qui est particulièrement intéressant.
- Pour les trois complexes, la densité de courant augmente avec la concentration de l'acide ajouté.
- Les complexes de cobalt sont chimiquement stables uniquement en présence des acides inorganiques par contre pour le complexe de fer, sa stabilité a été conservée avec toutes les sources d'acides.
- Pour les 3 complexes, les voltampérogrammes cycliques montrent un comportement différent en présence des équivalents d'acide. Ce qui montre que le mécanisme réactionnel mis en jeu diffère d'un acide à un autre. Par exemple, pour le complexe de fer en présence de l'acide acétique, la perte de réversibilité des vagues redox du couple du fer et l'augmentation importante de la densité de courant, favorisent le mécanisme d'une catalyse redox selon le mécanisme *EE'C* (c'est-à-dire i) électrochimique à la surface de l'électrode – ii) électrochimique en phase homogène – iii) étape chimique (production de H₂). Par contre, pour les autres cas, les formes des voltampérogrammes sont plus

Chapitre III

discutables quant au mécanisme réactionnel mis en jeu. L'étude mécanistique nécessite des études théoriques plus approfondies et la détermination de données cinétiques de manière à identifier les intermédiaires réactionnels présents et le type de catalyse associé.

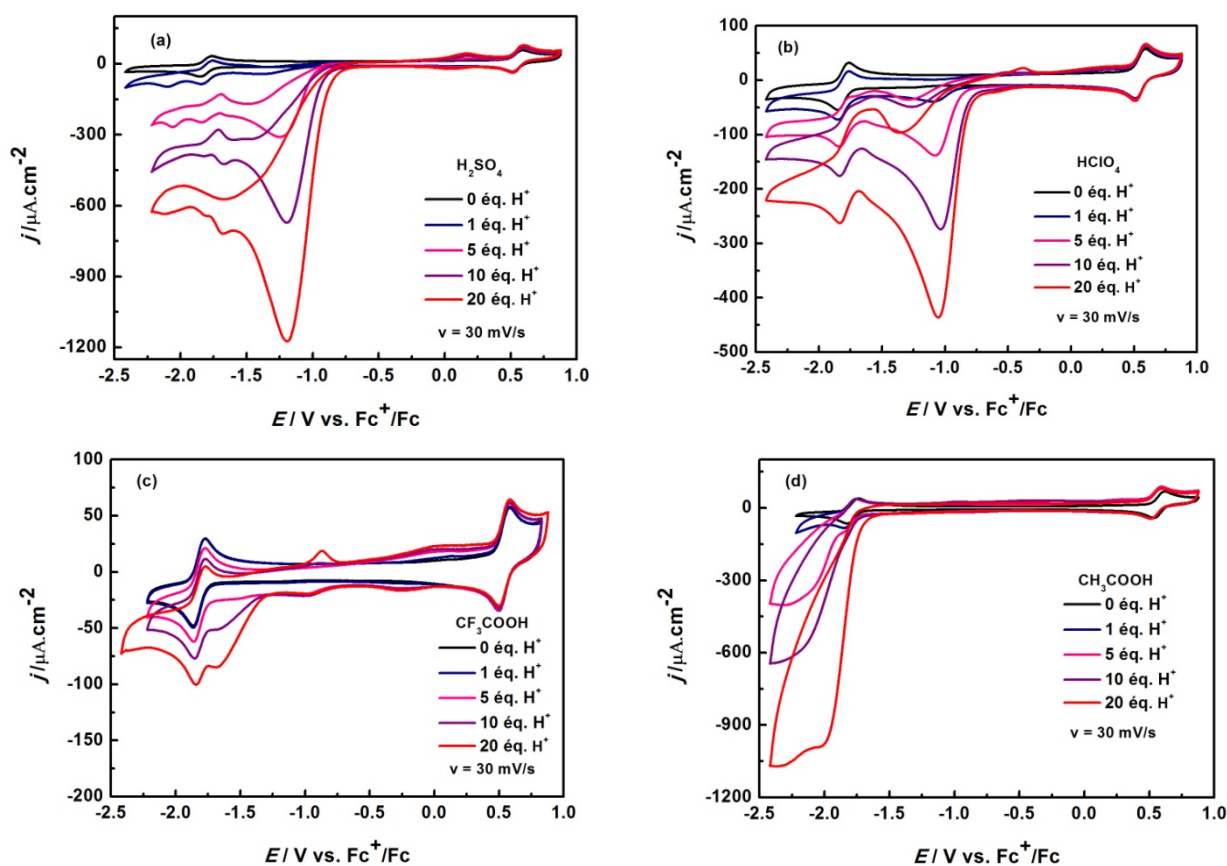


Fig. III- 12 : Réaction électrocatalytique de dégagement de dihydrogène sur le clathrochélate de Fer dans la solution (acétonitrile + TBAP 0,1 M) avec addition d'équivalents de l'acide HA ((a) H₂SO₄, (b) HClO₄, (c) CF₃COOH, (d) CH₃COOH). Vitesse de balayage: $v = 30$ mV/s.

3.1.6. Etude de la stabilité du complexe $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ par UV-visible:

Nous avons également testé la stabilité chimique du complexe $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et dans l'acétonitrile. Pour ce composé, nous avons observé une seule bande de transition de transfert de charge dans le visible : 443 nm ($\epsilon = 14,7 \cdot 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). Nous assignons celle-ci soit à une transition du métal au ligand $\text{Md} \rightarrow \text{L}\pi^*$, soit à une transition de ligand au métal $\text{L}\pi \rightarrow \text{Md}$. A l'inverse des deux complexes précédents, ce complexe de fer présente une bonne stabilité chimique en présence de tous les acides utilisés, organiques et inorganiques.

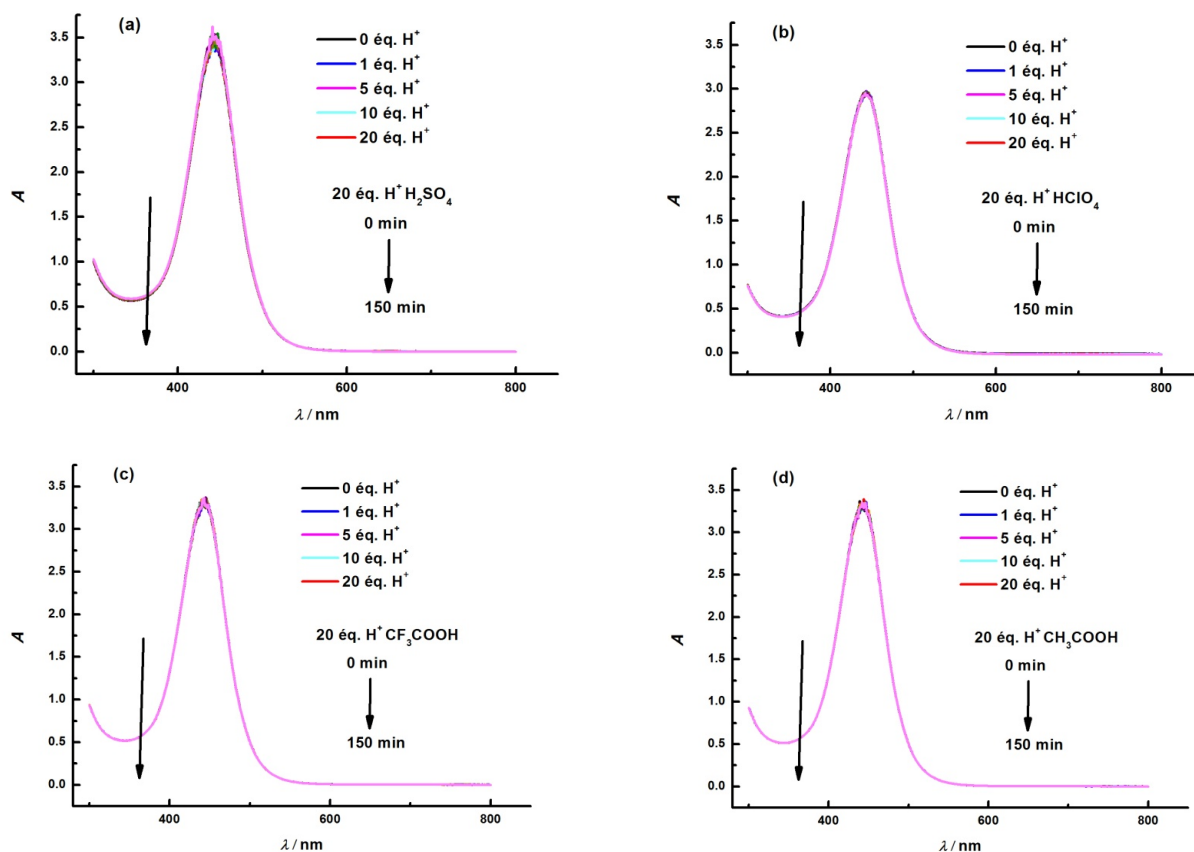


Fig. III- 13 : Mesures UV-vis du clathrochélate de Cobalt $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ dans l'acétonitrile ((a) H_2SO_4 , (b) HClO_4 , (c) CF_3COOH , (d) CH_3COOH).

3.2. Comparaison des performances des trois complexes:

Les mesures de stabilité de ces trois complexes en présence de différents acides indiquent qu'ils sont stables en présence d'acides organiques, principalement en présence d'acide acétique (qui a un pKa de 23,5 dans l'acétonitrile). Nous avons donc mesuré les propriétés électrocatalytiques de ces complexes vis-à-vis de l'HER en présence d'acide acétique comme source de proton.

3.2.1. Surtension et constantes cinétiques :

Nous discutons ici des performances comparées des trois catalyseurs. Les mesures ont été faites en présence et en absence d'acide acétique. Nous avons également réalisé des mesures avec le platine, le meilleur catalyseur connu d'HER en milieu acide.

La **Figure III-15** montre les voltampérommes à balayage linéaire de potentiel mesurés en présence des trois complexes (celui mesuré sur platine est ajouté pour comparaison). Les courbes (a), (b) et (c)) montrent l'effet catalytique des trois catalyseurs. L'écart au platine en termes de surtension apparaît clairement. En présence de $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ (courbe rose) la surtension est diminuée de 280 mV par rapport au cas sans catalyseur en solution. Le courant faradique de réduction des protons en hydrogène moléculaire en présence du complexe de cobalt démarre à $-1,68 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ alors qu'en absence de complexe, il démarre à $-1,96 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

Chapitre III

Ces résultats permettent de comparer les trois complexes entre eux. Pour le complexe de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, la vague faradique de réduction de proton démarre à $-1,57 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, ce qui correspond à un gain de 390 mV en surtension. Pour le complexe de formule $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, la vague faradique de réduction du proton démarre à $-1,65 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ ce qui apporte un gain de surtension de presque 310 mV . Cependant, pour le platine, la réduction de proton commence à $-1,37 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, ce qui reste meilleur. Nous avons également comparé le comportement de ces trois complexes en termes de cinétique. Ainsi, nous avons tracé l'évolution de l'intensité du pic de courant par rapport à la concentration de l'acide ajouté (**Figure III-16**). Afin de déterminer les ordres réactionnels de ces processus électro-catalytiques, nous avons mesuré une série de CV en présence d'un large excès d'acide. Pour les réactions du premier ordre par rapport à la concentration du catalyseur et du second ordre par rapport à la concentration de l'acide, le courant de plateau (i_c) peut être décrit par l'équation **Eq. III-4**⁶⁶:

$$i_c = nFA[\text{cat}]D^{1/2}k^{1/2}[\text{H}^+] \quad \text{Eq.(III- 4)}$$

Avec n le nombre d'électrons impliqués dans le processus catalytique (2 pour la production de H_2), F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode, D le coefficient de diffusion du catalyseur, k la constante cinétique pour la réaction catalytique, $[\text{H}^+]$ la concentration en protons résultant de la dissociation partielle de l'acide acétique, v est la vitesse de balayage et $[\text{cat}]$ est la concentration du catalyseur. Il est important de noter ici que nous travaillons bien dans la phase homogène car les trois complexes étudiés sont complètement solubles dans l'acétonitrile (voir **Figure III-14**). La valeur moyenne du courant catalytique devient indépendante de la concentration en acide aux concentrations acides élevées. Nous obtenons une relation linéaire entre le courant de plateau et la concentration en acide pour les trois complexes. Ceci suggère que la réaction électrochimique étudiée est du second ordre par rapport à la concentration de CH_3COOH .

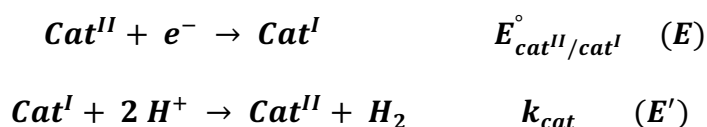


Fig. III- 14 : Photographie d'un complexe de cobalt dissout dans l'acétonitrile.

Le mécanisme moléculaire d'évolution de H_2 en phase homogène est un processus multielectronique à plusieurs étapes. Il est néanmoins utile de rappeler ici quelques notions de base,

Chapitre III

qu'il est plus facile d'introduire à l'aide d'un schéma réactionnel simplifié à une étape, tel que celui présenté ci-dessous. Il s'agit d'un mécanisme réactionnel de type EE' (E désigne le transfert électron-électrode (étape électrochimique) et E' désigne le transfert d'électron dans la solution). C'est le mécanisme le plus simple et le plus adapté dans la plupart des cas. Mais le mécanisme réactionnel mis en jeu reste toujours le sujet de recherche à résoudre. Par exemple, Savéant et coll. s'intéressent à expliquer les différents mécanismes cinétiques impliqués dans les réactions rapides. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressées à montrer l'efficacité électrocatalytique des trois complexes étudiés et nous nous sommes basés sur le mécanisme proposé ci-dessous comme étant le mécanisme le plus basique malgré qu'il y ait plusieurs mécanismes plus compliqués possibles, impliquant des réactions intermédiaires. Dans une étude récente en 2018 (*ACS Catal.* **2018**, 8, 7608-7611), Savéant et son équipe a montré plusieurs types de mécanismes que nous pouvons décrire à titre d'exemple de la manière suivante : ECCE, EE'C, EE'CE, EE'CE', ECCE', etc... (C désigne l'étape chimique). L'identification du mécanisme mis en jeu nécessite souvent des calculs théoriques (type DFT) en plus des informations fournies expérimentalement par voltampérométrie cyclique. Le mécanisme que nous proposons d'appliquer aux réactions mises en jeu dans notre travail est donc de type EE', décrit de la manière suivante :



Pour les 3 catalyseurs, une dépendance linéaire de la concentration en fonction de la concentration en CH₃COOH est observée expérimentalement. Elle satisfait l'équation **Eq. III-5**, Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **Tableau III-8** où j_p est le courant de plateau en l'absence d'acide⁶⁶.

$$\frac{j_c}{j_p} = \left\{ n[H^+] \left(\frac{RTk}{Fv} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} / 0.4463 \quad \text{Eq. (III- 5)}$$

[Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂]	$\frac{j_c}{j_p} = 8340 [H^+] + 1,82$	R² = 0,98
[Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂]	$\frac{j_c}{j_p} = 8000 [H^+] + 0,21$	R² = 0,98
[Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂]	$\frac{j_c}{j_p} = 4000 [H^+] + 1,2$	R² = 0,96

Tableau III- 8 : Équation décrivant la régression linéaire de chaque complexe des droites de la Figure III-16.

Chapitre III

Catalyseur	Constante cinétique k (en $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
$[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$	$4097 * 10^3$
$[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$	$3769 * 10^3$
$[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$	$943 * 10^3$

Tableau III- 9 : constantes cinétiques calculées pour chaque complexe.

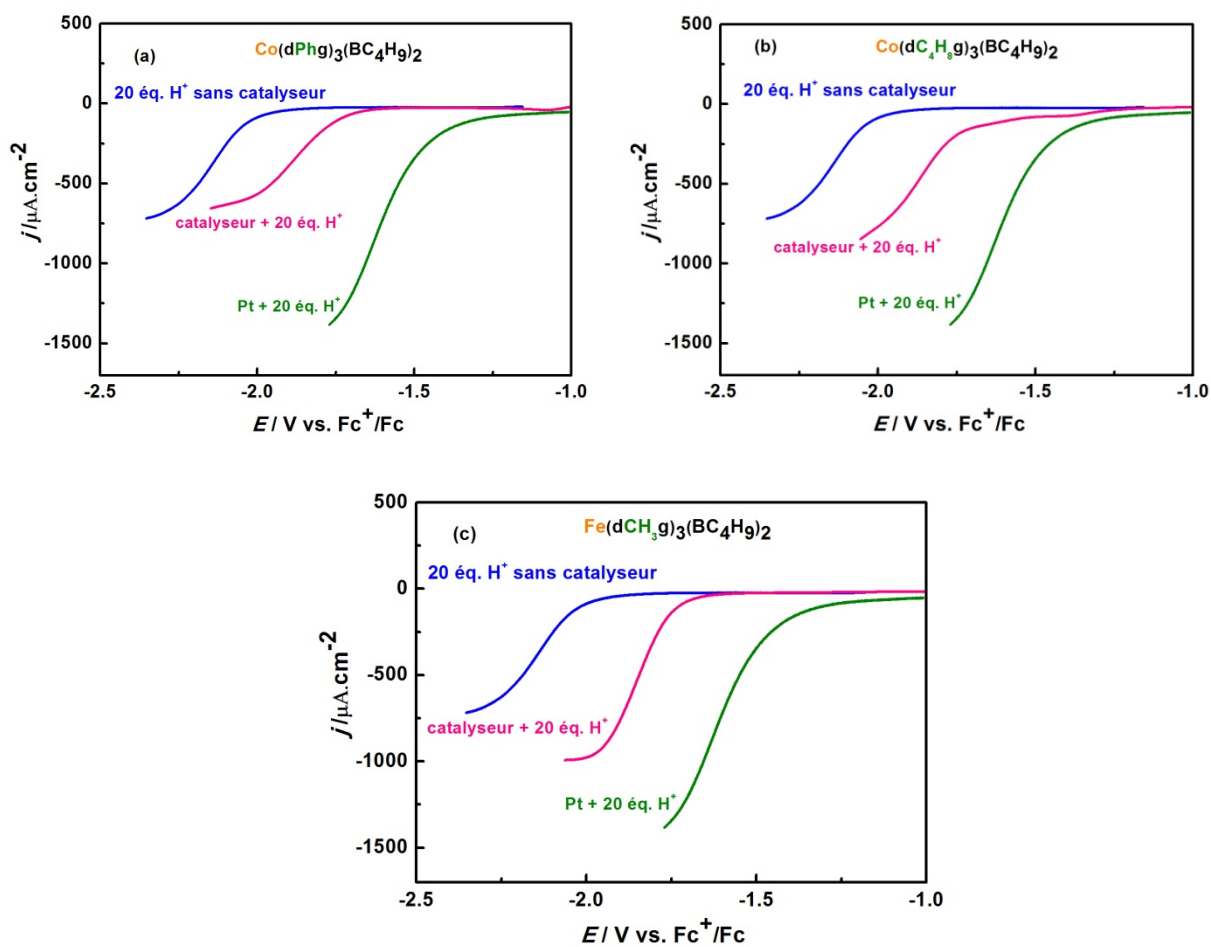


Fig. III- 15 : Comparaison des surtensions pour les trois complexes étudiés ((a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$) en présence de 20 équivalents H^+ provenant de CH_3COOH . Vitesse de balayage $\nu = 30 \text{ mV/s}$.

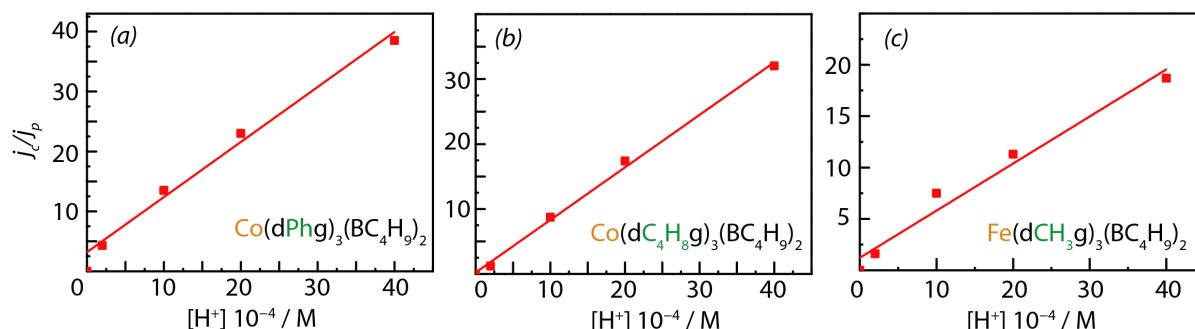
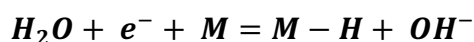


Fig. III- 16 : Variation du rapport j_c / j_p en fonction de la concentration en CH_3COOH pour des solutions de différents complexes de concentration 0,2 mM dans l'acétonitrile + 0,1 M TBAP ((a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$). Electrode de référence = SCE.

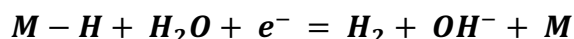
À partir de ces données, nous avons calculé les constantes cinétiques de chaque complexe. Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau III-9**. À partir des données du **Tableau III-9**, il est possible de conclure que le complexe de formule $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ a la plus grande constante cinétique pour la réduction du proton, mais le complexe de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ présente la plus faible surtension parmi les autres complexes.

3.2.2. Pente de Tafel et mécanisme réactionnel :

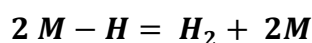
À pH neutre, il a été proposé que le mécanisme d'HER comprenne une étape de décharge (réaction de Volmer) suivie soit d'une étape de désorption électrochimique (réaction de Heyrovsky), soit d'une étape de recombinaison (réaction de Tafel)⁶⁷. La réaction de Volmer est ainsi décrite :



Réaction de Heyrovsky :



Réaction de Tafel :



Où M représente un site actif à la surface et tous les autres symboles ont leur signification habituelle.

Si la réaction de Volmer est l'étape cinétiquement limitante, la pente de Tafel observée doit être de 120 mV/déc (à 298 K). Toutefois, si l'étape limitante est l'étape de Heyrovsky, la pente de Tafel sera de 40 mV/déc (à 298 K). Enfin si l'étape limitante est l'étape de Tafel correspondant à la réaction la plus lente, la pente de Tafel sera de 30 mV/déc (à 298 K). Cependant, il faut noter que l'analyse microcinétique récente a montré qu'une pente de Tafel de 120 mV/déc pouvait également être obtenue lorsque la réaction de Heyrovsky détermine la vitesse⁶⁷ et qu'il existe une densité surfacique élevée d'atomes de H adsorbés. La validation d'un mécanisme réactionnel à partir d'une pente expérimentale de Tafel reste un exercice délicat. La **Figure III-17** montre les tracés expérimentaux de Tafel ($\eta = b \log j + a$, où j est la densité de courant et b est la pente de Tafel).

Chapitre III

Pour l'HER, une pente de Tafel de 30 mV/déc correspond à un écoulement de surface rapide suivi d'une désorption chimique déterminant le débit⁶⁸ (réaction de Tafel). C'est ce qui est obtenu ici pour le Pt et pour les complexes de cobalt. Par contre, pour le complexe de fer, nous observons une pente plus importante lorsque le complexe est dissous en solution et ceci peut un mécanisme contrôlé par un transfert de masse (diffusion).

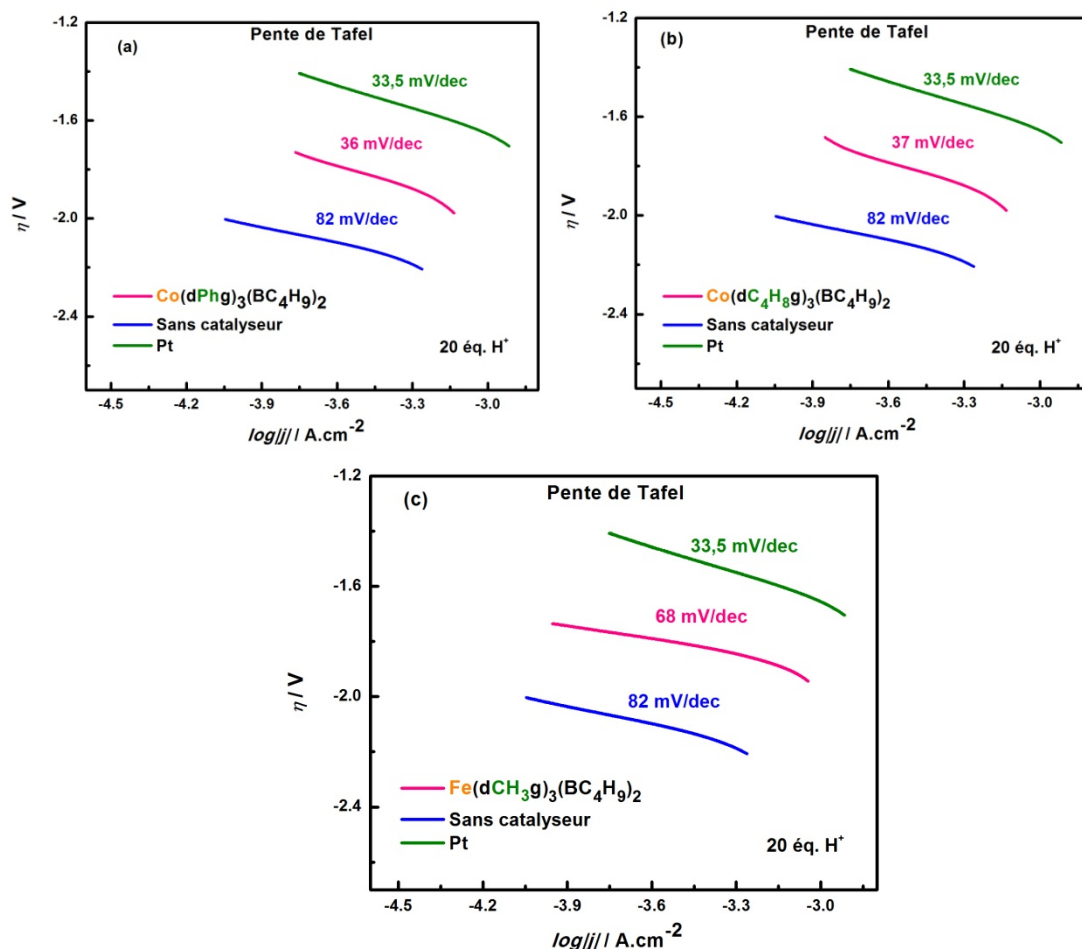


Fig. III- 17 : Droites de Tafel déduites des voltampérommes cycliques de la Figure III-15. Le Pt est tracé pour comparaison. Electrolyte = acétonitrile + 0,1 M TBAP. Vitesse de balayage: $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2.3. Mesures impédancemétriques en phase homogène :

Pour étudier l'état de la surface de l'électrode, nous avons effectué pour chaque complexe des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique en phase homogène en présence de 20 équivalents d'acide acétique. Nous avons travaillé dans un domaine de fréquences de 50 kHz à 20 mHz. Nous avons modélisé les résultats expérimentaux à l'aide d'un circuit électrique équivalent **Figure III-18**. L'impédance totale du circuit est donnée par l'**Eq. III-6** :

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + j\omega Q_{dc}} \quad \text{Eq.(III- 6)}$$

Chapitre III

3.2.3.1. Mesure d'impédance pour le complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

Les diagrammes mesurés à la même densité de courant ($-300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sont modélisés selon ce circuit électrique équivalent. Sur la **Figure III-18-a**, la courbe discontinue représente la mesure expérimentale et la courbe continue représente la mesure simulée. Les diagrammes d'impédance ne montrent pas de diffusion : Les mesures ont été faites dans la zone faradique. L'impédance de l'interface est celle d'une résistance de transfert de charge (R_{tc}) avec son élément à phase constante ($\text{CPE} = Q_{dc}$), et d'une résistance en série correspondant à la résistance de l'électrolyte (R_e). En présence du catalyseur, nous remarquons que la résistance de transfert de charge diminue, avec une augmentation de Q_{dc} (**Tableau III-10**). Par contre, les diagrammes de Nyquist mesurés à des potentiels différents montrent une diminution du diamètre du demi-cercle associé au transfert de charge (réduction des protons), ce qui montre une diminution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel lorsque sa valeur devient plus négative. De plus, en passant d'un potentiel de $-1300 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$ à un potentiel de $-1700 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$ pour effectuer la mesure d'impédance, les contributions observées se produisent à plus hautes fréquences. En conclusion, nous avons montré que le complexe de cobalt facilite le transfert de charge en rendant la surface de la double couche moins résistive.

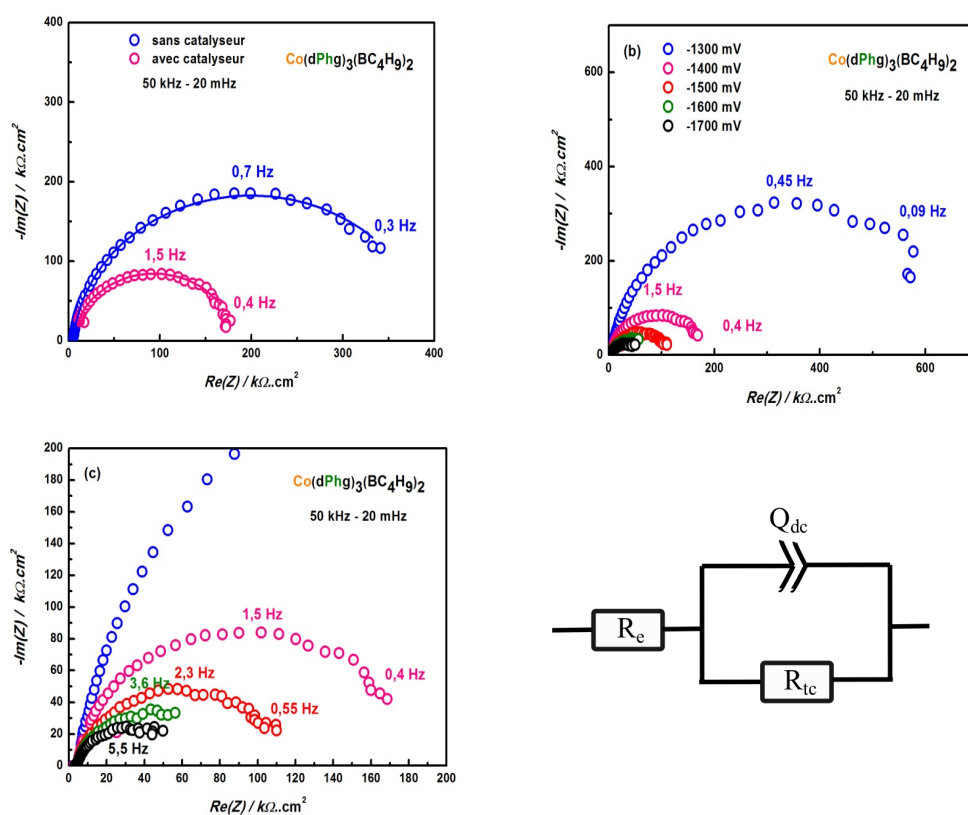


Fig. III- 18 : Les diagrammes d'impédance expérimentaux en coordonnées de Nyquist du complexe de formule $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ ((a) pour une même densité de courant, (b) pour différents potentiels, (c) agrandissement de la figure (b). Schéma du circuit électrique équivalent proposé.

	sans catalyseur	avec catalyseur
Q_{dc} (F)	0,47	0,75
R_{tc} (Ω)	388	174
a	0,96	0,98
R_e (Ω)	5,7	6,7
$\chi^2 / Z $	0,008	0,03

Tableau III- 10 : Modélisation des diagrammes de Nyquist de la Figure III-18-a.

3.2.3.2. Mesure d'impédance pour le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le deuxième complexe de cobalt. Nous observons le même comportement du catalyseur. Cependant, dans ce cas, la résistance au transfert de charge est plus petite que celle trouvée avec le complexe de $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$. Sa valeur ici s'élève à 148,4 Ω , ce qui est plus petit que la valeur trouvée pour le complexe précédent (Tableau III-11). Les mêmes résultats ont été obtenus pour les mesures faites à différents potentiels (Figure III-19) et nous pouvons dire que pour des potentiels plus négatifs, le transfert de charge est favorisé. En conclusion l'activité catalytique semble être plus prononcée et surtout la résistance au transfert de charge est plus faible pour le complexe de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, que pour le complexe de formule $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$.

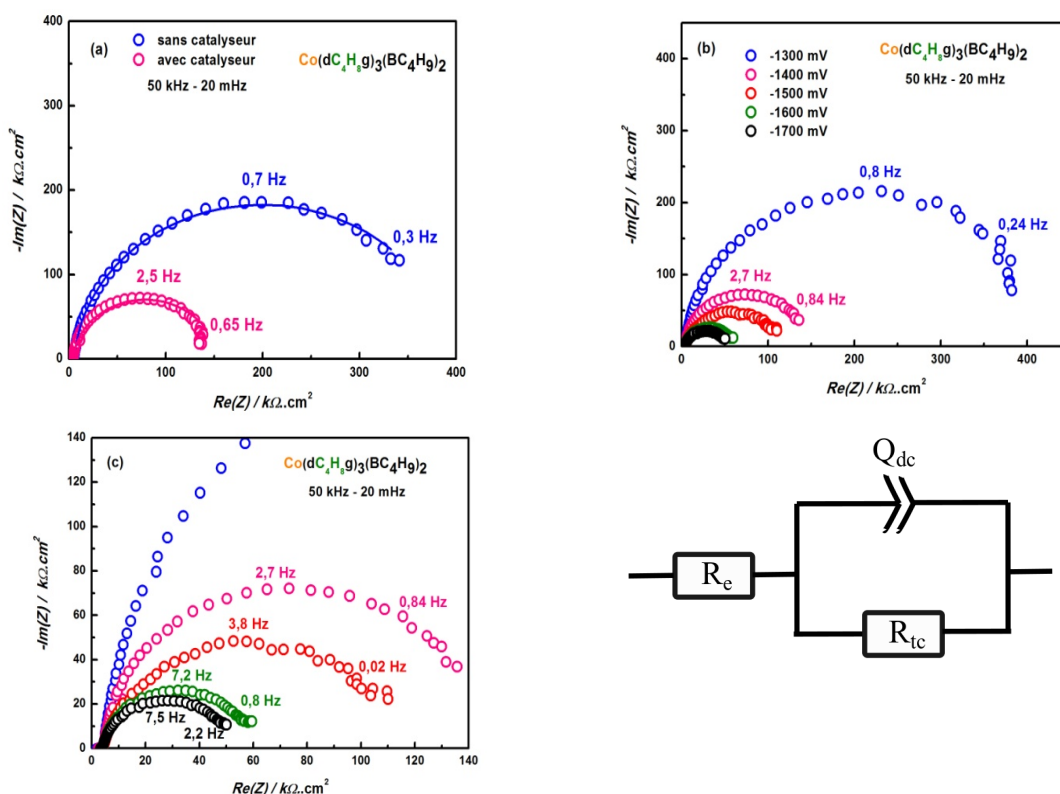


Fig. III- 19 ; Les diagrammes d'impédance expérimentaux en coordonnées de Nyquist du complexe de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ ((a) pour une même densité de courant, (b) pour différents potentiels, (c) agrandissement de la figure (b). Circuit électrique équivalent proposé.

Chapitre III

	sans catalyseur	avec catalyseur
Q_{dc} (F)	0,47	0,61
R_{tc} (Ω)	388	148
α	0,96	0,96
R_e (Ω)	5,7	4,5
$\chi^2 / Z $	0,008	0,065

Tableau III- 11 Modélisation des diagrammes de Nyquist de la Figure III-19-a.

3.2.3.3. Mesure d'impédance pour le complexe $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le complexe de fer. Nous observons le même comportement du catalyseur. Cependant, dans ce cas, la résistance de transfert de charge est plus grande que celle trouvée avec les complexes de cobalt. Sa valeur s'élève à 220,3 Ω (**Tableau III-12**). L'évolution en fonction du potentiel suit la même tendance (**Figure III-20**) :

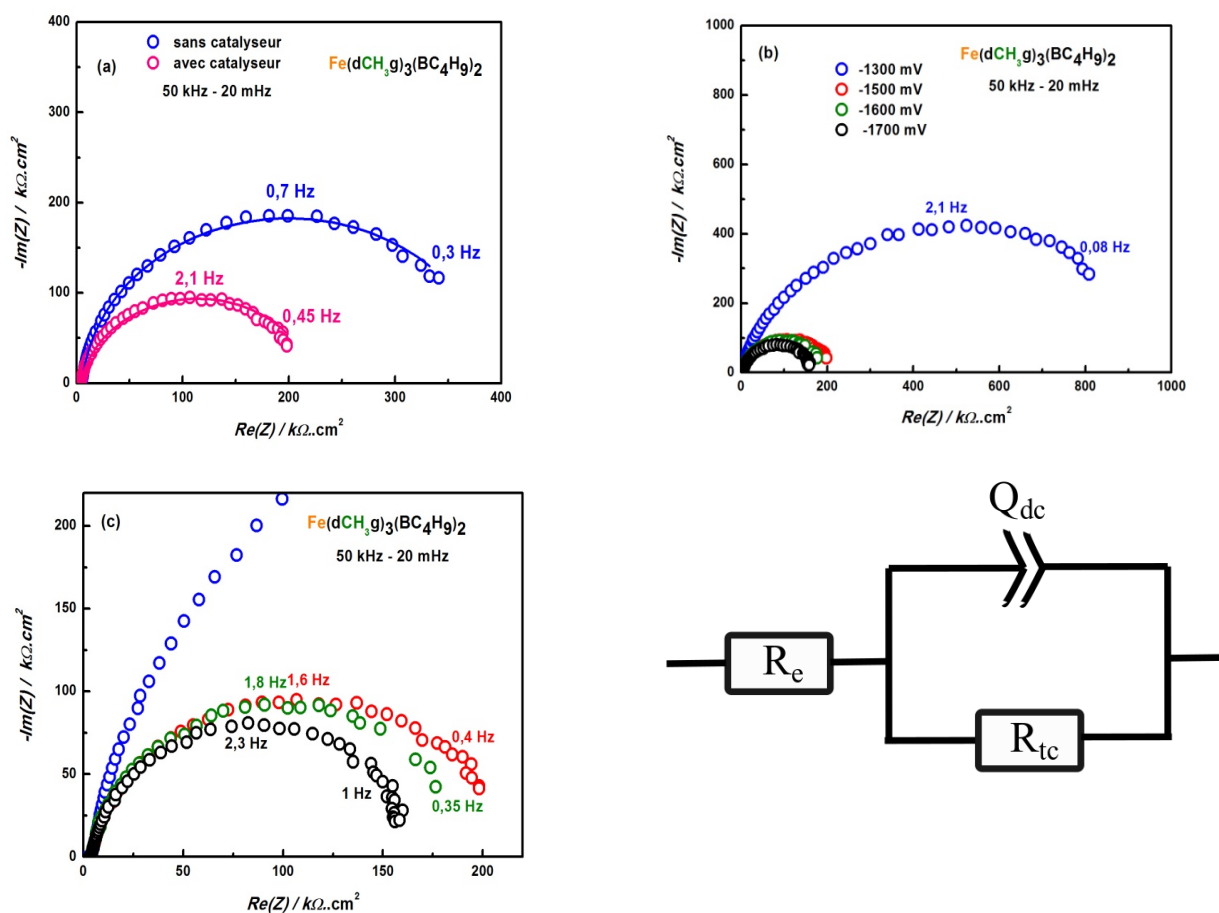


Fig. III- 20 : Les diagrammes d'impédance expérimentaux en coordonnées de Nyquist du complexe de formule $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ ((a) pour une même densité de courant, (b) pour différents potentiels, (c) agrandissement de la figure (b). Circuit électrique équivalent proposé.

Chapitre III

	sans catalyseur	avec catalyseur
Q_{dc} (F)	0,47	0,42
R_{tc} (Ω)	388	220
α	0,96	0,89
R_e (Ω)	5,7	3,9
$\chi^2 / Z $	0,008	0,3

Tableau III- 12 Modélisation des diagrammes de Nyquist de la Figure III-19-a.

La comparaison des mesures d'impédance faites sur ces trois complexes nous permet d'arriver aux conclusions suivantes :

- $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ possède la résistance de transfert de charge la plus petite.
- Pour les 3 complexes, la résistance de transfert de charge diminue avec le potentiel, mais elle reste moins prononcée pour les complexes de cobalt que pour le fer.
- Les diagrammes ne montrent pas de limitation diffusionnelle au potentiel de travail, malgré la faible concentration en acide acétique (4 mM).

3.2.4. Comparaison des performances des trois catalyseurs par détermination du TOF (*Turnover frequency*) :

Dans le but de faire une étude comparative des catalyseurs, nous avons déterminé les *turnover frequency* (TOF, cf. **Chapitre II**) des complexes de cobalt et de fer par la méthode du plateau de diffusion. Tout d'abord, nous avons calculé les constantes cinétiques (k_{cat}) (cf. **partie 3.2**) qui sont déterminées en phase homogène avec des ajouts contrôlés d'équivalents d'acide acétique dans des conditions de catalyse canonique, à des potentiels négatifs. Ces conditions correspondent à des conditions de cinétique pure avec excès de substrat, c'est-à-dire lorsque le transfert d'électron entre l'électrode et le couple redox est suffisamment rapide pour satisfaire la loi de Nernst. Dans ce cas, le substrat est en excès par rapport au catalyseur, rendant négligeable sa consommation pendant la mesure. De plus, ayant travaillé dans un milieu organique et aprotique, nous avons pris en compte le pKa de l'acide acétique dans l'acétonitrile et par conséquent, nous avons calculé le potentiel standard apparent (cf. **Eq. III-2**), ce qui nous donne accès aux surtensions.

Pour les trois complexes, il s'agit d'une courbe calculée à partir d'un voltampérogramme cyclique mesuré à 30 mV/s en phase homogène et en présence de 20 équivalents H^+ (soit 4 mM H^+).

Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III-21**. Il est à noter que l'activité du complexe de formule $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ sature à environ 10^4 cycles catalytiques par seconde à partir de 200 mV de surtension cathodique. Par contre, bien qu'ayant observé le même maximum de nombres de cycles catalytiques (10^4 cycles par seconde) pour le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, la surtension était plus importante (350 mV). Enfin, concernant le complexe de formule $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, nous avons observé une activité moins importante que pour les complexes de cobalt avec $10^{3,5}$ cycles par seconde mais à des surtensions plus faibles (200 mV). Nous pouvons

Chapitre III

conclure que le complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ possède une meilleure activité électrocatalytique en termes de TOF_{max} et de surtensions. En général, les valeurs sont comprises entre 10^4 (la plupart des catalyseurs) et vont parfois jusqu'à 10^7 - 10^{10} (dans le meilleur des cas).

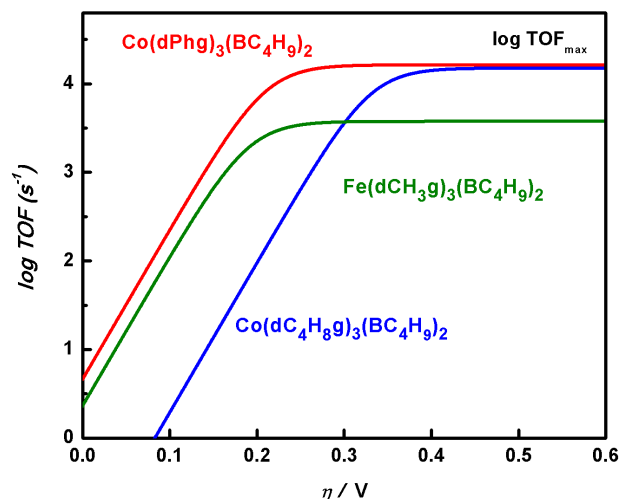


Fig. III- 21 : TOF de 3 complexes en fonction de la surtension (η).

4. Effet électrocatalytique en phase hétérogène :

4.1. Préparation des électrodes modifiées et étude morphologique:

Les électrodes de travail en carbone vitreux ont été modifiées par dépôt en surface d'une goutte (*drop casting*) d'un mélange de catalyseur/noir de carbone dans les proportions suivantes : 3 mg de catalyseur/ 1 mg noir de carbone. Le noir de carbone utilisé est commercialisé sous le nom de Vulcan XC72 (société Cabot Co.). L'utilisation d'un mélange de catalyseur/noir de carbone est très répandue dans les études sur les électrolyseurs pour HER ou dans les piles à combustible de type PEM. L'utilisation de noir de carbone (conducteur électronique stable en milieu acide) permet d'augmenter la surface réelle de l'aire d'interface. Les complexes de cobalt ou de fer que nous utilisons n'étant pas conducteurs électroniques, l'utilisation du noir de carbone a pour effet supplémentaire d'améliorer la conductivité électronique de la couche catalytique et de favoriser l'accès aux sites catalytiques. Ce noir de carbone permet également d'adsorber le complexe en très faible épaisseur. D'un point de vue pratique, le mélange a été solubilisé dans 200 μl de dichlorométhane. Nous l'avons déposé à l'aide d'une micropipette, 2 μl du mélange pour une électrode de surface 0,07 cm^2 (même électrode de travail que celle utilisée pour l'étude en phase homogène) et 50 μl pour une surface de 1 cm^2 qui a été utilisée dans les expériences d'électrolyse. Enfin, nous l'avons rincée à l'eau distillée pour enlever tout excès du mélange non adsorbé. Les électrodes ainsi modifiées ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage et par des mesures EDS pour mettre en évidence la présence du catalyseur sur l'électrode. Les mesures ont été faites sur des wafers de silicium préalablement nettoyés. Les

Chapitre III

images MEB et leurs spectres EDS respectifs sont présentés sur les **Figure III-22** et **Figure III-23**. Nous avons remarqué que le complexe s'accroche sur les particules du Vulcan (zone délimitée par les cercles jaunes). La présence de cobalt et de fer des complexes a été mise en évidence sur les spectres EDS.

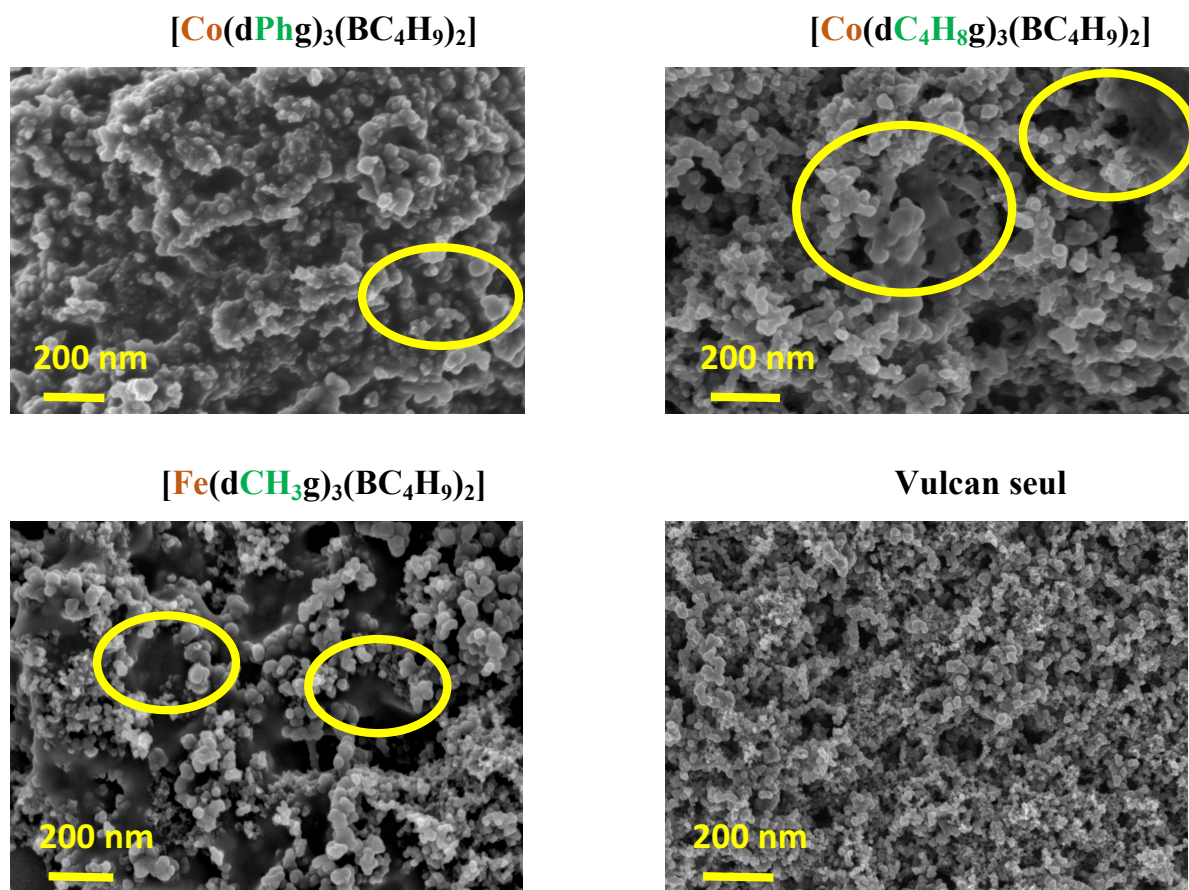


Fig. III-22 : Micrographies MEB du mélange Vulcan +catalyseur et le Vulcan seul.

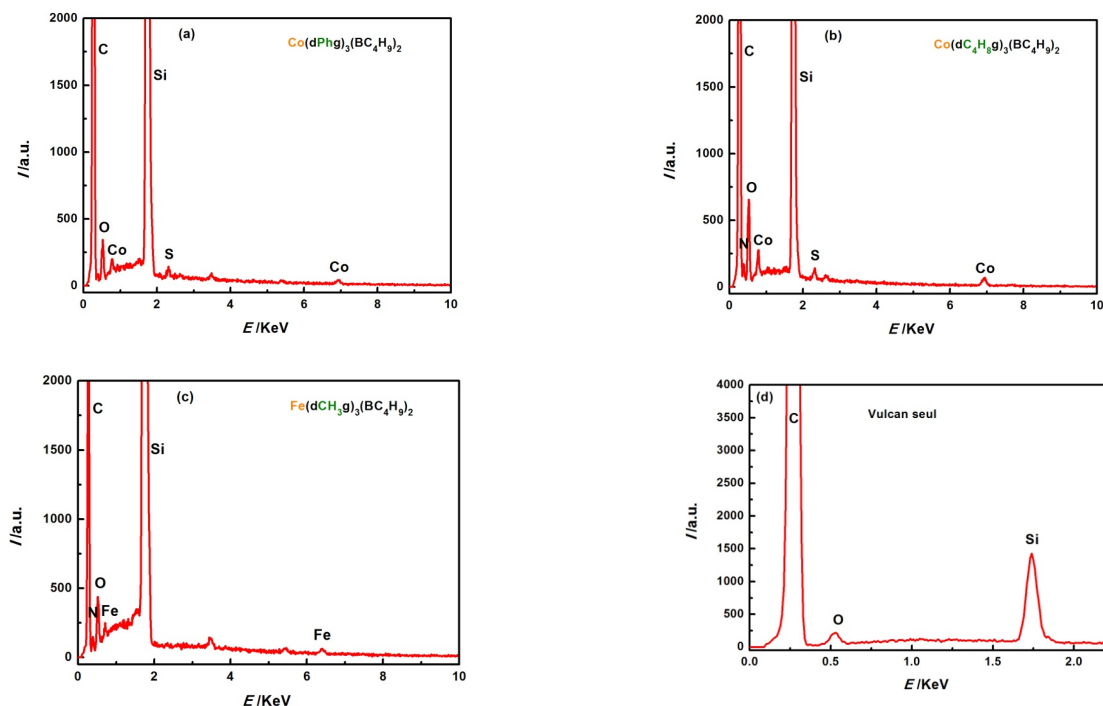


Fig. III-23 : Spectres EDS du mélange catalyseur-vulcan ((a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_9\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$, (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$, (d) Vulcan seul).

4.2. Etude électrochimique des électrodes modifiées :

4.2.1. Dans un milieu à pH neutre :

Nous avons effectué des mesures de cinétique électrochimique vis-à-vis de l'HER à l'aide d'électrodes modifiées. Nous avons utilisé une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. L'électrolyte est une solution aqueuse de 0,1 M de Na_2SO_4 (pH = 7). Afin de prendre en compte l'effet du substrat sur l'effet électrocatalytique du complexe, nous avons réalisé des mesures sur carbone vitreux poli, sur carbone vitreux modifié par le Vulcan seul et sur carbone vitreux modifié par le mélange catalyseur/Vulcan. Le voltampérogramme sur électrode de platine a également été tracé pour comparaison. La réduction des protons sur une électrode en platine démarre à un potentiel très proche du potentiel standard $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$ (surtension faible). La **Figure III-24** montre les voltampérogrammes linéaires de l'électrode de carbone vitreux poli. Ces vagues «aller» montrent une très faible densité de courant de réduction du proton en hydrogène moléculaire, même à un potentiel très négatif de $-1,74 \text{ V vs ECS}$. Le même comportement est observé avec l'électrode modifiée avec un dépôt de Vulcan mais avec une légère augmentation de courant. Le Vulcan XC72 ayant une surface spécifique de $254 \text{ m}^2/\text{g}^{69}$, les particules de carbone en contact électronique avec le disque de carbone vitreux augmentent l'aire d'interface électrode/électrolyte. Par conséquent, le courant capacitif augmente. Les voltampérogrammes cycliques mesurés en présence de catalyseurs adsorbés sont tracés sur la **Figure III-24** (courbes bleue, verte et rose). La réponse du complexe adsorbé à la surface de l'électrode de travail se

Chapitre III

manifeste par la diminution notable de la surtension et par l'augmentation prononcée de la densité de courant.

Nous avons remarqué que l'activité catalytique était plus importante pour le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ que pour les deux autres. Pour ce complexe, la réduction de H^+ débute à $-1,35 \text{ V vs ECS}$ par contre pour celui de $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$, elle commence à $-1,45 \text{ V vs ECS}$ et pour celui de $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$, elle commence à $-1,53 \text{ V vs ECS}$. En terme de densité de courant, le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ présente un maximum de l'ordre de -35 mA/cm^2 . Pour les autres, la densité de courant est de l'ordre de -23 mA/cm^2 . Ces mesures montrent de manière reproductible une catalyse efficace.

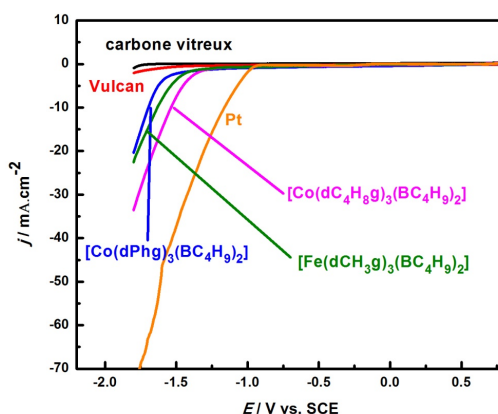


Fig. III- 24 : Voltampérogrammes linéaires (dans 0,1 M Na_2SO_4) à une vitesse de 30 mV/s.

Aux faibles densités de courant, la croissance exponentielle de la densité de courant avec le potentiel d'électrode suggère l'existence d'une limitation cinétique par transfert de charge. A plus forte densité de courant, nous observons un comportement linéaire attribuable à la chute ohmique dans le film de surface et à la formation de microbulles de dihydrogène en surface. Aux fortes densités de courant, le voltampérogramme devient beaucoup plus bruité. Cela provient du dégagement intense de dihydrogène gazeux. Il est important de pouvoir déterminer la quantité de catalyseur adsorbée sur la surface. Cependant, il est difficile de mesurer la quantité exacte, car seuls les complexes en contact électrique avec le disque donneront une réponse.

4.2.2. Dans un milieu acide (pH = 1) :

Notre objectif principal étant d'identifier des catalyseurs moléculaires permettant de se rapprocher des performances du platine pour application dans des électrolyseurs industriels, nous avons effectué des mesures électrochimiques sur les électrodes modifiées dans une solution acide de 0,1 M H_2SO_4 (pH = 1), nous avons utilisé une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. Comme dans l'étude précédente, nous avons réalisé des mesures sur carbone vitreux poli, sur du carbone vitreux modifié par le Vulcan seul, mais aussi sur du carbone modifié par le mélange catalyseur-Vulcan. La **Figure III-25** montre les voltampérogrammes linéaires de différentes électrodes modifiées dans à pH acide. Nous remarquons que l'activité du complexe de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ présente un maximum en termes de surtension et de

Chapitre III

densité de courant, ce qui était aussi le cas dans l'eau à pH neutre. Le carbone vitreux poli et celui modifié par le Vulcan seul présente une faible réponse par rapport aux électrodes modifiées par les catalyseurs. Cependant, la meilleure activité électrocatalytique est celle enregistrée sur électrode de platine avec des densités de courant de plus de -80 mA.cm^{-2} .

Le **Tableau III-13** montre les valeurs expérimentales obtenues avec les différentes électrodes utilisées, en termes de potentiel de début d'HER et de densité de courant obtenue. Nous remarquons que le carbone vitreux modifié par le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_9\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ présente une activité notable : il permet une diminution de surtension de presque 660 mV vs ECS par rapport au carbone vitreux poli nu et 580 mV vs ECS par rapport au carbone vitreux modifié par le Vulcan seul. De plus, il présente le maximum de courant parmi les autres catalyseurs ($-77,5 \text{ mA.cm}^{-2}$). Nous pouvons conclure que les catalyseurs à base de cobalt et de fer présentent une activité intéressante vis-à-vis de la réduction du proton. Elle se rapproche de celle de l'électrode de platine mais reste encore significativement inférieure.

Électrode utilisée	Potentiel de début de HER (en V vs SCE)	Densité maximale de courant (en mA.cm^{-2})
Carbone vitreux poli	-1,23	15,2
Carbone vitreux modifiée par le vulcan seul	-1,15	30
Carbone vitreux modifiée par $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ /Vulcan dans le rapport (3/1)	-0,85	56,3
Carbone vitreux modifiée par $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ /Vulcan dans le rapport (3/1)	-0,57	77,5
Carbone vitreux modifiée par $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ /Vulcan dans le rapport (3/1)	-1	42
Platine	-0,33	> 80

Tableau III- 13 : Comparaison des différentes électrodes modifiées en termes de surtension et densité de courant.

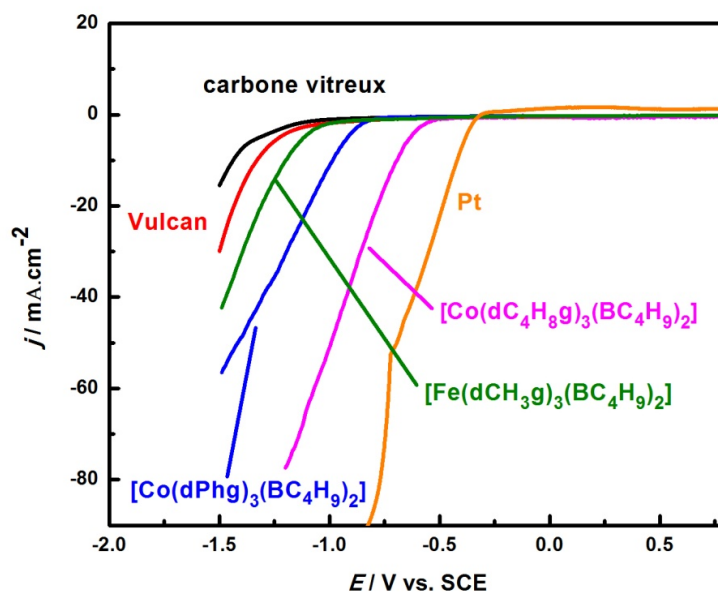


Fig. III-25 : Voltampérogrammes linéaires de différentes électrodes étudiées dans une solution aqueuse acide de 0,1 M H_2SO_4 à une vitesse de 30 mV/s.

4.2.3. Étude de la stabilité des électrodes modifiées à pH acide :

Il est important de vérifier la stabilité des électrodes modifiées pour des applications industrielles. Pour ce faire, nous avons effectué des cyclages en milieu acide avec chaque catalyseur et nous avons remarqué une réelle stabilité pour chacun de ces complexes. En effet, après 100 cycles le CV garde sa forme avec presque les mêmes densités de courant (**Figure III-26**). Cependant, pour le complexe de fer, nous avons remarqué une petite diminution de courant avec une diminution de surtension. Cette observation peut être expliquée par le changement de comportement du complexe adsorbé sur le carbone vitreux en cours de cyclage. La diminution de courant pourrait être expliquée par le fort dégagement de dihydrogène qui s'adsorbe sur la surface et la rend de plus en plus isolante. Il est important de dire que nous avons utilisé une électrode de carbone vitreux comme contre électrode pour éviter tout dépôt éventuel de platine sur l'électrode travail et par conséquent, observer l'activité du platine et non celle de nos catalyseurs.

Pour conclure, ces électrodes pourraient être utilisées pour des applications pratiques, dans les cellules PEM grâce à leur activité et leur stabilité en milieu acide.

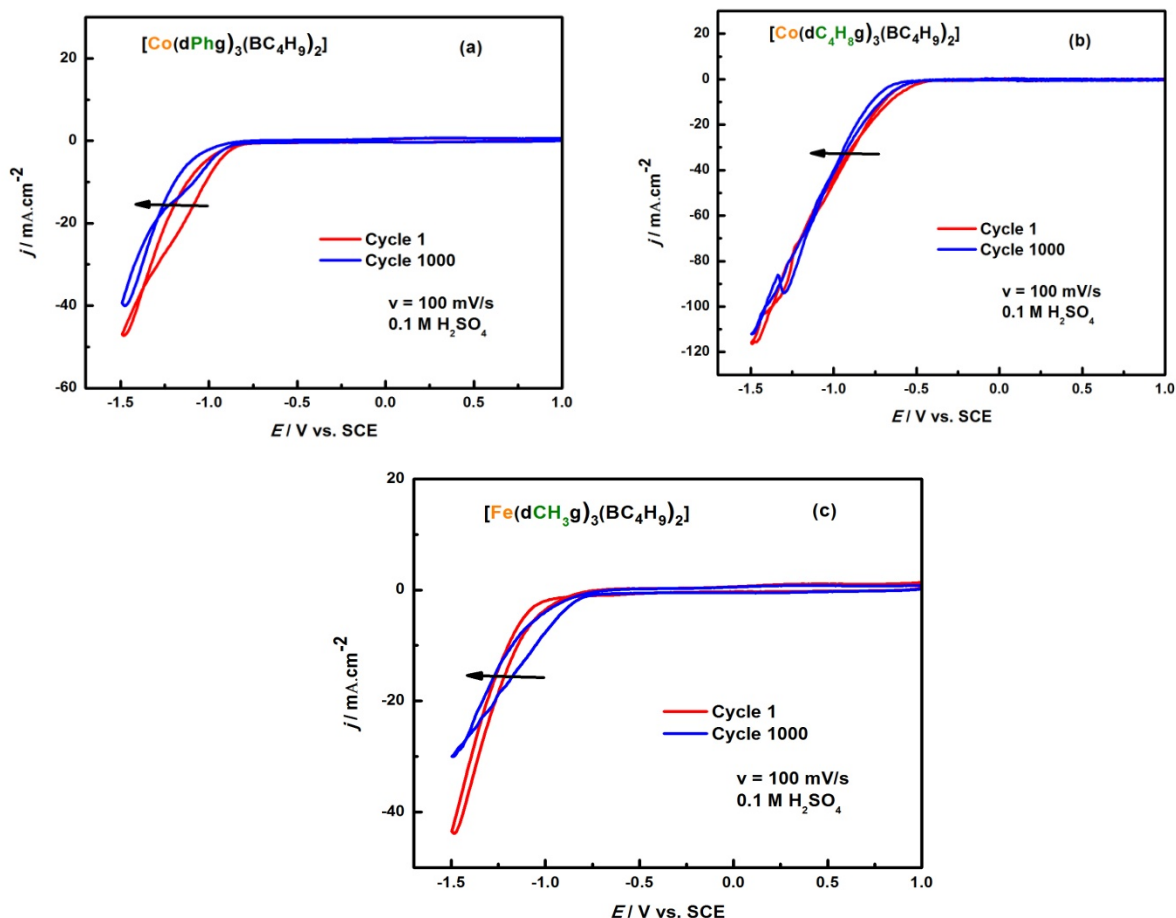


Fig. III-26 : Voltampérogrammes cycliques pour les 3 catalyseurs après 1000 cycles ((a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$).

4.3. Détection de dihydrogène produit par chromatographie en phase gazeuse :

Enfin, afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement en électrolyseur réel, de type PEM, pour un intérêt pratique, des mesures ont été effectuées dans des conditions acides, en solution aqueuse (0,1 M H_2SO_4 , pH = 1). La vitesse de production et le dosage d'hydrogène en utilisant les électrodes modifiées par un mélange de Vulcan/catalyseur par *drop casting*, a été déterminés par chromatographie en phase gazeuse par titrage de l'hydrogène produit au cours d'expériences de chronopotentiométrie (le potentiel appliqué est de -1200 mV vs SCE pour une durée de 5 heures dans un milieu acide (H_2SO_4 (0,1 M), pH = 1). Une cellule à trois compartiments [électrode de travail (électrode modifiée), contre électrode (électrode de carbone vitreux et électrode de référence (SCE)], a été utilisée pour maintenir une efficacité faradique élevée. Les résultats sont illustrés sur la **Figure III-27**. Ces mesures confirment le taux de production d'hydrogène plus élevé obtenu lorsque le complexe de cobalt ou de fer est déposé sur la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux avec une différence négligeable entre les catalyseurs. Un taux de production de H_2 trois fois plus faible a été mesuré en utilisant l'électrode modifiée par le Vulcan seul par rapport à celles modifiées par le mélange Vulcan/catalyseur. De plus, nous avons enregistré la quantité de charge mesurée pendant l'électrolyse pour chacune des électrodes. Les résultats sont représentés par la

Chapitre III

Figure III-28-b. Nous avons remarqué que la quantité de charge passée en présence des catalyseurs est plus importante que qu'en absence de catalyseur. En effet, cette quantité est multipliée par deux en présence du catalyseur $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$, par contre, elle est multipliée par trois pour les deux autres catalyseurs ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ et $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$). De même, nous avons observé une amélioration de la quantité de H_2 produite en présence des catalyseurs : elle est ainsi multipliée par 4 (**Figure III-28-a**). Une étude quantitative en termes de vitesse cinétique et rendement faradique a été représentée par le **Tableau III-14**. Nous avons obtenu une meilleure cinétique de dégagement d'hydrogène avec le complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$ qui est trois fois plus importante qu'en l'absence de catalyseur. D'une autre part, nous avons obtenu des rendements faradiques $> 85\%$ pour les électrodes modifiées par le mélange Vulcan/catalyseur, ce qui n'est pas le cas avec le Vulcan seul. Il est important de noter qu'un système parfaitement étanche pour effectuer la mesure par chromatographie en phase gazeuse est requis, ce qui est bien le cas au vue des quantités d' O_2 et de N_2 enregistrées tout au long de l'électrolyse. En conclusion, nous pouvons dire que l'électrode de travail de carbone vitreux fonctionnalisée par le clathrochélate de cobalt ou de fer tend à se rapprocher des performances enregistrées sur Pt. Ses performances sont bien meilleures que l'électrode de GC modifiée par le Vulcan seul. Les complexes étudiés semblent donc être de bons candidats pour l'HER en milieu acide.

Cas étudiés	Vitesse cinétique ($\mu\text{mol/h}$)	Rendement faradique (%)
Électrode modifiée par le Vulcan seul	237	22
Électrode modifiée par le Vulcan + $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$	810	86
Électrode modifiée par le Vulcan + $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$	541	90
Électrode modifiée par le Vulcan + $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_3]$	791	85

Tableau III- 14 : Comparaison quantitative des électrodes modifiées étudiées en termes de vitesse cinétique et de rendement faradique.

Chapitre III

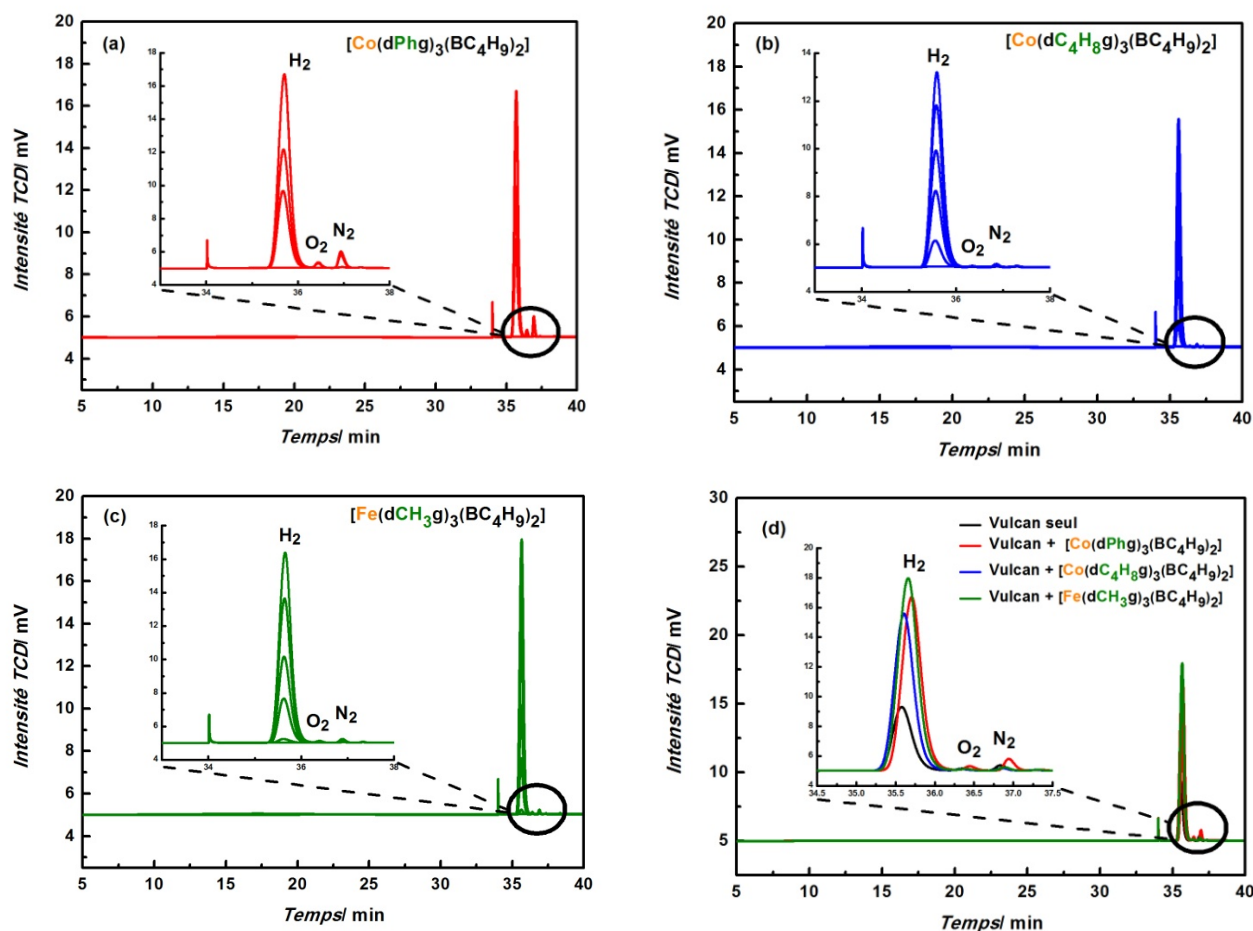


Fig. III-27 : (a) Chromatogramme typique des mesures par chromatographie en phase gazeuse montrant le H₂ produit pendant l'électrolyse en milieu acide (H₂SO₄ 0,1 M). (a) Chromatogramme de [Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂], (b) Chromatogramme de [Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂], (c) Chromatogramme de [Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂] et (d) comparaison avec le chromatogramme du Vulcan seul. (Surface géométrique d'électrode de 1 cm²; E = -1,2 V vs SCE).

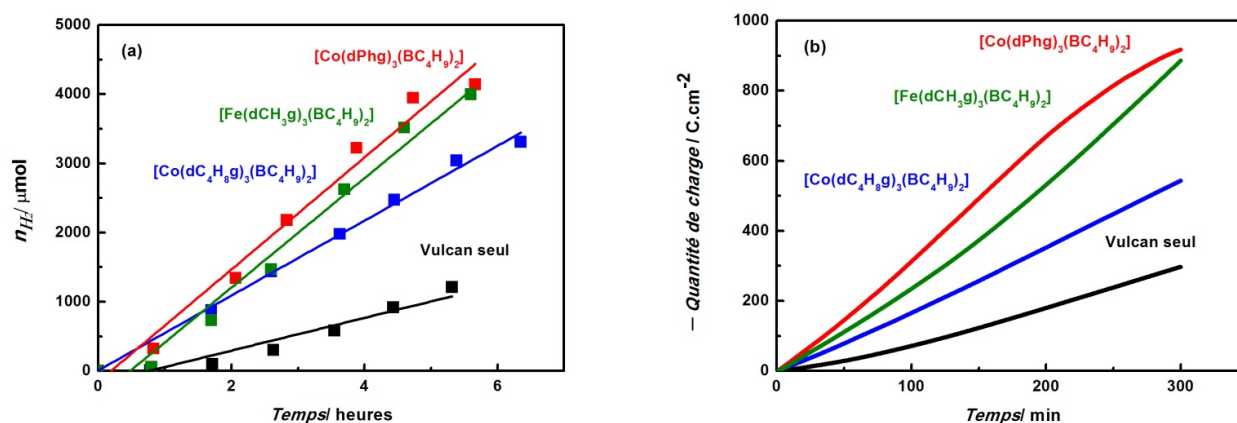


Fig. III-28 : (a) Comparaison quantitative des vitesses de production de H₂ en utilisant les 3 électrodes modifiées par les 3 catalyseurs et l'électrode modifiée par le Vulcan tout seul pendant l'électrolyse dans un milieu acide (H₂SO₄ 0,1 M) et (b) Comparaison des quantités de charge dans les mêmes conditions. (Surface géométrique d'électrode de 1 cm²; E = -1,2 V vs SCE).

5. Conclusion :

Nous avons rapporté dans ce chapitre les résultats obtenus avec deux clathrochélates de cobalt et un clathrochélate de fer. Ces complexes moléculaires ont été sélectionnés parmi bien d'autres, car ce sont ceux qui présentent la meilleure activité vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH ou HER en anglais). Dans ce type de complexes, le centre métallique de Co ou de Fe est situé au centre d'une « cage » moléculaire formée par des ligands tris-dioximate macrobicycliques. Les mesures d'activité ont été effectuées en utilisant une électrode de travail en carbone vitreux : en phase homogène (le complexe actif est dissous dans l'électrolyte) et en phase hétérogène (le complexe est mélangé au Vulcan et adsorbé à la surface de l'électrode de travail. Les résultats expérimentaux (CV classiques et impédances), mesurés dans l'acétonitrile en présence de quantités contrôlées de protons montrent que l'électrode de travail au carbone vitreux est plus active, soit en présence du catalyseur, soit modifiée par le mélange Vulcan/catalyseur.

Nous avons montré que ces complexes présentaient une stabilité chimique notable en présence de l'acide acétique, par rapport aux autres sources d'acide. Nous avons confirmé ces observations par des mesures UV-Vis réalisées dans l'acétonitrile pour chaque acide. En effet, pour l'acide acétique, nous avons observé que la signature électrochimique de chaque complexe n'était pas altérée, ce qui n'est pas le cas en présence des autres acides. Ces observations pourraient être liées à la décomposition, au moins partielle, de la structure moléculaire du complexe. Par ailleurs, des études ont montré la possibilité de formation de nanoparticules métalliques de Co lors de la sollicitation électrochimique des complexes (E. Anxolabéhère-Mallart, M. Robert, A. Aukauloo, et coll., *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 17073–17077) à la surface de l'électrode de carbone. Cependant, au cours de notre étude, nous n'avons pas observé de tels résultats. En particulier, nous avons effectué des expériences par spectrométrie d'absorption de rayons X (EXAFS) qui ont mis en évidence la réversibilité des degrés d'oxydation du complexe de cobalt en balayant le potentiel vers des valeurs négatives puis positives. Ces résultats feront l'objet d'une publication. En termes de perspectives, il est important de souligner que des mesures UV-Vis devront être menées après les expériences électrochimiques pour vérifier la stabilité des complexes. Des expériences de spectro-électrochimie pourraient être également envisagées pour vérifier ces observations.

Nous avons obtenu une réduction de la surtension HER d'environ 300 mV, et des valeurs de densité de courant beaucoup plus élevées en présence de catalyseur. L'électrode de travail en carbone vitreux modifiée en surface par le catalyseur a également été testée dans une solution aqueuse à 0,1 M H₂SO₄ (pH = 1) en vue d'applications pratiques dans les électrolyseurs à eau. Malgré le faible pH de l'électrolyte, la stabilité chimique du complexe déposé (électrode modifiée) s'est révélée suffisante pour mener les expériences.

Finalement, nous avons vérifié la production de dihydrogène par des électrolyses faites en phase homogène et en phase hétérogène. Le produit de réduction analysé par chromatographie en phase

Chapitre III

gazeuse s'est avéré être de l'hydrogène. Il a été produit avec des rendements faradiques importants en présence de catalyseur.

Chapitre IV :

Électro-greffage de catalyseurs moléculaires pour la réduction du proton

Chapitre IV

Chapitre IV : Electro-greffage de catalyseurs moléculaires pour la réduction du proton

Les recherches portant sur les nouveaux procédés de production à grande échelle de dihydrogène électrolytique, à faible coût et à partir de matières premières décarbonées, telles que l'eau, ont permis des avancées considérables ces dernières années. Parmi plusieurs autres technologies, l'électrolyse de l'eau est considérée comme un processus clé pour le stockage chimique de sources d'énergie intermittentes et renouvelables. Il existe actuellement trois principales technologies d'électrolyse de l'eau disponibles sur le marché. Elles diffèrent par leurs conditions de fonctionnement (température, pression) et par le pH de l'électrolyte utilisé. Parmi celles-ci, la technologie des membranes échangeuses de protons (PEM) est considérée comme la plus appropriée pour les applications réseau. Le pH de l'électrolyte polymère utilisé dans ces cellules est équivalent à celui d'une solution d'acide sulfurique 1 M. Pour éviter les problèmes de corrosion et de dissolution du catalyseur, des électrocatalyseurs à base de métaux du groupe du platine (PGM) rares et coûteux, sont le plus souvent utilisés à l'heure actuelle. Des nanoparticules de platine sur carbone sont généralement employées pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) à la cathode, tandis que des particules de dioxyde d'iridium non supportées sont utilisées à l'anode pour l'oxydation de l'eau en oxygène (OER)⁷⁰. Les efforts de recherche actuels sur les électrocatalyseurs PEM alternatifs visent à remplacer le platine par des métaux de transition plus abondants, principalement le Fe, le Ni et le Co. Des catalyseurs alternatifs basés sur la chimie moléculaire ont été récemment étudiés comme matériaux cathodique ou anodique pour l'électrolyse de l'eau⁷¹. En effet, de nombreux complexes contenant un centre électroactif métallique de cobalt, par exemple des systèmes contenant des ligands macrocycliques et polypyridiniques, ont été étudiés comme électrocatalyseurs pour la production de dihydrogène par réduction électrochimique de H^+ provenant de différentes sources de protons au cours des vingt dernières années⁷¹⁻⁷²⁻⁷³⁻⁶⁶⁻⁷⁴⁻⁷⁵⁻⁷⁶. Ces catalyseurs moléculaires peuvent être utilisés soit dissous dans l'électrolyte (phase homogène), soit fonctionnalisés à la surface d'une électrode solide, électrochimiquement inerte (par exemple une espèce carbonée) en vue d'applications. Diverses procédures telles que le dépôt par goutte, la méthode trempage-retrait ou l'électro-greffage ont été rapportés dans la littérature pour la fonctionnalisation de surface par des centres moléculaires électro-actifs. Cette dernière technique fait référence à la réaction électrochimique qui permet aux couches organiques d'être liées de manière covalente à un substrat conducteur solide tel que le carbone vitreux (GC) ou l'or⁷⁷⁻⁷⁸⁻⁷⁹. Cette définition peut être étendue à des réactions impliquant un transfert d'électrons entre le substrat et le réactif, mais également à des exemples où un réactif réducteur ou oxydant est ajouté pour produire les espèces réactives. Ces méthodes sont intéressantes pour produire des interfaces électrochimiquement actives car, de fortes liaisons chimiques, covalentes, peuvent être formées entre la surface et la couche moléculaire, aboutissant à un arrangement compact bidimensionnel de molécules en surface. L'électro-greffage a été appliqué jusqu'à présent à une variété de substrats, y compris le

Chapitre IV

carbone, les métaux et les oxydes métalliques, mais également à des diélectriques tels que des polymères. Depuis les années 1980, plusieurs méthodes ont été développées, que ce soit par réduction ou par oxydation, et certaines ont même été implémentées à l'échelle industrielle³⁹. L'objectif principal de notre étude s'est focalisé sur la comparaison des performances électrocatalytiques et de la stabilité chimique d'un électrocatalyseur moléculaire pour l'HER de la famille de clathrochélate de cobalt $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_7\text{O}_2\text{H}_6)_2]$, lorsqu'il est dissous en solution (en phase homogène) et lorsqu'il est électro-greffé à la surface d'une électrode de travail à base de carbone vitreux (GC) (électrode modifiée).

1. Catalyseur étudié de formule $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_7\text{O}_2\text{H}_6)_2]$:

De nombreux complexes moléculaires de cobalt ont récemment été étudiés et identifiés en tant qu'électrocatalyseurs potentiels à la fois pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) et la réaction de dégagement d'oxygène (OER)⁸⁰⁻⁸¹⁻⁸². Parmi ceux-ci, des complexes à base de tris-glyoxime de cobalt tels que les composés de diméthyles substitués ont été particulièrement étudiés comme catalyseurs pour l'HER dans les solvants aprotiques et différentes voies mécanistiques conduisant à la réduction des protons ont été proposées⁸³. Dans une étude récente, la forte activité électrocatalytique pour l'HER d'un complexe de clathrochélate tris-glyoxime à base de cobalt et à coiffe fluoroboryle en solution dans l'acétonitrile a été rapportée en présence d'acide⁸⁴. Nous avons choisi ce clathrochélate de cobalt comme candidat pour notre étude en raison de sa structure chimique appropriée requise pour la fonctionnalisation de surface par électro-greffage via les groupes carboxyliques périphériques (**voir Figure IV-1**).

Nous avons étudié l'activité de cet électro-catalyseur pour la production de dihydrogène en phase homogène ainsi qu'en phase hétérogène (sur électrode modifiée). Pour ce faire, nous avons utilisé une technique d'électro-greffage basée sur la réduction de dérivés de sels de diazonium.

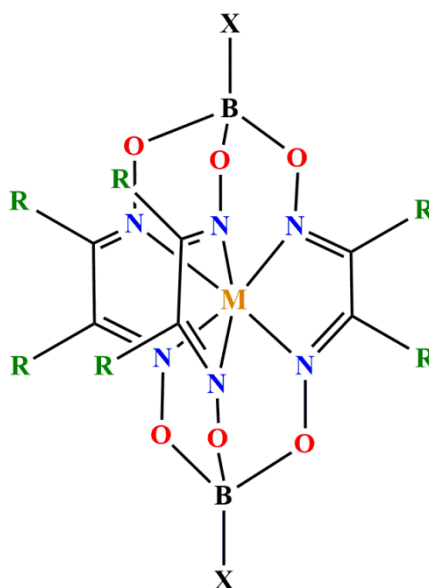


Fig. IV- 1 : Structure chimique du clathrochélate de cobalt étudié avec $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_8$ et $\text{X} = \text{C}_7\text{O}_2\text{H}_6$.

2. Généralités sur les dérivés de sels de diazonium :

La réduction électrochimique des ions diazonium est couramment utilisée dans le cadre de la fonctionnalisation de surfaces⁸⁵⁻⁸⁶⁻⁸⁷⁻⁸⁸. Elle consiste à imposer au matériau d'électrode un potentiel susceptible de réduire l'ion diazonium, les électrons circulant dans le matériau d'électrode sont capables de réduire les ions diazoniums présents à proximité de la surface de celle-ci. Cette proximité entre le lieu de préparation du radical et la surface à modifier va permettre de réaliser une couche greffée homogène et robuste. Il est alors possible de réaliser le greffage par chronoampérométrie ou voltampérométrie cyclique. En voltampérométrie cyclique, la réduction des ions diazoniums se traduit par un pic de courant lors du premier cycle et une diminution de l'intensité de ce pic au cours des cycles suivants, jusqu'au recouvrement complet de la surface de l'électrode par une couche organique autolimitante. Le mécanisme de greffage électrochimique est représenté de manière schématique sur la **Figure IV-2**.

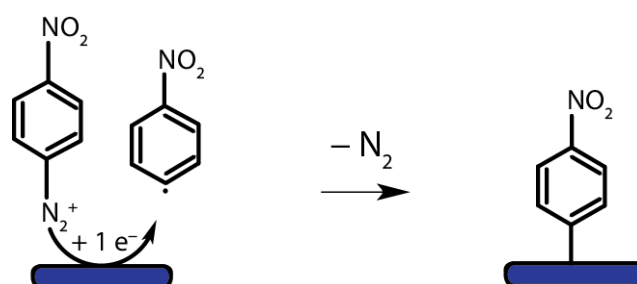


Fig. IV- 2 : Schéma réactionnel de la réaction de réduction d'ions diazonium.

3. Synthèse *in situ* du sel de diazonium :

Cette synthèse s'effectue à partir de 4-nitroaniline et de nitrite de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique. Avec cette méthode, ces ions ne sont ni purifiés, ni isolés et sont utilisés pour la modification de surface directement dans le milieu de synthèse. Comme le sel de diazonium formé n'est stable qu'à basse température (0°C), la réaction est donc réalisée à froid. Pour ce faire, nous avons maintenu la cellule électrochimique dans un bain de glace pour éviter la décomposition du sel. Le rapport molaire n(NaNO₂)/n(amine) utilisé est de 2. Les ions ainsi produits sont utilisés pour la réalisation de couches greffées par réduction électrochimique. Il est à noter que les ions de diazonium ne sont stables que durant un temps limité et doivent être utilisés durant ce laps de temps. La **Figure IV-3** schématise la réaction de la synthèse correspondante.

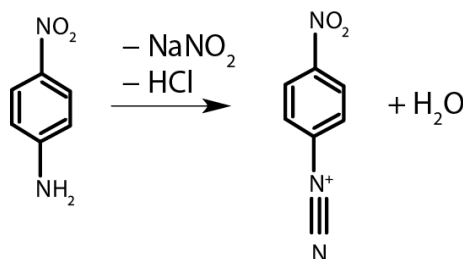


Fig. IV- 3 : schéma réactionnel de la synthèse *in situ* du sel de diazonium.

4. Electro-greffage de sels de diazonium - dérivés de NO₂ :

La même méthodologie peut être utilisée pour le greffage sur une variété de substrats tels que le carbone, les métaux comme l'or, les semi-conducteurs, les oxydes et les polymères⁷⁷. La synthèse peut être réalisée en milieu aprotique (acétonitrile), en présence de nitrite de tertio-butyle. De manière encore plus simple, il est également possible de préparer le sel de diazonium *in situ* directement dans la cellule électrochimique en mélangeant, dans une solution acide aqueuse, l'amine aromatique et le nitrite de sodium et en effectuant directement l'électrolyse ou la réaction spontanée⁸⁹. Quelle que soit la méthode utilisée pour la production de 4-nitrobenzènediazonium, il est nécessaire de partir d'une amine aromatique, un grand nombre de ces composés étant disponibles commercialement. Dans cette étude, le greffage du dérivé de diazonium (4-nitrobenzènediazonium) a été préparé à l'aide d'une procédure de synthèse classique en plusieurs étapes⁹⁰: une amine aromatique a d'abord été mélangée à du nitrite de sodium dans une solution acide aqueuse à froid (0°C). Le sel de diazonium a ensuite été réduit électrochimiquement par voltampérométrie cyclique. La **Figure IV-4-a** montre les voltampérogrammes cycliques (CV) mesurés au cours de la première étape du processus d'électro-greffage. Le premier balayage présente une vague cathodique irréversible bien définie et large à -0,6 V par rapport à l'ECS obtenue à partir du 4-nitrobenzènediazonium en solution aqueuse. Cette vague n'est pas présente sur les cycles suivants. Un tel comportement est très typique de l'électrochimie de ces composés. La disparition de la vague électrochimique est liée à la formation d'une couche organique en surface qui, une fois formée, bloque l'accès du diazonium électroactif à la surface de l'électrode, autrement dit, bloque le transfert électronique, jusqu'à l'obtention d'une couche dense autolimitante couvrant la surface de l'électrode. Sur le carbone, il a également été suggéré que les différents pics pourraient être liés aux différentes structures cristallines disponibles à la surface (par exemple, les plans et les arêtes graphitiques)⁹¹. La réaction électrochimique impliquée dans les CV de la **Figure IV-4-a** correspond à un processus de transfert d'un électron de l'électrode de travail de carbone vitreux au cation diazonium, afin de former un radical aryle. Le radical a été réduit en anion à des potentiels plus négatifs (-0,75 V vs ECS). Dans un travail précédent⁹², il a été montré par analyse de résonance de spin électronique réalisée à très basse température qu'un intermédiaire radical diazényle (Ar-N=N*) pouvait être formé. Cela signifie que la barrière d'activation énergétique n'était pas assez élevée pour former l'espèce radicalaire diazényle. Dans de telles conditions de fonctionnement, une deuxième vague de faible amplitude est observée au potentiel de -0,3 V. Cette vague est attribuée à la réduction de radicaux résiduels qui n'ont pas réagi par le biais d'autres réactions pendant le temps requis pour amener le potentiel de balayage au potentiel de réduction de diazonium⁹³. Ces CV ont également révélé un transfert concerté d'électrons et un clivage de la molécule de diazote.

5. Electro-réduction de $-\text{NO}_2$ à $-\text{NH}_2$:

Une fois que l'espèce nitrophényle ($\text{Ph}-\text{NO}_2$) est électro-greffée à la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux, il devient possible de transformer le groupe $-\text{NO}_2$ en un groupe amine primaire ($-\text{NH}_2$). Ceci a été réalisé électrochimiquement, encore une fois par voltampérométrie cyclique, en solution aqueuse, en appliquant un potentiel de balayage linéaire de 0 à $-1,1$ V vs SCE à une vitesse de balayage de potentiels de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La **Figure IV-4-b** montre les CV enregistrés au cours de cette deuxième étape. Une vague cathodique électrochimique a été observée à $-0,8$ V. Cette vague est attribuée à la réduction irréversible de $-\text{NO}_2$ à $-\text{NH}_2$ à un potentiel de travail de $-0,8$ V. L'intensité du courant cathodique a été significativement réduite au cours des balayages ultérieurs. Ces pics caractéristiques sont dus à la transformation de tous les groupes nitro en groupes amine, induisant une couche organique bloquante autolimitante qui inhibe le transfert électronique. Ceci est encore une fois très typique du comportement électrochimique de ces composés.

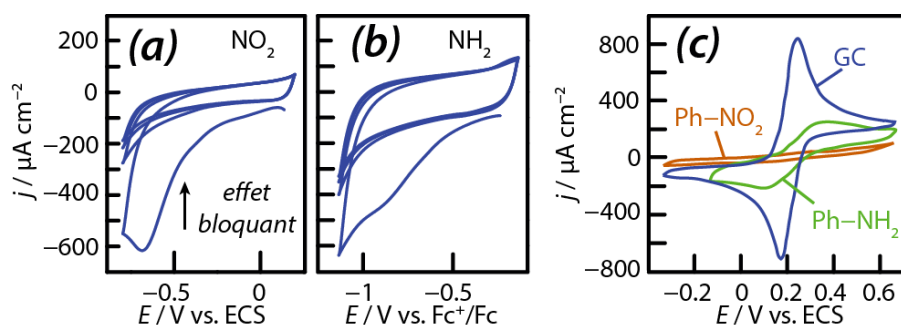


Fig. IV- 4 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode en carbone vitreux modifiée par (a) le greffage de 4-nitrobenzènediazonium ($C = 2 \text{ mM}$) dans du HCl $0,5 \text{ M}$ suivi de (b) la réduction électrolytique du dérivé de diazonium en amine (NH_2) dans $4:1 \text{ H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} + 0,1 \text{ M}$ de Na_2SO_4 . (c) Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avant et après greffage d'un groupe $\text{Ph}-\text{NH}_2$ en présence du couple ferricyanure / ferrocyanure (5 mM) en milieu aqueux. Vitesse de balayage: $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

6. Greffage chimique du clathrochélate de cobalt :

Après avoir préparé la surface de carbone modifiée par les fonctions amines via la réduction du sel de diazonium, le complexe de clathrochélate de cobalt a ensuite été greffé chimiquement à l'électrode de travail de carbone vitreux. Ceci a été réalisé simplement en ajoutant le clathrochélate de cobalt et un équivalent molaire de dicyclohexylcarbodiimide au milieu réactionnel afin de catalyser la formation de l'amide. Ceci a conduit à la formation de liaisons covalentes entre les extrémités de l'acide carboxylique du clathrochélate et la fonction amine de l'électrode de carbone.

7. Effet bloquant de l'interface électrochimique modifiée :

Afin de caractériser le comportement électrochimique de l'électrode de travail modifiée à chaque étape de la fonctionnalisation, et notamment de mettre en évidence l'inhibition du transfert de charge (effet bloquant), celle-ci a été caractérisée par voltampérométrie cyclique, en présence de

Chapitre IV

ferri/ferrocyanure en tant que médiateur redox électroactif. **Figure IV-4-c** montre trois voltampérogrammes. Le premier (ligne bleue) a été enregistré sur l'électrode de travail (GC) nue, le deuxième (ligne orange) et le troisième (ligne verte) respectivement avant et après l'électrogreffage des cations de 4-aminophényl-diazonium générés *in situ*⁸⁵. Comme le montre ces voltampérogrammes, la réponse électrochimique de l'électrode GC nue en présence du couple redox ferri/ferrocyanure a été significativement affectée par les différentes couches greffées de façon successive. Les CV obtenus lorsque l'électrode de travail de carbone vitreux est recouverte de groupes aminophényle (courbe verte) remplaçant les groupements nitrophényles (courbe orange) montrent une diminution plus importante de la réponse électrochimique du couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Ces tests méthodologiques ont été effectués pour confirmer que la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux a bien été modifiée de manière adéquate et recouverte de manière homogène. La **Figure IV-5** résume les différentes étapes du procédé de fonctionnalisation de surface par le clathrochélate de cobalt.

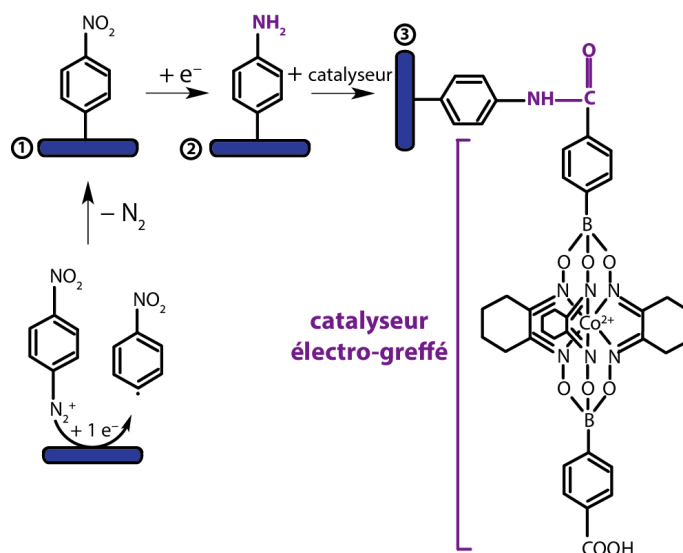


Fig. IV- 5 : Schéma représentant l'élaboration et la fonctionnalisation d'une électrode de carbone. Il consiste en un électro-greffage du dérivé du sel de diazonium (étapes 1, 2) suivie d'un greffage chimique du catalyseur à base de clathrochélate de Co sur la surface de l'électrode solide (étape 3).

8. Caractérisation morphologique et chimique de l'électrode :

Les électrodes modifiées ont ensuite été caractérisées à chaque étape de la fonctionnalisation par microscopie électrochimique à balayage (MEB) afin d'obtenir une information sur la morphologie de surface. La **Figure IV-6** montre des micrographies de microscopie électronique à balayage et les microanalyses chimiques correspondantes effectuées par spectroscopie de rayons X à dissipation d'énergie (EDS) de la surface de l'électrode de carbone vitreux modifiée, après chaque étape du procédé de greffage du catalyseur (voir **Figure IV-5**, pour rappel).

Comme nous pouvons l'observer sur la **Figure IV-6-a**, La surface de l'électrode de travail de carbone vitreux (GC) nue est lisse et homogène (celle-ci ayant été préalablement polie); les pics EDS correspondants du carbone et de l'oxygène indiquent qu'il n'y a pas de contamination de la

surface. La morphologie de surface de l'électrode après le greffage du dérivé de diazonium et après fonctionnalisation par le clathrochélate de cobalt est présentée sur les **Figure IV-6-b** et la **Figure IV-6-c**, respectivement. La rugosité de surface est significativement augmentée du fait du greffage du dérivé de diazonium. La morphologie de surface est restée inchangée après le greffage chimique du clathrochélate de cobalt. Cependant, le spectre EDS indique une augmentation de la contribution des atomes d'azote ainsi que l'apparition d'un pic lié à la présence d'atomes de Co qui confirme le greffage du clathrochélate de Co sur l'électrode de carbone.

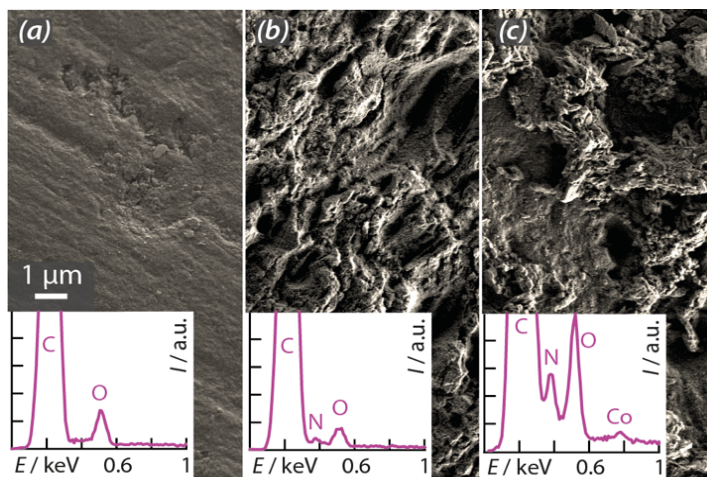


Fig. IV- 6 : Images MEB et spectres EDS correspondants de (a) l'électrode de carbone vitreux nue, (b) l'électrode après électro-greffage du diazonium, (c) après greffage au clathrochélate de cobalt.

9. Caractérisation de la surface par microscopie à force atomique (AFM) :

L'analyse par microscopie à force atomique (en mode *PeakForce Tapping*, les observations ayant été effectuée sur un appareil Dimension Icon / Bruker) a été réalisée sur le carbone vitreux nu et l'électrode modifiée après électro-greffage du catalyseur de clathrochélate de cobalt. Les images AFM sont présentées en **Figure IV-7**. L'image montrant la topologie de surface indique sans ambiguïté que la surface de l'électrode de travail GC nue (partie inférieure de l'image sur la **Figure IV-7-a**) est lisse, tandis que la zone modifiée de l'échantillon (partie supérieure de l'image AFM sur la **Figure IV-7-a**) apparaît davantage rugueuse. La couche de catalyseur s'est avérée être d'environ 15 nm d'épaisseur et déposée de manière homogène sur toute la surface du substrat. Les informations obtenues par analyse AFM sont cohérentes avec l'observation obtenue par MEB. Le signal d'erreur *PeakForce* (**Figure IV-7-b**) affiche deux zones différentes illustrant l'interaction des forces de la sonde AFM avec la surface. La force semblait être plus forte lors de l'interaction avec la zone fonctionnalisée de l'électrode.

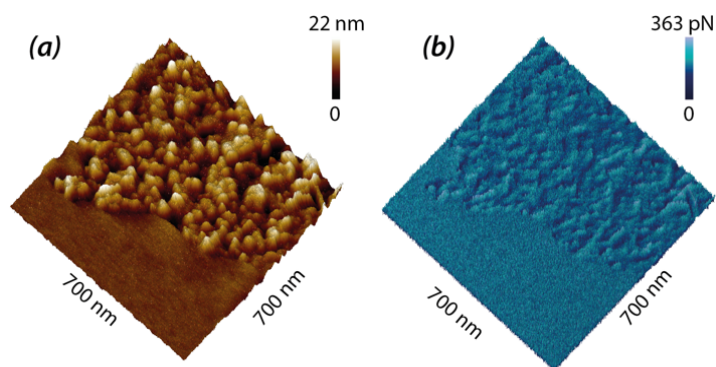


Fig. IV- 7 : Image AFM de la topographie de la surface modifiée (a) et l'image représentant le signal « error Peak Force » de la surface modifiée (b).

10. Mise en évidence de la modification de la surface par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) :

La surface de l'électrode de travail en carbone vitreux, fonctionnalisée par le dérivé de diazonium et du complexe de clathrochélate de Co a ensuite été caractérisée par spectroscopie XPS. Les spectres d'énergie de liaison des niveaux N 1s et Co 2p (niveaux d'énergie) sont présentés sur la **Figure IV-8** après chaque étape du processus de greffage du clathrochélate de Co (voir **Figure IV-5**). Le singlet correspondant au niveau N 1s pourrait être décomposé en tant que somme de différentes contributions. La composante à 400 eV pourrait être attribuée à la présence de groupes amino et de liaisons N–C à la surface de l'électrode, tandis qu'une composante à 406 eV serait attribuée aux groupements NO₂. Une troisième composante à 402 eV correspondrait probablement aux liaisons N–O et NH–C=O. La présence d'une contribution moins marquée à plus basse énergie (398 eV) pourrait être attribuée à la réduction partielle de certaines fonctions greffées de nitrophényl-diazonium à la surface, correspondant à des atomes d'azote chargés négativement à la surface de l'électrode⁹⁴. La **Figure IV-8-b** montre la diminution de la contribution située à 406 eV et l'augmentation de celle située à 400 eV. Ceci confirme la réduction presque complète des fonctions nitrophényle en aminophényle sur la surface de l'électrode⁹⁵. La contribution moins marquée à 403 eV est souvent observée de manière expérimentale mais, toujours sujet à discussion. Elle pourrait être attribuée à la formation de ponts azoïques au sein du film. Il est bien établi que le diazonium est sujet au couplage, ce qui entraîne la formation d'un dérivé azobenzène au cours de la croissance du film⁹⁶. De plus, de tels ponts azoïques pourraient être formés à la surface et à l'intérieur du film. Notons que la contribution située à 398 eV a disparu après réduction du sel de diazonium: ceci indique la disparition totale des dérivés de diazonium résiduels. La **Figure IV-8-c** montre la diminution du pic NH–C=O ainsi que la disparition totale du pic de NO₂, ce qui confirme le greffage covalent du complexe de clathrochélate de cobalt à la surface de l'électrode de travail en carbone vitreux. De plus, la présence de cobalt à la surface de l'électrode confirme le succès de l'électro-greffage (**Figure IV-8-d**). Une comparaison des spectres XPS du clathrochélate de cobalt sous forme de poudre (**Figure IV-8-e**) et après électro-greffage sur une électrode de

carbone vitreux (**Figure IV-8-d**) permet de conclure que l'environnement chimique du centre métallique de Co n'a pas été modifié lors du greffage. L'état d'oxydation du centre actif de Co est + II dans la poudre et reste inchangé après électro-greffage¹⁵.

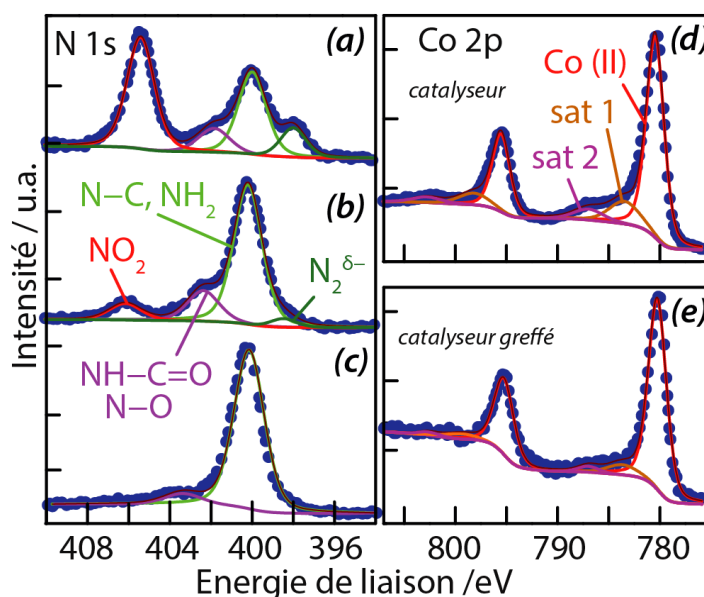


Fig. IV- 8 : Spectre XPS correspondant au niveau d'énergie N 1s de (a) l'électrode solide modifiée après greffage de dérivé de diazonium, (b) l'électrode modifiée après électroréduction du dérivé de diazonium en Ph-NH₂, (c) l'électrode modifiée après greffage de clathrochélate de Co et le niveau d'énergie Co 2p (d) du catalyseur de clathrochélate de Co et (e) du clathrochélate de Co-électro-greffé.

11. Etude électrochimique du clathrochélate de cobalt en phase homogène :

Le comportement électrochimique du clathrochélate de cobalt en solution (dans le diméthylformamide) a été étudié par voltampérométrie cyclique. Les résultats sont présentés en **Figure IV-9**. Les différents CV de la **Figure IV-9** montrent deux vagues électrochimiques réversibles qui correspondent aux deux réactions rédox monoélectroniques caractéristiques du complexe de cobalt: Co^{III} / Co^{II} à -0,1 V et Co^{II} / Co^I à -1,2 V (les potentiels sont référés vs Fc⁺/Fc afin de tenir compte du potentiel de jonction en milieu organique). Il a été constaté que la différence de potentiels des pics de courant augmentait avec la vitesse de balayage pour les deux couples redox. La dépendance linéaire de la densité de courant des pics avec la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure IV-9-b** et **Figure IV-9-c**) indique que le processus de transfert d'électrons est principalement contrôlé par la diffusion. L'électro-activité du clathrochélate de cobalt dissout dans une solution de diméthylformamide vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) a été mise en évidence par voltampérométrie cyclique, en ajoutant des quantités croissantes de protons à la solution de diméthylformamide (solvant aprotique). Une solution d'acide formique (d'une concentration de 4 mM pour 20 équivalents H⁺) a été utilisée comme source de H⁺. Les CV résultants sont tracés sur la **Figure IV-10-a**. Lors de l'ajout contrôlé de protons, le début de l'HER se situe à environ -1,5 V. Les valeurs de densité de

Chapitre IV

courant sont proportionnelles à la concentration en protons (les mesures ont été effectuées par ajout de 0 à 20 équivalents de protons).

Un tel comportement est caractéristique d'un effet catalytique. Une valeur de densité de courant maximale de $-0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$ a été mesurée à $-2,4 \text{ V}$ pour 20 équivalents de protons. Il convient de noter qu'aucun effet catalytique n'a été observé en l'absence de clathrochélate de cobalt (voir **Figure IV-10-b**).

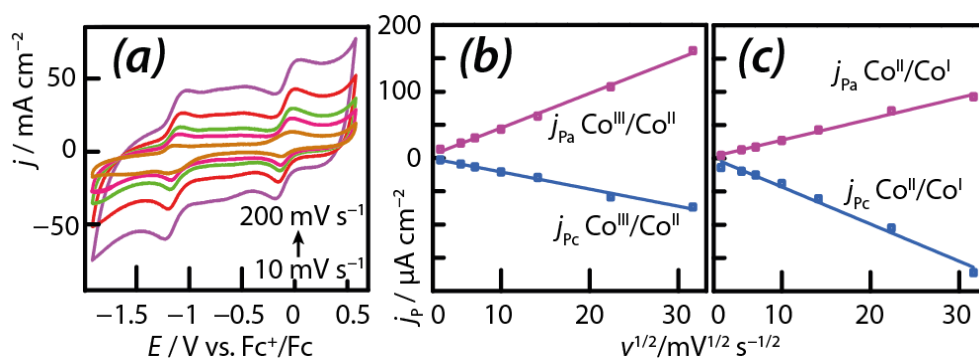


Fig. IV- 9 : (a) Voltampérométries cycliques du catalyseur en phase homogène à différentes vitesses de balayage (10, 30, 50, 100, 200 mV s^{-1}) dans de diméthylformamide + 0,1 M TBAP en tant que support électrolytique. (b, c) Evolution des pics de densité de courant anodique et cathodique correspondant aux potentiels de pic des deux couples rédox $\text{Co}^{\text{III}} / \text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{I}}$ du cathrochélate de Co.

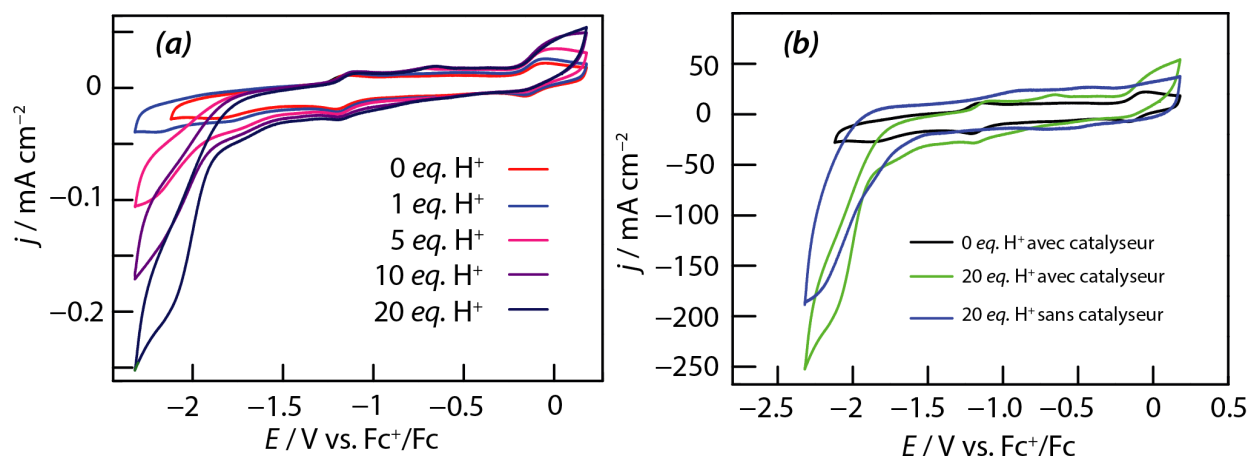


Fig. IV- 10 : (a) Voltampérométries cycliques de clathrochélate de cobalt dans la solution (diméthylformamide + TBAP 0,1 M) avec addition d'équivalents de HCOOH comme source de H^+ , (b) Réaction électrocatalytique de dégagement de dihydrogène en présence du clathrochélate de Cobalt dissout en solution (diméthylformamide + TBAP 0,1 M) avec addition d'équivalents de HCOOH comme source de H^+ . Vitesse de balayage: $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

12. Etude électrochimique du clathrochélate de cobalt en phase hétérogène et effet électrocatalytique :

La **Figure IV-11** montre les CV enregistrés sur l'électrode de travail en carbone vitreux fonctionnalisée par le clathrochélate de Co greffé. Des mesures ont été effectuées à différentes vitesses de balayage, dans une solution d'acétonitrile, en utilisant du TPAB comme électrolyte

Chapitre IV

support. Il est à noter que le clathrochélate de Co étudié n'est pas soluble dans l'acétonitrile. Les caractéristiques redox observées avec le complexe en solution sont moins prononcées mais, toujours identifiables. Ceci est attribué au fait que les quantités de surface du complexe sont nettement inférieures à celles utilisées en solution. Le potentiel de séparation des vagues anodiques et cathodiques ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) augmente avec la vitesse de balayage (**Figure IV-11-b**). Les valeurs quantitatives sont rassemblées dans le **Tableau IV-1**. Des informations électrochimiques supplémentaires ont été extraites de ces données en utilisant la méthode de Laviron⁹⁷. Pour les réactions de transfert de charge électrochimiques monoélectroniques ($n = 1$), lorsque les valeurs expérimentales $\Delta E_p/n$ sont supérieures à 200 mV (c'est le cas ici), le coefficient de transfert de charge (α) et la constante de vitesse de la réaction électrochimique [k^0 (en s^{-1})] peuvent être déterminés en utilisant l'ensemble d'équations suivant (**Eq. IV-1, IV-2, IV-3**⁹⁷).

$$E_{pa} = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{(1-\alpha)}{m} \quad \text{Eq.(IV- 1)}$$

$$E_{pc} = E^\circ - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{\alpha}{|m|} \quad \text{Eq.(IV- 2)}$$

Avec
$$m = \frac{RT k^0}{F \nu} \quad \text{Eq.(IV- 3)}$$

R est la constante de gaz parfait, T la température absolue et ν la vitesse de balayage de potentiels. Les tracés de $E_{pa} = f(\log \nu)$ et de $E_{pc} = f(\log \nu)$ donnent deux lignes droites (**Figure IV-11-c**). Leurs pentes sont égales à $-2,3 RT / \alpha nF$ pour le pic cathodique et à $2,3 RT / (1 - \alpha) nF$ pour le pic anodique. Les valeurs de α peuvent être déterminées à partir des pentes expérimentales. La pente de la droite correspondant à la réaction cathodique a été déterminée comme étant égale à 400 mV/unité logarithmique. Les coefficients α résultants des réactions cathodiques et anodiques sont égaux à 0,15 et 0,85, respectivement. Selon la même méthode de Laviron⁹⁷, les valeurs de k^0 peuvent être calculées à l'aide de l'équation suivante (**Eq. IV-4**):

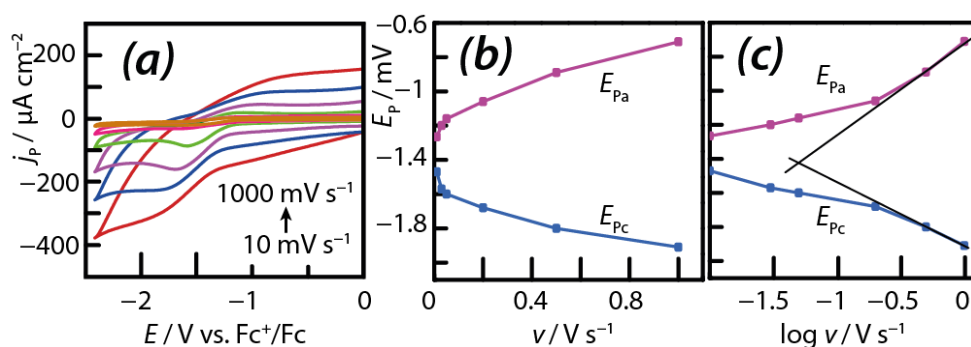
$$\log k^0 = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nF\nu} - \alpha(1 - \alpha) \frac{nF\eta}{2,3RT} \quad \text{Eq.(IV- 4)}$$

Après réarrangement de l'équation de **Eq. IV-5** pour $\eta = E - E^\circ = 0$, nous obtenons :

$$k^0 = \frac{\alpha n F \nu_c}{RT} = (1 - \alpha) \frac{\alpha n F \nu_a}{RT} \quad \text{Eq.(IV- 5)}$$

Chapitre IV

Les valeurs k^0 anodiques et cathodiques déterminées pour $v_a = v_c = 0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ sont respectivement $k^0 = 3,89 \text{ s}^{-1}$ et $k^0 = 33 \text{ s}^{-1}$. Les variations des potentiels de courant de crête en fonction des vitesses de balayage en potentiel sont présentées sur la **Figure IV-11-b**. Selon la réf.⁹⁷, ce comportement pourrait être attribué à une série de molécules possédant une double liaison N=N, telles que la phénazine, l'azobenzène, une explication compatible avec le fait que le clathrochélate utilisé ici possède de multiples liaisons N=N et pour laquelle les formes oxydées et réduites sont fortement adsorbées. La forme de l'isotherme expérimentale est celle d'une isotherme de Langmuir, valable pour une faible couverture de surface, comme suggéré dans la référence⁹⁷. L'électrode de GC modifiée par le complexe a ensuite été caractérisée par addition de quantités croissantes et contrôlées de protons à la solution, afin d'évaluer son activité vis-à-vis de l'HER. La **Figure IV-12-a** montre les CV obtenus en ajoutant des quantités croissantes d'une solution aqueuse d'acide formique (jusqu'à 4 mM, 20 équivalents) à la cellule électrochimique. Du côté cathodique, on observe des plateaux de courant liés aux transferts de protons contrôlés par diffusion à l'interface. Nous remarquons que les valeurs de densité de courant des plateaux augmentent avec la concentration en protons, correspondant à l'effet électrocatalytique du complexe de cobalt vis-à-vis de l'HER. Par rapport à la situation en phase homogène, une diminution importante de la surtension (d'environ 800 mV) est obtenue après électrogreffage du catalyseur de cobalt à la surface de l'électrode (**Figure IV-12-b**): le début de l'HER sur l'électrode de travail de GC modifiée débute à des valeurs de potentiels plus positifs (-900 mV vs Fc^+/Fc). La spectroscopie d'impédance électrochimique a également été utilisée afin de fournir un aperçu du processus électrochimique se déroulant dans la région de potentiels pour laquelle la densité de courant augmente (le potentiel de mesure de l'impédance est de -1000 mV vs Fc^+/Fc). A hautes fréquences (à environ 1 Hz) (**Figure IV-12-c**), le diagramme de Nyquist correspondant à la mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique montre un demi-cercle correspondant à une étape de transfert de charge lent. Dans le domaine des basses fréquences (pour les fréquences inférieures à 40 mHz), une demi-droite semi-infinie à 45° est visible, caractéristique d'une étape à diffusion contrôlée conforme aux données de la **Figure IV-12-a**. Cette limitation peut être attribuée à la faible concentration de protons dans l'électrolyte non aqueux et / ou éventuellement à la structure poreuse de la couche de clathrochélate de Co formée sur la surface de carbone vitreux. Les deux facteurs peuvent éventuellement contribuer à la limitation de la diffusion du proton.



Chapitre IV

Fig. IV- 11 : (a) Voltampérogrammes cycliques de l'électrode modifiée par le catalyseur greffé à différentes vitesses de balayage (10, 30, 50, 100, 200, 500, 1000 mV s^{-1}) dans de l'acétonitrile + 0,1 M TBAP. Evolution des pics de potentiel anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage (b) et du log de la vitesse de balayage (c).

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{p,a} \text{ Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ (mV)	$E_{p,c} \text{ Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ (mV)	$ \Delta E_p $ (mV)	E^0 (mV)
1000	-710	-1910	1200	-1310
500	-890	-1800	910	-1345
200	-1060	-1680	620	-1370
50	-1160	-1600	440	-1380
30	-1200	-1570	370	-1385
10	-1266	-1470	205	-1368

Tableau IV- 1 : Potentiels anodiques et cathodiques de la vague électrochimique du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ et la séparation des pics correspondants $|\Delta E_p|$ du clathrochélate de cobalt greffé à l'électrode de carbone solide.

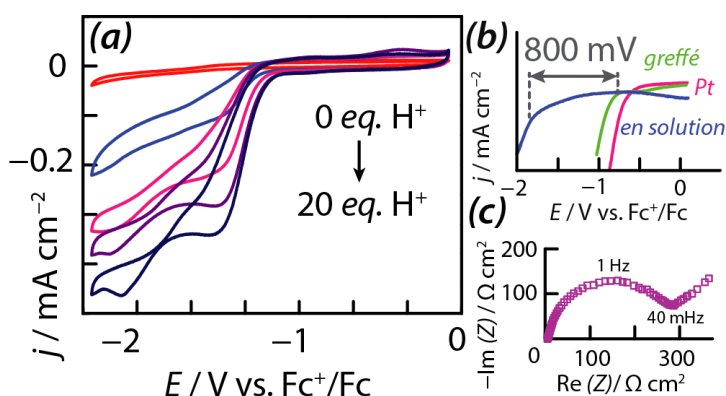


Fig. IV- 12 : (a) Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode GC avec clathrochélate de cobalt électro-greffé dans de l'acétonitrile+ 0,1 M TBAP avec des quantités croissantes de H^+ (HCOOH est la source H^+). (b) Différences de potentiel excessif entre les 3 systèmes considérés (20 équivalents H^+). (c) Spectre EIS en coordonnées de Nyquist mesuré sur une électrode de GC avec du clathrochélate de cobalt électro-greffé ($E = -2 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$). Vitesse de balayage: $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

Par ailleurs, afin de vérifier la stabilité chimique du complexe en milieu acide, une analyse par spectrométrie UV-Vis a été réalisée. Le complexe est resté stable, montrant un spectre non modifié pendant au moins 90 min dans une solution d'acide formique équivalente à 20 molaires (les différents spectres sont très facilement empilables du début à la fin de la procédure de caractérisation), voir **Figure IV-13**.

Chapitre IV

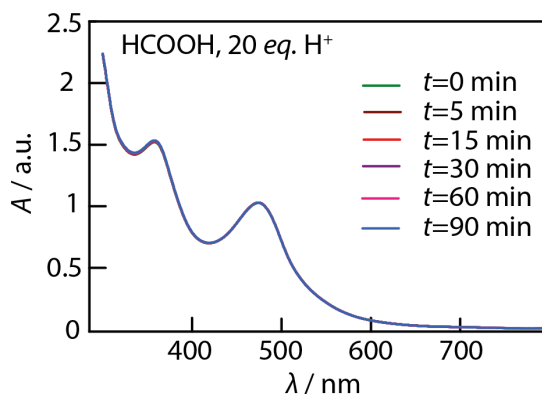


Fig. IV- 13 : Mesures UV-visible du clathrochélate de Cobalt dans le DMF avec addition de HCOOH en tant que source de H⁺.

Afin de caractériser de manière plus fine la réaction de dégagement d'hydrogène en présence de l'électrocatalyseur à base de clathrochélate de cobalt, des tracés de courbes de Tafel à partir des résultats expérimentaux ont été effectués. Ils ont été établis à partir de l'équation conventionnelle de Tafel ($\eta = b \log j + a$, où j est la densité de courant et b est la pente de Tafel). Les données sont présentées sur la **Figure IV-14**. Pour l'HER, une pente de Tafel de 30 mV/décade correspond à un processus rapide suivi par une désorption chimique en surface⁶⁸. C'est ce qui est obtenu ici pour le Pt et pour l'électrode GC électro-greffée (34 mV/dec). La pente plus importante (97 mV/dec) mesurée lorsque le complexe est dissous en solution pourrait être attribuée à un mécanisme contrôlé par diffusion ou un mécanisme mixte transfert de charge/transport de masse. Les faibles valeurs de densité de courant d'échange s'expliquent par la faible concentration de protons en solution.

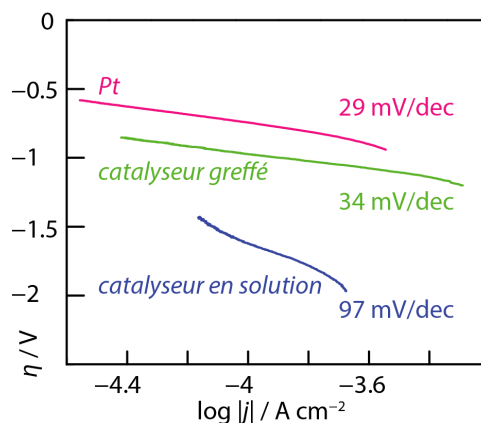


Fig. IV- 14 : Tracés de Tafel enregistrés sur une électrode de travail de carbone vitreux (i) en contact avec une solution de clathrochélate de cobalt à 0,2 mM; (ii) électro-greffé avec le catalyseur de clathrochélate de cobalt et (iii) sur du Pt (cas de référence) dans de l'acétonitrile + 0,1 M de TBAP + 4 mM de HCOOH en tant que source de H⁺.

La vitesse de production d'hydrogène dans des conditions à la fois homogènes (électro-catalyseur en solution) et hétérogènes (électrode modifiée par le catalyseur) a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse par titrage de l'hydrogène produit au cours d'expériences de chrono-potentiométrie (le potentiel appliqué est de $-1500 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$ pour une durée de 4 heures dans une solution d'acétonitrile avec 0,1 M de TBAP et qui contient 4 mM de H⁺

Chapitre IV

provenant de HCOOH). Une cellule à trois compartiments (cathode, anode et électrode de référence) a été utilisée pour maintenir une efficacité faradique élevée (proche de l'unité). Les résultats sont illustrés sur la **Figure IV-15**. Ces mesures confirment le taux de production d'hydrogène plus élevé obtenu lorsque le complexe de cobalt est greffé à la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux ($9,55 \mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Un taux de production de H_2 deux fois plus faible a été mesuré dans la phase homogène par rapport à l'électrode de travail pour chromatographie en phase gazeuse électro-greffée ($4,85 \mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

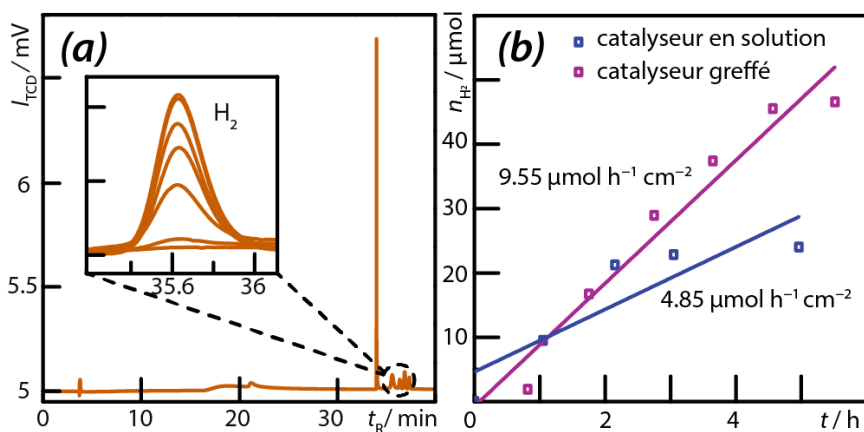


Fig. IV- 15 : (a) Chromatogramme typique des mesures chromatographiques en phase gazeuse montrant le H_2 produit pendant l'électrolyse dans de l'acétonitrile + 0,1 M de TBAP + 20 éq. H^+ (avec HCOOH). (b) Comparaison des vitesses de production de H_2 en utilisant le catalyseur en solution et le catalyseur électro-greffé (surface spécifique de 1 cm^2 ; $E = -1,9 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$).

En conclusion, nous pouvons dire que l'électrode de travail de carbone vitreux modifiée avec un catalyseur, le clathrochélate de cobalt électro-greffé, tend à se rapprocher des performances enregistrées sur Pt. Ses performances sont bien meilleures que l'électrode de GC nue et que le complexe en solution. Le complexe étudié semble donc être un bon candidat pour l'HER en milieu acide.

Afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement en électrolyseur réel, type PEM, pour un intérêt pratique, des mesures ont été effectuées dans des conditions acides, en solution aqueuse ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 1$). Le complexe de cobalt s'est montré suffisamment stable au cours du temps pour effectuer ces expériences. La **Figure IV-16-a** montre les voltampérommes mesurés sur du carbone vitreux avec le clathrochélate soit en solution, soit à la surface de l'électrode (électrode modifiée), puis à nouveau sur du platine à titre de comparaison. La **Figure IV-16-b** montre les pentes du Tafel correspondantes. Pour le Pt, la situation reste inchangée, mais pour l'électrode GC en contact avec le complexe de cobalt, des pentes significativement plus grandes sont mesurées. Les pentes proches de 120 mV/dec sont généralement attribuées à une étape limitante liée au mécanisme réactionnel. Ces valeurs mesurées ici sur une électrode de carbone vitreux avec le complexe de cobalt, en solution ou électro-greffées, peuvent indiquer le début d'autres étapes de réaction (par exemple, des contributions de transport de masse ou des étapes de réaction impliquant des interactions

Chapitre IV

chimiques avec le complexe de cobalt) qui nécessiteront davantage de caractérisations. Les valeurs de densité de courant d'échange sont rassemblées dans le **Tableau IV-2** et comparées à celles mesurées dans l'acétonitrile + HCOOH 4 mM. Dans 0,1 M H₂SO₄, le gain en surtension pour l'HER après électrogreffage est nettement moins prononcé. Cependant, l'électrode modifiée par électrogreffage du catalyseur de cobalt montre toujours une électro-activité HER plus élevée. Les photographies présentées en **Figure IV-17** montrent une activité très importante du carbone modifié par la production très intense de bulles de gaz (H₂). Tous ces résultats fournissent une preuve de concept pour l'utilisation de ce clathrochélate de cobalt électro-greffé sur du carbone vitreux pour l'électrolyse de l'eau et la production d'hydrogène moléculaire.

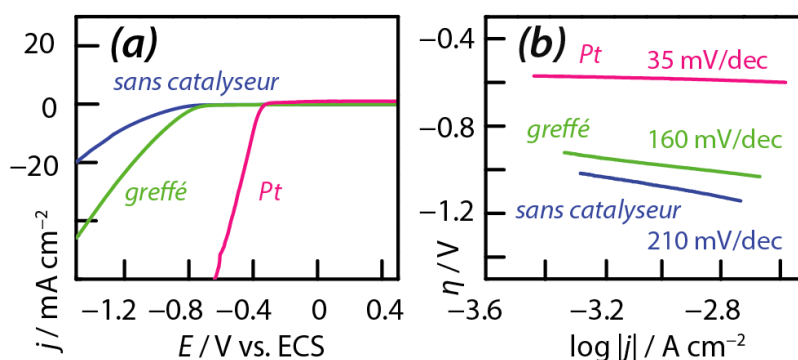
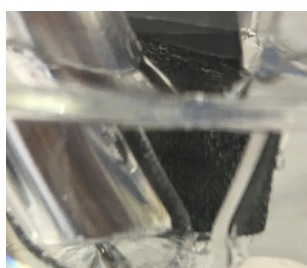


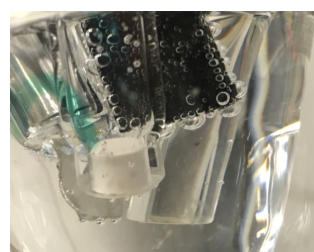
Fig. IV- 16 : Les voltampérogrammes linéaires (a) et les pentes de Tafel (b) sont enregistrés sur le catalyseur en solution (phase homogène), sur le catalyseur électro-greffé et sur le Pt comme référence, respectivement. L'électrolyte contenait 0,1 M H₂SO₄ dans de l'eau. Vitesse de balayage: $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

$\log j_0 $ (j_0 en A.cm^{-2})	GC nu	Complexe de Co en solution	Complexe de Co électro-greffé	Pt
Acétonitrile + 4 mM HCOOH	-	-6	-5,5	-5,2
0,1 M H ₂ SO ₄	-5	-	-4,6	-2,8

Tableau IV- 2 : Log des densités de courant d'échange HER ($\log |j_0|$, j_0 dans A.cm^{-2}) des deux électrodes dans deux milieux différents.



a



B

Fig. IV- 17 : Photographies de l'électrode immergée sous polarisation à $-1,5 \text{ V vs SCE}$ dans 0,1 M H₂SO₄ (pH = 1). (a) du carbone vitreux nu et (b) du clathrochélate de Co électro-greffé sur du carbone vitreux.

13. Conclusion :

Dans le but de trouver des électrocatalyseurs alternatifs aux métaux du groupe du platine, nous avons étudié ici l'activité électrochimique d'un électrocatalyseur à base de clathrochélate de cobalt vis-à-vis du HER. Dans un tel complexe, le centre catalytique de Co est intégré dans une cage de ligands tris-dioximate macrobicyclique. Des mesures ont été effectuées en utilisant du carbone vitreux comme électrode de travail dans deux configurations complémentaires : en phase homogène (le complexe actif est dissous dans l'électrolyte) et en phase hétérogène (le complexe est électro-greffé à la surface de l'électrode de travail GC). La fonctionnalisation de surface du Co-complexe a été réalisée par électro-greffage via la réduction électrochimique d'aminophényl-diazonium généré in situ. Les résultats expérimentaux mesurés dans l'acétonitrile en présence de quantités contrôlées de protons montrent que l'électrode de travail au carbone vitreux est plus active lorsque le clathrochélate de cobalt est électro-greffé au lieu d'être dissout en solution. Une réduction d'environ 800 mV de la surtension HER a été mesurée, conduisant à des valeurs de densité de courant beaucoup plus élevées. L'électrode modifiée par GC a également été testée dans une solution aqueuse à 0,1 M H₂SO₄ (pH = 1) en vue d'applications pratiques dans les électrolyseurs à eau. Bien que pH de l'électrolyte soit bas, la stabilité chimique du complexe électro-greffé s'est révélée suffisante pour mener les expériences.

Chapitre V :

Caractérisation par microscopie électrochimique à balayage (SECM) d'électrodes modifiées

Chapitre V : Caractérisation par microscopie électrochimique à balayage (SECM) d'électrodes modifiées

Dans ce chapitre nous rapportons un ensemble de résultats obtenus par microscopie électrochimique à balayage. Nous avons eu la possibilité au cours de notre thèse de participer à la mise en place et d'utiliser un SECM dont nous nous sommes servis pour obtenir des informations complémentaires couplées (structure/propriété). Les complexes électro-catalytiques caractérisés sont ceux du **Chapitre III**. Cette technique nous a permis en particulier d'obtenir des informations très locales à la surface de l'électrode modifiée, de manière à étudier plus finement la structuration de complexes en surface et de déterminer des paramètres cinétiques pouvant améliorer la compréhension des phénomènes liés au dégagement d'hydrogène à l'échelle locale, c'est-à-dire de s'approcher de l'échelle moléculaire du complexe catalytique.

1. Étude préliminaire d'une surface d'or par microscopie électrochimique à balayage :

Nous rapportons ici un ensemble de résultats méthodologiques qui permettront au lecteur de mieux comprendre le principe de fonctionnement de la technique. En particulier, nous avons effectué à titre d'étude préliminaire la caractérisation d'une surface conductrice d'or en utilisant une ultramicroélectrode (UME) de platine de diamètre 25 μm et le ferrocyanure de potassium en tant que médiateur oxydoréducteur ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

1.1. Voltampérogramme de la pointe:

Afin de déterminer les caractéristiques de l'ultramicroélectrode de travail (une électrode de platine poli de 25 μm de diamètre), nous avons mesuré un voltampérogramme cyclique dans une solution de 100 mM KCl avec ajout de 5 mM de ferrocyanure de potassium (**Figure V-1**). Le voltampérogramme cyclique d'allure sigmoïdale permet de déterminer la valeur du courant limite de diffusion ($i_{T,\infty}$) : sa valeur est de 25 nA. Connaissant la concentration du médiateur redox, nous pouvons calculer la valeur du coefficient de diffusion à l'aide de la formule suivante (cf. **Chapitre II**) (**Eq. V-1**) :

$$i_{T,\infty} = 4nFDCa \quad \text{Eq.(V- 1)}$$

Nous obtenons la valeur de $D = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pour déterminer les paramètres de la pointe, il est nécessaire de modéliser les courbes d'approches expérimentales. Pour ce faire, le groupe de G. Wittstock a développé un logiciel de modélisation multi-paramètres appelé « Mira »⁹⁸. Afin d'avoir un meilleur résultat, il faut restreindre le modèle en laissant libre le moins de paramètres

Chapitre V

possibles. Parmi ces paramètres, à fixer pour modéliser les résultats expérimentaux, deux sont en relation avec la pointe (a et Rg), un avec la concentration en médiateur redox et la pointe utilisée ($i_{T,\infty}$), et un avec la nature de la surface (constante cinétique, k , expliquée dans la partie suivante). Pour les analyses de surface, il est nécessaire de connaître a et Rg . Leur valeur est obtenue par modélisation des courbes d'approche de la pointe (l'UME) vers la surface. Elles sont mesurées dans deux cas limites : avec un *feedback* totalement négatif ($k = 0$) et avec un *feedback* positif ($k = \infty$). La courbe d'approche « feedback négatif » permet d'avoir accès à Rg tandis que la courbe d'approche « feedback positif » permet d'accéder au rayon de la pointe, a . Une autre méthode de détermination du rayon de la pointe consiste à enregistrer un voltampérogramme cyclique dans une solution de concentration connue en médiateur redox. Comme le courant stationnaire sur le plateau de diffusion est proportionnel au rayon de l'électrode, il est possible de déterminer directement ce paramètre. Ensuite, la modélisation de la courbe d'approche sur un substrat isolant permet de déterminer le paramètre géométrique Rg . Cette méthode est plus rapide mais demande une connaissance très précise de la concentration en médiateur redox, ainsi que son coefficient de diffusion dans la solution de travail.

Dans la suite de ce manuscrit, les courants sont normalisés par rapport au courant limite de diffusion et au rayon de la pointe.

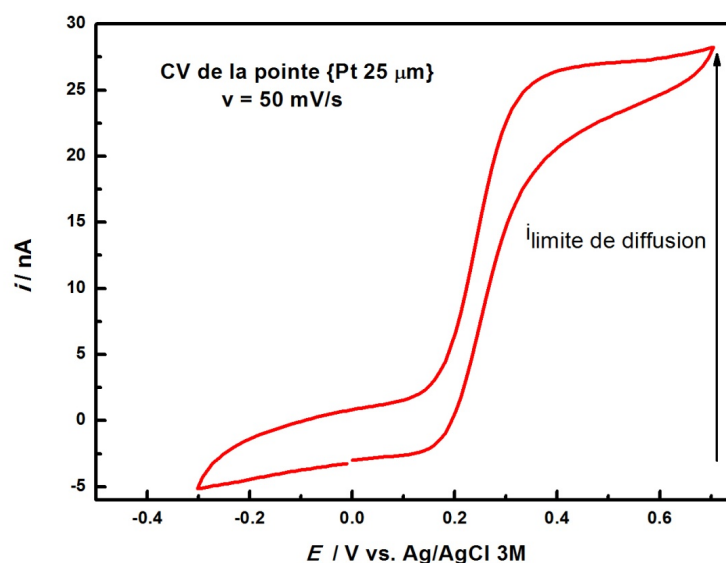


Fig. V- 1 : Voltampérogramme cyclique sur une UME de platine de diamètre 25 µm dans une solution de 100 mM KCl + 5 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt.

1.2. Courbe d'approche:

La **Figure V-2-A** montre une courbe d'approche mesurée sur une surface d'or en utilisant l'ultramicroélectrode de platine de diamètre 25 µm dans une solution de 100 mM KCl + 5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La modélisation de cette courbe permet de déterminer le rayon expérimental de la pointe en utilisant la courbe d'approche modèle dans le cas d'un substrat isolant mais

Chapitre V

également la constante cinétique de transfert de charge apparente de la surface ($k_{surface}$) (**Figure V-2-B**). La valeur de cette constante cinétique ($k_{surface}$) dépend de la nature de la surface. Afin de s'affranchir de l'influence de la résolution de la pointe (sa taille de rayon a), et du coefficient de diffusion du médiateur redox (D), il est nécessaire de normaliser cette constante par rapport à ces deux paramètres. Nous parlerons donc dans la suite, de constante cinétique de transfert de charge, grandeur adimensionnelle (ou constante de vitesse, k , définie par l'**Eq. V-2**). Dans le cas qui nous intéresse (HER), nous parlerons de la constante cinétique qui décrit la réduction du proton dans une solution de 100 mM KCl. Cela permet une comparaison avec les courbes d'approches selon l'application envisagée⁹⁹⁻¹⁰¹.

$$k = \frac{k_{surface} * a}{D} \quad \text{Eq.(V- 2)}$$

Avec k = constante cinétique sans dimension

$k_{surface}$ = constante de transfert de charge apparente de la surface

a = rayon de la pointe

D = coefficient de la diffusion du médiateur redox.

La **Figure V-2-A** montre deux courbes d'approche mesurées et calculées sur deux surfaces différentes, l'une est en or et l'autre est une surface de verre. La courbe d'approche mesurée sur la surface d'or est modélisée à l'aide d'un *feedback* positif car il s'agit d'une surface conductrice. Celle mesurée sur le verre est modélisée à l'aide d'un *feedback* négatif car il s'agit d'une surface isolante. Nous avons utilisé la modélisation type *feedback* négatif pour calculer le paramètre Rg de la pointe. Pour calculer le rayon de la pointe, nous avons utilisé la formule de courant limite de diffusion avec le ferrocyanure comme médiateur redox et nous avons déterminé un rayon égal à 15 μm (en bon accord avec le rayon théorique de 12,5 μm indiqué par le fournisseur). Ensuite, d'après la modélisation de nos courbes d'approche sur le verre selon l'**Eq. V-3**, nous avons déterminé $RG = \frac{Rg}{a} = 16,2$. Notons que la détermination de RG a été effectuée à partir de la modélisation de **Figure V-2**, notamment à partir des deux points suivants $L = 0$ et $L = 2$, ce qui conduit à une erreur assez importante. Plusieurs modèles ont été développés ces dernières décennies¹⁰⁴. Nous avons décidé de suivre de modèle de C. Lefrou *et coll.* car ce modèle convient parfaitement avec la courbe expérimentale d'une part et d'autre part, car nous avons travaillé avec un médiateur redox diffusionnel. Pour les *feedbacks* négatifs sur une surface isolante¹⁰² (le verre dans notre cas), nous avons utilisé l'expression proposée par C. Lefrou *et coll.* (**Eq. V-3**) :

$$I_{iso}(L, Rg) = \frac{Rg^{\frac{2,08}{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{Rg} \right) + 1,585}{Rg^{\frac{2,08}{0,358}} (L + 0,0023 Rg) + 1,57 + \frac{LnRg}{L} + \frac{2}{\pi Rg} Ln\left(1 + \frac{\pi Rg}{2L}\right)} \quad \text{Eq.(V- 3)}$$

Chapitre V

L'expression modèle utilisée pour les *feedbacks* positifs (cas des surfaces conductrices¹⁰³) est donnée par l'équation suivante (Eq. V-4) :

$$I_{cond}(L, Rg) = \alpha(Rg) + \frac{\pi}{4\beta(Rg)\arctan(L)} + \left(1 - \alpha(Rg) - \frac{1}{2\beta(Rg)}\right) \frac{2}{\pi} \arctan(L) \quad \text{Eq.(V-4)}$$

Avec : $(Rg) = \text{Ln}2 + \text{Ln}2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{Rg}\right)\right) - \text{Ln}2 \left[1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{Rg}\right)\right)^2\right]$

Et $\beta(Rg) = 1 + 0,639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{Rg}\right)\right) - 0,186 \left[1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{Rg}\right)\right)^2\right]$

En effet, le Fe^{2+} va s'oxyder sur la pointe en Fe^{3+} qui à son tour va se réduire sur la surface en Fe^{2+} . Cette boucle de réactions est décrite par la constante cinétique de transfert de charge de la surface $k_{surface}$ et par conséquent reliée à la constante cinétique sans dimension k . Cette constante donne des informations de l'état de surface et donc sur la cinétique de la réaction. Comme nous l'avons mentionné plus haut, cette constante est indépendante de la nature de médiateur redox et de la pointe.

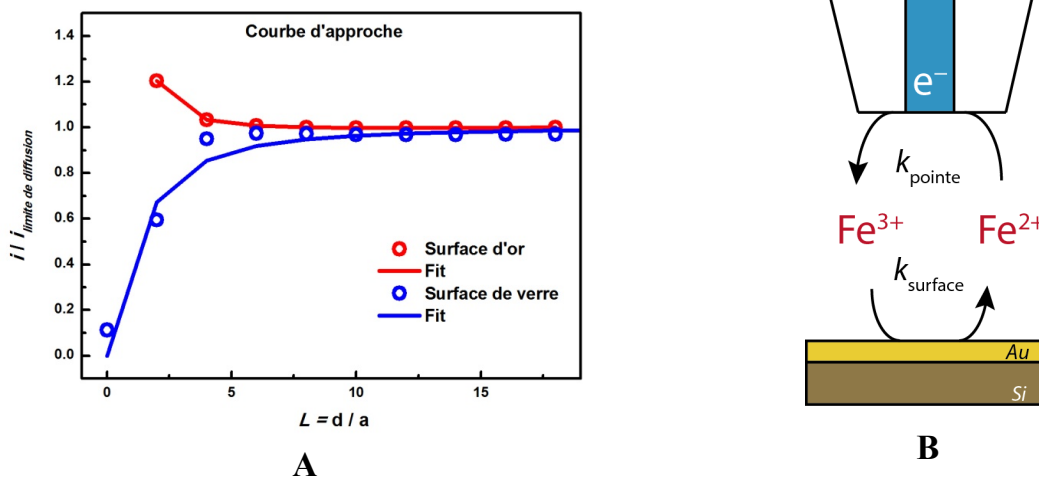


Fig. V- 2 : Courbe d'approche expérimentale d'une ultramicroélectrode de 25 μm (sur l'or (courbe rouge) et sur le verre (courbe bleue)), dans une solution de 5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 100 mM KCl (figure A) et Schéma du système étudié (figure B).

1.3. Images SECM:

Une courbe d'approche SECM mesure la relation entre le courant mesuré à la pointe et la distance pointe-surface. La mesure répétée sur une surface (x,y) est directement liée aux propriétés électro-catalytiques des espèces fonctionnalisées à la surface de l'échantillon (cartographie en courant) et permet d'identifier des zones de réactivité différente. La **Figure V-3** montre l'image de la surface d'or (l'échantillon est un dépôt d'or, sur une plaquette de silicium) avec l'échelle des courants mesurés correspondante. Le balayage de surface se fait à une hauteur (z) constante. Cette image nous montre une surface d'or plane mais avec des réactivités surfaciques légèrement hétérogènes. Les zones colorées bleu vert montrent une variation légère de courant entre 20 nA et 25 nA. Ce qui correspond aux zones de l'or, possédant peu d'impuretés.

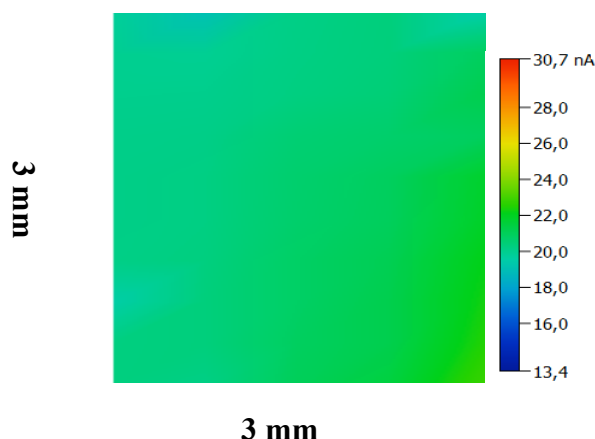


Fig. V- 3: Image SECM d'une surface d'or par une ultramicroélectrode de 25 μm de diamètre dans une solution de 5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 100 mM KCl, à une distance de 25 μm de la surface.

1.4. Etude impédancemétrique:

Dans cette partie, nous avons effectué une étude préliminaire de nos surfaces catalytiques modifiées par des mesures impédancemétriques qui ont été faites par la technique SECM (déjà décrite au **Chapitre 2**). Nous avons travaillé sur une gamme de fréquences comprise entre 10 mHz et 100 kHz, avec une amplitude de 50 mV, un temps d'intégration de 0,125 s pour chaque cycle et un potentiel bias qui est précisé pour chaque expérience.

1.4.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (en mode courant alternatif):

Le substrat utilisé est une surface d'or conductrice (**Figure V-2-B**). Les ions Fe^{2+} consommés à la microélectrode, sont régénérés à la surface d'or par un processus redox inverse. La **Figure V-4** montre les diagrammes d'impédance obtenus en fonction de la distance sonde-substrat ($L = d/a$). Nous remarquons que plus la distance entre le substrat et la pointe est faible, plus la composante basse fréquence relative à la diffusion (Z_D) est petite. Les fréquences caractéristiques augmentent de 0,05 Hz pour $L = 18, 15$ et 10 à 0,12 Hz pour $L = 4$ et à 0,2 Hz pour $L = 1$. En effet, en mode «*feedback positif*», le coefficient de transfert de masse (**Eq. V-5**)¹⁰⁵ est inversement proportionnel au rayon de la pointe. Quand la pointe s'approche de la surface d'or, le transport de masse des espèces Fe^{3+} formées au niveau de la pointe devient plus rapide, et les fréquences caractéristiques sont alors plus grandes. C'est pour cela qu'en s'approchant de la surface, nous passons des basses fréquences aux hautes fréquences. Par ailleurs, nous remarquons que le phénomène associé au transfert de charge diminue en fréquence avec la distance entre la pointe et la surface d'or (2,35 Hz pour $L = 1$ et 0,46 Hz pour $L = 4$).

Le coefficient de transfert de masse s'exprime alors de la manière suivante :

$$m_0^L = \frac{4D}{\pi a} I_{cond}(L) \quad \text{Eq.(V- 5)}$$

Avec m_0^L = le coefficient de transfert de masse en fonction de la distance L .

Chapitre V

$I_{cond}(L)$ correspond à la forme simulée de l'équation de la courbe d'approche en mode feedback positif pour une surface conductrice (I_{cond})¹⁰³ pour la réaction réversible d'un système rapide est décrite par l'équation suivante (Eq. V-6) :

$$I_{cond}(L, Rg) = \alpha(Rg) + \frac{\pi}{4\beta(Rg)\arctan(L)} + \left(1 - \alpha(Rg) - \frac{1}{2\beta(Rg)}\right) \frac{2}{\pi} \arctan(L) \quad \text{Eq.(V-6)}$$

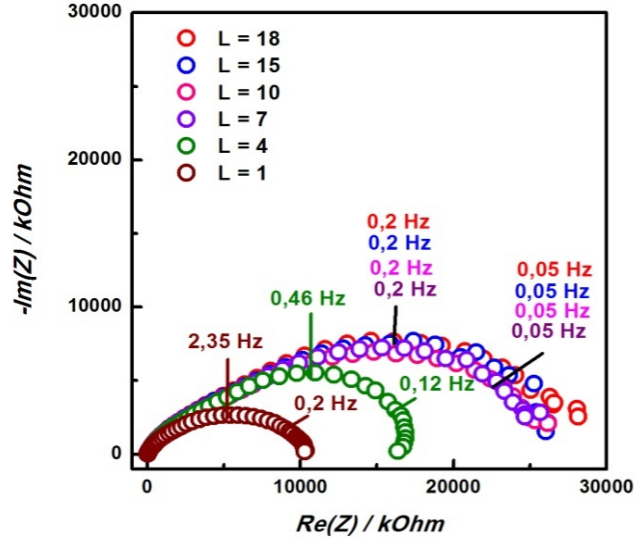


Fig. V- 4: Diagrammes d'impédance expérimentaux (Nyquist) d'une ultramicroélectrode de 25 µm positionnée à différentes distances L d'un substrat d'or au potentiel de circuit ouvert.

1.4.2. Simulation des diagrammes d'impédance expérimentaux :

Nous avons modélisé les diagrammes d'impédance expérimentaux (Figure V-5-A) à l'aide d'un circuit équivalent (Figure V-5-B). Les diagrammes d'impédance ont été obtenus en mode *feedback positif*. Nous remarquons que les fréquences augmentent lorsque la distance pointe-surface diminue. Ce phénomène est caractérisé par la constante de temps de diffusion (τ_D) dont la valeur augmente quand la pointe s'approche de la surface d'or. En effet, le processus est équivalent à une résistance de transfert de charge (R_{tc}) avec son élément à phase constante (EPC = Q_{dc}), auquel s'ajoute la résistance de l'électrolyte (R_e) et l'impédance de diffusion (Z_D). L'impédance totale du circuit est décrite par la formule suivante (Eq. V-7) :

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_D(\omega) + R_{tc}} + j\omega Q_{dc}} \quad \text{Eq.(V-7)}$$

Z_D et R_{tc} étant données par les équations suivantes (Eq. V-8) et (Eq. V-9) :

$$Z_D(\omega) = \frac{R_D}{(1 + j\omega\tau_D)^\alpha} \quad \text{Eq.(V-8)}$$

Chapitre V

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^0 C^*} \quad \text{Eq.(V-9)}$$

Avec : R_D = résistance caractéristique des phénomènes purement diffusifs.

τ_D = constante de temps de la diffusion

k^0 = constante cinétique de transfert de charge (m.s^{-1})

C^* = concentration en médiateur redox initiale dans la solution (mol.m^{-3})

A = surface de l'UME (m^2)

n = nombre d'électrons échangés.

Par identification paramétrique avec les diagrammes de Nyquist expérimentaux (**Figure V-5**), nous avons obtenu les constantes caractéristiques du circuit. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (**Tableau V-1**) :

Grandeurs	$L = 7$	$L = 4$	$L = 1$
$R_e \times 10^3 (\Omega)$	7	5	8
$Q_{dc} \times 10^{-6} (\text{F})$	5,6	7,6	5,5
$R_{tc} \times 10^6 (\Omega)$	6,8	5,4	0,23
$Q_D \times 10^{-6} (\text{F})$	28	19	16
$R_D \times 10^6 (\Omega)$	22	11,4	11,2
α_{tc}	0,76	0,72	0,73
α_D	0,61	0,81	0,44
$k^0 (\text{cm.s}^{-1})$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Tableau V-1 : Valeurs issues de la modélisation des diagrammes de Nyquist (Fig. V-5).

En nous basant sur ces résultats, nous pouvons conclure qu'en diminuant la distance entre la pointe et la surface, la résistance de transfert de charge de la réaction électrochimique d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} a diminué. Cela peut s'expliquer par la nature conductrice de l'électrode d'or, donc la consommation des espèces Fe^{3+} au niveau de la surface traduit la favorisation des processus électrochimiques et par conséquent une diminution de la résistance correspondante. D'autre part, les résistances des processus diffusionnels décroissent avec la distance pointe-surface. Cette tendance pourrait s'expliquer par le fait qu'il existe un gradient de concentration provoqué par la consommation de Fe^{2+} au niveau de la pointe. Il s'agit ici du mode *feedback positif* avec le médiateur redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Ces données nous permettent de déterminer la constante de vitesse électrochimique à différentes distances pointe-surface. Ainsi, pour $L = 7$, la constante cinétique est de $k^0 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ et pour $L = 1$, la constante cinétique est de $k^0 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$. En s'approchant de la surface la constante cinétique est ainsi augmentée d'un facteur 10. L'ordre de grandeur est cohérent avec les données de la littérature¹⁰⁵.

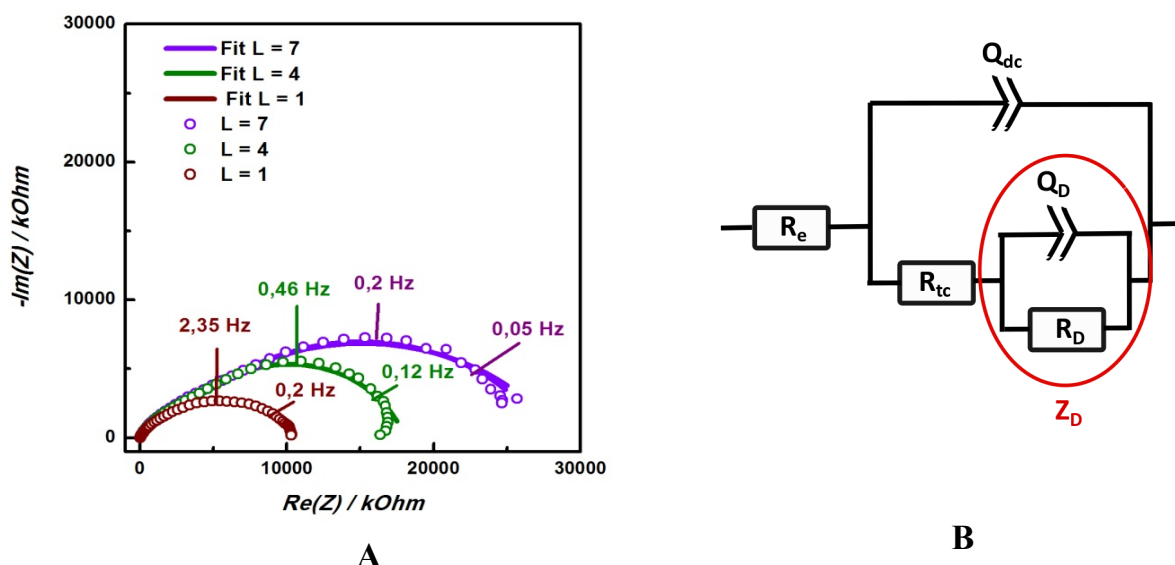


Fig. V- 5 : (A) Diagrammes d'impédance calculés (ligne continue) par éléments finis pour une ultramicroélectrode de 25 μm positionnée à différentes distances L du substrat conducteur + les diagrammes expérimentaux (ligne pointillée) et (B) circuit équivalent proposé.

Nous nous sommes ensuite servis de ces résultats 'types', obtenus avec un médiateur redox connu, pour caractériser le couple H^+/H_2 sur des surfaces modifiées par trois catalyseurs moléculaires de structures différentes contenant un centre électro-actif à base de cobalt et de fer.

2. Étude de la réaction de production de dihydrogène par SECM :

2.1. Système étudié (dépôt catalytique):

Le dispositif de microscopie électrochimique à balayage, permettant la caractérisation de surface, nous a permis d'étudier en particulier la réaction de production de dihydrogène à partir de surfaces catalytiques fonctionnalisées. Nous avons utilisé le couple redox H^+/H_2 (**Figure V-2**) comme médiateur redox et une surface de silicium recouverte par une fine couche d'or comme surface d'analyse. L'électrode de référence est une électrode de Ag/AgCl 3 M. La contre-électrode est une électrode de platine de grande surface de forme spirale. La solution d'électrolyte est une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl) de concentration 100 mM. Nous avons étudié les mêmes complexes déjà discutés dans le **Chapitre III** (voir **Figure III-1**), à savoir $[\text{M}(\text{dRg})_3(\text{BX})_2]$ avec $\text{M} = \text{Co}$ ou Fe , $\text{R} = \text{Ph}$, C_4H_8 ou CH_3 et $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_9$. Le dépôt des complexes a été réalisé par *drop casting* (**Figure V-6**). Environ 10 μl d'une solution de l'un des trois catalyseurs étudiés, dissouts dans le dichlorométhane, ont été déposés à l'aide d'une micropipette (**Tableau V-2**) :

Chapitre V

Formule du catalyseur étudié	Masse pesée (mg)	Volume ajouté de CH ₂ Cl ₂ (ml)	Masse molaire du catalyseur (g/mol)	Volume de la goutte déposée (μl)	Concentration de la solution préparée (mmol/l)
[Co(dPhg) ₃ (BC ₄ H ₉) ₂]	1	0,5	616	10	3,24
[Co(dC ₄ H ₈ g) ₃ (BC ₄ H ₉) ₂]	1	0,5	910	10	2,2
[Fe(dCH ₃ g) ₃ (BC ₄ H ₉) ₂]	1	0,5	534	10	3,7

Tableau V- 2 : protocole expérimental de dépôt de catalyseur sur la surface d'or.

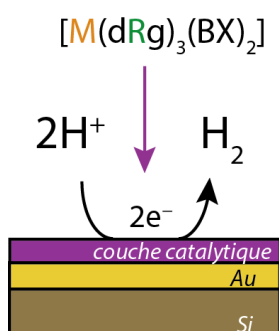


Fig. V- 6 : Schéma du système étudié (dépôt catalytique).

2.2. Voltampérométrie cyclique de la pointe avec le couple H⁺/H₂ comme médiateur redox:

2.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV) de la pointe sans polarisation de la surface :

La **Figure V-7** montre un voltampérogramme typique mesuré sur une pointe de Pt polycristallin (25 μm de diamètre) immergée dans une solution 100 mM de KCl, à la vitesse de balayage de 50 mV/s. Lors du balayage cathodique, il apparaît nettement les deux pics habituels correspondant à la formation des UPD d'hydrogène : le premier correspond à l'UPD des ad-atomes d'hydrogène fortement liés, le second (à des potentiels plus cathodiques) correspond à l'UPD des ad-atomes d'hydrogène faiblement liés. Les pics d'adsorption et désorption des atomes d'hydrogène sont situés dans le domaine de potentiel compris entre -1 V et 0 V vs Ag/AgCl 3 M, la formation de l'hydrogène moléculaire commence vers -0,85 V vs Ag/AgCl 3 M. La forme caractéristique du voltampérogramme montre que la pointe est raisonnablement propre. Dans le détail, il est possible de distinguer les trois domaines habituels de potentiel sur la **Figure V-7**:

- La plage de potentiel située entre -1 V et 0 V vs Ag/AgCl 3 M est celle des UPD : formation au balayage aller (pic H_c) et ré-oxydation au balayage retour (pic H_a). Chaque pic d'adsorption de l'hydrogène correspond à un plan cristallographique particulier du platine.⁶⁷ En limite basse de potentiel ($E < -0,85$ V vs Ag/AgCl 3 M), nous observons le

Chapitre V

démarrage de l'HER (pic P_1) c'est-à-dire le dégagement d'hydrogène moléculaire à partir des UPD.

- La plage de potentiel située entre 0 V et +0,3 V vs Ag/AgCl 3 M lors du balayage anodique est celle de la double couche électrochimique avec un faible courant capacitif.
- La plage de potentiel située entre +0,3 V et +1,1 V vs Ag/AgCl 3 M lors du balayage anodique est celle correspondant à la formation d'une couche d'oxygène adsorbé (pic O_a), c'est-à-dire la formation de la couche d'oxyde de platine (Pt-O). Elle se termine par le dégagement d'oxygène moléculaire (pic P_2), à un potentiel $E > +1,1$ V vs Ag/AgCl 3 M.
- La plage de potentiel située entre +1,1 V et -0,3 V vs Ag/AgCl 3 M lors du balayage cathodique est celle correspondant à la réduction de la couche d'oxyde (pic O_c).

L'allure inclinée vers les potentiels élevés indique la présence de traces d'oxygène résiduelles. Le décalage du pic de réduction de l'oxyde de platine vers le domaine des UPD d'hydrogène indique la présence résiduelle de contaminants adsorbés.

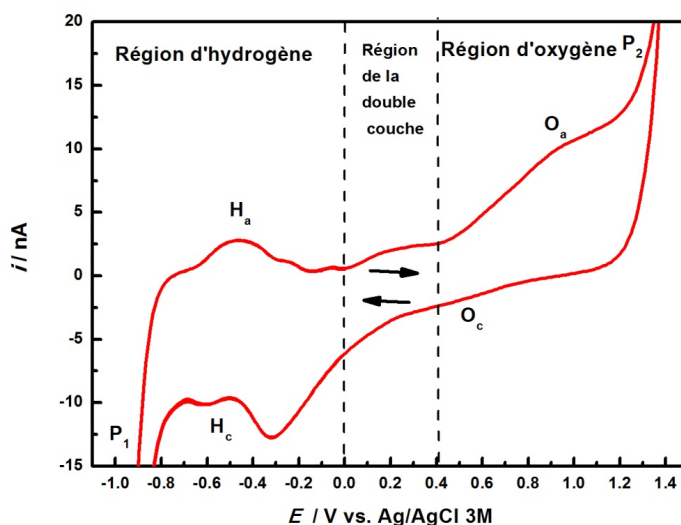


Fig. V- 7 : Voltampérométrie cyclique sur une pointe de platine de 25 µm dans une solution de KCl 100 mM à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt.

2.2.2. Voltampérométrie cyclique (CV) de la pointe avec polarisation de la surface :

Nous avons ensuite mesuré un voltampérogramme cyclique sur la pointe de platine en polarisant le substrat d'or, afin de voir quelle influence cela pouvait avoir. Nous avons polarisé la surface d'or à un potentiel assez négatif ($E = -1500$ mV vs Ag/AgCl 3 M) auquel se produit un fort dégagement d'hydrogène gazeux (Figure V-8). Le voltampérogramme cyclique mesuré sur la pointe dans ces conditions particulières (dans une solution 100 mM de KCl) est représenté sur la Figure V-9. Le CV présente la forme attendue. La comparaison des deux voltampérogrammes,

Chapitre V

superposés sur la **Figure V-10**, montre qu'en cas de polarisation de la surface d'or, le pic d'oxydation de l'hydrogène adsorbé (H_a) sur l'UME de platine est plus visible qu'en absence de polarisation. Cela pourrait être expliqué par l'oxydation sur la pointe de l'hydrogène moléculaire produit sur le substrat. D'autre part, l'oxydation de l'eau commence à des potentiels plus faibles lorsque la surface est polarisée. Cela démontre que la polarisation de la surface influe sur la réponse électrochimique de la pointe.

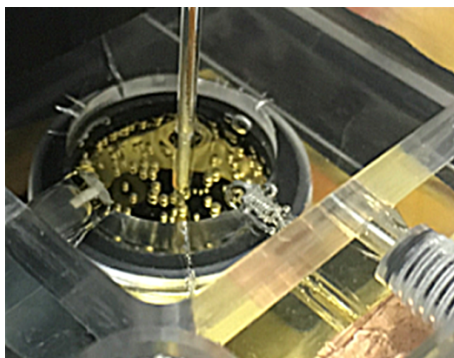


Fig. V- 8 : Photographie d'une surface d'or polarisée lors d'une expérience SECM à l'ICMMO-ERIEE.

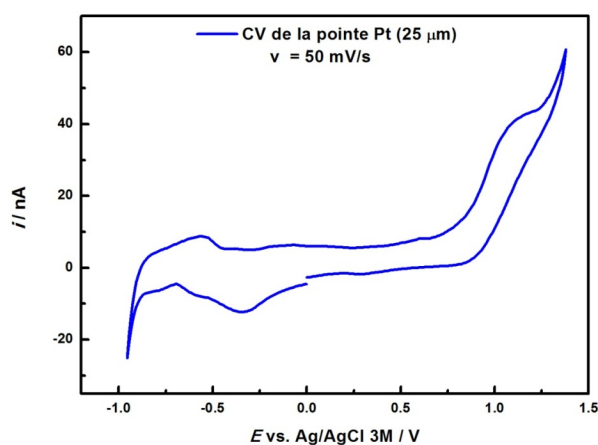


Fig. V- 9 : Voltampérométrie cyclique sur une pointe de platine de taille 25 µm en polarisant la surface d'or à un potentiel négatif dans une solution de 100 mM KCl à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt.

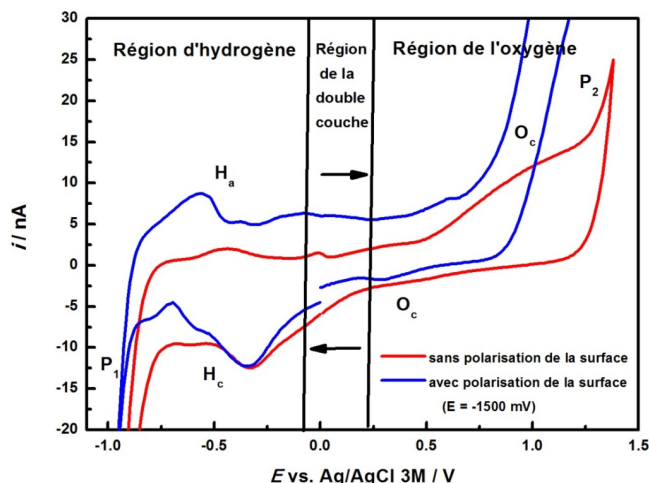


Fig. V- 10 : Comparaison entre les voltampérométries cycliques sur une même pointe de platine de 25 μm (avec polarisation de la surface d'or à un potentiel négatif (courbe bleue) et sans polarisation de la surface (courbe rouge), dans une solution de 100 mM KCl à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt.

2.3. Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée:

Dans cette partie, nous discutons l'activité des catalyseurs moléculaires (clathrochélates de cobalt et de fer) déposés sur une surface d'or (supportée sur une plaquette de silicium) par dépôt-goutte (*drop casting*), vis-à-vis de la réduction du proton. Nous avons travaillé en milieu aqueux en polarisant la pointe à un potentiel négatif, à $E = -1150$ mV, et à $E = -650$ mV vs Ag/AgCl 3 M. La surface d'or a été polarisée à différents potentiels négatifs. Les mesures ont été réalisées à différentes distances entre la pointe et la surface. Les deux électrodes sont polarisées de telle manière qu'il y a réduction du proton au niveau de la surface et oxydation de H_2 à la pointe.

2.3.1. Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée par $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

La **Figure V-11** montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une surface d'or, avant et après le dépôt du complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ par *drop casting* (cf. **Tableau V-2**) pour les conditions de dépôt.

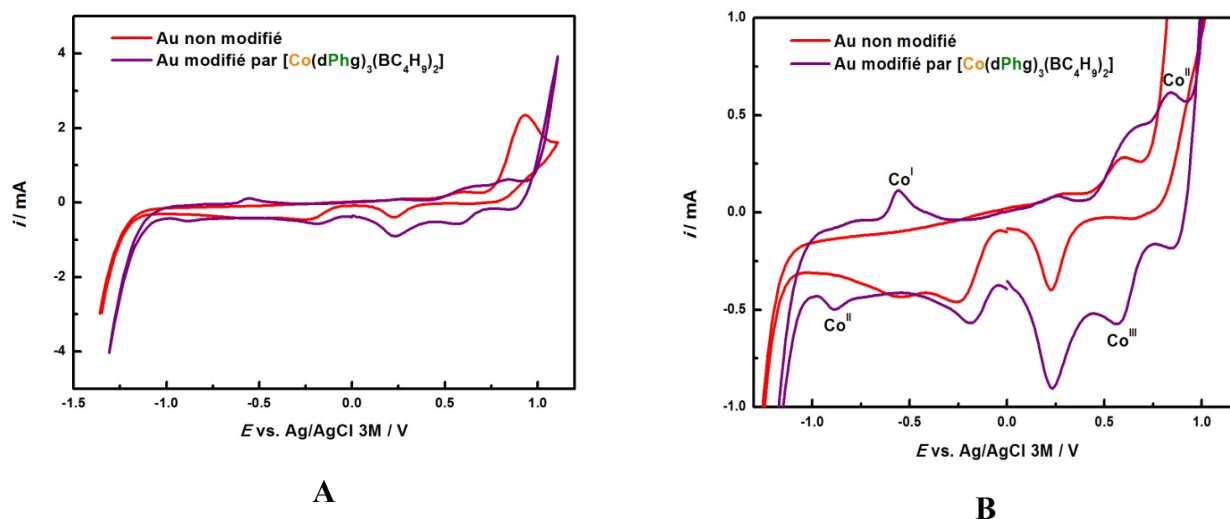


Fig. V- 11 : Voltampérogramme cyclique de la surface d’or modifiée ou non (figure A) dans une solution de 100 mM KCl à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt. Son agrandissement (figure B).

La forme des CV est différente. Nous remarquons que la réduction du proton est améliorée en présence de catalyseur, la surtension étant diminuée de presque 200 mV. De nouvelles vagues apparaissent sur l’électrode d’or modifiée, soit aux potentiels positifs ($E = +840 \text{ mV vs Ag/AgCl 3 M}$), soit aux potentiels négatifs ($E = +570 \text{ mV vs Ag/AgCl 3 M}$). Cela s’explique probablement par les réactions d’oxydoréduction liées au cobalt du clathrochélate). La vague irréversible située vers $E = -200 \text{ mV vs Ag/AgCl 3 M}$ est présente dans les deux cas mais elle est beaucoup plus marquée en présence du catalyseur de cobalt. Cette vague correspond probablement à la réduction de l’oxygène dissout dans l’électrolyte. Une autre vague attribuée à l’oxydation de l’eau est observée à des potentiels voisins de $E = +890 \text{ mV}$. Elle est particulièrement marquée sur l’électrode modifiée par le catalyseur de cobalt par rapport à la surface d’or nue. Ces résultats confirment la présence de cobalt sur l’électrode d’or. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l’activité de ce catalyseur vis-à-vis de la réduction du proton par des mesures de courbes d’approche et des mesures par spectroscopie d’impédance électrochimique localisée.

2.3.2. Voltampérométrie cyclique de la surface d’or modifiée par $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$:

La **Figure V-12** montre les voltampérogrammes cycliques mesurés sur une surface d’or nue et une surface d’or modifiée par complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$. Comme dans le cas du complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, la présence du complexe fait apparaître de nouvelles vagues vers les potentiels positifs (+850 mV et +560 mV) et vers les potentiels négatifs (-570 mV et -920 mV). Ces pics sont associés aux réactions d’oxydoréduction du cobalt. Nous remarquons également que la réduction de H^+ démarre à des potentiels plus positifs en présence de catalyseur : le gain en surtension est de presque 150 mV. Par contre, avec le catalyseur

Chapitre V

[Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂], la surtension a été diminuée de plus de 200 mV. La même vague irréversible vers -200 mV vs Ag/AgCl 3 M est observée dans les deux cas. Cette vague correspond probablement à la réduction de l'oxygène résiduel dissout. Une vague correspondant à l'oxydation de l'eau est observée à des potentiels voisins de 890 mV. Elle est particulièrement marquée sur l'électrode modifiée par le catalyseur de cobalt par rapport à la surface d'or nue.

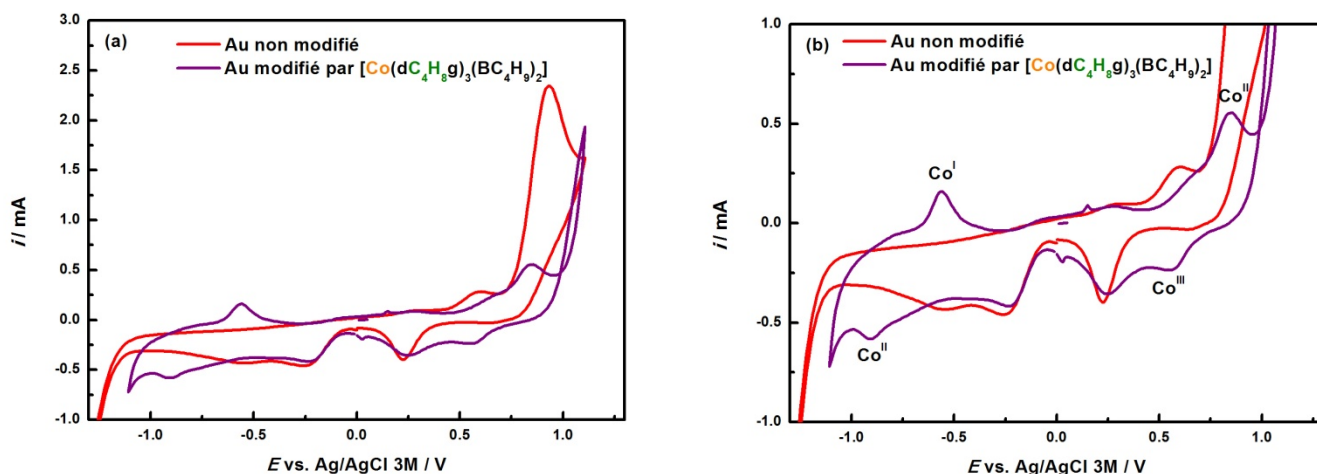


Fig. V- 12 : Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée ou non (figure a) dans une solution de 100 mM KCl à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt. Son agrandissement (figure b).

2.3.3. Voltampérométrie cyclique de la surface d'or modifiée par [Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂]:

La caractérisation électrochimique d'une surface d'or nue et d'une surface d'or modifiée par complexe [Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂] est présentée sur la **Figure V-13**. Les CV montrent une signature électrochimique semblable avec celles observées avec les autres complexes. Le CV de la surface modifiée montre l'apparition des pics vers les potentiels 700 mV et 1000 mV qui correspondent respectivement à la réduction et l'oxydation du fer. Nous n'avons pas observé des vagues au couple Fe^{II}/Fe^I, ceci est expliqué par le domaine de potentiels appliqué : en effet, nous n'avons pas dépassé -1300 mV pour ne pas entrer dans la réduction de l'eau. De plus, nous avons remarqué que la réduction de H⁺ démarrait à des potentiels plus positifs avec le catalyseur. Nous avons gagné presque 100 mV de surtension. Par contre, avec le catalyseur [Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂], la surtension a été diminuée d'environ 200 mV et de 150 mV pour le complexe [Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂]. Ici encore, nous avons observé les mêmes pics : une vague irréversible vers -200 mV vs Ag/AgCl 3 M dans les deux cas. Cette vague correspond probablement à la réduction de l'oxygène. De plus, à des potentiels autour de 750 mV, une vague correspondant à l'oxydation de l'eau est observée. Elle est particulièrement marquée sur l'électrode nue, ce qui n'était pas le cas pour les autres complexes.

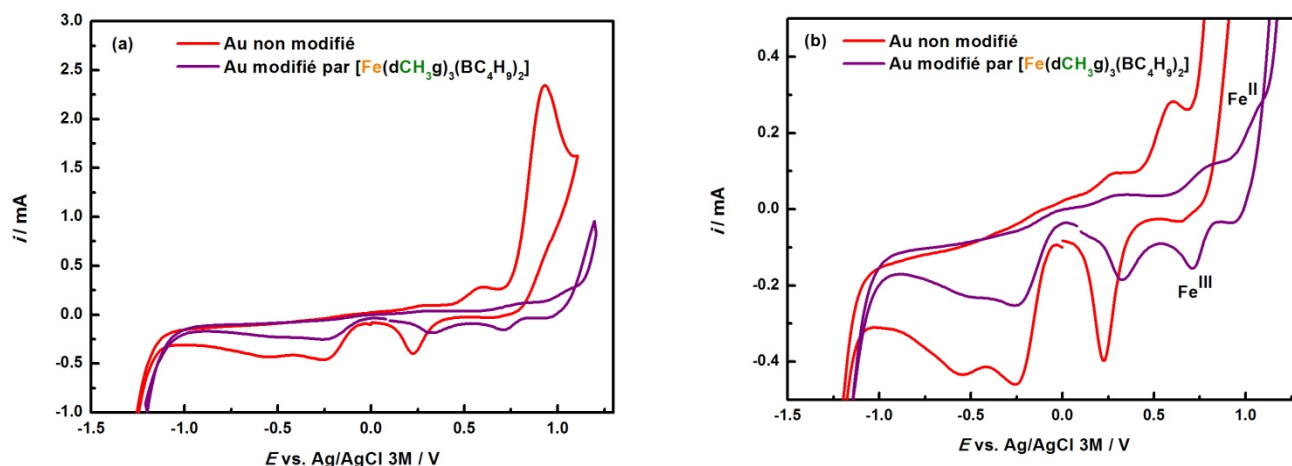


Fig. V- 13 : Voltampérogramme cyclique de la surface d’or modifiée ou non (figure a) dans une solution de 100 mM KCl à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Électrode de référence = Ag/AgCl 3 M et contre-électrode = Pt. Son agrandissement (figure b).

2.4. Courbes d’approche utilisant différents modes:

2.4.1. Courbe d’approche en oxydant H₂ sur l’UME de platine à différents potentiels appliqués à la surface :

La **Figure V-14** montre les courbes d’approche mesurées sur une surface d’or modifiée par les trois complexes ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$). Ces mesures ont été effectuées en polarisant la surface à trois potentiels négatifs différents (-1200 mV, -1240 mV et -1280 mV) et en polarisant la pointe de Pt à -650 mV. Le choix de ne pas polariser l’électrode d’or à des potentiels inférieurs à -1280 mV se justifie par une production excessive de bulles d’hydrogène à la surface, ce qui conduit au décollement de la couche catalytique. Le médiateur redox utilisé est le couple H^+/H_2 . Les expériences réalisées consistent à réduire les protons sur la surface or/clathrochélate et à réoxyder l’hydrogène moléculaire ainsi formé sur la pointe de platine. Il s’agit d’un mode de fonctionnement appelé mode surface génératrice (SG)/pointe collectrice (TC).

Les courbes d’approche sont ici montrées sans normalisation par le courant limite de diffusion. En effet, comme on peut le voir sur la **Fig. V-14**, le courant mesuré passe de valeurs négatives lorsque la pointe est très éloignée de la surface, à des valeurs positives lorsque l’UME est rapprochée de la surface. Une normalisation paraît donc délicate à effectuer. Cela correspond successivement à un courant de réduction puis un courant d’oxydation. La réaction correspondant au courant de réduction reste délicate à interpréter dans la mesure où le potentiel de polarisation de la pointe est de -650 mV. A ce potentiel, les protons ne peuvent être réduits en H₂. Bien que la solution ait été préalablement désaérée, de l’oxygène résiduel dissout pourrait persister, conduisant à sa réduction à -650 mV et à l’observation d’un courant de réduction (négatif). Une manipulation en boîte à gants pourrait être suggérée pour s’affranchir de ce

Chapitre V

problème de présence d' O_2 dissout. Puis en s'approchant de la surface, le courant d'oxydation (positif) mesuré, pourrait correspondre au H_2 généré par la surface catalytique. En effet, proche de la surface, l'UME est davantage sensible au H_2 généré restant dissout localement dans la solution. Ce comportement est similaire pour les trois complexes. Notons que la production d' H_2 en présence du clathrochélate de cobalt étant importante, une partie de l'hydrogène moléculaire produit reste adsorbé sur la surface de l'or (voir **Figure V-15**), la rendant moins conductrice.

En passant d'un potentiel de polarisation de la surface de -1200 mV à -1240 mV puis -1280 mV, le courant d'oxydation mesuré est plus important, ce qui paraît cohérent avec une production plus importante de H_2 au niveau de la surface qui est réoxydé au niveau de la pointe collectrice. Ceci est observé pour les trois complexes $Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2$, $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ et $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$.

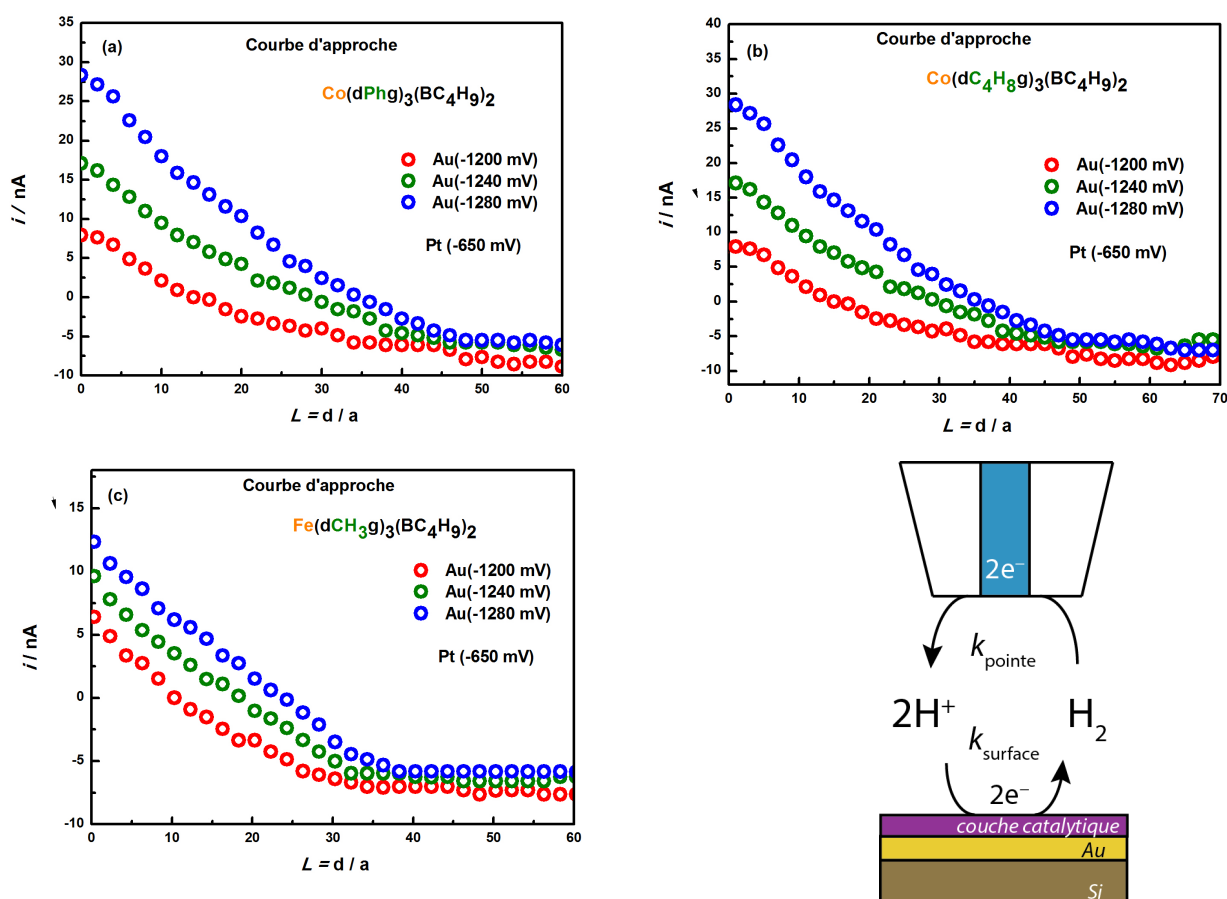


Fig. V- 14 : Courbe d'approche expérimentale d'une microélectrode de $25 \mu m$ sur une surface d'or modifiée par ((a) $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, (b) $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ et (c) $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$), dans une solution de 100 mM KCl à différents potentiels de la surface + le schéma du cas étudié.

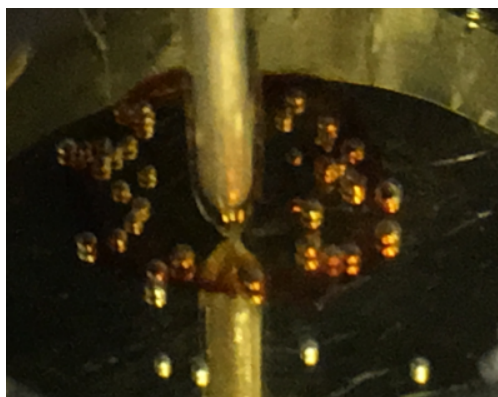


Fig. V- 15 : Photographie d'une surface polarisée et modifiée lors d'une expérience SECM à l'ICMMO-ERIEE

2.4.2. Courbe d'approche en réduisant H^+ sur platine à différents potentiels appliqués à la surface (mode redox-compétition) :

La **Figure V-16** montre des courbes d'approche enregistrées sur une surface d'or modifiée par trois complexes ($[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$, $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$). Ces mesures ont été faites en polarisant la surface à trois potentiels différents (-1200 mV, -1240 mV et -1280 mV) et en polarisant la pointe à -1150 mV. Dans ce cas, il y a réduction du proton sur la pointe de platine et réduction de proton aussi sur la surface. Il s'agit d'un mode de compétition redox car la production du H_2 se fait simultanément au niveau de la surface d'or modifiée et au niveau de la pointe. Le médiateur redox mis en jeu est là encore le couple H^+/H_2 . Notons que les courbes d'approche ont été normalisées par le courant limite de diffusion mesuré à $L = 60$, c'est-à-dire à une distance pour laquelle la surface n'influe pas sur les réactions se produisant à l'UME. Nous avons remarqué que pour les trois potentiels, la variation du courant mesuré à la pointe débute à partir de la même distance ($L = 8$) sauf pour le complexe $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ pour lequel elle débute à $L = 20$. Cependant, la cinétique est plus importante dans le cas d'une polarisation de la surface à -1280 mV. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la consommation de H^+ au niveau de la surface d'or modifiée est plus importante à un potentiel appliqué plus négatif, ce qui aboutit à un gradient de concentration au niveau de la surface, et par conséquent à un effet diffusionnel. Nous pouvons conclure que dans ce cas, la cinétique est limitée par la diffusion : plus le transport de masse est important, plus la réaction est rapide. À des potentiels plus négatifs, le transport de masse est davantage favorisé malgré le fait qu'une polarisation de la surface d'or à des potentiels de plus en plus négatifs, induise une diminution du courant au fur et à mesure de la diminution de la concentration locale en H^+ , ce qui n'est pas le cas ici. Cependant, la cinétique est plus importante dans le cas d'une polarisation de la surface à -1280 mV et à -1240 mV par rapport à -1200 mV ce qui peut s'expliquer par la formation d'un gradient de concentration en proton en réponse à la forte consommation à la surface de l'électrode du fait de la présence du catalyseur.

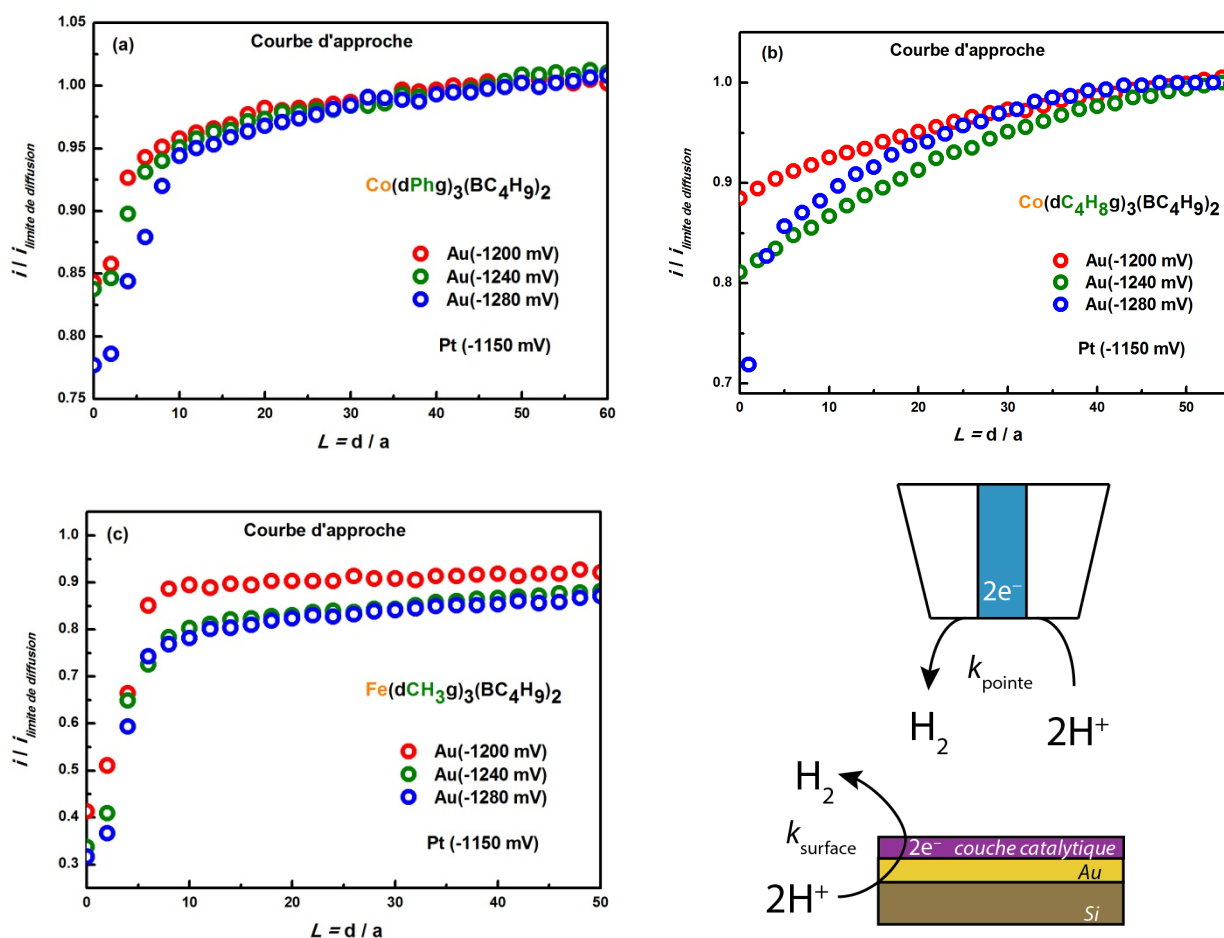


Fig. V- 16 : Courbe d'approche expérimentale d'une microélectrode de 25 μm sur une surface d'or modifiée par ((a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, dans une solution de 100 mM KCl à différents potentiels de la surface + le schéma du cas étudié.

2.4.3. Comparaison à un potentiel donné d'une surface modifiée et d'une surface non modifiée:

2.4.3.1. Dans le cas de l'oxydation de H_2 au niveau de la pointe :

La Figure V-17 montre deux courbes d'approche, l'une enregistrée sur une surface d'or modifiée par les trois complexes ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$) et l'autre sur une surface d'or nue. Ces mesures ont été effectuées en polarisant la surface à un potentiel de $-1280 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3\text{M}$ et en polarisant la pointe à -650 mV . Comme discuté précédemment, il pourrait s'agir d'une oxydation de H_2 dissout localement en solution sur la pointe de platine qui est régénéré par la surface (réduction du proton sur la surface de l'or modifiée). Nous avons noté le même comportement que celui rapporté dans la partie précédente : l'activité de la surface d'or modifiée par le complexe est plus prononcée et devient plus visible avec des vitesses cinétiques plus importantes. Autrement dit, la présence de la couche catalytique favorise la production locale de H_2 et augmente les densités de

Chapitre V

courant pour les trois complexes. Là encore, la forte production de H_2 due à la présence du complexe de cobalt rend la surface plus isolante.

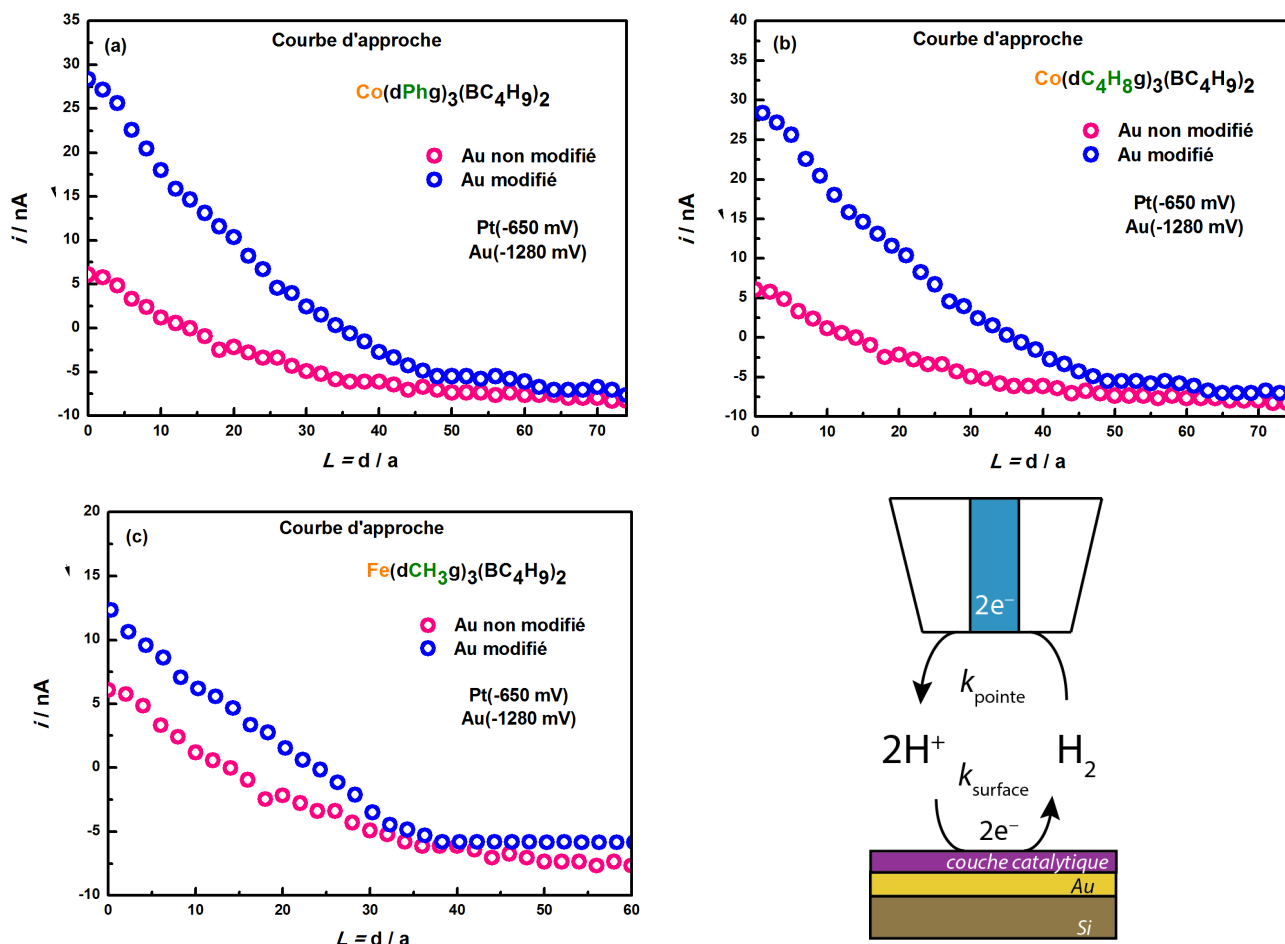


Fig. V- 17 : Comparaison entre deux courbes d'approches expérimentales d'une microélectrode de $25 \mu m$ l'une sur une surface d'or nue (courbe rose) et l'autre sur une surface d'or modifiée par ((a) $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, (b) $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ et (c) $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$), (courbe bleue), dans une solution de $100 mM KCl$ + le schéma du cas étudié.

2.4.3.2. Dans le cas de la réduction de H^+ au niveau de la pointe :

La Figure V-18 montre deux courbes d'approche, l'une enregistrée sur une surface d'or modifiée par les trois complexes ($[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$, $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$) et l'autre sur une surface d'or nue. Ces mesures ont été faites en polarisant la surface à un potentiel négatif de $-1280 mV$ vs $Ag/AgCl 3M$ et en polarisant la pointe à $-1150 mV$ vs $Ag/AgCl 3M$. Il s'agit ainsi d'une réduction du proton à la fois sur la pointe de platine et sur la surface modifiée. Dans le cas de la surface d'or modifiée, la variation de courant de la pointe commence à une distance $L = 10$ sauf dans le cas du complexe $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$, elle commence à $L = 30$. Dans le cas de la surface d'or nue, elle commence à $L = 5$. La cinétique est plus importante sur la surface modifiée. Cela peut

Chapitre V

s'expliquer par le fait que la consommation de H^+ au niveau de la surface est plus importante en présence du catalyseur à base de cobalt, ce qui conduit à la formation d'un gradient de concentration au niveau de la surface, et par conséquent un effet diffusionnel. Nous pouvons là encore conclure que la vitesse est limitée par la diffusion. L'activité du complexe a été étudiée pour la réduction du proton en comparant une surface modifiée et une surface nue. Nous avons identifié un comportement analogue pour les trois complexes. Nous avons remarqué que l'activité électrocatalytique du complexe $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ est plus prononcée que les deux autres. L'explication de ces observations reste à confirmer et nécessite une compréhension plus fine des mécanismes mis en jeu pour chaque catalyseur à l'échelle de la molécule.

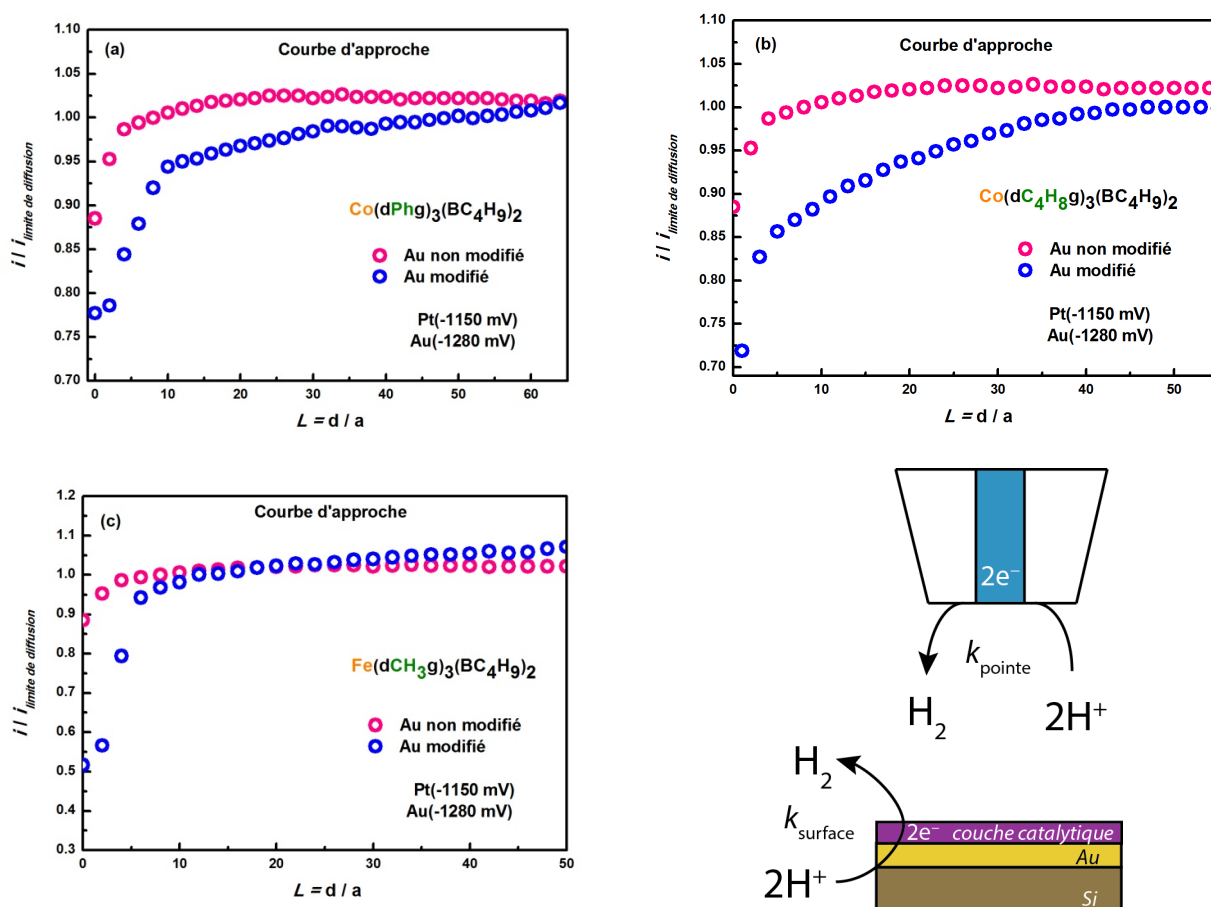


Fig. V- 18 : Comparaison entre deux courbes d'approches expérimentales d'une microélectrode de $25 \mu m$ l'une sur une surface d'or nue (courbe rose) et l'autre sur une surface d'or modifiée par ((a) $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, (b) $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ et (c) $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$), (courbe bleue), dans une solution de 100 mM KCl + schéma du mode considéré.

2.4.4. Images SECM:

La **Figure V-19** montre les images SECM obtenues sur deux surfaces différentes : l'une est la surface d'or modifiée par les trois complexes ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$) et l'autre est la surface d'or non modifiée (**Figure V-19-d**). Ces images ont été obtenues en polarisant simultanément la pointe à $-1150 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3 \text{ M}$ et la surface à $-1280 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3 \text{ M}$ dans le but de comparer la distribution du courant sur les deux types de surface.

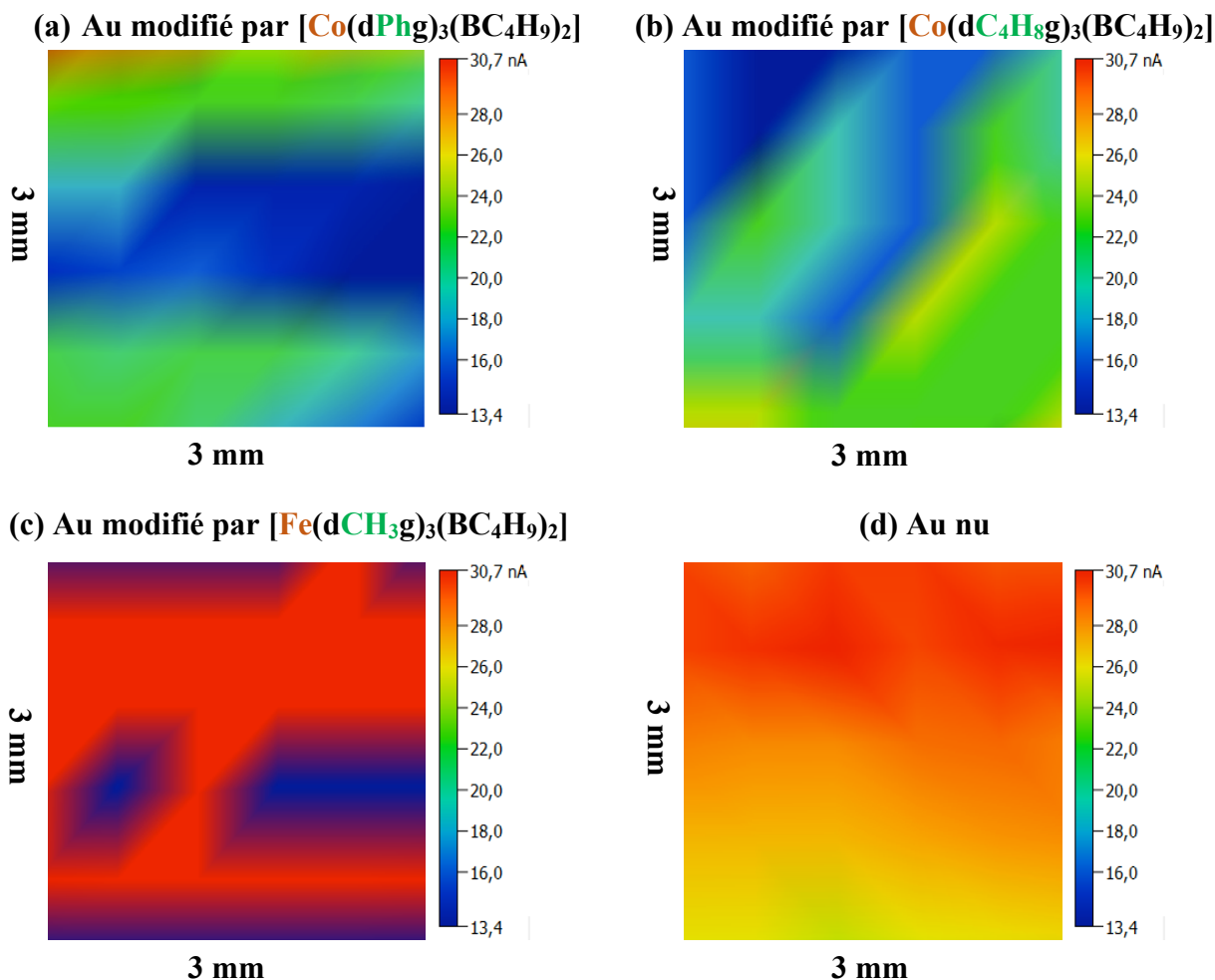


Fig. V- 19 : Images SECM d'une surface d'or modifiée par (a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et (d) image SECM d'une surface d'or nue par une microélectrode de $25 \mu\text{m}$ dans une solution de 100 mM KCl .

La réduction du proton commence à $-950 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ sur platine alors que sur l'or non modifié, elle débute à $-1250 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3 \text{ M}$. En présence du complexe, la surtension est diminuée de presque 100 mV : la réduction du proton commence alors à $-1150 \text{ mV vs Ag/AgCl } 3 \text{ M}$. À ces deux potentiels, la réduction du proton se produit à la fois sur la pointe et sur la surface. Le médiateur redox est toujours le couple H^+/H_2 . La concentration en H^+ diminue à proximité du catalyseur ce qui induit des courants plus petits (zones de couleur bleue). Ces zones

Chapitre V

correspondent aux zones de dépôt catalytique où la réduction est favorisée et où par conséquent un courant plus faible est mesuré. Nous n'observons pas de zones de faible densité de courant (zones bleues) sur l'or nu lorsque la pointe est balayée selon les axes x et y . Ces observations confirment l'activité électrocatalytique des complexes vis-à-vis de la réduction du proton.

2.4.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique, SECM en mode courant alternatif:

Nous rapportons dans ce paragraphe des résultats relatifs à la caractérisation de nos systèmes par SIE en mode courant alternatif dans deux conditions différentes : soit en faisant varier le potentiel de la surface, soit en faisant varier la distance pointe-surface. Cela permet d'étudier l'influence de la surface sur l'activité de la pointe.

2.4.5.1. Etude de la surface modifiée à différents potentiels :

La **Figure V-20** montre les diagrammes de Nyquist mesurés sur une surface d'or modifiée par les trois complexes ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$). Ces mesures ont été effectuées en polarisant la surface à différents potentiels. Compte tenu de la faible surface de la pointe, c'est son impédance qui est dominante par rapport à celle de la surface fonctionnalisée. Nous remarquons qu'en polarisant la surface modifiée au potentiel de -1280 mV (le plus bas parmi les trois potentiels choisis, -1200 mV, -1240 mV et -1280 mV), la résistance augmente pour les complexes de cobalt, ce qui peut s'expliquer par la diminution de la concentration locale en proton du fait de leur consommation par le complexe. Cela entraîne un décalage de la relaxation vers les faibles fréquences (3,2 Hz pour un potentiel de -1280 mV pour le complexe $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et 62,6 Hz pour le complexe $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (**Figure V-20-a** et **b**). En revanche, nous avons observé des résultats inverses pour le complexe $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ (**Figure V-20-c**) pour lequel la résistance globale diminue avec le potentiel appliqué. Ceci montre que la surface possède un caractère plus ou moins résistif en fonction de la nature du complexe catalytique considéré et du potentiel de travail appliqué. Un tel comportement de surface peut être expliqué par le fait que la forte production d' H_2 favorise l'adsorption de celui-ci sur la pointe et sur la surface et par conséquent, la rend plus résistive aux potentiels négatifs (dans le cas des complexes de Co). Ces résultats montrent l'effet électrocatalytique des complexes déposés sur la surface, avec une quantité d' H_2 produite différente selon le complexe catalytique utilisé, conduisant à une résistivité de la surface plus ou moins importante.

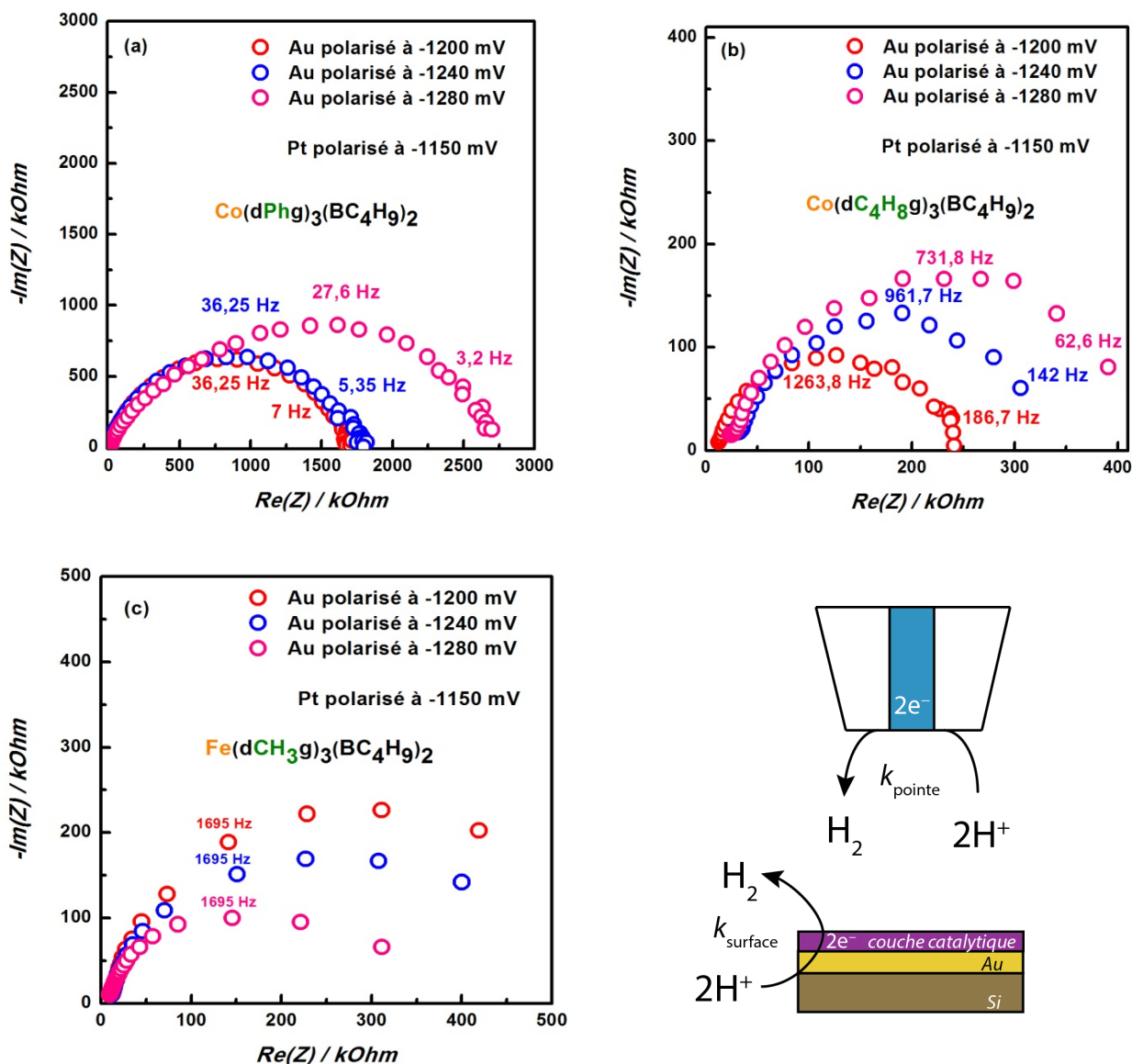


Fig. V- 20 : Diagrammes d'impédance Nyquist expérimentaux mesurés avec une pointe de 25 μm à différents potentiels de la surface modifiée par ((a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$)).

2.4.5.2. Etude de la surface modifiée à différentes distances pointe-surface, à un potentiel donné :

La **Figure V-21** montre les diagrammes d'impédances en coordonnées Nyquist, mesurés à différentes distances L de la surface mais pour un potentiel donné de la surface et de la pointe pour les trois surfaces d'or modifiées par les trois complexes ($[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$). Nous avons polarisé la surface à -1350 mV et la pointe à -1150 mV. Nous avons observé le même comportement électrochimique pour les complexes de cobalt que dans le cas de l'étude du ferrocyanure de potassium.

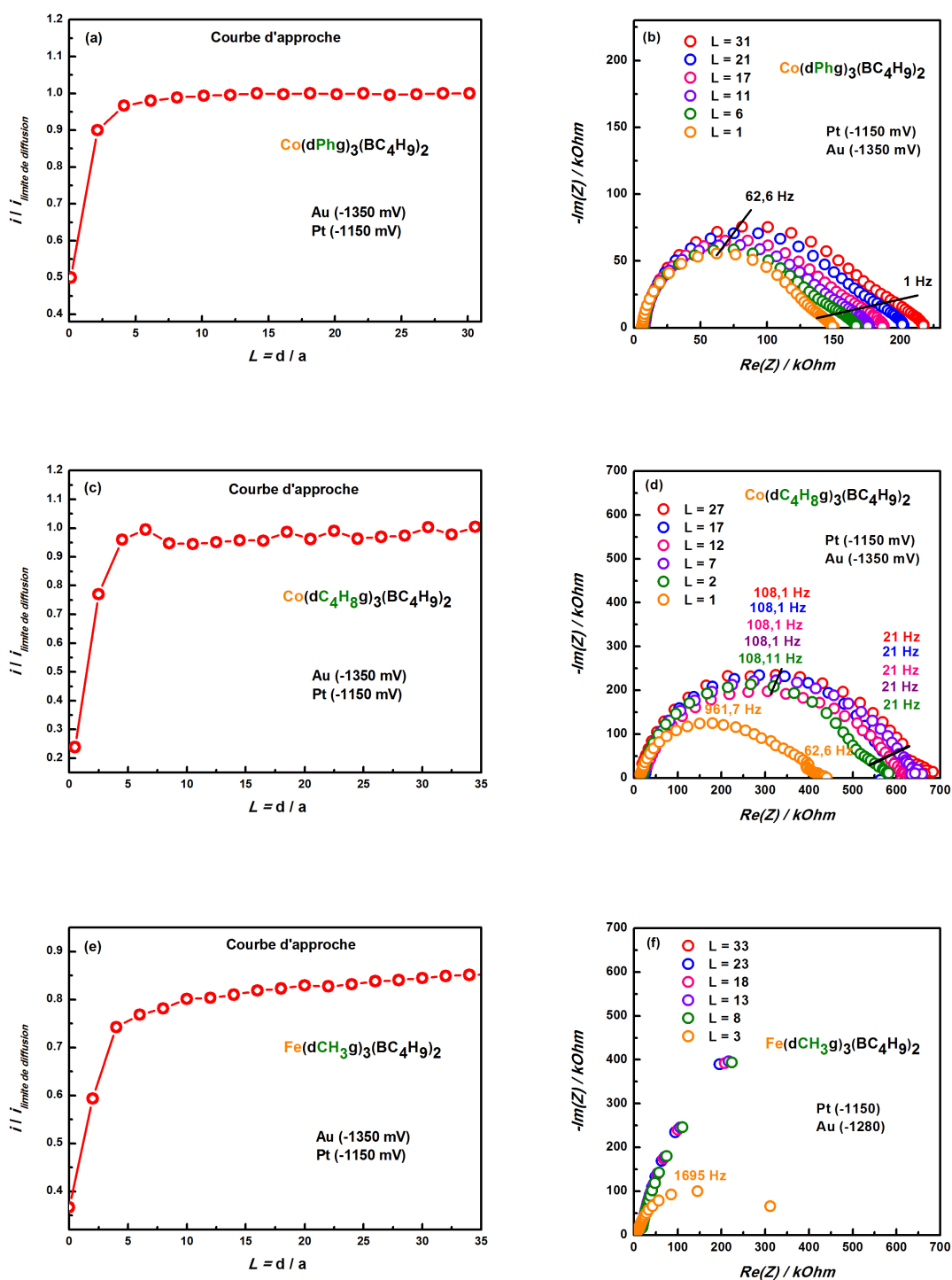


Fig. V- 21 : (a), (c) et (e) représentent les courbes d'approche des 3 complexes $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ respectivement. (b), (d) et (f) représentent leurs diagrammes d'impédance en coordonnées Nyquist expérimentaux, mesurés avec une pointe de $25 \mu\text{m}$ à différentes distances L de la surface

Chapitre V

Contrairement aux résultats rapportés dans le paragraphe précédent, les diagrammes d'impédance présentent des relaxations dues à la diffusion aux basses fréquences. La plus faible résistance est mesurée à la plus faible distance pointe-surface ($L = 1$). L'explication la plus raisonnable est qu'en approchant de la surface, le gradient de concentration de H^+ est plus fort ce qui entraîne un transport par diffusion facilité, ce qui est détecté à des fréquences plus élevées. Concernant le complexe de fer, nous n'avons pas observé de relaxation due à la diffusion. Ce fait pourrait être expliqué par l'absence de gradient de la concentration de H^+ , ce qui montre une activité électrocatalytique moins prononcée du complexe. De plus, à plus faible distance ($L = 1$), nous obtenons la plus faible résistance ce qui signifie qu'à partir de cette distance, très proche de la surface, le comportement de la surface favorise le transfert de charge. Le modèle demande encore à être affiné de manière à mieux comprendre la raison de cette diminution. Il faut noter que les courbes d'approche correspondantes ont été normalisées par rapport au point de contact de l'UME avec la surface, identifiable expérimentalement lorsqu'un changement de pente de la courbe d'approche est observé.

2.4.5.3. Comparaison surface d'or modifiée et non modifiée à un potentiel donné :

Pour mettre en évidence l'importance de la présence du catalyseur vis-à-vis du dégagement d'hydrogène, nous avons comparé son activité avec celle de la surface d'or nue. D'après les observations faites dans le **Chapitre III**, nous avons choisi d'appliquer un potentiel $E = -1280$ mV à une distance constante de la surface et nous avons aussi polarisé la pointe à $E = -1280$ mV car nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité de ces complexes vis-à-vis de la réduction de proton. La **Figure V-22** montre les diagrammes d'impédances en coordonnées Nyquist, mesurés dans ces conditions pour les trois complexes. Nous avons utilisé un circuit électrique équivalent décrivant l'impédance de la pointe et nous avons tenté de simuler les résultats expérimentaux. Nous constatons que dans le cas du complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$, la résistance est plus grande et comme la valeur de cette résistance est inversement proportionnelle à la concentration en protons, la simulation nous permet de calculer la constante cinétique de la pointe. Nous remarquons que la constante cinétique de la pointe est diminuée d'un facteur 10 pour le complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$ (voir **Tableau V-3**). Ce qui n'est pas le cas pour les deux autres complexes ($[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$, $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$), qui ont un comportement différent. Les données issues de l'identification paramétrique sont rassemblées dans le **Tableau V-3**. En conclusion, en tenant compte des résultats obtenus, les résistances de transfert de charge sont plus petites en présence du $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ ou $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$, ce qui n'est pas le cas de $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$. Ceci démontre l'activité électrocatalytique des complexes et le comportement différent du complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$ qui pourrait être expliqué par le fait que la forte production d' H_2 rende la surface plus résistive (forte adsorption d' H_2 sur la surface). La comparaison de la constante cinétique k^0 pour les trois complexes montre une valeur plus

Chapitre V

grande pour le complexe $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$. L'impédance totale du système est donnée par l'Eq. V-6 :

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + j\omega Q_{dc}} \quad \text{Eq.(V- 6)}$$

Avec :

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^0 C^*} \quad \text{Eq.(V- 7)}$$

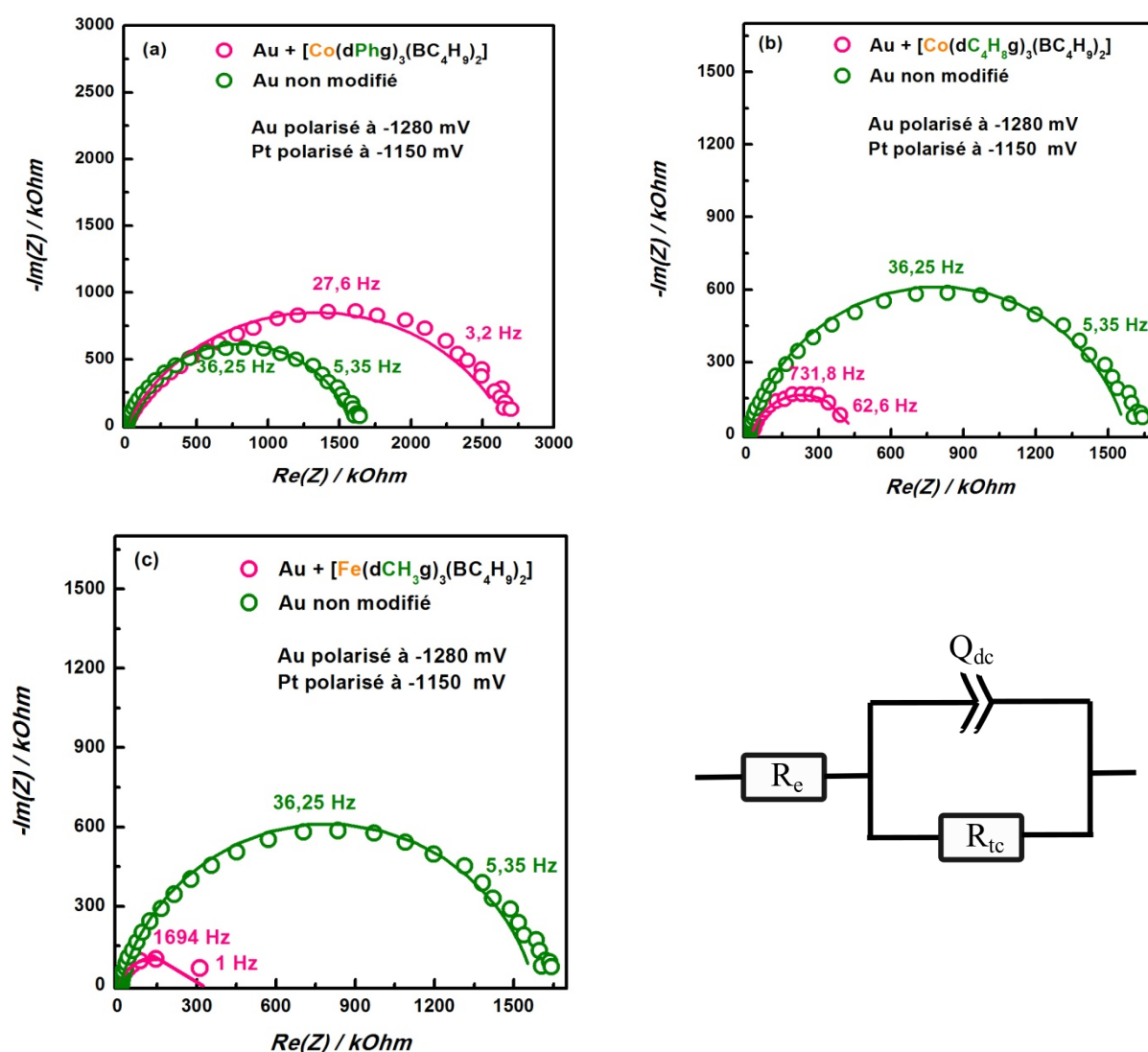


Fig. V- 22 : Diagrammes d'impédance calculés (ligne continue) par éléments finis pour une ultramicroélectrode de $25 \mu\text{m}$ pour une surface modifiée par (par (a) $[\text{Co}(\text{dPhg})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{dC}_4\text{H}_8\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$ et (c) $[\text{Fe}(\text{dCH}_3\text{g})_3(\text{BC}_4\text{H}_9)_2]$) et une surface nue avec leurs diagrammes expérimentaux (ligne pointillée) + le circuit équivalent proposé.

Chapitre V

Grandeur	Surface modifiée par [Co(dPhg) ₃ (BC ₄ H ₉) ₂]	Surface modifiée par [Co(dC ₄ H ₈ g) ₃ (BC ₄ H ₉) ₂]	Surface modifiée par [Fe(dCH ₃ g) ₃ (BC ₄ H ₉) ₂]	Surface nue
R_e (kΩ)	7,6	24	7,4	10
Q_{dc} (F)	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$76 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
R_{tc} (kΩ)	$2,6 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$
α_{tc}	0,72	0,9	0,9	0,9
k^0 (cm.s ⁻¹)	0,36	2,2	3,8	0,6

Tableau V- 3 : Représentation quantitative de la modélisation des diagrammes de Nyquist pour les trois complexes (dans une solution aqueuse de KCl 100 mM, pH = 7).

3. Conclusion et perspectives du chapitre :

La caractérisation des surfaces d'or modifiées par fonctionnalisation des trois complexes moléculaires utilisés (deux clathrochélates de cobalt et un clathrochélate de fer) nous a permis d'obtenir plusieurs conclusions. La mesure des courbes d'approche a permis de démontrer l'activité électrocatalytique des deux complexes de cobalt [Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂] et [Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂]. Dans les deux cas, les surfaces modifiées se comportent comme des surfaces isolantes pour les potentiels réducteurs. Les mesures d'impédance locales ont montré une activité électrocatalytique pour les trois complexes étudiés ([Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂], [Fe(dCH₃g)₃(BC₄H₉)₂] et [Co(dC₄H₈g)₃(BC₄H₉)₂]). En effet, en comparant à l'impédance mesurée pour la surface d'or nue, nous avons observé le même comportement des complexes [Co(dC₄H₃g)₃(BC₄H₉)₂] et [Fe(dC₄H₃g)₃(BC₄H₉)₂] et un comportement différent pour le complexe [Co(dPhg)₃(BC₄H₉)₂]. En effet, la résistance de transfert de charge a augmenté en présence du complexe de cobalt. Ainsi, les mesures d'impédances réalisées en présence des complexes de cobalt à différentes distances pointe-surface ont mis en évidence des constantes de relaxation associées à des phénomènes diffusifs. Cela n'a pas été observé avec le complexe de fer. En termes de perspectives, il est important de proposer des modèles théoriques pour simuler les courbes d'approches afin de pouvoir affiner les mécanismes réactionnels proposés. Dans un second temps, et comme nous avons utilisé le couple H⁺/H₂ comme médiateur redox, il semble nécessaire de faire une étude complémentaire en utilisant le mode SG/TC, c'est-à-dire pour lequel le H₂ est produit par la surface et collecté à son tour par la pointe. Ce mode de mesure permet en effet une étude comparative se basant sur des calculs de coefficient de collectivité. Ce paramètre donne la réponse de la pointe qui peut être influencée selon les cas par la nature de la surface. Enfin, il est nécessaire d'optimiser la méthode de fonctionnalisation des catalyseurs sur la surface d'or pour s'affranchir des problèmes de détachement de catalyseur liés à la forte production de H₂.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Notre travail de thèse porte sur la caractérisation électrochimique de catalyseurs moléculaires suffisamment robustes, stables et électrochimiquement actifs vis-à-vis de la réaction de réduction des protons en hydrogène moléculaire en milieu aqueux acide en vue d'application dans des électrolyseurs industriels de type PEM. Notre travail s'inscrit dans la suite de précédents travaux réalisés au sein de l'équipe d'accueil, sur des matériaux moléculaires similaires. L'objectif principal de notre travail de thèse était de mettre en évidence et de mesurer les propriétés électrocatalytiques de complexes moléculaires organométalliques à base de métaux de transition, adsorbés ou greffés sur des électrodes solides comme le carbone vitreux et l'or. Notre travail s'est focalisé sur l'étude de trois complexes électrocatalytiques de type tris(glyoxime), deux clathrochélates de cobalt et un clathrochélate de fer de formule générale $[M(dRg)_3(BX)_2]$. Ils possèdent les mêmes chapeaux borates mais des ligands et des centres métalliques différents. Nous avons mesuré leurs propriétés électrochimiques et électrocatalytiques en phase homogène dans un milieu aprotique (acétonitrile) en présence d'ajouts contrôlés de protons. Différents acides ont été utilisés et nous avons remarqué qu'avec l'acide acétique, la stabilité des complexes était la meilleure. Nous avons mis en évidence l'influence des groupements électro-attracteurs et montré qu'il est possible de tirer profit de l'effet de ces groupements pour générer des espèces réduites à faible surtension (cas du complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$). Lorsque des groupements électro-donneurs sont utilisés (cas du complexe de formule $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ et $[Fe(dCH_3g)_3(BC_4H_9)_2]$), les potentiels redox du cobalt sont décalés vers des potentiels plus négatifs. Nous avons mesuré l'activité électrocatalytique de chacun de ces trois complexes en termes de surtension et de densités de courant. Les meilleures performances ont été obtenues avec le complexe $[Co(dPhg)_3(BC_4H_9)_2]$. L'activité en phase homogène est la plus élevée, avec une constante cinétique de $4097.10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et le plus important gain de surtension (160 mV) par apport au substrat nu. Les mesures d'impédances électrochimiques montrent une diminution notable de la résistance de transfert de charge à un potentiel donné pour les trois complexes, ce qui confirme l'activité électrocatalytique de ces complexes.

La motivation de ces recherches étant de trouver des alternatives au platine et d'utiliser ces catalyseurs dans des électrolyseurs industriels, nous avons également mesuré leur activité en phase hétérogène. Cela a été effectué soit en déposant un mélange de noir de carbone (Vulcan) imprégné de catalyseur sur des électrodes massives de carbone vitreux, soit en utilisant des techniques d'électro-greffage sur les électrodes de carbone vitreux. Les résultats obtenus montrent que les électrodes ainsi modifiées ont une réponse électrocatalytique plus importante que lorsque le complexe est en solution. Après fonctionnalisation sur une surface, le classement des complexes par activité croissante a été modifié. Le complexe $[Co(dC_4H_8g)_3(BC_4H_9)_2]$ présente les performances électrocatalytiques les plus importantes en termes de gain en surtension et de densité de courant. Le fait de ne pas observer le même classement des complexes en phase homogène et en phase hétérogène peut s'expliquer par des mécanismes différents entre le complexe sous forme dissoute ou adsorbée.

Conclusion générale

De manière à mieux contrôler la nature et la structure des dépôts à la surface des substrats, nous avons modifié la surface de carbone par électro-greffage de ce complexe en utilisant la chimie des dérivés de sels de diazonium. Cela nous a permis de générer une liaison covalente entre le complexe électro-catalytique et l'électrode solide. Ces électrodes modifiées ont été testées à la fois en milieu aprotique avec ajout contrôlé de proton et en solution aqueuse acide. Nous avons remarqué dans les deux cas une meilleure activité électrochimique par rapport au complexe dissout en solution (activité en phase homogène).

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour valider la présence de H_2 au cours des expériences d'électrolyse continue en phase homogène et en phase hétérogène. Nous avons mis en évidence des rendements assez élevés en présence du catalyseur, avec des cinétiques plus grandes qu'en absence de catalyseur.

Enfin, nous avons pu utiliser un montage SECM pour étudier de manière semi-quantitative l'activité de ces complexes à l'échelle locale et micrométrique. Nous avons utilisé le couple H^+/H_2 comme médiateur redox et nous avons effectué une série de mesures de courbes d'approche et d'impédance locale à des potentiels différents. La comparaison des mesures effectuées sur des surfaces de substrat nues et sur des surfaces couvertes par ces catalyseurs nous a permis de mettre en évidence le comportement électrocatalytique des complexes. Dans tous les cas, le comportement des surfaces modifiées se rapproche du comportement de surfaces isolantes du fait de la production de bulles d'hydrogène en surface. Les mesures d'impédances montrent que l'impédance de ces interfaces est faible, ce qui est attribué au transfert de charge dû à la réduction du proton.

En termes de perspectives, il sera important à l'avenir de développer des modèles adaptés pour simuler les courbes d'approches obtenues en microscopie électrochimique à balayage, de manière à décrire plus finement les mécanismes mis en jeu et déterminer les constantes cinétiques associées. Les procédures de fonctionnalisation de ces complexes sur des électrodes massives demandent également à être optimisées, de manière à tendre vers la monocouche uniforme. L'obtention de monocouches bidimensionnelles compactes, organisées à grande échelle, et leur caractérisation à l'échelle atomique pour comprendre les mécanismes mise en jeu restent des défis majeurs. Les techniques couplées de microscopie à champ proche et de microscopie électrochimique à balayage (AFM-SECM) devraient permettre à l'avenir de caractériser plus finement les mécanismes mis en jeu et de déterminer la corrélation étroite entre topographie des complexes fonctionnalisés sur une électrode solide et leurs propriétés électrocatalytiques.

Sur le plan des applications, il sera nécessaire de mettre en œuvre ces complexes dans des assemblages membrane électrode (AME) afin de valider leurs performances dans des cellules d'électrolyse de plus grande dimension, à l'échelle semi-pilote, et de les comparer avec l'activité du platine au sein de ces mêmes systèmes.

Annexes

Annexe I :

Microscopie électronique à balayage (MEB) : Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope Zeiss SUPRA 55 VP FEG avec un caméra numérique Gatan Erlangshen ES500W. Les images sont réalisées sous vide poussé avec une tension d'accélération des électrons de 5 kV afin de limiter les effets de charge et d'obtenir une bonne visualisation de la topographie de la surface.

Les mesures de spectroscopie EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) ont été effectuées avec une tension d'accélération de 20 kV afin de pouvoir sonder la présence de fer et de cobalt à son seuil K caractéristique.

Principe de fonctionnement: Dans un microscope électronique à balayage, un faisceau incident d'électrons, appelés aussi électrons primaires, interagit avec l'échantillon. Il en résulte des modifications internes de la cible (agitation thermique, absorption d'électrons, création de paires électron-trou, ...) et diverses émissions d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, transmis et Auger) et de photons sur un spectre large de longueur d'onde (rayons X, ultra-violet, visible, infra-rouge, ...). Ces particules sont utilisées en imagerie ou en spectroscopie et apportent des informations sur l'échantillon : sa morphologie, sa topographie, la nature et le nombre des éléments, sa structure cristalline, sa structure électronique, ... Chaque particule donne lieu à un signal, analysé par un détecteur particulier et renseigne sur une des propriétés de l'échantillon, aussi appelé cible.

Les interactions électron – matière donnant lieu à l'émission de ces signaux sont de deux types :

- 1- Les interactions élastiques qui dévient les électrons de leur trajectoire sans leur faire perdre d'énergie.

- 2- Les interactions inélastiques, entraînant un transfert d'énergie des électrons incidents à la cible conduisant à l'émission de particules secondaires.

Il existe plusieurs types de détecteurs : les détecteurs à électrons secondaires, les détecteurs à électrons rétrodiffusés, les détecteurs à pression contrôlée, les détecteurs à électrons transmission ou STEM.

Au début des années 1940, la microanalyse X par sonde électronique et l'analyse EDS ont été introduites. Le spectromètre à sélection d'énergie ou EDS (*Energy dissipative spectrometer*) s'est rapidement imposé en raison de sa souplesse, de sa « simplicité » d'utilisation et de ses propres caractéristiques, telle que l'acquisition en parallèle de signaux X provenant d'une large gamme d'énergie pour déterminer la nature des éléments chimiques présents à la surface.

Annexe II :

Chromatographie en phase gazeuse :

La méthode utilisée est issue de l'industrie pétrochimique, il s'agit d'une technologie mature depuis les années 1960. L'appareil utilisé est un chromatographe Perkin-Elmer Clarus 850.

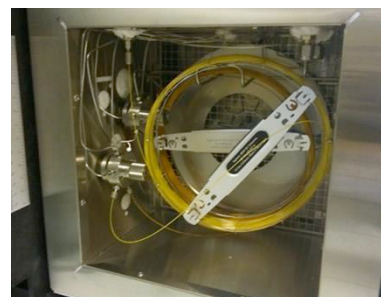
Le chromatographe comporte deux colonnes pour séparer les différents gaz :

- Colonne #1 : PoraPlot U 25 m x 530 μm , d'une longueur de 27.5 mètres et un diamètre externe de 530 μm avec des particules de 20 μm ; elle sépare les gaz hydrocarbonés légers à partir du CO_2 , puis C-2, C-3, C-4 et CH_3OH ; elle n'interagit pas avec les gaz très légers comme l'air.
- Colonne #2 : Molsieve MS5A 25 x 550 μm , d'une longueur de 25 mètres et un diamètre externe de 530 μm avec une phase de particules de 50 nm ; il s'agit d'un tamis moléculaire. Elle sépare les gaz très légers tels le H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO ; elle est très sensible aux molécules plus grosses, spécialement le CO_2 qui peut la colmater facilement.

La méthode d'analyse utilise un gaz vecteur « Argon » (alphagaz 2, AirLiquide ®) avec les colonnes PoraPlot U (#1) et MS5A (#2) en série. Les colonnes sont connectées en série avec la possibilité de by-passer la colonne MS5A. En détection, nous utilisons deux capteurs en série, un « *Thermal Conductivity Detector* » (TCD) suivi d'un « *Flamme Ionising Detector* » (FID). Le TCD est un détecteur « universel » : il permet d'avoir un signal plus ou moins important en fonction du rapport de la conductivité thermique du gaz par rapport au gaz vecteur. Ici, s'agissant de l'argon, nous obtenons un maximum pour l'hydrogène et un minimum pour le dioxyde de carbone. Cette méthode permet d'avoir une sensibilité maximale pour la détection de l'hydrogène. Le détecteur de flamme (FID) ionise les liaisons du carbone avec une flamme d'hydrogène. Il est indispensable pour la détection des produits de réduction du CO_2 en faibles quantités. La sensibilité de ce détecteur est près de trois cents fois (x 300) supérieure au TCD. Le schéma de l'installation des colonnes dans le chromatographe. Le système est configuré en amont avec une boucle d'injection automatique de 250 μL . Cette boucle d'échantillonnage correspond à une vanne invisible, installé dans le bâti du chromatographe et qu'elle s'ouvre et se ferme automatiquement.



A



B

Fig. 1 : (A) Photographie du chromatographe Clarus 580 (Perkin Elmer®) de l'équipe ERIEE. (B) Photo des colonnes MS5A et PoraPlot U dans l'enceinte du four du chromatographe

Annexe III :

Spectroscopie photoélectrons induits par rayons X (XPS):

Les mesures XPS ont été faites par un XPS installé à l'Institut de l'ICMMO, de modèle Thermofisher Scientific K-Alpha. Elle est formée d'un analyseur d'électrons de forme hémisphérique à double focalisation avec une gamme d'énergie entre 1 à quelques eV et avec un angle d'incidence de 60°. Le détecteur est de type MCP 128 canaux. La source de rayons X est une anode aluminium (Al K α = 1486,7 eV) qui est monochromatisée et microfocalisée. Elle possède des spots de taille entre 30 et 400 μm et une puissance de travail de 72W. L'angle analyseur/ Rayon X est égale à 56°. Cette source est combinée à une source de basse d'énergie électrons/diffusion de type « Dual Beam » pour neutralisation de la charge dont l'énergie des électrons est typiquement de l'ordre 0 à 5 eV.

Rappel du principe de fonctionnement : Il s'agit d'une méthode de spectroscopie photoélectronique qui mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons X à la surface d'un échantillon. Elle a été mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 1960, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c des photoélectrons résultants est mesurée, d'où l'obtention d'un spectre donnant l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. La plage des énergies mesurées varie entre 0 et 1200 eV. Chaque photon X incident à la même énergie puisque le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison (c'est l'énergie de liaison E_L) ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et nous pouvons déterminer l'énergie d'éjection correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h \cdot \nu - E_c$$

Avec :

E_L : Énergie de liaison (en J)

E_c : Énergie cinétique électronique (en J)

h : Constante de Planck (en J.s) (= 6,626 0 755 $\times 10^{-34}$)

ν : Fréquence de radiation (s^{-1})

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. Leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome et donne des informations chimiques surtout sur le degré d'oxydation. Nous avons finalement accès à la composition chimique de la surface (environ 10 nm) du matériau analysé sur une profondeur de dix nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

1. Rapport de l'Agence de l'Énergie Internationale, **2017**.
2. Rapport de Conseil Mondiale de l'Énergie, **2010**.
3. Cinquième rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, **2015**.
4. Changement climatique : les nouvelles simulations françaises pour le prochain rapport du GIEC, **2012**.
5. Les émissions mondiales de CO₂ en augmentation. *L'énergie en question*, rapport du groupe EDF, **2013**.
6. N. S. Lewis, D. G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Nat. Ac. Sc. USA* **2006**, 103, 15729-15735.
7. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044-4098.
8. J. Graetz, New approaches to hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 73-82.
9. L. Beckers, S. Hilgsmann, C. Hamilton, J. Masset, P. Thonart, Fermentative hydrogen production by *Clostridium butyricum* CWBI1009 and *Citrobacter freundii* CWBI952 in pure and mixed cultures. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2010**, 14, 541-548 .
10. J. P. Wauquier, J.P. Euzen, P. Trambouze, Réacteurs chimiques, 1-31.
11. A. Marshall, Electrocatalysts for the oxygen evolution electrode in water electrolyzers using proton exchange membranes: synthesis and characterisation, **2005**.
12. B. E. Conway, G. Jerkiewicz, Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochim. Acta.* **2000**, 45, 4075-4083.
13. S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev, Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *J. Power Sources* **2008**, 177, 281-285.
14. L. Zhang, Q. Chang, H. Chen, M. Shao, Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction. *Nano Energy.* **2016**, 29, 198-219.
15. M. Antuch, A. Ranjbari, S. A. Grigoriev, J. Al-Cheikh, A. Villagra, L. Assaud, Y. Z. Voloshin, P. Millet, Effect of the ligand framework of cobalt clathrochelates on hydrogen evolution electrocatalysis: electrochemical, spectroscopic and Density Functional Theory analyses. *Electrochim. Acta.* **2017**, 245, 1065-1074.
16. O. Pantani, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukaaloo, P. Millet, Electroactivity of cobalt and nickel glyoximes with regard to the electro-reduction of protons into molecular hydrogen in acidic media. *Electrochem. commun.* **2007**, 9, 54-58.
17. A. V. Dolganov, O. V. Tarasova, A. Y. Ivelva, O. Y. Chernyaeva, K. A. Grigoryan, V. S. Ganz, Iron(II) clathrochelates as electrocatalysts of hydrogen evolution reaction at low pH. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 27084-27093.
18. Y. Z. Voloshin, A. V. Dolganov, O. A. Varzatskiib, Y. N. Bubnov, O. A. Varzatskii, Efficient electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions using specially designed boron-capped cobalt clathrochelates. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7737-7739.

Références bibliographiques

19. T. F. Jaramillo, J. Bonde, J. Zhang, B. L. Ooi, K. Andersson, J. Ulstrup, L. Chorkendorff, Hydrogen Evolution on Supported Incomplete Cubane-type $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17492-17498.
20. Thèse de Minh-Thu Dinh Nguyen, Complexes cobalt-oxime pour la production d ' hydrogène électrolytique, Université Paris-Sud, **2012**.
21. R. H. Mitchell, R. R. Keays, Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1981**, 45, 2425-2442.
22. S. J. Parry, Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxide minerals. *Chem. Geol.* **1984**, 43, 115-125.
23. P. M. Vignais, B. Billoud, Occurrence, classification, and biological function of hydrogenases: An overview. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 4206-4272.
24. Thèse de Antoine Meunier, Les foldamères comme mimes de la seconde sphère de coordination des hydrogénases [Fe-Fe], Université de Bordeaux, **2017**.
25. J. B. Therien, J. H. Artz, S. Poudel, T. L. Hamilton, Z. Liu, S. M. Noone, M. W. W. Adams, P. W. King, D. A. Bryant, E. S. Boyd, J. W. Peters, The physiological functions and structural determinants of catalytic bias in the [FeFe]-hydrogenases CpI and CpII of *Clostridium pasteurianum* strain W5. *Front. Microbiol.* **2017**, 8, 1-11.
26. M.Y. Darensbourg, E. J. Lyon, X. Zhao, I. P. Georgakaki, The organometallic active site of [Fe] hydrogenase : Models and entatic states. *PNAS* **2003**, 100, 3683-3688.
27. G. Berggren, A. Adamska, C. Lambertz, TR. Simmons, J. Esselborn, M. Atta, S. Gambarelli, JM. Mouesca, E. Reijerse, W. Lubitz, T. Happe, V. Artero, M. Fontecave, Biomimetic assembly and activation of [Fe-Fe]-hydrogenases. *Nature* **2013**, 498, 66-69.
28. A. Adamska, A. Silakov, C. Lambertz, O. Rüdiger, T. Happe, E. Reijerse, W. Lubitz, Identification and characterization of the “ Super-Reduced ” State of the H-cluster in [FeFe] hydrogenase : a new building block for the catalytic cycle? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11458-11462.
29. C. Sommer, A. Adamska-Venkatesh, K. Pawlak, J. A. Birrell, O. Rüdiger, E. J. Reijerse, W. Lubitz, Proton coupled electronic rearrangement within the H-cluster as an essential step in the catalytic cycle of [FeFe] hydrogenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1440-1443.
30. O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukauloo, Cobalt clathrochelate complexes as hydrogen-producing catalysts **. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9948-9950.
31. M. Fang, E. S. Wiedner, W. G. Dougherty, W. Scott Kassel, T. Liu, D. L. DuBois, R. Morris Bullock, Cobalt complexes containing pendant amines in the second coordination sphere as electrocatalysts for H_2 production, *Organometallics* **2014**, 33, 5820-5833.
32. K. M. Waldie, S. K. Kim, A. J. Ingram, R. M. Waymouth, Cyclopentadienyl cobalt complexes as precatalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2755-2761.
33. R. Tatematsu, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, Electrocatalytic hydrogen production by a nickel (II) complex with a phosphinopyridyl ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5247-5250.
34. C. M. Moore, E. W. Dahl, N. K. Szymczak, Beyond H_2 : exploiting 2-hydroxypyridine as a design element from [Fe]-hydrogenase for energy-relevant catalysis. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, 25, 9-17.

Références bibliographiques

35. C. N. Lin, D. Xue, Y. H. Zhou, S. Z. Zhan, C. L. Ni, The effect of oxidation state of metal on hydrogen production electro-catalyzed by nickel complexes supported by maleonitriledithiolate ligand. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, 785, 58-64.
36. E. B. Hemming, B. Chan, P. Turner, L. Corcilius, J. R. Price, M. G. Gardiner, A. F. Masters, T. Maschmeyer, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Ar}_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$ complexes as hydrogenase mimics for the catalytic hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 223, 234-241.
37. J. Guo, J. Wang, C. Xuan, Z. Wu, W. Lei, J. Zhu, W. Xiao, D. Wang, Molybdenum carbides embedded on carbon nanotubes for efficient hydrogen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, **801**, 7-13.
38. A. Mukherjee, S. Chakrabarty, W. N. Su, S. Basu, Nanostructured nickel ferrite embedded in reduced graphene oxide for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Mater. Today Energy* **2008**, 8, 118-124.
39. O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukauloo, Cobalt clathrochelate complexes as hydrogen-producing catalysts **. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9948-9950.
40. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
41. C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques-Mesures d'impédances. **2017**, 33, 1-21.
42. J. E. B. Randles, Kinetics of rapid electrodes reactions. *Discuss. Faraday. Soc.* **1947**, 1, 11-19.
43. D. C. Grahame, Mathematical theory of the faradic admittance pseudocapacity and polarization resistance. *J. Electrochem. Soc.* **1952**, 99, 370-385.
44. A. J. Bard, F.-R F. Fan, J. Kwak, O. Lev, Scanning electrochemical microscopy : introduction and principles. *Anal. Chem.* **1988**, 61, 132-138.
45. S. Amemiya, A. J. Bard, F. R. F. Fan, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, Scanning electrochemical microscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 95-131.
46. R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 844-848.
47. P. Sun, F. O. Laforge, M. V. Mirkin, Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 802-823.
48. E. O. Hüusser, Scanning electrochemical microscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3222.
49. S. Cannan, J. Cervera, R. J. Stelias, E. Bitziou, A. L. Whitworth, P. R. Unwin, Scanning electrochemical microscopy (SECM) studies of catalytic EC' processes: theory and experiment for feedback, generation/collection and imaging measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 5403-5412.
50. L. Johnson, D. A. Walsh, Tip generation-substrate collection-tip collection mode scanning electrochemical microscopy of oxygen reduction electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 682, 45-52.
51. K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5359-5365.
52. F. Ivanauskas, I. Morkvenaite-Vilkonciene, R. Astrauskas, A. Ramanavicius, Modelling of scanning electrochemical microscopy at redox competition mode using diffusion and reaction equations. *Electrochim. Acta.* **2016**, 222, 347-354.

Références bibliographiques

53. P. M. Diakowski, A. S. Baranski, Positive and negative AC impedance feedback observed above conductive substrates under SECM conditions. *Electrochim. Acta.* **2006**, *52*, 854-862.
54. C. Gabrielli, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Visier, Electrochemical impedance spectroscopy investigations of a microelectrode behavior in a thin-layer cell: experimental and theoretical studies. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 20478-20485.
55. M. Etienne, A. Schulte, W. Schuhmann, High resolution constant-distance mode alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 288-293.
56. M. A. Edwards, S. Martin, A. L. Whitworth, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, Scanning electrochemical microscopy : principles and applications to biophysical systems. *Physiol. Meas.* **2006**, *27*, 63-108.
57. C. Lefrou, R. Cornut, Analytical expressions for quantitative scanning electrochemical microscopy (SECM). *ChemPhysChem.* **2010**, *11*, 547-556.
58. K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5359-5365.
59. A. L. Dicks, The role of carbon in fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 128-141.
60. Y. Z. Voloshin, I. Belaya, K. Roland, Cage metal complexes, Springer, **2017**.
61. Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, V. V. Novikov, N. G. Strizhakova, I. I. Vorontsov, A. V. Vologzhanina, K. A. Lyssenko, G. V. Romanenko, M. V. Fedin, V. I. Ovcharenko, Y. N. Bubnov, Tris-dioximate cobalt(I,II,III) clathrochelates: stabilization of different oxidation and spin states of an encapsulated metal ion by ribbed functionalization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5401-5414.
62. Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, I. I. Vorontsov, M. Y. Antipin, Tuning a metal's oxidation state: the potential of clathrochelate systems. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 3400-3402.
63. S. E. Treimer, D. H. Evans, Electrochemical reduction of acids in dimethyl sulfoxide . CE mechanisms and beyond 1. **1998**, 449, 39-48.
64. W. W. Ellis, J. W. Raebiger, C. J. Curtis, J. W. Bruno, D. L. DuBois, Hydricities of BzNADH, CH₅Mo(PMe₃)(CO)₂H, and C₅Me₅Mo(PMe₃)(CO)₂H in acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2738-2743.
65. S. Daniele, P. Ugo, G. A. Mazzocchin, G. Bontempelli, Acid-base equilibria in organic solvents: Part 1. Evaluation of solvent basicity by cyclic voltammetry. *Anal. Chim. Acta.* **1985**, *173*, 141-148.
66. J. P. Bigi, T. E. Hanna, W. H. Harman, A. Chang, C. J. Chang, Electrocatalytic reduction of protons to hydrogen by a water-compatible cobalt polypyridyl platform. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 958-960.
67. T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1-21.
68. L. Liao, J. Zhu, X. Bian, L. Zhu, M. D. Scanlon, H. H. Girault, B. Liu, MoS₂ formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5326-5333.
69. M. Uchida, Influences of both carbon supports and heat-treatment of supported catalyst on electrochemical oxidation of methanol. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2572.

Références bibliographiques

70. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56*, 9-35.
71. T. Abe, M. Kaneko, pH-dependent electrocatalysis for proton reduction by bis(2,2' : 6', 2''-terpyridine) cobalt(II) complex embedded in Nafion® membrane. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *169*, 177-183.
72. B. Fisher, R. Eisenberg, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361-7363.
73. C. V. Krishnan, N. Sutin, Homogeneous catalysis of the photoreduction of water by visible light, 2. mediation by a tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-cobalt(II) bipyridine system. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2141-2142.
74. J. M. Lehn, R. Ziessel, Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1982**, *79*, 701-704.
75. R. M. Kellett, T. G. Spiro, Cobalt(I) porphyrin catalysts of hydrogen production from water. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2373-2377.
76. S. Schlicht, L. Assaud, M. Hansen, M. Lickleder, M. Bechelany, M. Perner, J. Bachmann, An electrochemically functional layer of hydrogenase extract on an electrode of large and tunable specific surface area. *J. Mater. Chem. A.* **2016**, *4*, 6487-6494.
77. J. Lyskawa, D. Bélanger, Direct modification of a gold electrode with aminophenyl groups by electrochemical reduction of in situ generated aminophenyl monodiazonium cations. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4755-4763.
78. L. Assaud, N. Massonnet, D. Evrard, H. Vergnes, L. Salvagnac, V. Conédéra, L. Noé, M. Monthieux, P. Gros, P. Temple-Boyer, B. Caussat, A new route for the integration of a graphene/diazonium/PEDOT electrode towards antioxidant biomarker detection. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *771*, 73-79.
79. D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: A powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995-4048.
80. M. L. Rigsby, S. Mandal, W. Nam, L. C. Spencer, A. Liobet, S. Stahl, Cobalt analogs of Ru-based water oxidation catalysts: Overcoming thermodynamic instability and kinetic lability to achieve electrocatalytic O₂ evolution. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3058-3062.
81. H. Wang, Y. Liu, M. Li, H. Huang, H. M. Xu, R. J. Hong, H. Shen, Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **2010**, *4*, 1166-1169.
82. T. Nakazono, A. R. Parent, K. Sakai, Cobalt porphyrins as homogeneous catalysts for water oxidation. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6325-6327.
83. N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero, Hydrogen evolution catalyzed by cobalt diimine-dioxime complexes. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1286-1295.
84. X. Hu, B. S. Brunshwig, J. C. Peters, Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraimine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988-8998.
85. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883-5884.

Références bibliographiques

86. C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. *Langmuir* **1997**, 13, 6805-6813.
87. J. K. Kariuki, M. T. McDermott, Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts. *Langmuir* **2001**, 17, 5947-5951.
88. K. Morita, A. Yamaguchi, N. Teramae, Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 249-255.
89. S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 24401-24410.
90. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5883-5884.
91. K. K. Cline, L. Baxter, D. Lockwood, R. Saylor, A. Stalzer, Nonaqueous synthesis and reduction of diazonium ions (without isolation) to modify glassy carbon electrodes using mild electrografting conditions. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 633, 283-290.
92. T. Suehiro, S. Masuda, R. Nakausa, M. Taguchi, M. Mori, A. Koike, M. Date, Pattern of Bilayered Fatty Acid Monolayers Based on Dark Field Imaging, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1998**, 120, 3247.
93. C. P. Andrieux, J. Pinson, The standard redox potential of the phenyl radical/anion couple. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14801-14806..
94. P. Chambrion, T. Suzuki, Z. G. Zhang, T. Kyotani, A. Tomita, XPS of nitrogen-containing functional groups formed during the C-NO reaction. *Energy and Fuels* **1997**, 11, 681-685.
95. N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces. *Surf. Sci.* **2009**, 603, 2849-2860.
96. B. L. Hurley, R. L. McCreery, Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, 252.
97. E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 101, 19-28.
98. Thèse de Sébastien Lhenry, Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l ' analyse de surfaces fonctionnelles, Université de Rennes, **2014**.
99. R. Cornut, C. Lefrou, New analytical approximation of feedback approach curves with a microdisk SECM tip and irreversible kinetic reaction at the substrate. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 621, 178-184.
100. Y. Shao, M. V. Mirkin, Probing ion transfer at the liquid/liquid interface by scanning electrochemical microscopy (SECM). *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9915-9921.
101. A. Bard, M. Mirkin, Scanning Electrochemical Microscopy, CRC Press, **2012**.
102. R. Cornut, C. Lefrou, A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 608, 59-66.
103. C. Lefrou, A unified new analytical approximation for positive feedback currents with a microdisk SECM tip. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 592, 103-112.

Références bibliographiques

104. Y. Wang, J. Velmurugan, M. V. Mirkin, Kinetics of charge-transfer reactions at nanoscopic electrochemical interfaces. *Isr. J. Chem.* **2010**, 50, 291-305.
105. Thèse de Dao Trinh, Développement de la technique de microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif : mécanisme et cinétiques réactionnels, Université Pierre et Marie Curie, **2011**.

Titre : Étude électrochimique de complexes moléculaires à base de métaux de transition non-précieux pour applications énergétiques

Mots clés : Electro-catalyse, catalyseurs moléculaires, dihydrogène, électro-greffage, SECM

Résumé :

L'électrochimie devient incontournable dans les nouvelles technologies de stockage et de conversion de l'énergie. La réaction de dégagement de dihydrogène constitue aujourd'hui une réaction à fort intérêt sociétal qui est au cœur des nouvelles technologies permettant l'élaboration de systèmes pour la conversion de l'énergie. Cependant, des problématiques liées à l'utilisation de certains métaux nobles (le platine notamment) en tant que catalyseurs, restent encore à résoudre. Ce travail de thèse s'inscrit dans les thématiques scientifiques de l'équipe de Recherche et d'Innovation en Electrochimie pour l'Energie (ERIEE) qui s'intéresse depuis plusieurs années à la substitution de ces métaux nobles par l'utilisation de catalyseurs moléculaires constitués de composés organiques contenant des métaux de transition comme centre électro-actif pour application dans les électrolyseurs industriels.

Ce travail de thèse se focalise sur l'étude d'une famille de complexes moléculaires à base de métaux de transition (Co ou Fe), les clathrochélates, caractérisés par différentes structures chimiques. Le choix des ligands de ces complexes ainsi que l'étude des processus de fonctionnalisation sur des substrats ad hoc, sont des éléments déterminants dans l'appréhension des performances électro-catalytiques obtenues.

Ces électro-catalyseurs ont été étudiés à la fois en solution (phase homogène) et fonctionnalisés à la surface d'électrodes solides. Leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs performances électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène, ont été caractérisés de façon systématique.

La microscopie électrochimique à balayage (SECM) a notamment permis d'effectuer une caractérisation à l'échelle locale des propriétés électro-catalytiques des électrodes modifiées.

Title : Electrochemical study of molecular complexes based on non-precious transition metals for energy applications

Keywords : Electrocatalysis, molecular catalysts, dihydrogen, electro-grafting, SECM

Abstract :

Electrochemistry is becoming a major field in new energy storage and conversion technologies. Nowadays, the hydrogen evolution reaction (HER) is a reaction of great societal interest, which is at the heart of new technologies enabling the development of systems for the conversion of energy. However, some issues related to the use of noble metals (platinum, in particular) as catalysts have not been solved yet. This thesis is part of the scientific approach of the Research and Innovation in Electrochemistry for Energy (ERIEE) research team which has been interested for several years in the substitution of these noble metals by the use of transition metal based electro-catalysts. These molecules consist of organic compounds containing transition metals as an electro-active center for application in industrial electrolyzers.

This thesis focuses on the study of a family of molecular complexes based on transition metals (Co or Fe), the so-called clathrochelates, characterized by different chemical structures. The choice of the ligands constituting these complexes as well as the study of their functionalization processes on ad hoc substrates, constitute key elements in the apprehension of the resulting electro-catalytic performances.

These electro-catalysts were studied both in solution (homogeneous phase) and functionalized at the surface of solid electrodes. Their physico-chemical properties as well as their electro-catalytic turnover for the hydrogen evolution reaction have been systematically characterized. In particular, scanning electrochemical microscopy (SECM) allowed for the characterization of the electro-catalytic properties of modified electrodes at the local scale.

