



HAL
open science

Étude de l'activation électro-catalytique de composés issus de la biomasse

Thibault Rafaïdeen

► **To cite this version:**

Thibault Rafaïdeen. Étude de l'activation électro-catalytique de composés issus de la biomasse. Catalyse. Université de Poitiers, 2019. Français. NNT : 2019POIT2276 . tel-02490836

HAL Id: tel-02490836

<https://theses.hal.science/tel-02490836>

Submitted on 25 Feb 2020

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale : Chimie Écologie Géosciences Agrosociences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :

Thibault Rafaïdeen

Étude de l'activation électro-catalytique de composés issus de la biomasse

Directeur de Thèse : Christophe Coutanceau, Stève Baranton

Soutenance prévue le 24/09/2019

devant la Commission d'Examen

JURY

.....

Elena Savinova – ICPEES – Université de Strasbourg
Patrick Cognet – ENSIACET – INP Toulouse
Laetitia Dubau – LEPMI – Grenoble
Karine Vigier – IC2MP – Université de Poitiers
Stève Baranton – IC2MP – Université de Poitiers
Christophe Coutanceau – IC2MP – Université de Poitiers

Remerciements

Dans un premier temps, j'aimerais remercier tous les membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail : Elena Savinova (ICPEES – Université de Strasbourg), Patrick Cognet (ENSIACET – INP Toulouse), Laetitia Dubau (LEPMI – Grenoble), Karine Vigier (IC2MP – Université de Poitiers), Stève Baranton (IC2MP – Université de Poitiers) et Christophe Coutanceau (IC2MP – Université de Poitiers).

J'aimerais aussi exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse : Stève Baranton et Christophe Coutanceau, qui m'ont fait découvrir de façon plus avancée la recherche en laboratoire et bien sûr le domaine de l'électrochimie. J'ai pu apprendre de nombreuses techniques de caractérisations et de synthèses de nanoparticules grâce à eux. Pour m'avoir accompagné et aidé avec patience tout au long de ma thèse dans tous ses aspects (recherche, enseignement, communication...), encore une fois un grand merci à vous !

Je tiens aussi à remercier Mitsushima senseï et Kuroda senseï, ainsi que tous les étudiants et personnels du laboratoire de Yokohama, qui m'ont accueilli chaleureusement au sein de leur laboratoire durant trois mois et qui m'ont initié à l'électrochimie en milieux non aqueux.

Je me dois aussi de remercier Sébastien Laforge, responsable de l'UE de chimie générale de l'Université de Poitiers, dans laquelle j'ai pu encadrer mes premiers TP et TD et avoir une expérience très enrichissante d'enseignement.

Un merci aussi à tout le personnel de l'IC2MP qui m'a aidé au cours de ces trois ans, notamment Morgane Vilette pour les commandes de matériels et de produits ainsi que la gestion des déchets chimiques, les verriers Claude Rouvier et Jean-Jacques Colin qui ont toujours pu réaliser mes demandes malgré des schémas parfois un peu approximatifs, les « mécanos » Michel Chauveau pour les cellules d'électrolyses et Bertrand Leroux pour l'HPLC, Stéphane Pronier pour ces photos de microscopie électronique magnifiques, Claudie pour le nettoyage toujours impeccable du bureau des doctorants et du laboratoire et enfin Karine Doreau, la gestionnaire des comptes de mon équipes à qui je n'ai pas toujours mené la vie facile avec mes commandes et déplacements.

Merci aussi à Sophie Bergeronneau, secrétaire de l'école doctorale toujours présente et souriante, répondant aux moindres petites questions que j'ai pu avoir sur l'administration pas toujours évidentes.

Bien sûr, merci aussi à toute l'équipe E4 de l'IC2MP qui m'a accueilli, notamment les personnes présentes dans mon couloir : Frédérique, Jean-Marc, George, Florent, Morgane, Minnui, Yawen, Neha, Roméo, Olivier, Julien, Stève et Christophe avec qui j'ai pu partager de nombreuses pauses café.

Ma gratitude va aussi à tous les enseignants qui m'ont soutenu ou non, et qui m'ont motivé à leur manière à poursuivre mes études.

Merci à tous mes amis qui m'ont soutenu au cours de mon cursus : Pierre-Louis, François, Alexis, Cédric, Quentin avec qui j'ai pu travailler et beaucoup rigoler.

Un grand merci aussi à mes parents, ma grand-mère et mon frère qui m'ont toujours soutenu et aidé à aller toujours plus loin dans les études, vraiment un grand merci à vous.

Et pour finir, mes plus grands remerciements vont à ma femme, Mélinda, qui m'a soutenu tout au long de mon cursus, a supporté mes bougonneries les jours où mes expériences ne fonctionnaient pas, m'a suivi lors de mon échange universitaire au Japon, m'a remotivé dans les moments durs, qui a cherché à comprendre mon sujet, m'encourage dans tous mes projets, et qui m'a offert le plus beau cadeau qui soit durant cette thèse : notre petite Clara. Pour tout cela et tout ce que je n'ai pas mentionné, un énorme merci !

Résumé

La biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable et un réservoir presque inépuisable de carbone et d'hydrogène pour de nombreuses applications énergétiques et/ou de chimie fine. La biomasse lignocellulosique est composée principalement de biopolymères (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine), dont deux (la cellulose et l'hémicellulose) sont composés de sucres (glucose, xylose, mannose, galactose, etc.). L'oxydation de ces sucres, notamment le glucose et le xylose, permettent la production de molécules plateformes à haute valeur ajoutée comme les acides gluconique, glucarique, xylonique, etc. Avec un catalyseur adéquat, il est possible d'orienter dans un réacteur électrochimique l'oxydation de ces sucres vers les molécules désirées avec la co-production de dihydrogène.

Des nanoparticules mono- et bimétalliques de palladium et d'or supportées sur du carbone ($\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$, avec $x = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 10$) ont été synthétisées par la méthode colloïdale appelée « water-in-oil ». Ces catalyseurs ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques et électrochimiques afin de connaître les relations entre composition, structure et réponse électrochimique. La réactivité du glucose et du xylose en milieu alcalin a été évaluée pour déterminer le catalyseur offrant la meilleure conversion. Une étude de la sélectivité de ces catalyseurs a été réalisée par spectroscopie infrarouge in-situ. Le meilleur catalyseur en termes d'activité et de sélectivité a été utilisé à l'anode d'une cellule d'électrolyse de 25cm^2 et des électrolyses de solutions alcalines de glucose ou de xylose ont été menées à différentes tensions et concentrations en sucres afin d'évaluer la distribution de produits de réaction par HPLC et RMN ^1H à haut taux de conversion des réactifs.

Après étude de l'influence de la composition de catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$, l'influence de la structure de surface a été étudiée avec des nanoparticules de palladium synthétisées par méthode colloïdale permettant d'obtenir des nano-sphères, des nano-cubes et des nano-octaèdres non supportés. Ces nanoparticules présentent différentes orientations de surface majoritaires associées à leur forme. De plus, l'étude de la composition de surface en relation avec l'orientation de surface a été menée par dépôt d'ad-atomes d'or sur ces particules en les plongeant dans des solutions d'acide aurique à différentes concentrations. Les caractérisations des particules par MET et par voie électrochimique permettent de corréler les réponses électrochimiques et les structures/compositions des surfaces. L'activité du glucose et du xylose ont été évaluées sur ces différentes particules.

Les résultats montrent que les catalyseurs bimétalliques de palladium et d'or peuvent oxyder le glucose et le xylose de façon très sélective vers les acides gluconique et xylonique à très bas potentiels (inférieur à 0.4 V / ERH). L'étude de l'effet de la composition de surface a révélé que le catalyseur le plus actif et sélectif vers les acides sans rupture de liaison C-C est le Pd₃Au₇/C. Dans le cas des nanoparticules de forme contrôlée, les nano-cubes, présentant préférentiellement une surface d'orientation (100), conduisent à la meilleure activité catalytique. Cette activité est accrue par l'adsorption d'or à un fort taux de recouvrement.

Abstract

Lignocellulosic biomass is a renewable resource and an almost inexhaustible reservoir of carbon and hydrogen for many energy applications and / or fine chemicals. Lignocellulosic biomass is mainly composed of biopolymers (cellulose, hemicellulose and lignin), two of which (cellulose and hemicellulose) are composed of sugars (glucose, xylose, mannose, galactose, etc.). The oxidation of these sugars, particularly glucose and xylose, allows the production of high added value platform molecules such as gluconic, glucaric and xylonic acids, etc. With a suitable catalyst, it is possible to orient, in an electrochemical reactor, the oxidation of these sugars to the desired molecules with the co-production of dihydrogen.

Mono- and bi-metallic palladium and gold nanoparticles supported on carbon ($\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x} / \text{C}$, with $x = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 10$) were synthesized by the colloidal method called "Water-in-oil". These catalysts have been characterized by physicochemical and electrochemical methods in order to know the relationships between composition, structure and electrochemical response. The reactivity of glucose and xylose in alkaline medium was evaluated to determine the catalyst with the best conversion. A study of the selectivity of these catalysts was carried out by infrared spectroscopy in situ. The best catalyst in terms of activity and selectivity was used at the anode of a 25 cm² electrolysis cell and electroreforming of alkaline solutions of glucose or xylose were carried out at different voltages and concentrations of sugars in order to evaluate the distribution of reaction products by HPLC and ¹H NMR at high conversion rate of reagents.

After studying the influence of the $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x} / \text{C}$ catalyst composition, the influence of the surface structure was studied with palladium nanoparticles synthesized by a colloidal method making possible to obtain unsupported nanospheres, nano-cubes and nano-octahedrons. These nanoparticles have different major surface orientations associated with their shape. In addition, the study of the surface composition in relation to the surface orientation was carried out by depositing gold adatoms on these particle surface by immersing them in solutions of tetrachloroauric acid at different concentrations. The characterizations of particles by TEM and electrochemically means, allowed the correlation of the electrochemical responses and the structure / composition of surfaces. The activity for glucose and xylose oxidation reaction was evaluated on these different particles.

The results show that bimetallic palladium and gold catalysts can very selectively oxidize glucose and xylose at very low potential gluconic and xylonic acids (less than 0.4 V / ERH). The study of the effect of the surface composition revealed that the most active and selective catalyst to acids without C-C bond breakage is Pd₃Au₇ / C. In the case of nanoparticles with a controlled shape, the nanocubes, having a (100) surface orientation, led to the best catalytic activity towards glucose and xylose oxidation. This activity is enhanced by gold adsorption at a high recovery rate.

Sommaire

| | |
|---|----|
| Chapitre 1. Introduction générale | 11 |
| Chapitre 2. Partie bibliographique | 17 |
| 2.1 Biomasse | 19 |
| 2.2 Glucose et xylose..... | 22 |
| 2.2.1 Oxydation par méthodes biotechnologiques..... | 26 |
| 2.2.2 Oxydation par méthodes catalytiques..... | 26 |
| 2.2.3 Oxydation par méthodes électro-catalytiques | 28 |
| 2.3 Conclusion | 31 |
| Chapitre 3. Partie expérimentale | 34 |
| 3.1 Nettoyage de la verrerie..... | 36 |
| 3.2 Méthodes électrochimiques..... | 37 |
| 3.2.1 La voltammétrie cyclique..... | 37 |
| 3.2.2 La chronoampérométrie..... | 38 |
| 3.3 Synthèses des catalyseurs | 39 |
| 3.3.1 Synthèse de catalyseurs Pd _x Au _{10-x} /C par la méthode de microémulsion <i>water-in-oil</i> | 39 |
| 3.3.2 Synthèse de nanoparticules de palladium à distribution de taille et de formes contrôlées | 42 |
| 3.4 Caractérisation physico-chimiques des catalyseurs..... | 44 |
| 3.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 44 |
| 3.4.2 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) | 45 |
| 3.4.3 Microscopie électronique à transmission (MET) | 45 |
| 3.4.4 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 46 |
| 3.5 Caractérisations électrochimiques des catalyseurs | 47 |
| 3.6 Fabrication des électrodes | 48 |
| 3.6.1 Electrodes à base de catalyseurs Pd _x Au _{10-x} /C..... | 48 |
| 3.6.2 Electrodes à base de nanoparticules de palladium à formes..... | 50 |
| 3.7 Spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier (FTIRS) | 51 |
| 3.8 Méthodes analytiques | 53 |
| 3.8.1 Analyses par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) | 53 |
| 3.8.2 Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) | 53 |
| 3.8.3 Dosage des sucres à la liqueur de Fehling et analyses par ultraviolets visibles (UV-visibles) | 54 |
| Chapitre 4. Caractérisations des catalyseurs Pd _x Au _{10-x} /C | 55 |
| 4.1 Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd _x Au _{10-x} /C..... | 57 |
| 4.1.1 Caractérisations par thermogravimétrie | 57 |
| 4.1.2 Caractérisations par spectroscopie atomique d'absorption | 59 |

| | | |
|--|---|-----|
| 4.1.3 | Caractérisations par microscopie électronique à transmission | 59 |
| 4.1.4 | Conclusion intermédiaire | 61 |
| 4.1.5 | Caractérisations par diffraction de rayon X | 61 |
| 4.2 | Caractérisation électrochimique (de surface) des catalyseurs Pd _x Au _{10-x} /C..... | 64 |
| 4.2.1 | Caractérisation électrochimique des catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C..... | 64 |
| 4.2.2 | Caractérisation électrochimique (de surface) des catalyseurs Pd _x Au _{10-x} /C..... | 65 |
| 4.3 | Conclusion | 69 |
| Chapitre 5. Comportements électro-catalytiques des matériaux Pd _x Au _{10-x} /C | | 72 |
| 5.1 | Electroxydations du glucose et du xylose en cellule à 3 électrodes..... | 74 |
| 5.1.1 | Comportement catalytique des matériaux monométalliques Pd/C et Au/C | 74 |
| 5.1.2 | Comportement catalytique des matériaux bimétalliques Pd _x Au _{10-x} /C..... | 78 |
| 5.1.2.1 | Electrooxydation du glucose ou du xylose..... | 78 |
| 5.1.2.2 | Spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier In situ FTIRS | 81 |
| 5.2 | Chronoampérométrie en cellule 2 électrodes | 87 |
| 5.2.1 | Electrolyse de solution de glucose 0,1 M ou de xylose 0,1 M à 0,4 V | 87 |
| 5.2.2.1 | Mesures de chronoampérométrie..... | 87 |
| 5.2.2.2 | Analyses des produits de réaction d'électrolyse..... | 89 |
| 5.2.2 | Effets de la concentration et du potentiel | 99 |
| 5.3 | Conclusion | 114 |
| Chapitre 6- Nanoparticules de palladium à distributions de formes et de tailles contrôlées | | 117 |
| 6.1 | Caractérisations des nanoparticules de palladium à formes contrôlées par MET | 119 |
| 6.2 | Caractérisations électrochimiques de particule de Pd à formes contrôlées | 121 |
| 6.3 | Caractérisations électrochimiques des Pd à formes contrôlées avec la présence d'ad-atomes d'or..... | 124 |
| 6.3.1 | Première méthode | 124 |
| 6.3.2 | Deuxième méthode | 126 |
| 6.4 | Oxydation du glucose en cellule 3 électrodes | 132 |
| 6.5 | Conclusion | 135 |
| 7- Conclusion et perspectives..... | | 139 |
| Références | | 149 |

Chapitre 1. Introduction générale

Contexte général de la thèse

Dans un monde où la demande énergétique est de plus en plus forte, l'or noir et l'industrialisation qui l'accompagne ont pu fleurir pour porter et faire grandir une civilisation thermo-industrielle durant deux siècles. Cette source d'énergie a participé en grande partie au progrès technologique de l'humanité et a permis de « diminuer la taille du monde ». Cependant, pour l'avenir il n'est plus possible de compter uniquement dessus pour plusieurs raisons.

La première est la raréfaction du pétrole. En effet le pétrole est une ressource extraite du sol qui n'est pas renouvelable à l'échelle humaine. Selon les experts les plus optimistes de l'industrie pétrolière, le pic mondial d'extraction du pétrole conventionnel a été atteint en 2008. Depuis, la quantité de pétrole conventionnel extraite diminue d'année en année, et il devient de moins en moins rentable de l'extraire. En effet, alors qu'il fallait l'équivalent d'un baril de pétrole pour en extraire 100 il y a deux siècles, aujourd'hui, malgré le progrès technologique, 1 baril ne permet plus que d'extraire entre 12 et 20 barils. Les répercussions de cette diminution de la production du pétrole conventionnel ont été amorties par l'arrivée des pétroles dits non-conventionnels produits en grande majorité par les États-Unis d'Amérique. Tous les experts s'accordent à dire que la production de ces pétroles non conventionnels n'est pour le moment absolument pas rentable financièrement et ne tient que grâce aux subventions et prêts du gouvernement des États-Unis d'Amérique et des banques américaines. Dans l'hypothèse où les pétroles non conventionnels deviendraient rentables et pourraient compenser la diminution du pétrole conventionnel, un autre constat conduit à penser qu'il ne faut plus compter dessus : le changement climatique.

Cette deuxième raison est directement liée à l'émergence de notre civilisation thermo-industrielle et de son utilisation exponentielle de l'or noir. La consommation de pétroles a entraîné la production de gaz à effet de serre dans des quantités et à une vitesse bien plus importante que la vitesse d'absorption par la biosphère de ces gaz, provoquant leur accumulation dans l'atmosphère. Cette accumulation de gaz à effet de serre provoque une augmentation globale de la température du globe. Celle-ci est prise très au sérieux par la majorité des scientifiques du monde qui ont à plusieurs reprises enjoint les différents gouvernements, notamment ceux fortement industrialisés, à réduire de façon drastique leurs émissions afin de limiter le réchauffement climatique à 1,5 / 2 °C d'ici 2100 et de sauvegarder

un maximum de lieux habitables pour la biosphère. Si tout le pétrole conventionnel est utilisé, les climatologues prévoient une augmentation de 5°C de la température globale de la terre, la faisant devenir ainsi une planète étuve où la vie telle que nous la connaissons ne serait plus possible. Les géologues s'accordent à dire que les sociétés industrialisées ont fait basculer notre planète dans une nouvelle ère géologique : l'anthropocène, une ère où des membres d'une espèce animale ont réussi à avoir un impact significatif sur des grandes tendances thermo-géologiques de la terre.

La troisième raison est l'impact de l'industrie pétrolière sur la biodiversité indépendamment des émissions de gaz à effet de serre. En effet, l'extraction des pétroles conventionnels ou non occasionne une pollution des sols des zones d'extractions affectant la faune et la flore présentes. Les dérivés chimiques du pétrole, comme de nombreux engrais et pesticides, contribuent eux aussi à la pollution des sols, de l'eau potable et de l'air ainsi qu'à la destruction de la biodiversité des espaces où ils sont répandus tout en affectant la santé des personnes qui entrent en contact avec eux. Enfin, l'incontournable plastique, produit dérivé du pétrole, se dégrade dans la nature à une vitesse extrêmement faible, créant le continent plastique dans l'océan pacifique, intoxicant et piégeant la faune et la flore de façon macroscopique comme microscopique avec les particules fines de plastique.

Ces trois principales raisons montrent que bien que le pétrole soit utile pour le progrès de civilisations industrialisées, son utilisation sans retenue ne va plus dans l'intérêt de ces dernières. Dans ce contexte, l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux, IC2MP se concentre principalement sur des recherches dans les domaines de la chimie verte et durable à partir de carbone renouvelable et de l'optimisation des procédés lié au carbone fossile. L'institut est composé de cinq équipes :

- E1 : Eaux, Biomarqueurs, Contaminants organiques, Milieux
- E2 : Hydrogéologie, Argiles, Sols & Altérations
- E3 : Du site actif au matériau catalytique
- E4 : Catalyse & milieux non conventionnels
- E5 : Synthèse organique

Toutes ces équipes interagissent entre elle au travers d'actions thématiques transversales : Chimie Durable / Milieux et Santé / Vie et Milieux primitifs. L'équipe Mediacat (Catalyse et Milieux Non-Conventionnels), au sein de laquelle j'ai effectué mes travaux de thèse de doctorat, axe sa recherche sur la préparation et la caractérisation de catalyseurs

mieux adaptés aux nouvelles matières premières notamment renouvelables, l'utilisation de milieux réactionnels alternatifs (milieux biphasiques, eutectiques profonds et liquides ioniques biosourcés, milieux fluorant/sulfurant, etc.), l'activation sélective non-thermique (plasma atmosphérique froid, ultrason, microonde, potentiel d'électrode, etc.) de liaisons C-X, l'élucidation et la prédiction des mécanismes réactionnels à l'échelle moléculaire, et la caractérisation *in-situ* des interactions catalyseurs/milieux réactionnels/réactifs en temps réel.

C'est donc dans cette équipe que le sujet de ma thèse, l'activation électro-catalytique de composés issus de la biomasse cellulosique, a été développé. Cette thèse comprendra la préparation et la caractérisation de catalyseurs recyclables adaptés à la valorisation des dérivés de la biomasse cellulosique dont le glucose et le xylose et la caractérisation *in-situ* de l'interaction entre ces catalyseurs et les sucres effectuée par infra-rouge. Une attention particulière sera portée sur le fait de ne pas briser les liaisons C-C afin d'obtenir des produits à forte valeur ajoutée avec la sélectivité la plus élevée possible. Pour confirmer les résultats obtenus en cellule trois-électrodes, des mesures de chronoampérométrie seront réalisées à potentiel constant dans une cellule d'électrolyse de type filtre-pressé de 25 cm² de surface géométrique pour accumuler les produits de réaction et permettre leurs analyses.

Chapitre 2. Partie bibliographique

2.1 Biomasse

La biomasse est une ressource de plus en plus importante notamment du fait de son caractère renouvelable, et peut à ce titre devenir un réservoir presque inépuisable de carbone et d'hydrogène pour des applications énergétique et/ou de chimie fine. Cependant il est important de définir de quoi l'on veut réellement parler lorsque l'on utilise le terme biomasse. D'un point de vue étymologique la biomasse représente la masse de tous les composés organiques présents sur terre. Pour des applications énergétiques et de chimie fine, la biomasse est définie comme la masse des productions agricoles et forestières. Cette dernière ressource peut être considérée comme renouvelable et durable si certaines conditions sont respectées : éviter leur surexploitation et la dégradation de leurs milieux de production, limiter l'impact de leurs exploitations sur la biodiversité et les émissions de gaz à effet de serre non compensée, etc.

Dans le domaine de l'énergie en Europe, la biomasse représente la première source d'énergie renouvelable devant l'énergie hydraulique [1]. En France, l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie est globalement restée constante depuis 1990 comme le montre la figure 1.

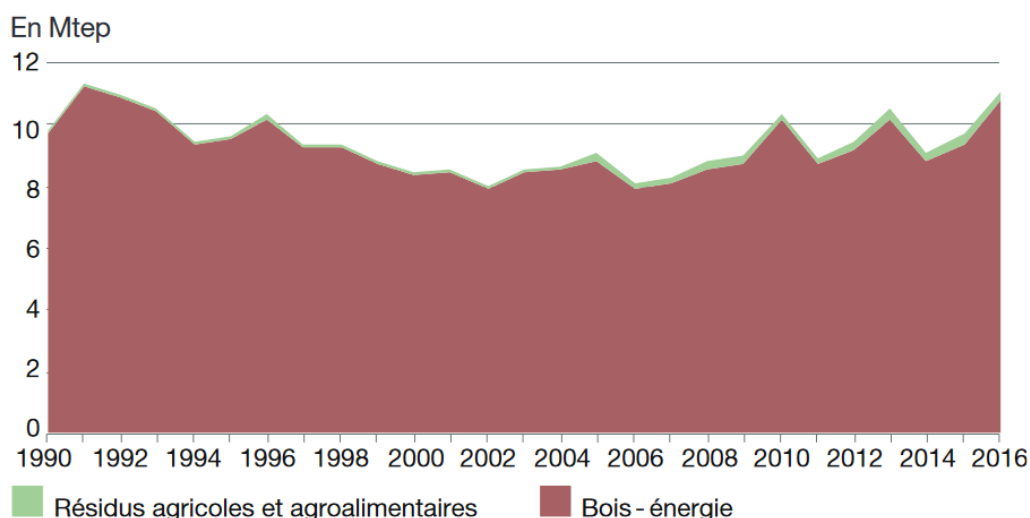


Figure 1 – Évolution de la production d'énergie primaire en millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep) à partir de la biomasse solide hors déchets [2].

La figure 1 montre que seules deux sources de biomasse brute sont exploitées en France pour produire de l'énergie : le bois et, dans une moindre mesure, les résidus agricoles

et alimentaires. Ces deux sources sont principalement constituées de biomasse lignocellulosique. La biomasse lignocellulosique peut être valorisée en biocarburants, mais aussi en molécules à forte valeur ajoutée à intérêt industriel et, par conséquent, représente une excellente alternative pour se substituer à l'industrie pétrolière.

La biomasse lignocellulosique provenant de sources très diverses (différentes plantes et essences), sa composition l'est tout autant. Ainsi, selon la source, elle peut être constituée de 35 à 50 % de cellulose, de 30 à 45 % d'hémicellulose et de 15 à 25 % de lignine [3,4]. Malgré cette difficulté, ces trois biopolymères ont donc très vite fait l'objet d'attention particulière et d'importants efforts R & D pour leur valorisation [5,6,7,8]. La production de biomasse lignocellulosique est estimée à 200 milliards de tonnes par an [9]. Pourtant, seulement 6 milliards de tonnes [10] sont utilisés par les industries, dont 97 % dans l'industrie agroalimentaire et le reste dans l'industrie non alimentaire (essentiellement dans l'industrie papetière).

Les efforts de recherche de plusieurs pays ont permis de développer des bioraffineries utilisant différents procédés de valorisation de la biomasse pour des applications énergétiques directes, pour la production de molécules à forte valeur ajoutée et de biocarburants. Deux types de procédés de bioraffineries ont été développés [11] :

- Les bioraffineries de 1^{ère} génération qui utilisent l'amidon du maïs, du blé, des pommes de terre pour la production de sucres et de bioéthanol, et les huiles de colza et de tournesol pour les biocarburants.
- Les bioraffinerie 2^{èmes} génération qui utilisent la biomasse lignocellulosique pour produire biocarburants et molécules à valeur ajoutée.

Les procédés des bioraffineries de 1^{ères} générations utilisent des ressources alimentaires (terres agricoles et produits agricoles) et entrent donc nécessairement en compétition avec le problème de la sûreté d'approvisionnement alimentaire des populations. En revanche, l'utilisation de la biomasse lignocellulosique dans les procédés de bioraffineries de 2^{èmes} générations n'entre pas en compétition avec l'industrie agro-alimentaire car elle est majoritairement issue des déchets agricoles et forestiers [12]. Elle représente d'ailleurs 95 % de la biomasse exploitée, tandis que la part alimentaire ne représente que 5 %. Les cellules végétales sont entourées de parois de cellulose elles-mêmes insérées dans l'hémicellulose. La lignine permet la cohésion entre la cellulose et l'hémicellulose, assurant la résistance mécanique des parois. La lignine est une macromolécule très stable qui n'est pas facile à

valoriser par voie chimique. Elle est généralement modifiée par des procédés de biotechnologie utilisant des champignons [13].

L'hémicellulose est un biopolymère composé de sucres à cinq ou six carbones, dont essentiellement : le xylose, l'arabinose, le glucose, le galactose et le mannose. La structure de ce biopolymère varie en fonction des plantes et des essences ; cependant, les structures les plus courantes sont à base de xylose, mannose et galactose [9]. L'hémicellulose est plus facilement hydrolysable que la cellulose [14,15].

La cellulose est un biopolymère composé de molécules de glucose. Sa structure est tridimensionnelle et la présence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires fortes la rendent très résistante aux actions chimiques. En conséquence, la cellulose est généralement dépolymérisée en utilisant des méthodes chimiques peu « vertes », notamment par hydrolyse à l'aide de solution acides ou basiques très fortement concentrées [16]. Cependant, des procédés plus propres ont été récemment développés pour produire du glucose et des dérivés du glucose avec un rendement élevé [17,18,19].

Dans cette thèse, l'étude de l'activation de réactions d'oxydation se portera donc sur les dérivés de la cellulose et de l'hémicellulose, et plus particulièrement les sucres tels que le glucose et le xylose, en raison des molécules plateformes à fortes valeurs ajoutées qu'ils peuvent engendrer [27]. Il existe de nombreux procédés et de nombreux types de réactions pour valoriser les composés issus de la biomasse hemicellulosique/cellulosique comme le montre la figure 2 [20]. Il est aussi très intéressant de remarquer que les réactions de transformation des composés issus de la biomasse hemicellulosique/cellulosique s'effectuent sous des conditions très douces en comparaison à celles pour la transformation des charges pétrolières. Par exemple, des réactions d'oxydation et de reformage en milieux aqueux peuvent être menées aux environs de la pression atmosphérique et de la température ambiante. Cette propriété provient du fait que les monomères et oligomères issus de la biomasse hemicellulosique/cellulosique contiennent des fonctions oxygénées et que certains atomes de carbone sont déjà activés pour permettre des réactions chimiques ultérieures.

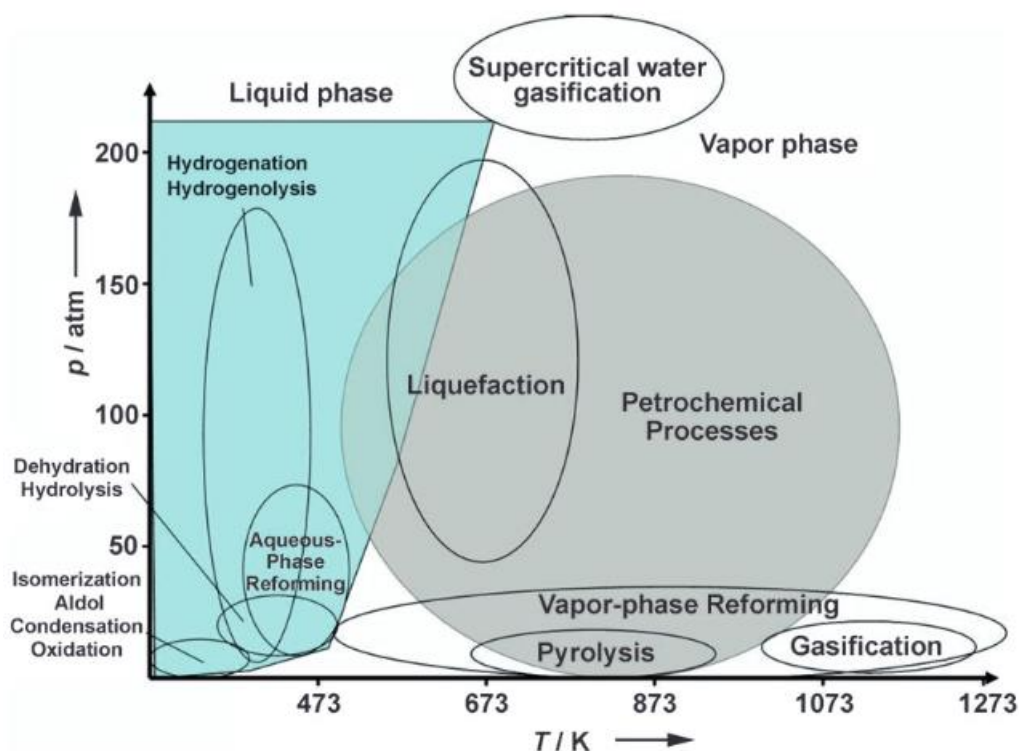


Figure 2 – Diagramme comparatif des conditions approximatives des procédés catalytiques du pétrole (zone grisée) avec ceux des dérivés de la biomasse (zone bleutée) [20].

2.2 Glucose et xylose

La désignation « glucose » a été attribuée au sucre se trouvant dans le raisin et isolé pour la première fois en 1747 par Andreas Marggraf, en 1838 par un comité de l'académie des sciences composé de Louis Jacques Thénard, Joseph Louis Gay-Lussac, Jean-Baptiste Biot et Jean-Baptiste André Dumas. Etymologiquement, ce terme provient du grec ancien « gleukos » qui désignait les vins doux. Le suffixe « ose » indique que cette molécule fait partie de la famille des glucides. Cette molécule est la source d'énergie essentielle pour les cellules vivantes. Le glucose est un monosaccharide qui a pour formule brute $C_6H_{12}O_6$. Les cinq atomes de carbones portant chacun une fonction alcool et celui portant une fonction aldéhyde en font un aldohexose qui possède deux énantiomères. Le dextrose, qui est l'énantiomère D, est le plus répandu. L'énantiomère L est quant à lui quasi inexistant. Le glucose peut se présenter sous forme linéaire ou cyclique et présenter plusieurs isomères, dont ceux de la figure 3.

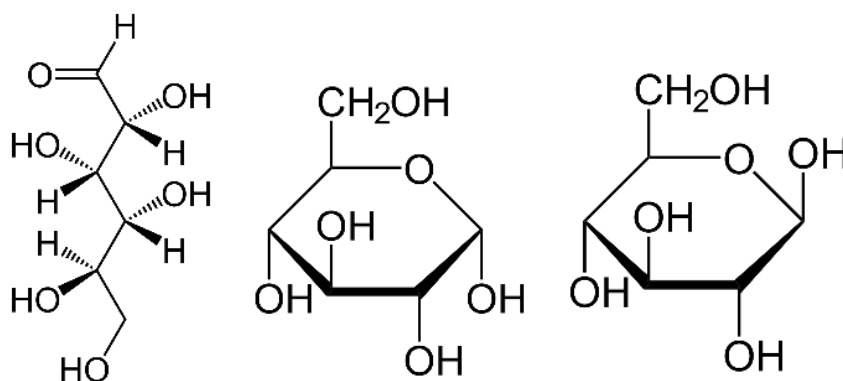


Figure 3 – De la gauche vers la droite : D-glucose, α -D-Glucopyranose, β -D-Glucopyranose

En solution, les chaînes ouvertes de glucose sont en équilibre avec les formes cycliques et ne représentent que 0,25% des molécules en solution aqueuse. 99% des molécules de glucose sont sous forme α -D-Glucopyranose, la forme β est donc présente à hauteur de seulement 0,75%. L'oxydation de la fonction aldéhyde présente sur le glucose donne de l'acide gluconique. Cette fonction permet aussi de réduire certains ions métalliques comme l'ion cuivre (III) permettant ainsi le dosage du glucose par réaction avec une liqueur de Fehling.

La production de glucose à l'échelle industrielle s'effectue en grande partie par hydrolyse enzymatique de l'amidon. En fonction des régions du monde, l'amidon peut provenir du maïs, du blé, du manioc, de riz, etc. Le produit de cette hydrolyse est le sirop de glucose. Une autre façon d'obtenir du glucose consiste à hydrolyser une solution de saccharose pour obtenir un mélange en proportions équivalentes de glucose et de fructose, le sucre inverti, utilisé dans les confiseries [21]. Les procédés de production de glucose à partir de cellulose ne sont pas encore effectifs à l'échelle industrielle. Le glucose peut être transformé en de nombreuses molécules valorisables comme le montre la figure 4. La voie de l'oxydation montre que le premier produit attendu est l'acide gluconique suivi de l'acide glucarique après une seconde réaction d'oxydation. L'acide gluconique est une molécule très largement répandue dans l'industrie agroalimentaire notamment comme additif alimentaire.

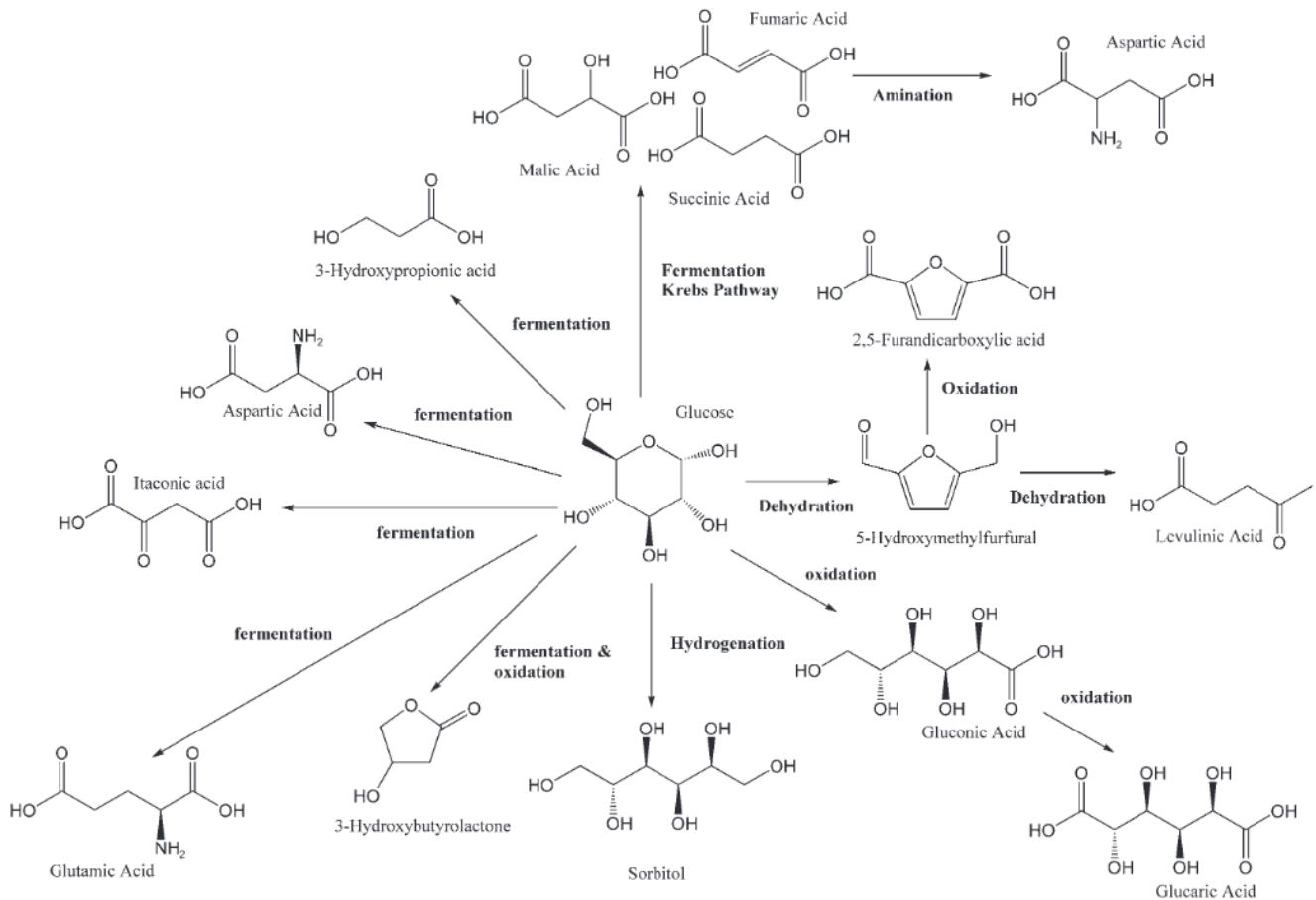


Figure 4 – Molécules à forte valeur ajoutée formées à partir du glucose [27]

Le mot « xylose » vient du grec ancien « xylon » qui désignait le bois. Le suffixe (ose) indique que cette molécule fait partie de la famille des glucides comme le glucose. Le xylose est un monosaccharide qui a pour formule brute $C_5H_{10}O_5$. Les quatre carbones portant chacun un fonction alcool et celui portant la fonction aldéhyde en font un aldopentose qui possède deux isomères. La forme dextrogyre, qui est l'isomère D, est la plus répandue chez les êtres vivants alors que la forme lévogyre, l'isomère L, est quant à elle, quasi inexistante mais peut être synthétisée. C'est un dérivé de l'hémicellulose, et principalement de la xylane (polymère de xylose, principal composant de l'hémicellulose), qui représente entre 9% et 30% des biopolymères dans les plantes. Le xylose se trouve aussi dans les graines et jeunes pousses des plantes comestibles. Il a été isolé pour la première fois en 1881 à partir de bois par E. Koch, un scientifique Finlandais [22]. Sa structure peut être linéaire ou cyclique, comme le glucose. Plusieurs isomères, dont ceux présentés sur la figure 5, peuvent exister. Comme pour le glucose, c'est la forme cyclique D-Xylopyranose qui est plus représentée en solution plutôt que la forme linéaire.

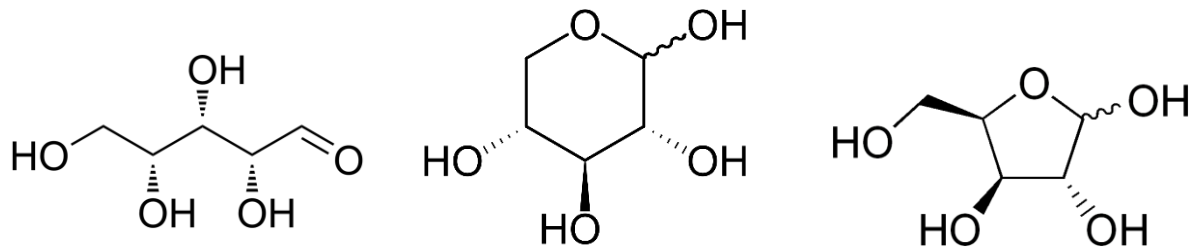


Figure 5 – De la gauche vers la droite : D-xylose, D-Xylopyranose, Xylofuranose.

L'oxydation de la fonction aldéhyde présente sur le xylose conduit à l'acide xylonique. Cette fonction permet aussi de réduire certains ions métalliques comme l'ion cuivre (III) permettant ainsi le dosage du xylose par réaction avec une liqueur de Fehling.

Le xylose peut être produit à partir du son des coques de graines ou encore de coton [23], par hydrolyse d'acide sorgho [24]. Il est possible de transformer le xylose en de nombreuses molécules à forte valeur ajoutée comme le furfural [25], l'acide xylonique et le xylitol. Il peut également être complètement reformé en CO₂ avec production de dihydrogène par l'action d'enzymes [26].

Le glucose et le xylose sont tous les deux des monosaccharides dérivés de la biomasse lignocellulosique et plus particulièrement de la cellulose et de l'hémicellulose. Ces molécules peuvent subir énormément de réactions permettant de les valoriser par la production de composés à très forte valeur ajoutée et/ou d'intérêt industriel très élevé. Dans cette thèse, l'étude sera portée sur la capacité d'oxyder électrochimiquement ces sucres vers les acides gluconique et xylonique à tension de cellule faible (faible coût de production) et avec une sélectivité élevée.

Les acides xylonique et gluconique, figure 6, appartiennent tous les deux à la liste des 30 produits chimiques issus de la biomasse présentant les valeurs ajoutées et les intérêts pour les industriels les plus importants pour l'avenir [27]. Ils peuvent en effet être utilisés dans de nombreuses applications, comme synthons de base pour la synthèse de divers produits chimiques biodégradables, comme additifs pour ciments et bétons, comme additifs alimentaires et pharmaceutiques, etc. [28,29]. Pour ces raisons, différentes méthodes chimiques et biotechnologiques ont été développées pour procéder à l'oxydation sélective du glucose et du xylose en acides gluconique (gluconate) et xylonique (xylonate).

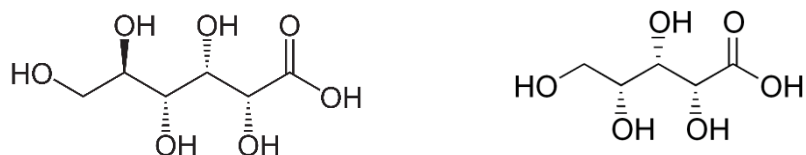


Figure 6 – De la gauche vers la droite : acide gluconique, acide xylonique

2.2.1 Oxydation par méthodes biotechnologiques

L'acide gluconique est produit à l'échelle industrielle par des procédés de fermentation impliquant la bactérie *Aspergillus Niger* ou la bactérie *Gluconobacter suboxidans* [30]. La synthèse de l'acide xylonique à partir du xylose en utilisant des bactéries a également été étudiée, mais à ce jour il n'y a pas encore de production à l'échelle industrielle [28]. Bien que ces processus biotechnologiques montrent une sélectivité généralement acceptable, leurs principaux inconvénients concernent le faible taux de conversion, la faible vitesse de réaction, le problème de la purification (séparation des bactéries, contrôle des sous-produits et élimination des eaux usées produites par le processus de fermentation). Par conséquent, l'oxydation catalytique hétérogène des glucides a été proposée comme un défi, mais aussi et surtout comme un procédé attrayant pour l'industrie [31,32].

2.2.2 Oxydation par méthodes catalytiques

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'oxydation du glucose et du xylose en milieux aqueux, principalement sur des métaux nobles supportés par MgO, γ -Al₂O₃, noirs de carbone, etc., en présence d'oxygène, d'air ou de peroxyde d'hydrogène comme oxydants. En général, les catalyseurs à base de platine conduisent à une faible sélectivité avec une rupture de la liaison C-C et la formation de sous-produits [32,33]. D'après Onda et al. [33], l'utilisation d'un catalyseur Pd/C conduit à une baisse du rendement en acide gluconique par rapport à un catalyseur Pt/C (environ 15,5 % pour le Pd/C et 45 % pour le Pt/C, dans une solution aqueuse de NaOH à 1,0 mol.L⁻¹, après 2 h de réaction à $T = 353$ K). D'autre part, Mirescu et Prüße ont déclaré obtenir des sélectivités de 99 % et 96 % en acides xylonique et gluconique pour la réaction d'oxydation du xylose et du glucose sur un catalyseur Pd/Al₂O₃ à 4,6 % en masse de Pd, en solution aqueuse à pH = 9,2 sous constant bullage d'oxygène à $T = 313$ K. Les sélectivités sont tombées respectivement à 80 % et 83 % sur avec un catalyseur Pt/Al₂O₃ à 5 % en masse de Pt [34].

Les catalyseurs au palladium sont généralement décrits dans la littérature comme relativement sélectifs vis-à-vis de l'oxydation du glucose [35], et leur activité et sélectivité peuvent encore être améliorées par modification avec, par exemple, le bismuth [36,37]. Cependant, le problème de la dissolution du bismuth [35,38] conduit à diminuer la durabilité des catalyseurs et les rend inappropriés pour les applications alimentaires et pharmaceutiques. Les catalyseurs à base d'or ont également montré des résultats très prometteurs en termes d'activité et de sélectivité pour les réactions d'oxydation d'aldose [39,40]. Par exemple, Mirescu et Prüße [34] ont déclaré avoir obtenu des sélectivités supérieures à 99,5 % pour la production d'acides xyloniques et gluconiques par les réactions d'oxydation du xylose et du glucose, avec un catalyseur à 0,45 % Au/TiO₂ en solution aqueuse à pH = 9,2 sous bullage constant d'oxygène à $T = 313$ K. D'autres auteurs ont atteint une sélectivité de 100 % en utilisant des colloïdes d'or immobilisés sur du noir de carbone [39] ou en utilisant des nanoparticules d'or supportées par de l'alumine préparées par « the incipient wetness method » [41]. Le lecteur pourra trouver plus d'informations sur l'oxydation du glucose catalysée par l'or en présence d'oxygène ou de H₂O₂ dans l'excellente revue de Della Pina et Falletta [42]. En général, l'oxydation des aldoses par catalyse hétérogène est effectuée à des températures supérieures à 40 ° C pour activer les réactions, et en présence d'un oxydant comme source d'oxygène qui est généralement soit de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène.

Cependant, Bujak et al. [43] ont montré que la pré-activation par ultrasons de nanoparticules d'or supportées sur de la silice, en suspension dans une solution à 30 % de peroxyde d'hydrogène, conduit à un catalyseur très actif et sélectif pour l'oxydation du glucose à température ambiante. Plus récemment, l'oxydation du glucose a été réalisée dans une solution aqueuse à 35 % de H₂O₂ avec du sulfate de fer (FeSO₄) comme catalyseur en utilisant des ultrasons à basses fréquences comme processus d'activation non thermique. Cette méthode nommée « procédé sono-Fenton » (FeSO₄ / H₂O₂ / ultrasons) permet d'atteindre une sélectivité de 95% en acide gluconique à basse température (297,65 K) [44]. Les micro-ondes ont également été utilisées pour activer sélectivement la conversion du glucose et ses dérivés [45]. Une conversion de 99% et une sélectivité de 96% a pu être obtenues en utilisant un catalyseur Au/Al₂O₃ à 60 ° C et en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces récents résultats mettent en évidence le rôle des procédés non-thermiques d'activation pour atteindre une

activité et une sélectivité élevées. Les différents taux de rendement et de sélectivité sont repris dans le **tableau 1**.

Tableau 1 – Récapitulatif des taux de rendement et de sélectivité en fonction de différents catalyseurs.

| Catalyseurs | Oxydation du glucose | | Oxydation du xylose | |
|--|----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| | Rendement | Sélectivité | Rendement | Sélectivité |
| Pd/C | 15,5% | - | - | - |
| Pt/C | 45% | - | - | - |
| Pd/Al ₂ O ₃ | - | 96% | - | 99% |
| Pt/ Al ₂ O ₃ | - | 83% | - | 80% |
| Au/TiO ₂ | - | 99,5% | - | 99,5% |
| Au colloïde | - | 100% | - | 100% |
| FeSO ₄ /H ₂ O ₂ + ultrason | - | 95% | - | - |
| Au/Al ₂ O ₃ | - | 96% | - | - |

2.2.3 Oxydation par méthodes électro-catalytiques

Les méthodes électrochimiques sont également des processus d'activation non thermiques qui peuvent être utilisés pour des réactions d'oxydation contrôlées de molécules organiques. Ces méthodes possèdent les avantages de permettre un contrôle précis à la fois de l'activité de la réaction en modifiant le catalyseur (la structure et/ou la composition), et de la sélectivité de la réaction par un réglage précis du potentiel de la tension de la cellule (potentiel de l'anode). De ce potentiel d'anode va dépendre à la fois l'adsorption et l'activation de l'eau et celles des saccharides à la surface du catalyseur, et leur rapport en termes de recouvrements [46,47,48, 49,50]. En effet, dans les méthodes électrochimiques, les molécules d'eau peuvent être activées sur l'électrode pour fournir les atomes d'oxygène supplémentaires pour les réactions d'oxydation des composés organiques, ce qui permet d'éviter l'ajout d'agents oxydants dans le milieu réactionnel. Les réactifs ne sont alors que de l'eau comme source d'oxygène et des matériaux solides pour les transferts d'électrons, ce qui

contribue à rendre les procédés d'électro-catalyse plus économes en atome et plus durable que les procédés de catalyse conventionnelle. Les réactions sont effectuées à basse température (293 K), c'est-à-dire sans alimentation externe pour le chauffage et sans système de contrôle de la température, avec la seule présence de saccharides, d'eau et d'électrolyte (Na^+/OH^- en l'occurrence).

Étrangement, la grande majorité des articles traitant de l'électro-oxydation du glucose prend en compte uniquement les applications piles à combustible à glucose directes [51,52] ou les applications aux capteurs [52,53,54] et très peu traitent de la valorisation du glucose pour la production de molécules à forte valeur ajoutée [55]. Dans de telles applications, l'activité des électro-catalyseurs est plus importante que leur sélectivité parce que des densités de puissance élevée pour les biopiles et des limites de détection basses pour les capteurs sont requises. L'électro-oxydation du glucose par différents métaux catalytiques a été largement étudiée, alors que la littérature concernant celle du xylose est plus rare [56,57]. Les métaux catalytiques les plus étudiés sont le platine en milieux acides et alcalins, et l'or en milieux alcalins, car ils conduisent à de bonnes activités pour ces réactions. Alors que le platine montre une activité relativement bonne vis-à-vis de l'oxydation du glucose dans les milieux acides, l'or conduit à hauts potentiels à une vitesse d'oxydation du glucose plus élevée que celle obtenue par du platine en milieux alcalins [51]. De plus, au cours du processus d'oxydation du glucose, le platine a tendance à se désactiver, en raison de la formation d'espèces adsorbées de types CO_{ads} à sa surface [58], ce qui indique clairement que le platine est capable de rompre la liaison C-C et qu'il est par conséquent non sélectif pour l'électro-oxydation des sucres.

Dans le cas de l'or et sur la base de mesures SEIRAS (surface enhanced infrared absorption spectroscopy) et de mesures par microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCN), Tominaga et al. [59] ont montré que la désactivation de la surface était uniquement due à la formation d'une couche compacte de molécules d'acide gluconique ou d'acide xyloconique adsorbée verticalement à la surface, conduisant à l'empoisonnement de la surface. Une méthode pour éviter un tel empoisonnement consiste à allier l'or à un second métal. Comme mentionné ci-dessus, les catalyseurs à base de palladium sont relativement actifs et sélectifs pour l'oxydation des aldoses [35]. En outre, il a été démontré que les interactions entre l'or et le palladium conduisent à des améliorations de l'activité pour l'oxydation du glucose et de la sélectivité vers l'acide gluconique. Ces catalyseurs bimétalliques ont présenté

des performances similaires à celles obtenues avec les meilleurs catalyseurs Bi-Pd/C, mais sans l'inconvénient de la dissolution du métal [60]. Yan et al. [61] ont étudié le comportement électro-catalytique de catalyseurs Pd-Au/C non alliés et ont démontré une plus grande tolérance à l'empoisonnement au cours de l'oxydation du glucose avec une composition atomique Pd₃-Au₇/C. Il a également été montré que les catalyseurs bimétalliques Pd_xAu_{10-x}/C (0 ≤ x ≤ 10), sous formes d'alliages, conduisaient à des activités plus élevées que les métaux purs pour l'électro-oxydation du glycérol [46,62]. Aucun travail dans la littérature ne mentionne les comportements électro-catalytiques, en termes d'activité et de sélectivité, de nano-alliages PdAu, ce qui est en partie l'objet de ces travaux de thèse.

Une méthode permettant de mieux comprendre la relation structure / composition de surface / comportement électro-catalytique consiste à synthétiser des nanoparticules de palladium à distribution de forme et de taille contrôlées, à modifier leur surface par des atomes et à étudier leurs comportements électrochimiques. En effet, les propriétés électrochimiques des nanocristaux ne sont pas uniquement déterminées par la grande proportion d'atomes de surface, mais également par leur disposition cristallographique à la surface des particules [63,64].

La forme des particules de palladium peut aussi jouer sur la sélectivité. Ainsi Kim et al. [65] montrent que les particules cubiques de palladium déposées sur un support d'alumine conduisent à un meilleur taux de conversion de l'acétylène et est sélectif pour la production de l'éthylène. Vidal-Iglesias et al. [66] ont mis en évidence que les nanocubes de palladium conduisaient à une activité plus élevée pour l'électro-oxydation de l'acide formique que celle mesurée sur des sphères de palladium. De plus, Zalineeva et al. [67] et Wang et al. [68] ont mis en avant que la modification des nano-cubes de palladium (Pd-NC) par des ad-atomes de bismuth conduisait à augmenter l'activité catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation du glycérol.

Pour les métaux cristallisants dans une structure cubique à faces centrées (fcc), tels que le platine, le palladium et l'or, la relation entre la forme des nanoparticules et l'orientation principale de la surface est bien établie [69,70,71,72]. Les nano-cubes présentent principalement des domaines de surface d'orientation (100), les nano-octaèdres de palladium ont majoritairement des domaines de surface d'orientation (111) et les nano-sphères de palladium ne présentent aucune orientation de surface préférentielle. Les nano-sphères, les nano-cubes et les nano-octaèdres représentant tous les domaines de surface rencontrés dans

les nanoparticules réelles, les études sur ces particules servent de lien entre le comportement électro-catalytique de monocristaux de palladium à faible indice de Miller et des nanoparticules de palladium réels.

2.3 Conclusion

Sur la base de ces données bibliographiques, l'objectif de cette thèse sera dans un premier temps d'évaluer le comportement électro-catalytique de catalyseurs monométalliques Pd/C, Au/C et d'alliages bimétalliques PdAu avec différentes compositions atomiques de types Pd_xAu_{10-x}/C (x = 1, 3, 5, 7, 9) vis-à-vis des réactions d'électro-oxydation du glucose et du xylose à température ambiante. En raison du fait que le glucose est plus réactif en milieux alcalins qu'en milieux acides [73] et que l'or n'est pas électro-actif en milieu acide, le milieu alcalin (solution aqueuse 0,1 M NaOH) a été choisi pour les études. L'activité électro-catalytique sera déterminée par voltammétrie cyclique, tandis que la formation des intermédiaires et des produits de réaction, ou pour le moins la disparition et la création de fonctions chimiques, seront suivies par spectroscopie infrarouge *in situ* sous contrôle de potentiel. Cette dernière technique permettra en particulier de déterminer la région de potentiel où l'oxydation des monosaccharides se produit sans rupture de la liaison C-C. Cette région de potentiel d'anode servira à sélectionner la tension de cellule pour les mesures de chronoampérométrie au sein d'un réacteur d'électrosynthèse de types cellule d'électrolyse filtre-presse. En effet, le catalyseur le plus prometteur en termes d'activité et de sélectivité sera utilisé à l'anode d'une cellule d'électrolyse de 25 cm² de surface active géométrique (la cathode étant une électrode classique de Pt/C et le séparateur un papier filtre) pour réaliser une chronoampérométrie (potentiel constant) au cours d'une électrolyse de 6 heures. Ces expériences permettront l'accumulation des produits de réaction et leurs analyses, et les vérifications de la sélectivité et de la stabilité du catalyseur. Les analyses des produits de réaction au cours des expériences de chronoampérométrie longue durée seront effectuées, aux différentes tensions de cellule préalablement sélectionnées, par RMN ¹H et par HPLC. Dans un second temps, des nanoparticules de palladium à distribution de formes et de tailles contrôlées seront synthétisées et leurs surfaces modifiées par différents taux de recouvrement en ad-atomes d'or. L'objectif est d'obtenir quelques informations supplémentaires / complémentaires sur les relations structure-composition de surface /

comportement électro-catalytique. Pour ce faire, les morphologies des nanoparticules à forme contrôlées seront caractérisées par MET et les microstructures/compositions de surface seront étudiées par voltamétrie cyclique (CV) dans l'électrolyte support. Le comportement électro-catalytique des Pd-NPs (nano-sphères, nano-cubes et nano-octaèdres) non modifiés et modifiés par des ad-atomes d'or sera finalement étudié vis-à-vis de l'électro-oxydation du glucose en milieu alcalin.

Chapitre 3. Partie expérimentale

3.1 Nettoyage de la verrerie

Pour effectuer une expérience d'électrochimie en milieu aqueux, il est nécessaire d'utiliser une verrerie d'une grande propreté. La présence de molécules organiques résiduelles peut entraîner des erreurs dans les résultats des expériences électrochimiques de deux façons :

- en s'adsorbant sur l'électrode de travail bloquant des sites actifs,
- en réagissant avec le catalyseur, impliquant un transfert de charges menant à des pics d'oxydation ou de réduction indésirables sur nos courbes.

Le nettoyage est donc essentiel afin d'obtenir, dans des électrolytes exempts de toute pollution, des résultats cohérents et reproductibles. Pour se faire, toute la verrerie utilisée pour les expériences d'électrochimie sera préalablement plongée dans un bain de permanganate de potassium acidifié afin d'oxyder les résidus organiques. La solution acide de permanganate de potassium est préparée de la façon suivante :

1 - Dans un premier bécher de 2 L, introduire 3 spatules de permanganate de potassium (KMnO_4 , Sigma-Aldrich) dans 1,25 L d'eau ultrapure (MilliQ, Millipore, 18,2 $\text{M}\Omega$ cm) sous agitation magnétique. Laisser sous agitation environ 1 heure pour permettre une totale dissolution du KMnO_4 .

2 - Dans un second bécher de 1 L, verser progressivement et délicatement un volume de 500 mL d'un mélange 50/50 en volume d'acide sulfurique (Sigma Aldrich, 95-97%) et d'eau MilliQ. Laisser au repos environ 1 heure afin que la solution d'acide sulfurique refroidisse.

3 - Verser progressivement la solution d'acide sulfurique dans la solution de permanganate de potassium, toujours sous agitation magnétique.

La verrerie à laver est alors plongée dans la solution de permanganate pour une nuit.

La verrerie est ensuite retirée de la solution de permanganate, rincée avec une solution aqueuse composée de 50 vol.% d'eau MilliQ, 25 vol.% d'acide sulfurique (Sigma Aldrich, 95-97%) et de 25 vol.% de peroxyde d'hydrogène (Sigma-Aldrich >30%). La verrerie est ensuite plongée dans un bécher d'eau MilliQ portée et maintenue à ébullition pendant au moins 1h. Enfin, la verrerie est rincée à l'eau MilliQ froide. Elle est alors prête à être utilisée pour l'étude de réactions électrochimiques.

3.2 Méthodes électrochimiques

3.2.1 La voltammétrie cyclique

Cette méthode électrochimique permet de mesurer en fonction du potentiel d'électrode le courant électrique lié aux transferts d'électrons entre la surface de l'électrode et des espèces électro-actives au sein de l'électrolyte lors de réactions d'oxydation ou de réduction. La variation linéaire de potentiel entre deux limites de potentiel s'effectue à l'aide d'un potentiostat (Voltalab PGZ402 de Radiometer analytical pour les expériences utilisant des nanoparticules supportées sur poudre de carbone et EG&G Princeton Applied Research Model 362 Scanning Potentiostat pour les expériences impliquant des nanoparticules non-supportées) qui permet aussi de contrôler la vitesse de variation linéaire de potentiel. Pour réaliser la mesure du courant en fonction du potentiel d'électrode la cellule électrochimique doit contenir trois électrodes (figure 7) :

- Une électrode de travail, siège des réactions électrochimiques étudiées. Dans ce travail, l'électrode de travail sera un disque de carbone vitreux pour l'étude de catalyseurs supportés et un disque d'or pour les expériences impliquant des nanoparticules non supportées.
- Une contre-électrode, qui permet de boucler le circuit électrique au sein de la cellule électrochimique. Ici, la contre électrode consiste en une plaque de carbone vitreux de 6 cm² de surface géométrique.
- Une électrode de référence à partir de laquelle sont déterminées et contrôlées les valeurs du potentiel d'électrode. Dans le cas des études en milieu aqueux alcalin, une électrode réversible à hydrogène (ERH) a été utilisée. Dans le cas des études en milieux organiques (DES), une électrode de référence Ag/AgCl a été utilisée. L'électrode de référence est placée dans un pont de Luggin.

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été effectuées de manière thermostatée, sans agitation, dans des solutions exemptes d'oxygène dissous. Un dégazeur permettant de faire buller de l'azote (qualité U, L'Air Liquide) dans la solution puis de créer une atmosphère d'azote en flux continu au-dessus de l'électrolyte est donc plongée à l'intérieur de la cellule. Un bulleur est aussi installé permettant l'évacuation du gaz. La cellule possède une double paroi permettant de faire circuler de l'eau dont la température est contrôlée par un thermostat afin d'imposer et de maintenir une température constante lors des expériences.

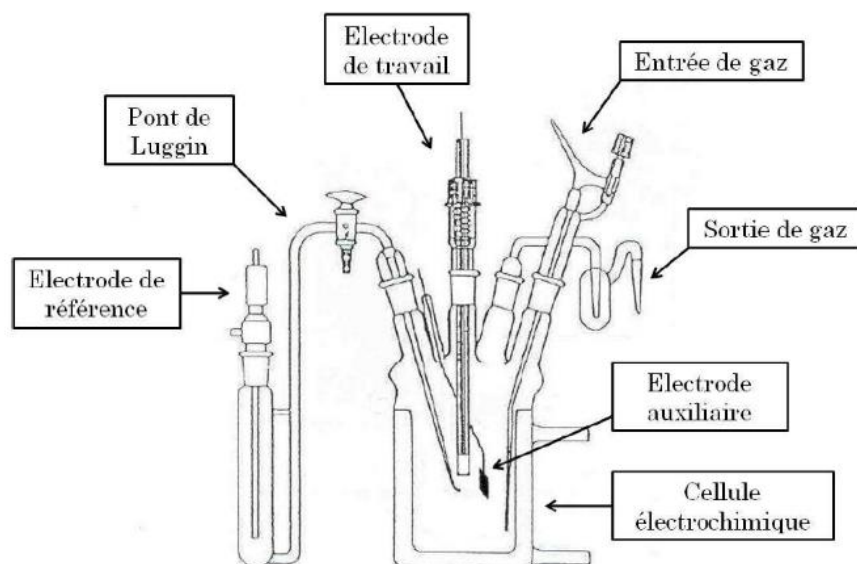


Figure 7 – Schéma d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes.

3.2.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie permet l'étude de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps à une tension de cellule donnée. Les mesures s'effectuent à l'aide d'un potentiostat (Voltalab PGZ402, Radiometer analytical) qui fixe la tension aux bornes d'une cellule à 2 électrodes, dite aussi cellule d'électrolyse (figure 8) ou de type pile à combustible, d'un voltmètre qui enregistre la tension de cellule et d'un ampèremètre qui enregistre le courant traversant la cellule (Digital Multimeters 34405A, Agilent), tous deux interfacés. La surface géométrique des électrodes est de 25 cm². La couche de diffusion de ces électrodes consiste en un tissu de carbone (AvCarb 1071 HCB, 356 µm d'épaisseur) sur lequel est peinte une encre de carbone (Vulcan XC72, Carbone Lorraine) et de téflon (60 % PTFE emulsion in water, Electrochem) dispersés dans de l'isopropanol conduisant à une charge de 4 mg cm⁻² du mélange poudre de carbone/20 % PTFE en masse. Une couche active est déposée sur la couche de diffusion, dont le protocole de fabrication est expliqué plus tard dans ce chapitre. L'épaisseur totale de l'électrode est d'environ 450 µm. Les électrodes, anode et cathode, sont pressées de part et d'autre d'un papier filtre jouant le rôle de séparateur par deux plaques de carbone, sculptées de canaux afin de faire circuler l'électrolyte. L'électrolyte retourne dans le réservoir initial après être passé à l'intérieur de la cellule au rythme de 25 ml.min⁻¹ grâce à une pompe péristaltique (Masterflex L/S peristaltic pump). Le réservoir d'électrolyte se situe à

l'extérieur de la cellule. Toutes les mesures d'électrolyses présentées dans cette thèse ont été réalisées en partant d'un volume initial de 30 mL.



Figure 8 – Photographie de la cellule d'électrolyse utilisée pour les mesures de chronoampérométrie.

3.3 Synthèses des catalyseurs

Il existe plusieurs voies de synthèse possibles pour obtenir des nanoparticules à base de palladium en fonction des caractéristiques souhaitées. Dans le but de préparer des nanoparticules mono- et bi- métalliques à base de palladium et d'or, dispersées sur un support de carbone (Vulcan XC72), la méthode de microémulsion *water-in-oil* a été utilisée. Dans un second temps une méthode colloïdale a été développée pour obtenir des nanoparticules de palladium non supportées de formes (cubiques, octaédriques et sphériques) et de tailles (entre 5 et 12 nm) contrôlées.

3.3. 1 Synthèse de catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C par la méthode de microémulsion *water-in-oil*

Le domaine d'utilisation de la microémulsion *water-in-oil* est aussi vaste que les possibilités offertes par le diagramme ternaire (proportions de phase aqueuse, de tensio-actifs et de phase organique) qui gèrent les différentes structures qui peuvent être obtenues [74],

sans compter les différents milieux de réaction possibles, les différents tensio-actifs disponibles (ioniques ou non-ioniques), la possibilité de varier les concentrations en sels métalliques (et le type de sels métalliques), d'effectuer des réductions par ajout direct d'un réducteur ou par ajout d'une seconde microémulsion contenant l'agent réducteur, etc. Bref, il existe presque une infinité de possibilités expérimentales. Par conséquent, seules les grandes lignes de ce domaine d'utilisation seront abordées par la suite afin de saisir comment cette voie de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de types sphériques (ne présentant pas d'orientation de surface préférentielles).

Deux liquides non miscibles tels que l'eau et l'huile par exemple peuvent former un système a priori constitué d'une seule phase, grâce à l'ajout d'un ou plusieurs tensioactifs. Kumer et Mittal rappellent [75] qu'une microémulsion est une dispersion isotrope thermodynamiquement stable de deux liquides non miscibles, dont l'un des deux constituants se présente sous la forme de domaines nanométriques. Ces domaines peuvent être stabilisés par un film interfacial d'un ou plusieurs tensioactifs s'établissant entre ces nanostructures et la phase continue du second liquide. Cette structure donne l'impression que la microémulsion est homogène au niveau macroscopique, tandis qu'au niveau nanoscopique elle est hétérogène. La première observation de la formation de ce type de structure est attribuée à Hoar et Schulman [76] en 1943. Ce n'est que 16 ans plus tard, en 1959, que le terme de microémulsion fait son apparition [77]. Ainsi, une grande diversité de structures peut voir le jour de manière directe si l'agent structurant est à l'intérieur de la phase continue ou de manière inverse si l'agent structurant est contenu dans la phase dispersée : micellaire, cylindrique, lamellaire, cubique, etc. Ces différentes structures dépendent de la nature de la phase organique et des tensioactifs utilisés [75,78].

Le paramètre important pour une microémulsion est la concentration micellaire critique (CMC). Lorsque la concentration en tensio-actif atteint la valeur de la CMC, les monomères de tensio-actifs dissous dans la solution se regroupent en agrégats et forment des micelles. Les micelles ainsi formées vont permettre, selon le ratio entre les deux liquides non miscibles, la dispersion de la solution organique au sein de la solution aqueuse (figure 9), que l'on appelle microémulsion *oil-in-water*, ou la dispersion de la solution aqueuse dans la solution organique, que l'on appelle microémulsion *water-in-oil* [79]. Dans ce dernier cas, les micelles sont inversées et forment des nano-gouttes d'eau. Cette propriété est très intéressante parce que

l'eau est un excellent solvant des sels métalliques. Il est donc possible d'utiliser ces micelles inverses comme des nano-réacteurs de synthèse de nanoparticules métalliques.

Les nano-gouttes aqueuses sont en perpétuel mouvement et s'entrechoquent en permanence en échangeant leur contenu [80,81]. Lors de ces échanges, l'élasticité du film interfacial est un paramètre à considérer. Cette élasticité, qui dépend du tensioactif et de la phase organique [82-84], va jouer sur la formation de ponts entre les gouttes [85]. Grâce à cela, il est possible, avec un mélange d'une microémulsion de sels métalliques et d'une microémulsion contenant un agent réducteur, de synthétiser des nanoparticules métalliques. Les sels métalliques étant peu solubles dans les solvants organiques, la nucléation et la croissance des nanoparticules s'effectuent à l'intérieur des micelles inverses [86,87]. La vitesse de réaction est un paramètre important, dépendant en grande partie de la nature du film interfacial, qui va contrôler la taille finale des particules. [82,88]. La taille des nanoparticules est inversement proportionnelle à la vitesse de réaction : un film de tensioactifs rigide peut limiter les échanges entre les micelles en comparaison avec un film de tensioactif plus souple [82].

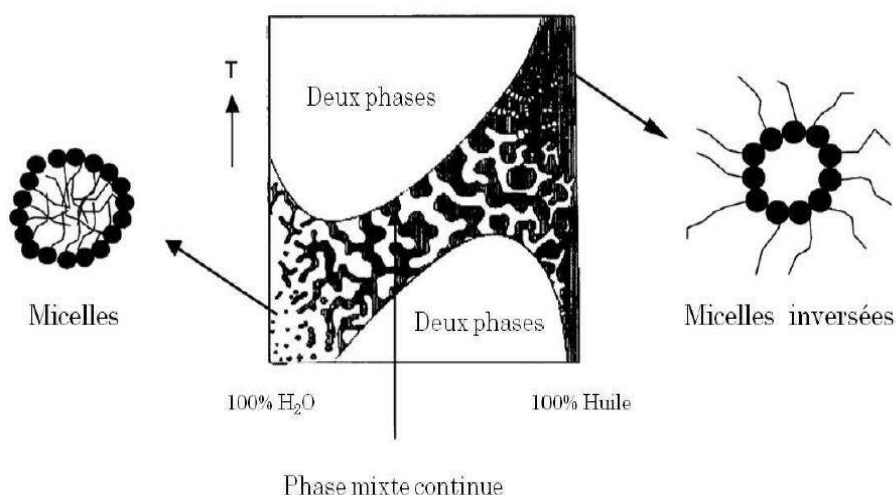


Figure 9 – Structure d'une microémulsion à concentration donnée de surfactant en fonction de la quantité d'eau et de la température [79].

Les catalyseurs Pd_xAu_{100-x}/C (x = 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100) ont été préparée à partir les conditions expérimentales suivantes :

Brij[®]L4 (polyethylene glycol dodecyl ether, Sigma-Aldrich): 16,1 g

n-heptane (99%, Acros Organics): 37 g

NaBH₄ (Sigma-Aldrich, Reagent Plus 99%): 100 mg (en excès)

Concentration totale en sels métalliques : 0,1 mol.L⁻¹

Volume de solution aqueuse : 1,6 mL

Sels métalliques : H₂PtCl₆·6H₂O, K₂PdCl₄ and H₂AuCl₄·3H₂O (99,99 %, Alfa Aesar)

T = 20 °C

Charge métallique visée : 40 % en masse de métal ($m_M/(m_C + m_M) = 0,4$)

Les quantités appropriées de sels métalliques sont dissoutes dans de l'eau MilliQ pour atteindre une concentration totale en sels métalliques de 0.1 mol. L⁻¹. Un échantillon de 1,6 mL est alors prélevé et ajouté à la solution homogène de 37 g de n-heptane et 16,1 g de Brij[®]L4 préalablement préparée. Le mélange est alors agité jusqu'à ce qu'une microémulsion stable et translucide soit obtenue. 100 mg de borohydrure de sodium (NaBH₄) sont alors versés dans le réacteur et la réaction de réduction des sels métalliques débute instantanément (noircissement de la solution et dégagement d'hydrogène). Lorsque le dégagement d'hydrogène prend fin, la réaction est complète et la quantité nécessaire de carbone (Vulcan XC72, Cabot Corp.) est ajoutée pour obtenir un taux de charge en métal de 40 % en masse. Le mélange est alors filtré sur membrane PVDF hydrophile de diamètre de pores de 0,22 µm (Millipore) et lavé plusieurs fois à l'acétone puis à l'eau milliQ. La poudre catalytique est alors séchée toute une nuit dans un four à 70 °C, puis traitée thermiquement à 200 °C pendant une heure pour dégrader tout reste de tensio-actifs à la surface du catalyseur.

3.3.2 Synthèse de nanoparticules de palladium à distribution de taille et de formes contrôlées

Pour obtenir ce type de nanoparticules, les conditions expérimentales utilisées pour la voie de synthèse dite microémulsion *water-in-oil* ne sont plus adaptées. Sollà-Gullon et al. [89,90] ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanoparticules de platine à formes contrôlées avec la méthode de microémulsion *water-in-oil* et de faire varier la forme en ajoutant un acide minéral à la solution. Cependant, nous ne sommes pas conscients de travaux de ce genre pour le palladium. Nous avons donc développé une méthode colloïdale préalablement utilisée au laboratoire par Anna Zalineeva [91]. Cette méthode permet d'obtenir des particules de palladium avec des tailles et des formes contrôlées présentant des plans cristallographiques de surface orientés.

Basée sur les principes de germination et de croissance [92-95], la synthèse colloïdale s'effectue en milieu aqueux en présence d'un tensioactif polymère [96,97]. Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est le tensioactif polymère utilisé pour les synthèses de nano-cubes, nano-octaèdres et nano-sphères. Ce tensio-actif agit en créant des liaisons entre les oxygènes de ses groupements carbonyles et les atomes de métal, leur fournissant ainsi une couche protectrice.

Pour obtenir une forme donnée, il faut aussi faire appel à l'utilisation d'agents de surface. Ces agents ont la particularité de s'adsorber spécifiquement sur des plans cristallographiques particuliers et de les stabiliser thermodynamiquement.

Ainsi pour obtenir des nano-cubes présentant une orientation de surface principalement de type (100), l'ion bromure provenant du bromure de potassium (KBr) est ajouté au milieu de synthèse. Deux solutions, l'une (solution 1) de 4 mL d'eau ultrapure contenant 0,06 g d'acide ascorbique (reagent grade, Sigma-Aldrich), l'autre (solution 2) de 7 mL d'eau ultrapure contenant 0,3 g de KBr (99,95%, Aldrich), 0,1 g de PVP (polyvinylpyrrolidone, $M_w \approx 55\ 000$, Sigma-Aldrich) et 0,062 g K_2PdCl_4 (tetrachloropalladate de potassium, 99,99 %, Alfa Aesar) sont préalablement préparées et laissées au repos pendant 30 minutes tandis que le réacteur est porté à 80 °C. La solution 2 est d'abord introduite dans le réacteur à 80 °C, puis la solution 1, et la réaction est menée pendant 3 heures jusqu'à ce que le mélange dans le réacteur prenne une teinte marron foncé à noire. Après trois heures de réaction, le chauffage du réacteur est arrêté, et la température de ce dernier est laissée décroître lentement jusqu'à la température ambiante.

Pour favoriser la formation de nanoparticules octaédriques présentant préférentiellement des surfaces orientées (111), la méthode précédemment utilisée pour la synthèse des nano-cubes a été modifiée. Le sel de palladium (0,062 g) est dissous dans 8 mL d'un mélange 6/2 en volume d'eau ultrapure et d'éthanol (connue comme accélérateur de réaction [98,99]) puis le PVP (0,1 g) est rajouté à cette solution. La seconde solution contient 0,18 g d'acide citrique (reagent grade, Sigma-Aldrich) dans 2 mL d'eau ultrapure mélangée à 1 mL d'éthanol. L'acide citrique joue le rôle d'agent réducteur tandis que des ions citrates provenant de l'acide citrique agissent comme agent de surface à la place des ion bromures [96,97]. Les deux solutions sont introduites dans le réacteur préalablement chauffé à 80 °C, et le même protocole que celui utilisé pour les nano-cubes est appliqué.

Enfin, la synthèse des nano-sphères, ne présentant aucune orientation de surface préférentielle, est réalisée de la même façon que pour les nano-cubes, mais en absence de KBr.

La méthode colloïdale consiste donc à réduire un sel de palladium (de degré d'oxydation +II) dont les ligands ont été échangés par le tensioactif. La formation de micelles s'effectue lorsque le sel de palladium rencontre le PVP. Les sels métalliques au sein de ces micelles seront réduits par l'ajout d'un agent réducteur. Le tensioactif va s'adsorber sur les nanoparticules entraînant une diminution de la vitesse de croissance et l'agglomération de ces dernières.

Pour libérer les particules du tensioactif, la solution colloïdale est diluée dans 250 mL d'eau ultra pure. Les nanoparticules sont précipitées par ajout de pastilles de NaOH (30 à 60 pastilles), tandis que le tensioactif se dissout dans la solution aqueuse. Après précipitation et sédimentation des nanoparticules de palladium au fond du bécher, le liquide surnageant est retiré à l'aide d'une pipette pasteur. L'opération est répétée plusieurs fois. Le contrôle de la pureté des nanoparticules est réalisé par voie électrochimique en effectuant une voltammétrie cyclique en milieu acide sulfurique, où les pics redox impliquant les domaines de surface (100) et (111) sont les mieux définis.

3.4 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs sont nécessaires afin d'accéder à leur structures, microstructures, compositions en volume et en surface, à la concentration massique sur le support, etc. Elles permettent aussi de valider les méthodes de synthèse en vérifiant que les résultats obtenus sont conformes aux attentes. Plusieurs méthodes de caractérisation physico-chimiques décrites par la suite ont donc été utilisées.

3.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer le taux de charges métalliques des catalyseurs. Le principe de fonctionnement est le suivant : un creuset d'alumine contenant quelque mg de catalyseur est introduit dans un four. Une montée en température de 298 K à 1173 K, avec une rampe de 10 K.min⁻¹ est appliquée sous un flux d'air de 100 mL.min⁻¹ avec en parallèle un suivi de la masse du catalyseur à l'aide d'une microbalance. À une certaine température, la masse du catalyseur chute en raison de la combustion du carbone. La masse restante est uniquement due aux métaux toujours présents dans le creuset.

3.4.2 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique permet de déterminer la concentration d'or et de palladium présents dans les catalyseurs. Son principe est basé sur le fait que les atomes libres peuvent absorber certaines longueurs d'ondes. Chaque élément absorbe une longueur d'onde spécifique. De ce fait il est nécessaire d'avoir les atomes de métaux les plus éloignés les uns des autres, donc à l'état gazeux, pour ne pas avoir d'interférence. La source lumineuse la plus couramment utilisée en SAA est la lampe à cathode creuse. Elle est composée d'une anode de tungstène et d'une cathode cylindrique, faite de l'élément à analyser, située dans un tube en verre contenant un gaz inerte.

Après minéralisation (dissolution complète des composants de l'échantillon solide à analyser dans un mélange d'acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique) l'échantillon est atomisé dans une flamme (alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote). Une fois l'échantillon atomisé et éclairé par la source de lumière, un système optique permet de détecter et amplifier le signal. L'acquisition des spectres se fait en absorbance.

Les spectres d'absorption atomique ont été acquis avec un spectromètre Perkin Elmer AA200.

3.4.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'observer des objets de taille nanométrique. Contrairement à la microscopie classique, ce ne sont pas des photons (dont la longueur d'onde est trop grande par rapport à la taille des objets) qui sont mis en jeu, mais des électrons. La colonne d'un microscope est constituée d'un canon à électrons et d'un accélérateur. L'accélération des électrons se fait par une anode polarisée à 200 KV par rapport à la cathode. Des lentilles magnétiques condensent le flux d'électrons et une lentille « objectif » focalise le rayon incident sur la zone de l'échantillon à observer. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau d'électrons traverse des lentilles intermédiaires puis une lentille de projection pour terminer sa course dans la chambre d'observation qui est composée d'un écran fluorescent et d'une caméra pour l'enregistrement des images.

Les échantillons sont préparés par dépôt d'une goutte d'encre de catalyseur sur une grille de cuivre ou d'or. Après avoir été séchée à l'air libre, la grille est introduite dans le microscope.

Les analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM 2100 (UHR) avec une résolution de 0.19 nm. La taille moyenne des nanoparticules et leur distribution en taille sont déterminées à l'aide du diamètre de Féret mesuré sur un minimum de 300 nanoparticules isolées pour chacun des catalyseurs.

Le diamètre de Féret est la distance comprise entre deux droites parallèles de façon que la nanoparticule soit comprise entre ces droites. La position des droites pour laquelle la distance entre elles est la plus grande correspond à l'exo-diamètre. C'est cet exo-diamètre qui est appelé diamètre de Féret dans cette étude. Ce diamètre est mesuré grâce au logiciel image-J sur les photos MET après avoir isolé les particules et augmenté leur contraste (figure 10).

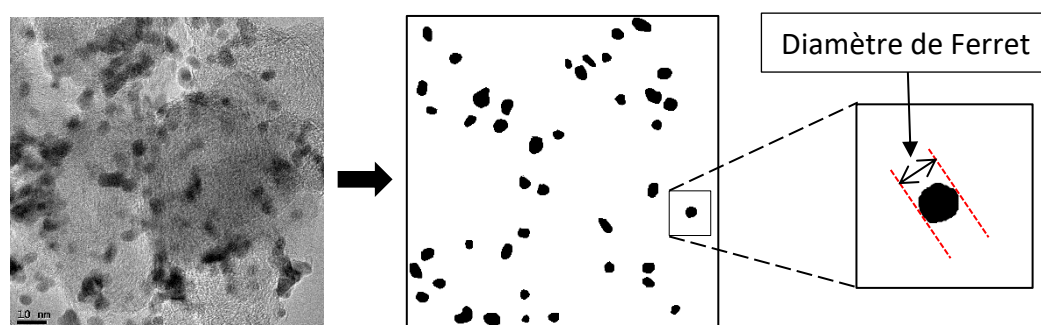


Figure 10 – Photo de nanoparticules de Pd/C suivie de l'augmentation de contraste des particules isolées pour la mesure du diamètre de Féret.

3.4.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X ne fonctionne que sur des matériaux solides cristallins parce que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les échantillons des catalyseurs analysés par diffraction de rayons X seront donc sous forme de poudre. Le rayon X incident va interférer avec l'échantillon et donner lieu à des rayons diffusés. Ces rayons diffusés vont aussi interférer entre eux conduisant à des interférences constructives et destructives qui dépendent de la géométrie entre la source, l'échantillon et le détecteur. La somme de ces interférences formera le diffractogramme avec des pics d'intensité aux angles où les interférences auront été majoritairement constructives et du bruit de fond aux autres angles.

Les diffractogrammes sont acquis avec un diffractomètre « théta-théta », allant de $2\theta = 20^\circ$ à $2\theta = 110^\circ$ par pas de 0.06° , avec un temps de pause de 10 secondes pour chaque valeur

de 2θ . La taille moyenne des cristallites (L_v) et les paramètres de maille (a) des différents catalyseurs sont calculés à partir des diffractogrammes de rayons X en utilisant respectivement l'équation de Scherer (Eq. 1) et les équations de Bragg (Eqs. 2 et 3) [100] :

$$L_v = \phi \frac{\lambda}{\text{FWHM} \cos\theta} \quad (1)$$

$$\frac{4 \sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (2)$$

$$\Rightarrow a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin\theta} \quad (3)$$

où ϕ est le facteur de forme ($\phi = 0,89$ pour des cristallites sphérique), FWHM (full width at half-maximum) est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, λ la longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}$ (1,5406 Å) de la source de cuivre, θ l'angle à l'intensité maximale de diffraction et h, k, l les indices de Miller des plans cristallographiques.

Les tailles apparentes des cristallites (L_v) ont été calculées à partir du pic de diffraction localisée proche de $2\theta = 40^\circ$ correspondant au plan cristallographique (111) du palladium et de l'or métalliques. Les paramètres de maille (a) ont été calculés en moyennant les valeurs obtenues à partir des plans (111), (200), (220), et (311).

3.5 Caractérisations électrochimiques des catalyseurs

Les réactions électro-catalytiques étant par essence des réactions de surface, il est nécessaire de connaître au mieux les structures et compositions de surface des matériaux sur lesquels ces réactions seront étudiées. La voltammétrie cyclique est une méthode simple, efficace et rapide, totalement adaptée à la détermination de la structure/composition de surface de catalyseurs à base de palladium et d'or. Contrairement à d'autres méthodes dites d'analyse de surface telle que l'XPS, la voltammétrie cyclique ne sondera que les atomes de surface électro-chimiquement actifs, tandis que l'XPS sondera au minimum 1 nm de profondeur dans les nanoparticules. De plus, cette caractérisation s'effectue directement dans le milieu dans lequel sera étudié le comportement électro-catalytique des matériaux, elle peut donc être considérée comme une méthode de caractérisation *in situ*. Cette méthode nous permet non seulement d'évaluer la surface active des catalyseurs, mais aussi de

déterminer dans le cas de nanoparticules bimétalliques la présence et la composition d'alliages de surface et de groupes d'atomes métalliques non-alliés.

Dans le cas des nanoparticules à formes contrôlées, cette méthode permet de montrer la prédominance de plans cristallographiques particuliers à la surface des nanoparticules et donc de connaître la morphologie des particules.

Pour la caractérisation électrochimique des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, les voltammogrammes sont enregistrés dans un électrolyte alcalin de NaOH (semiconductor grade 99,99%, Sigma-Aldrich) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ saturé en azote. La surface des catalyseurs est préalablement nettoyée au cours de 10 cycles voltammétriques entre $0,1 \text{ V}$ vs ERH et $1,2 \text{ V}$ vs ERH à une vitesse de 50 mV.s^{-1} . Puis, 3 cycles voltammétriques sont enregistrés entre les mêmes limites de potentiels à une vitesse de 5 mV.s^{-1} .

Dans le cas des nanoparticules de palladium de formes contrôlées (cubes, octaèdres, sphères) non supportées, les voltammogrammes sont enregistrés en électrolyte acide de H_2SO_4 (Suprapur, Merck) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Un seul voltammogramme est enregistré à une vitesse de 5 mV.s^{-1} entre $0,1$ et $1,2 \text{ V}$ vs ERH. En effet, le fait de passer un trop grand nombre de fois en zone oxyde entraîne la perte de la morphologie spécifique du catalyseur. Par la suite 3 cycles voltammétriques sont enregistrés, toujours à 5 mV.s^{-1} , entre $0,1$ et $0,5 \text{ V}$ vs ERH.

3.6 Fabrication des électrodes

3.6.1 Electrodes à base de catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$

Pour les tests en cellule à trois électrodes, l'électrode de carbone vitreux est préalablement polie avec une feuille abrasive à gros grains sur une polisseuse, puis à la main sur une feutrine avec de l'alumine A1 puis A3 afin d'obtenir un poli-miroir sur lequel on vient déposer l'encre de catalyseur supporté par du carbone.

L'encre catalytique est préparée en dispersant $17,7 \text{ mg}$ de poudre de catalyseur dans $2,646 \text{ mL}$ d'eau ultrapure sous ultrasons (ultrasonic bath Fisherbrand 15051, $2,75 \text{ L}$, 37 kHz , 320 W) pendant 10 minutes. Une solution de Nafion à 5% dans des alcools aliphatiques (Sigma Aldrich) complète à hauteur de $0,354 \text{ }\mu\text{L}$ à l'encre catalytique. Une nouvelle homogénéisation par ultrasons pendant 3 minutes termine la réalisation de l'encre. Trois (3) μL d'encre sont prélevés à l'aide d'une micro-seringue et déposés à la surface d'une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre ($S_{\text{géom}} = 0,0707 \text{ cm}^2$). Le ménisque d'encre déposé est séché

lentement sous un flux d'azote en s'assurant que la totalité de l'électrode soit recouverte de catalyseur. Après l'étape de séchage, l'électrode est prête à être utilisée pour la caractérisation de surface et pour l'évaluation de l'activité électro-catalytique. En considérant la charge visée de 40 % en masse de métaux, ce protocole conduit à une concentration surfacique de $100 \mu\text{g}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$ sur l'électrode.

Dans le cas d'une cellule d'électrolyse à 2 électrodes, les électrodes ont une surface de 25 cm^2 . Une couche catalytique est déposée à la surface d'une électrode non-catalysée à base de tissus de carbone et d'une couche microporeuse de carbone/PTFE (voire section 3.2.2 dans ce chapitre). La quantité de poudre catalytique $\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$ pour préparer l'encre doit permettre d'atteindre une concentration surfacique en catalyseur de $0,5 \text{ mg}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$ d'électrode. Une suspension aqueuse de Téflon est alors ajoutée au mélange eau/poudre catalytique, goutte à goutte, dans une proportion telle que le pourcentage final de Téflon dans la couche active atteigne 15 % en masse par rapport au carbone. L'ajout de Téflon permettra après séchage de maintenir mécaniquement le catalyseur à la surface de l'électrode. L'encre catalytique est ensuite versée sur la couche de diffusion non-catalysée puis l'électrode catalysée est séchée dans une étuve à 75°C pendant 12h.

La cathode de la cellule d'électrolyse a été préparée de la même façon que les anodes, à partir d'une poudre catalytique de Pt/C à 40 % en masse de métal et pour obtenir une concentration surfacique de $0,5 \text{ mg}$ de platine par cm^2 d'électrode.

La figure 11 illustre le schéma de fonctionnement du montage réalisé pour les expériences de chronoampérométrie dans une cellule à 2 électrodes, de type filtre presse, pouvant fonctionner en mode électrolyse (production d'hydrogène à la cathode et électro-reformage d'aldose à l'anode).

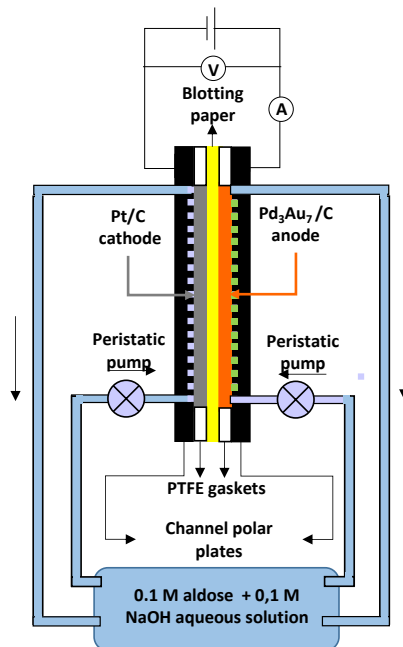


Figure 11 – Schéma de fonctionnement de la cellule à flux à deux électrodes pour les expériences de chronoampérométrie.

3.6.2 Electrodes à base de nanoparticules de palladium à formes

L'électrode « support » utilisée pour les catalyseurs non supportés est une électrode d'or. Une petite boule d'or est formée en faisant fondre à la flamme une des extrémités du fil d'or (0,5 mm de diamètre, 99,95 %, Alfa Aesar). Cette boule est aplatie pour obtenir une forme hémisphérique dont la base est plane. La surface plane de l'hémisphère d'or est plongée dans l'eau régale (deux volumes d'acide chlorhydrique pour un volume d'acide nitrique) afin de dissoudre les premières couches atomiques, puis polie à la main sur une feutrine avec de l'alumine A3. Pour finir la préparation de l'électrode, une vingtaine de cycles voltammétriques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,05 à 1,85 V vs ERH sont enregistrés en milieu acide H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à l'obtention du voltammogramme présenté sur la figure 12. Un tel voltammogramme garantit les puretés à la fois du milieu réactionnel, de la cellule d'électrochimie et de la surface d'or. Le dépôt de $3 \mu\text{L}$ de suspension de nanoparticules non supportées de Pd est alors réalisé à l'aide d'une micro-seringue de telle sorte que toute la surface de l'électrode soit recouverte. L'électrode est alors mise à sécher sous un flux d'azote.

La modification des nanoparticules de Pd par des ad-atomes d'or est effectuée en plongeant l'électrode couverte de nanoparticules de Pd dans une solution d'acide aurique. Le taux de recouvrement en ad-atomes d'or est estimé pour différentes concentrations en acide aurique et différents temps de contact (1 ou 5 minutes). Lorsque l'électrode est retirée de la

solution d'acide aurique, la goutte restante sur la surface est retirée délicatement à l'aide d'un papier absorbant.

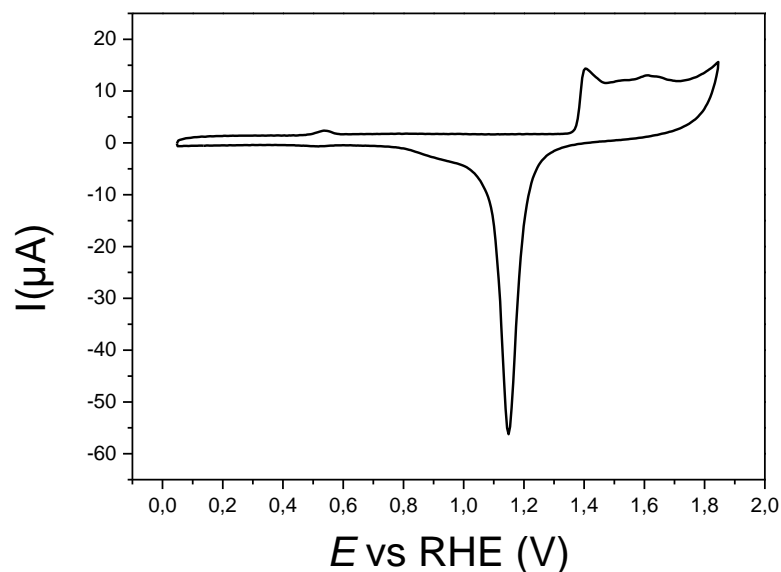


Figure 12 – Voltamogramme de la surface de l'électrode d'or en milieu acide (H_2SO_4 0,5M, vitesse de variation linéaire de potentiel : $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$)

3.7 Spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier (FTIRS)

Lors de l'adsorption et de l'oxydation des sucres, il est possible d'étudier les intermédiaires réactionnels par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier. Cette technique fonctionne grâce à l'interaction rayonnement-matière. Le faisceau infrarouge incident, qui vient se réfléchir sur l'électrode de travail, doit avoir une énergie du même ordre de grandeur que l'énergie de vibrations des fonctions chimiques des molécules adsorbées ou oxydées. Si tel est le cas, un pic sera enregistré. Cette technique est puissante lorsqu'elle est couplée avec la voltammétrie cyclique parce qu'elle permet d'identifier les potentiels de formation et/ou de consommation d'espèces ou de groupements chimiques en fonction du potentiel. Elle apparaît donc comme un outil d'identification des mécanismes réactionnels et de sélection des domaines de potentiel d'électrode pour les expériences de chronoampérométrie.

Les mesures sont enregistrées sur un spectromètre Bruker IFS 66 FTIR (figure 13) modifié pour obtenir un rayon de réflexion sur la surface de l'électrode à angle d'incidence de 65° .

Pour éviter toute interférence avec l'eau et le CO₂ présent dans l'atmosphère, le système optique est mis sous vide. Un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide est utilisé. La résolution est de 4 cm⁻¹, et chaque spectre est obtenu à partir de la moyenne de 512 spectres enregistrés sur 35 secondes. Les spectres sont enregistrés tous les 0,05V lors d'une variation linéaire de potentiel effectuée entre 0,05 et 1,15 V vs ERH à une vitesse de 1 mV.s⁻¹ en milieu 0,1 M de NaOH et 0,1 M de glucose (ou xylose). Les détails expérimentaux de la configuration électrochimique pour le SPAIRS (single potential alteration infrared spectroscopy : spectroscopie IR à modification de potentiel unique) sont décrits ailleurs [101,102]. Les spectres sont par la suite normalisés de la manière suivante :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_E - R_{E_{ref}}}{R_{E_{ref}}} \quad (1)$$

où R_E est la réflectivité enregistrée au potentiel d'électrode E pendant le balayage positif du potentiel, et $R_{E_{ref}}$ est la réflectivité enregistrée à 0,05 V vs ERH. Par conséquent, les bandes d'absorption négative correspondent à la formation d'espèces à la surface de l'électrode et les bandes d'absorption positive correspondent à la consommation d'espèces à la surface de l'électrode.



Figure 13 – Photographie du Spectromètre Bruker IFS 66 FTIR utilisé pour les mesures d'infrarouge *in situ*.

3.8 Méthodes analytiques

3.8.1 Analyses par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

Pour déterminer qualitativement et quantitativement les produits formés au cours et en fin d'expérience de chronoampérométrie dans la cellule filtre-pressé à deux électrodes, une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance est effectuée. L'interaction entre l'éluant (phase mobile) et la colonne (phase stationnaire) permet la séparation des produits d'électrolyse injectés dans l'éluant. Le principe est le suivant : l'éluant entraîne les produits avec lui alors que la colonne tend à les retenir. Le temps de rétention dépend de l'interaction de la colonne avec les produits. Plus l'interaction est importante plus le produit sera retenu longtemps. À la sortie de la colonne, un détecteur UV détecte les produits en fonction de leur temps de rétention. L'intégration des pics conduit à des valeurs qui sont proportionnelles aux quantités de produit détecté. Les échantillons sont séparés dans une colonne Transgenomc ICsep ICECOREGEL 107H pour la séparation des acides organiques, aldéhydes, alcools. Le volume de solution d'électrolyse injecté dans la colonne est de 10 μL ; l'éluant est une solution aqueuse d'acide sulfurique 0.007 mol L^{-1} de débit 0,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la détection est réalisée à l'aide d'un détecteur UV fixé à une longueur d'onde $\lambda = 210 \text{ nm}$. L'étalonnage des chromatogrammes est effectué à partir de solution alcaline (0,1 M NaOH) contenant des concentrations en produits attendus variant de 0,02M à 0,1M avec un incrément de 0,02 M. Les standards correspondants aux produits attendus ont été préparés à partir de gluconate de sodium, xylonate de lithium, acide tartronique, acide 2-cetogluconique, acide 5-cetogluconique, acide glucuronique, acide oxalique, acide formique, acide tartrique, acide glycolique et acide glyoxylique de chez Sigma–Aldrich (pureté $\geq 97 \%$ excepté pour le xylonate de lithium pour lequel la pureté est $\geq 95 \%$).

3.8.2 Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

Les produits de réaction obtenus à la fin des expériences de chronoampérométrie ont été analysés par RMN ^1H pour confirmer la structure chimique des composés. Un échantillon de 600 μL est prélevé en fin d'électrolyse, neutralisé avec 60 μL d'une solution de HCL de concentration 1M, puis lyophilisé. Le solide obtenu est dissout dans 600 μL de D_2O (Deuterium

oxide, 99,9 atom % D, Sigma Aldrich) pour être analysé (Bruker Ultrashield 400 plus équipé d'une pompe Bruker AD-XT et d'un passeur automatique d'échantillon Bruker B-ACS 60).

3.8.3 Dosage des sucres à la liqueur de Fehling et analyses par ultraviolets visibles (UV-visibles)

La concentration restante de glucose et de xylose après électrolyse est analysée par un spectromètre à UV-visible (Thermoscientific Helios Omega UV-VIS) après réaction avec de la liqueur de Fehling. La liqueur de Fehling est préparée en mélangeant 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (semiconductor grade 99.99 %, Sigma-Aldrich) à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et de tartrate de sodium potassium tetrahydrate ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction est réalisée en introduisant 1 mL de solution à titrer (étalons glucose, xylose ou solutions d'électrolyse) dans 4 mL de liqueur de Fehling. Le mélange est placé dans une étuve à 75° pendant 2 heures, puis analysé par spectrométrie UV-visible.

La figure 14a montre les spectres UV-visibles enregistrés pour une solution de liqueur de Fehling après réaction avec des solutions étalons de saccharide, allant de 0,2 à 0,8 M. La figure 14b montre la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en saccharides obtenues.

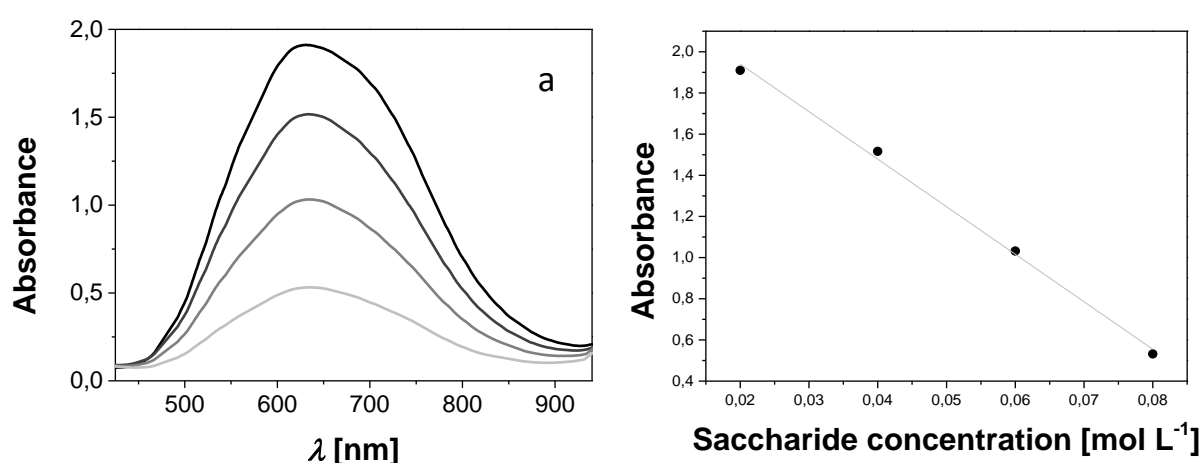


Figure 14 – (a) Spectres UV visibles enregistrés sur la solution de Fehling après réaction avec des solutions standard de saccharides (0,2 à 0,8 M du gris clair au noir). (b) Courbe d'étalonnage de la concentration en saccharides en fonction de l'absorbance à $\lambda = 636 \text{ nm}$.

Chapitre 4. Caractérisations des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C

4.1 Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C

Les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques décrites dans le chapitre précédent afin d'accéder à leurs morphologies, structures, microstructures, composition de volume et de surface.

4.1.1 Caractérisations par thermogravimétrie

Le taux de charge en métaux des matériaux catalytiques a été déterminé par analyse thermogravimétrique. La figure 15 présente en exemples les thermogrammes obtenus pour les catalyseurs Pd/C, Pd₅Au₅/C, Pd₃Au₇/C et Au/C. Les thermogrammes présentent l'allure caractéristique de celle pour un catalyseur métallique supporté sur carbone avec la désorption et l'évaporation de l'eau à faible température (inférieure à 400 K) et la combustion du carbone (entre 700 et 900 K) et enfin à haute température un plateau correspondant à la masse de métal restant (au-delà de 1100 K) dans le cas de l'or et des alliages à forte teneur en or.

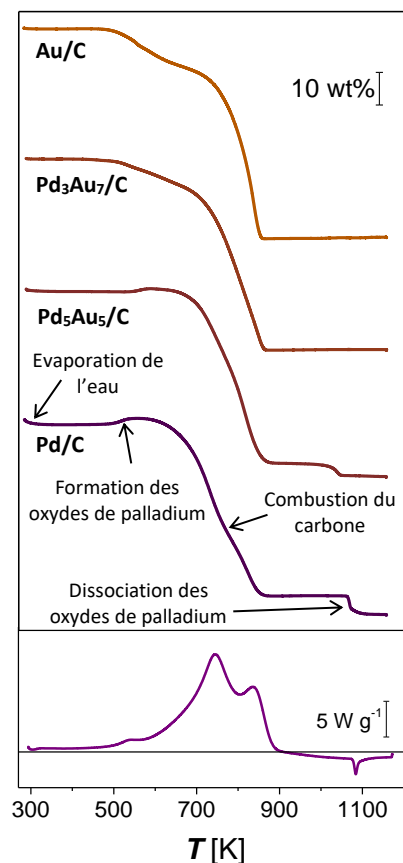


Figure 15 – Thermogrammes des catalyseurs Pd/C, Pd₅Au₅/C, Pd₃Au₇/C et Au/C.

Pour les catalyseurs contenant des taux élevés de palladium (Pd at% ≥ 50 %), deux variations de masse supplémentaires sont observables : la première à partir de 505 K correspond à la formation des oxydes de palladium et la seconde à partir de 1000 K correspond à la décomposition des oxydes de palladium. La mesure du flux de chaleur montre que la formation des oxydes de palladium est exothermique tandis que leur réduction à haute température est endothermique. Ces signaux ont été visibles sur tous les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C contenant 50 at% à 100 at% de palladium. Il est intéressant de noter que lorsque la teneur en or dans le catalyseur augmente, la température de formation de l'oxyde de palladium augmente (passant de 505 K pour Pd/C à 575 K pour Pd₅Au₅/C), tandis que la température de réduction des oxydes de palladium diminue (passant de 1075 K pour Pd/C à 1050 K pour Pd₅Au₅/C). Cette réduction de la fenêtre de température d'existence des oxydes de palladium indique une diminution de leur stabilité lorsque le taux d'or dans les catalyseurs Pd_xAu_{10-x} augmente. Autrement dit, plus la teneur en or est élevée dans le matériau binaire, moins le palladium est sujet à l'oxydation. D'ailleurs, lorsque le taux d'or dans le matériau catalytique atteint 70 at%, les signaux associés à la formation et à la réduction des oxydes de palladium disparaissent totalement (figure 15).

Le taux de charge peut être calculé pour tous les catalyseurs PdAu en considérant la perte de masse enregistrée imputable à la combustion du carbone (correspondant à la masse de carbone présent dans l'échantillon, m_c), i.e. perte de masse corrigée de la perte en eau et de la formation des oxydes de palladium, et la masse finale à 1173 K (correspondant à la masse de métal présent dans l'échantillon, $m_{\text{métal}}$) en utilisant l'équation 2.

$$\text{Taux de charge} = \frac{m_{\text{métal}}}{m_c + m_{\text{métal}}} \quad (2)$$

Les taux de charge calculés pour les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C sont reportés dans le **tableau 2**.

Tableau 2 - Taux de charge en métaux des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C

| Catalyseurs | Pd/C | Pd ₉ Au ₁ /C | Pd ₇ Au ₃ /C | Pd ₅ Au ₅ /C | Pd ₃ Au ₇ /C | Pd ₁ Au ₉ /C | Au/C |
|---------------------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|
| Taux de charge métallique | 40 % | 38,7 % | 36,2 % | 42,7 % | 41,3 % | 36,9 % | 35,4 % |

Les valeurs de taux de charge obtenues se situent entre 35,4% et 42,7% en masse de métaux et sont donc proches de la valeur nominale de 40 %.

4.1.2 Caractérisations par spectroscopie atomique d'absorption

Après détermination du taux de charge, la composition du catalyseur est un paramètre important pour vérifier si les réactions de synthèse des nanoparticules sont quantitatives. Pour cela, des mesures ont été réalisées pour chacun des catalyseurs par absorption atomique après dissolution complète des métaux par de l'eau régale. Cette analyse permet de déterminer la composition globale en métaux du catalyseur, et de la comparer à la composition nominale. Les compositions atomiques en métaux des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C sont présentées dans le **tableau 3**.

Les compositions mesurées pour tous les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C sont proches des compositions nominales, ce qui confirme en regards avec les mesures par ATG que la totalité des atomes métalliques introduits lors de la synthèse ont été incorporés réagi. Les catalyseurs Pd/C et Au/C n'ont pas fait l'objet d'une analyse par absorption atomique mais leurs compositions respectives ont été ajoutées au tableau afin d'avoir une lecture plus synthétique des compositions des catalyseurs.

Tableau 3 – Composition atomique en métaux des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C.

| Catalyseurs | Pd/C | Pd ₉ Au ₁ /C | Pd ₇ Au ₃ /C | Pd ₅ Au ₅ /C | Pd ₃ Au ₇ /C | Pd ₁ Au ₉ /C | Au/C |
|-------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|
| Taux en Pd | 100 at.% | 90 at.% | 80 at.% | 58 at.% | 23 at.% | 13 at.% | 0 at.% |
| Taux en Au | 0 at.% | 10 at.% | 20 at.% | 42 at.% | 77 at.% | 87 at.% | 100 at.% |

Les compositions mesurées pour tous les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C sont proches des compositions nominales, ce qui confirme en regards avec les mesures par ATG que la totalité des atomes métalliques introduits lors de la synthèse ont été incorporés dans les nanoparticules.

4.1.3 Caractérisations par microscopie électronique à transmission

La figure 16 montre des images typiques de MET obtenues sur les catalyseurs Pd/C, Pd₅Au₅/C et Au/C. A partir de plusieurs dizaines de clichés sur des zones différentes des grilles MET, et de la mesure des diamètres de Ferret de dizaines de particules par clichés, les histogrammes des distributions de tailles des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C ont pu être établis et les

tailles moyennes des particules ont pu être calculées. Les catalyseurs présentent des nanoparticules plutôt sphériques en forme et relativement bien dispersées sur le support carboné, bien que des agrégats soient présents. Globalement, la distribution de taille de tous les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ apparaît monomodale. Les tailles moyennes des particules déterminées par comptage des particules (cf. 3 – 4 – 3) est présentée dans le **tableau 4**. La plus petite taille moyenne (4 nm) et la plus grande (6,8 nm) ont été obtenues respectivement pour les catalyseurs monométalliques de palladium et d'or. La tendance pour les particules $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}$ est une augmentation de la taille et de l'étendue de la distribution de tailles avec l'augmentation du taux d'or dans les particules. Ce phénomène est couramment observé pour des nanoparticules composées d'alliage de métaux nobles tels que le platine et le palladium avec de l'or synthétisées par la méthode microémulsion « *water-in-oil* » [46].

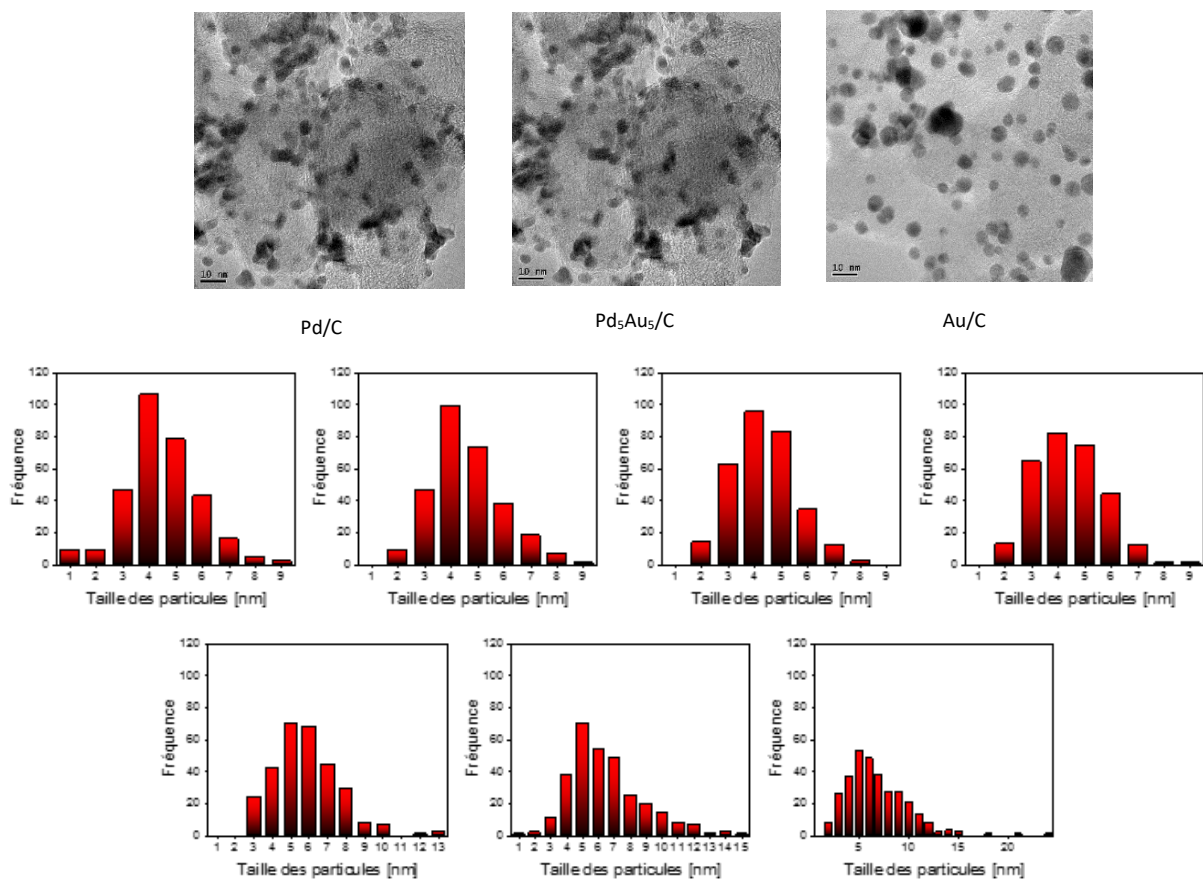


Figure 16 – Photographies typiques de MET obtenues sur les catalyseurs Pd/C, Pd₅Au₅/C et Au/C et histogrammes des distributions en tailles pour tous les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ (de Pd/C à Au/C).

Tableau 4 - Taille moyenne des nanoparticules mesurées sur images MET

| Catalyseurs | Pd/C | Pd ₉ Au ₁ /C | Pd ₇ Au ₃ /C | Pd ₅ Au ₅ /C | Pd ₃ Au ₇ /C | Pd ₁ Au ₉ /C | Au/C |
|---|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| Taille moyenne des nanoparticules en nm | 4,0 | 4,5 | 4,3 | 4,4 | 5,8 | 6,4 | 6,8 |

4.1.4 Conclusion intermédiaire

Les caractérisations précédentes étaient orientées vers la détermination de la morphologie et de la structure générale des catalyseurs supportés. Ces caractérisations montrent que les synthèses par microémulsion *water-in-oil* de matériaux catalytiques Pd_xAu_{10-x}/C conduisent à des nanoparticules métalliques relativement bien dispersées sur leur support carboné avec une taille de 4,0 nm à 6,8 nm augmentant avec le taux d'or. Les compositions des échantillons de nanoparticules sont très proches des compositions nominales et leur taux de charge est de l'ordre de 40 wt.%.

Les analyses physicochimiques suivantes, par diffraction de rayons X et par voltammétrie cyclique vont, quant à elle, permettre de détailler la microstructure et les compositions de volume et de surface de ces matériaux.

4.1.5 Caractérisations par diffraction de rayon X

La microstructure des catalyseurs a été étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 17a. Ils ont été déconvolués en utilisant le logiciel Fityk [103]. Ils présentent tous des pics de diffraction des différents plans cristallographiques situés aux positions caractéristiques de matériaux cristallisant dans une structure cubique à faces centrées (CFC), tels que palladium et de l'or. Le premier pic de diffraction situé à $2\theta = 25^\circ$ est attribué au plan (002) du graphite turbostratique. Pour le palladium seul, le diffractogramme montre d'autres pics de diffraction, indiqués par le signe *, qui sont eux typiques d'une phase d'oxyde de palladium (PdO) tétragonal (JCPDS 41-1107). Ces pics ne sont plus observables dès que l'or est ajouté au palladium et ce même pour les plus petits ratios ($x \geq 10$). Comme l'a montré l'analyse thermogravimétrique, l'oxyde de palladium se forme en dynamique vers 500 K sur le catalyseur Pd/C, puis cette température de formation de l'oxyde augmente avec l'augmentation du taux d'or dans le catalyseur. A partir de ces résultats, il est proposé que la formation de la phase oxyde de palladium sur le

catalyseur Pd/C provient du traitement thermique réalisé à 473 K pendant 2 h après la synthèse et le dépôt des nanoparticules sur le support carboné, pour éliminer les traces de tensio-actif présentes sur la surface du catalyseur. L'analyse thermogravimétrique étant réalisée sur des catalyseurs ayant déjà subi un traitement thermique, le catalyseur Pd/C est donc déjà partiellement oxydé, et la température de formation du PdO mesurée par ATG est légèrement supérieure à celle rapportée dans la littérature [104]. L'ajout d'or entraîne une diminution de la stabilité de l'oxyde de palladium, caractérisée par une augmentation de la température pour sa formation et une diminution de la température pour sa décomposition. Les catalyseurs Pd_xAu_{10-x} ne présentent donc aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de palladium. Ce phénomène indique également que les deux métaux sont en forte interaction au sein des nanoparticules de Pd_xAu_{10-x}.

La comparaison des diffractogrammes montre que, lorsque la quantité d'or présente dans le catalyseur augmente, la position des pics de diffraction dus aux plans de la structure cubique faces centrées se décale vers de plus faibles valeurs de 2θ. Ce phénomène indique qu'il y a formation, au moins partiellement, d'un alliage entre les deux métaux. A partir de la position de ces pics déconvolués, le paramètre de maille peut être calculé pour chaque matériau en utilisant l'équation de Bragg (Eq. 3). La moyenne des valeurs du paramètre de maille obtenues pour les plans (111), (200), (220) et (311) est reportée dans le **tableau 5**.

Tableau 5 - Paramètre de maille et taille des cristallites des différents catalyseurs Pd_xAu_{10-x}

| Catalyseurs | Pd/C | Pd ₉ Au ₁ /C | Pd ₇ Au ₃ /C | Pd ₅ Au ₅ /C | Pd ₃ Au ₇ /C | Pd ₁ Au ₉ /C | Au/C |
|-------------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|
| Paramètre de maille en Å | 3,897 | 3,915 | 3,936 | 3,986 | 4,033 | 4,050 | 4,071 |
| Taille des cristallites en nm | 2,9 | 3,9 | 3,3 | 3,7 | 5,9 | 6,3 | 4,4 |

Les paramètres de maille calculés pour les catalyseurs monométalliques de palladium et d'or correspondent aux valeurs théoriques [105,106]. Pour les catalyseurs bimétalliques, le paramètre de maille augmente linéairement avec le pourcentage atomique d'or dans le matériau en suivant la loi de Vegard, comme le montre la figure 17b. Le fait que le paramètre de maille des catalyseurs Pd_xAu_{10-x} suive la loi de Vegard appuie la formation d'alliages

$\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}$ au sein des nanoparticules. Par ailleurs, ces résultats confirment les compositions globales mesurées par spectroscopie d'absorption atomique.

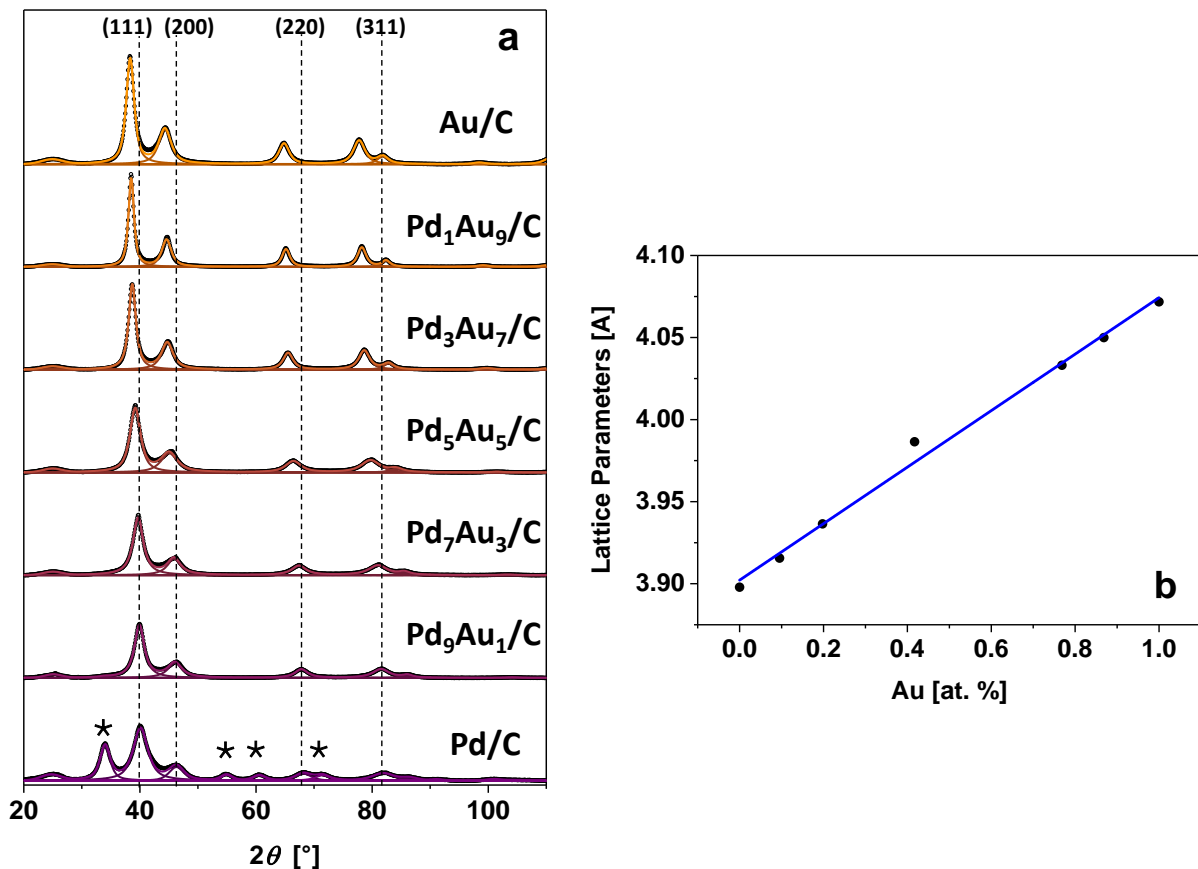


Figure 17 – (a) Diffractogrammes des différents catalyseurs.

(b) Évolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage d'or dans le catalyseur.

La taille moyenne des cristallites (L_v) est calculée à partir du pic de diffraction proche de $2\theta = 40^\circ$ correspondant au plan cristallographique (111) du palladium et de l'or, en utilisant l'équation de Scherer (Eq. 1).

Pour les catalyseurs riches en palladium ($5 \leq x_{\text{Pd}} \leq 10$), la taille des cristallites varie très peu et reste comprise entre 3 et 4 nanomètres, alors que pour les catalyseurs riches en or ($x_{\text{Pd}} < 5$), la taille des cristallites augmente drastiquement de 4 à 6 nanomètres. Pour tous les catalyseurs, exceptés les monométalliques Pd/C et Au/C, la taille de cristallite est proche de la taille des particules, ce qui indique la formation de nanoparticules monocristallines. Dans le cas de Pd/C, la présence de deux phases (métal et oxyde) au sein des nanoparticules peut expliquer cette différence. En revanche, la différence entre taille de cristallite et taille de particule pour Au/C est caractéristique de nanoparticules polycristallines.

4.2 Caractérisation électrochimique (de surface) des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C

4.2.1 Caractérisation électrochimique des catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C

La caractérisation de la surface des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C par voie électrochimique a été réalisée dans une cellule à trois électrodes sous atmosphère inerte (dégazée par N₂) en milieu NaOH 0.1 M et à 20 °C. Les voltammogrammes ont été enregistrés entre 0,10 V / ERH et 1,45 V / ERH pour tous les catalyseurs bimétalliques. Les voltammogrammes présentés sur la figure 18 sont enregistrés à 5mV.s⁻¹, dans une solution aqueuse NaOH 0,1 M. A ce stade, il est important de rappeler que dans les conditions expérimentales utilisées pour les mesures électrochimiques, en termes de taille de particules (4 à 6 nm), de limite inférieure de potentiel (0,1 V /ERH) et de vitesse de variation linéaire de potentiel (5 mV.s⁻¹), le domaine de potentiel pour l'adsorption en sous-potentiel de l'hydrogène sur Pd et sa désorption est séparé de celui pour l'absorption de l'hydrogène dans Pd et de sa désinsertion [107,108], qui se situe à des valeurs inférieures de potentiels.

Le choix de fixer la limite supérieure de potentiel à 1,45 V / ERH provient d'études antérieures référencées dans la littérature. En effet, Grdén et al. [109] ont montré que dans le cas d'une électrode de palladium massif, une variation positive de potentiel jusqu'à une valeur de 1,45 V / RHE en milieu acide sulfurique conduisait à la formation d'une monocouche de PdO. Plus tard, Simoes et al. [46] ont confirmé la formation d'une monocouche de PdO sur des nanoparticules de palladium supportées sur carbone en milieu NaOH 0.1 M lors d'une variation positive de potentiel jusqu'à une valeur supérieure de 1,45 V / ERH. Lors de la variation négative de potentiel, la monocouche d'oxyde de palladium est réduite donnant un pic intense centré à 0.647 V / RHE. L'intégration de ce pic de réduction après correction de la double couche capacitive et en fonction de la masse de catalyseur déposé nous donne la charge : Q_{Red}^{PdO} permettant de calculer la surface active du catalyseur Pd/C, sachant que la valeur de la charge théorique pour la réduction d'une monocouche oxyde sur une surface de palladium lisse et plane est $Q_{Red\ théorique}^{PdO} = 424 \mu C. cm^{-2}$. Par cette méthode, une surface active de 61 m².g⁻¹ a été calculée pour le catalyseur Pd/C à l'aide de l'équation (3) :

$$S_{Pd} = \frac{Q_{Red}^{PdO}}{Q_{Red\ théorique}^{PdO}} \quad (3)$$

Kahyaoglu [110] a déterminé la quantité d'électricité associée à la réduction des oxydes d'or de surface en fonction de la valeur de la limite supérieure de potentiel en milieu 0,1 M NaOH. Il a montré que la charge qui entre en jeu dans le pic de réduction des oxydes de surface d'une électrode d'or lisse et plane en milieu NaOH 0,1 M avec une limite supérieure de potentiel de 1,450 V correspondait à $Q_{\text{Red}}^{\text{AuO}}_{\text{théorique}} = 280 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. A partir de cette donnée, de l'intégration du pic de réduction des oxydes de surface sur les nanoparticules d'or centré à 1,100 V / RHE et de l'équation 8, une surface active de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été calculée pour Au/C à l'aide de l'équation 8. Cette valeur est tout à fait conforme à celles trouvées précédemment pour des nanoparticules d'or préparées par la synthèse microémulsion water in oil et présentant une taille moyenne de particules équivalente [114,115].

$$S_{\text{Au}} = \frac{Q_{\text{Red}}^{\text{AuO}}}{Q_{\text{Red,theo}}^{\text{AuO}}} \quad (8)$$

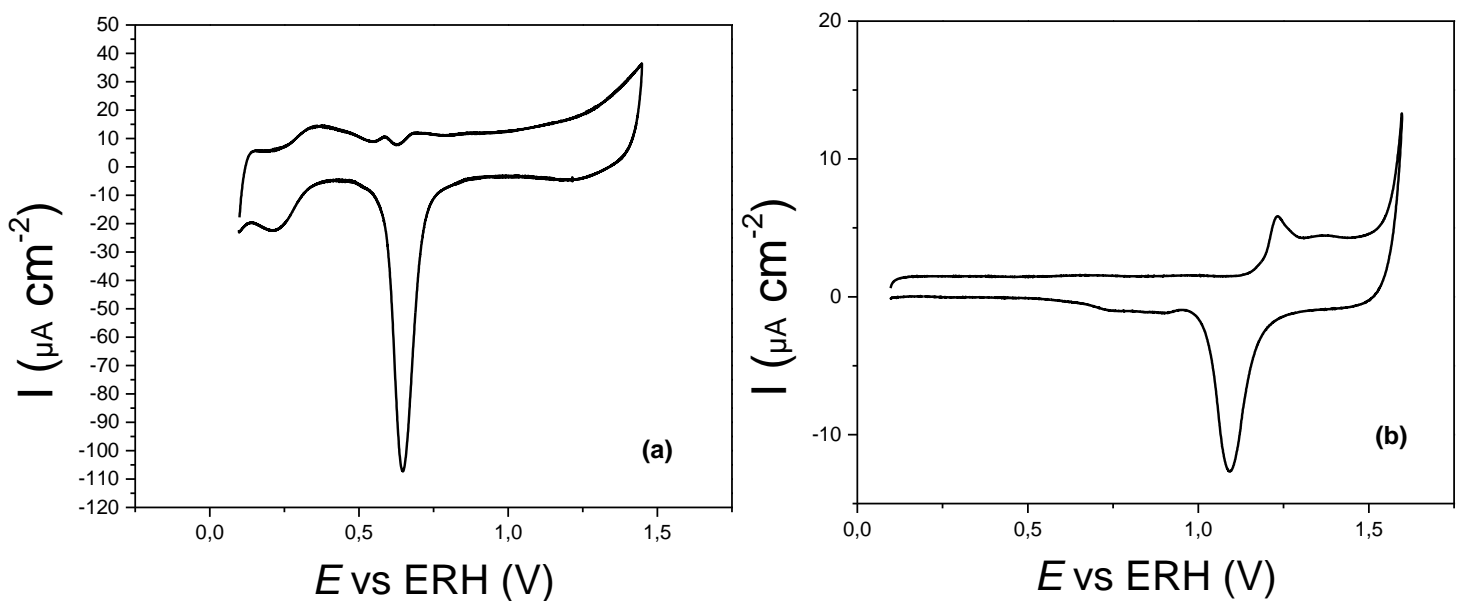


Figure 18 – Voltammogrammes des catalyseurs monométalliques Pd/C (a) et Au/C (b) enregistrés en milieu NaOH 0,1M désaéré à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $0,005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ et $T = 293 \text{ K}$.

4.2.2 Caractérisation électrochimique (de surface) des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$

Les voltammogrammes sont enregistrés sur les catalyseurs bimétalliques $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ dans les mêmes conditions que précédemment. La figure 19 compare ces voltammogrammes. Cette comparaison fait apparaître de grandes différences en fonction de la teneur en or. En fait, quatre grandes tendances se dégagent :

- L'intensité des pic d'adsorption/désorption de l'hydrogène entre 0,1 et 0,5 V / ERH diminue avec l'augmentation de la teneur en or,
- Le pic de réduction des oxydes de surface à plus bas potentiels change de position et se déplace vers de plus hauts potentiels avec l'augmentation de la teneur en or.
- La charge dans ce pic de réduction diminue avec l'augmentation de la teneur en or.
- Pour des pourcentages atomiques d'or importants ($x_{Pd} \leq 3$), le pic de réduction des oxydes de surface d'or apparaît à 1,1V / ERH et augmente avec le pourcentage atomique d'or.

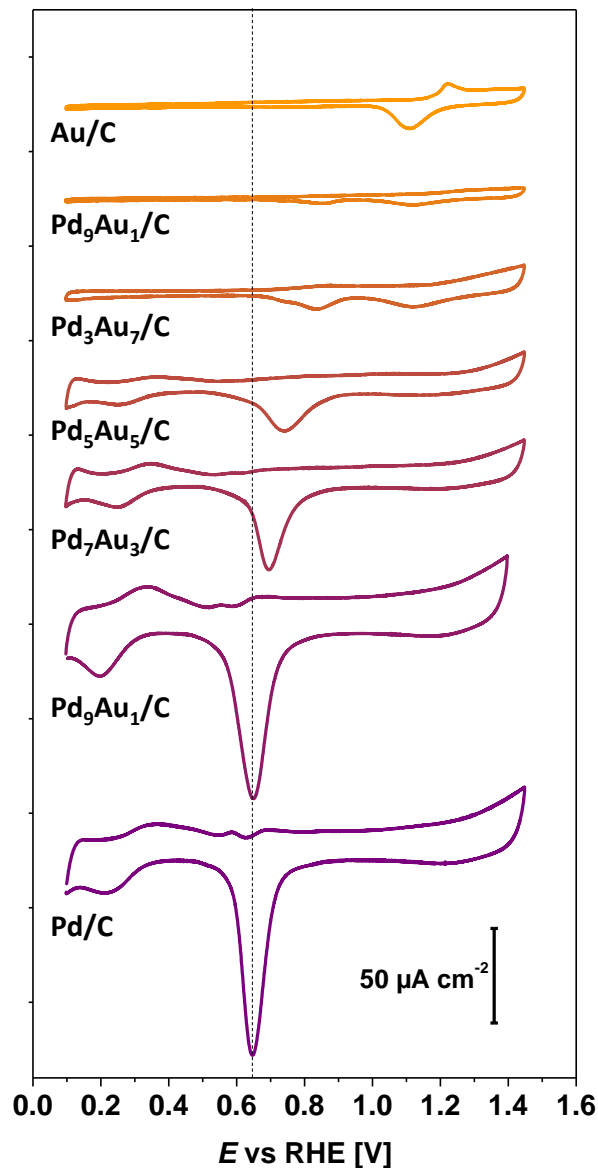


Figure 19 – Caractérisation des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C en milieu basique (NaOH 0,1M, à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$).

Les réactions électrochimiques prenant place uniquement à la surface des matériaux, ces phénomènes vont permettre d'obtenir des informations sur la composition de surface des catalyseurs. Pour déterminer la composition de la surface, la méthode électrochimique développée par Rand et Woods [111] a été utilisée. Cette méthode présente l'intérêt de ne sonder que les atomes de surface, et la détermination de la composition de surface se fait dans l'environnement de son utilisation. Ce dernier point est important car des nanoparticules PdAu/C étudiées en milieu acide sulfurique [115] présentent des compositions de surface différentes de celles de nanoparticules présentées ici, préparées par la même méthode de synthèse, mais étudiées en milieu alcalin. Rand et Woods démontrent que le potentiel du pic de réduction des oxydes sur des surfaces alliées de PdAu dépend de la composition de surface et suit l'équation (4,5) qui traduit un déplacement linéaire de la position du pic de réduction des oxydes de surface en fonction de la composition de l'alliage de surface :

$$E_p^{\text{alloy}} = X_{\text{Pd}}E_p^{\text{Pd}} + X_{\text{Au}}E_p^{\text{Au}} \quad (4)$$

$$\Rightarrow X_{\text{Pd}} = \frac{E_p^{\text{alloy}} - E_p^{\text{Au}}}{E_p^{\text{Pd}} - E_p^{\text{Au}}} \quad (5)$$

où X_{Pd} et X_{Au} sont les fractions de palladium ou d'or sur la surface, et E_p^{Pd} et E_p^{Au} sont les potentiels des pics de réduction pour les nanoparticules de palladium et d'or pur. Les résultats de la caractérisation électrochimique de la composition de surface des nanoparticules Pd_xAu_{10-x}/C sont présentés dans le **tableau 6**.

Tableau 6 – Résultats des caractérisations électrochimiques des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C.

| Catalyseurs | | Pd | Pd ₉ Au ₁ | Pd ₇ Au ₃ | Pd ₅ Au ₅ | Pd ₃ Au ₇ | | | Pd ₁ Au ₉ | | | Au |
|---|----------|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|----------|---------------------------------|----------|----------|----------|
| $E_{\text{pic}}^{(e)}$ [V vs RHE] | | 0.647 | 0.650 | 0.695 | 0.740 | 0.735 | 0.835 | 1.110 | 0.765 | 0.885 | 1.110 | 1.110 |
| Composition des alliages de surface ^(f) [at%] | Pd Au | 100 0 | 99 1 | 89 11 | 80 20 | 81 19 | 60 40 | 0 100 | 74 26 | 55 45 | 0 100 | 0 100 |
| Surface [%] | | 100 | 100 | 100 | 100 | 8 | 36 | 56 | 12 | 24 | 64 | 100 |
| Pd [at%] | | 100 | 99 | 89 | 80 | 28 | | | 22 | | | 0 |
| Au [at%] | | 0 | 1 | 11 | 20 | 72 | | | 78 | | | 100 |
| Q_{Red} [μC] | | 1837 | 1895 | 930 | 610 | 46 | 188 | 219 | 21 | 41 | 85 | 272 |
| Surface réelle [cm ²] | | 4.33 | 4.48 | 2.35 | 1.54 | 0.12 | 0.51 | 0.78 | 0.06 | 0.11 | 0.31 | 0.97 |
| Surface active [m ² g _{metal} ⁻¹] | | 61 | 63 | 33 | 22 | 20 | | | 7 | | | 14 |

Pour les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C à faibles teneurs en or ($x \geq 5$), la zone hydrogène du palladium est encore visible et un unique pic de réduction des oxydes de surface est observée. Ceci suggère que la surface des nanoparticules est composée d'un alliage de PdAu et de palladium non allié. L'alliage de surface est, dans tous les cas, enrichi en palladium par rapport

à la composition de volume telle que déterminée par spectroscopie atomique d'absorption et diffraction des rayons X. Pour tous ces catalyseurs, le pourcentage atomique de palladium en surface est plus élevé que celui de cœur.

Pour les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C à fortes teneurs en or (x ≤ 3), le pic principal de réduction des oxydes de surface à bas potentiels peut être déconvolué en deux pics de réduction, et un troisième pic de réduction apparaît à haut potentiel (vers 1,1 V / RHE). Les deux premiers pics à bas potentiels sont dus à la présence de deux alliages de surface de PdAu ayant des compositions différentes, le pic à haut potentiel est dû à la présence d'or pur, non allié, à la surface des nanoparticules. La surface de ces matériaux s'enrichit donc en or, avec une distribution très hétérogène du palladium et des îlots d'or non allié. Puisque l'étude par diffraction X a montré que loi de Vegard était respectée pour les matériaux Pd_xAu_{10-x}/C et donc que des alliages se formaient à l'échelle du volume des nanoparticules, La ségrégation des atomes d'or ou de palladium à la surface, en fonction des teneurs volumiques de chaque élément, n'est effective que sur les premières couches atomiques des nanoparticules. Ces études démontrent aussi que la composition des nanoobjets déterminée par absorption atomique et par diffraction de rayons X, qui considèrent le volume des nanomatériaux, n'est pas représentative de la composition de surface, siège des réactions électro-catalytiques.

La connaissance de la composition de surface permet de remonter à la surface réelle des catalyseurs et leur surface active a pu être déterminée en utilisant les équations (6), (7) et (8) [112] :

$$S_{Pd} = \frac{Q_{Red}^{PdO}}{Q_{Red,theo}^{PdO}} \quad (6)$$

$$S_{Au} = \frac{Q_{Red}^{AuO}}{Q_{Red,theo}^{AuO}} \quad (7)$$

$$S_{PdAu} = \frac{Q_{Red}^{PdAu(O)}}{Q_{Red,theo}^{PdO} X_{Pd} + Q_{Red,theo}^{AuO} X_{Au}} \quad (8)$$

où Q_{Red}^{AuO} , Q_{Red}^{PdO} et $Q_{Red}^{PdAu(O)}$ sont les charges des pics de réduction du Pd, Au et des alliages de PdAu, et X_{Pd} et X_{Au} représentent la composition atomique de surface des alliages de Pd/Au déterminée grâce à la méthode Rand and Wood [111].

Les résultats sont donnés dans le **tableau 6**. Les tendances pour la surface réelle et la surface active sont leurs diminutions avec l'augmentation de la teneur en or des

nanoparticules de catalyseurs. Ces résultats sont cohérents avec les précédents publiés sur les $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ synthétisés par la méthode microémulsion *water-in-oil* [113,114,115].

4.3 Conclusion

Des catalyseurs nanostructurés à base de palladium et d'or ont été synthétisés par la méthode de microémulsion *water in oil*. Les matériaux $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ de différentes compositions à 40 % en masse de métaux ont été caractérisés par des méthodes physicochimiques qui ont permis de vérifier que la synthèse était quantitative (ATG, SAA), que les compositions nominales étaient obtenues (SAA, XRD) et que les matériaux catalytiques étaient de tailles nanométriques (MET, XRD). Toutes ces caractérisations physicochimiques apportent des informations globales sur les catalyseurs. En particulier, les compositions déterminées par SAA et DRX concernent le volume des nanoparticules. Pourtant, les réactions électrochimiques sont des réactions de surface, il est donc important d'être en mesure de caractériser la composition de surface des catalyseurs métalliques.

Pour cela, une méthode électrochimique a été utilisée, qui permet de sonder uniquement les atomes de surface et de déterminer la composition de surface moyenne des nanoparticules dans le même électrolyte que celui de leurs utilisations ultérieures pour l'oxydation de sucres.

Les tendances suivantes ont pu être déduites de ces caractérisations physicochimiques :

- Pd et Au sont alliés au sein des structures bimétalliques ;
 - Les compositions réelles de volume des nanoparticules sont conformes à celles attendues ;
 - Les compositions des alliages Pd/Au de surface sont différentes de celles du volume des nanoparticules déterminées par SAA et DRX ;
 - A faible teneur d'or, la surface des nanoparticules contient un alliage PdAu et des zones de Pd non allié, et est riche en palladium par rapport à la composition de volume ;
 - A fortes teneur d'or, la surface des nanoparticules contient plusieurs alliages PdAu de différentes compositions et des zones d'or non allié, et sa composition s'approche de celle de volume ;

- La composition de surface des matériaux Pd_xAu_{10-x} est différente de celle en volume, riche en palladium par rapport à la composition de volume obtenue par spectroscopie atomique d'absorption et par DRX.

Maintenant que les catalyseurs ont été caractérisés, ils vont être utilisés pour étudier les réactions d'oxydation du glucose et du xylose.

Chapitre 5. Comportements électro-catalytiques des matériaux Pd_xAu_{10-x}/C

5.1 Electroxydations du glucose et du xylose en cellule à 3 électrodes

5.1.1 Comportement catalytique des matériaux monométalliques Pd/C et Au/C

La comparaison du comportement électro-catalytique des catalyseurs se fait sur le troisième cycle voltammétrique enregistré à 293 K entre 0,1 V / ERH et 1,2 V ERH à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en milieu NaOH 0,1 M contenant 0,1 M d'aldose. En effet, les courbes de polarisation après le troisième cycle restent stables. La vitesse d'enregistrement de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est suffisamment lente pour être proche de l'état stationnaire. Dans ce cas, seul le courant faradique causé par les réactions électrochimiques de l'oxydation des saccharides à la surface de l'électrode est enregistré, les courants dus à l'électro-sorption des espèces à la surface des catalyseurs et le courant capacitif dû à la polarisation de l'électrode étant limités au minimum. La figure 20 montre les courbes de polarisation obtenues sur Pd/C et Au/C.

Les figures 20a et 20c comparent les activités de Pd/C (traits pleins) et Au/C (traits pointillés) pour, respectivement, l'oxydation du glucose et celle du xylose. Puisque les électrodes contiennent la même masse de métal ($100 \mu\text{g cm}^{-2}$), cette activité peut être considérée comme une activité massique. L'or présente donc une plus grande activité en masse que le palladium à partir de 0,20 V et 0,60 V / ERH pour le glucose et de 0,25 V à 0,68 V / ERH pour le xylose, puisque des densités de courant plus élevées sont enregistrées sur Au/C. En revanche, pour des potentiels plus élevés et jusqu'à 1,05V / ERH, le palladium conduit à des densités de courants plus élevées que celle obtenues sur l'or. Enfin, pour les potentiels supérieurs à 1,05V vs ERH, la formation d'oxyde de palladium sur la surface conduit à une chute de l'activité du catalyseur.

L'activité spécifique (l'activité catalytique par centimètre carré de métal) est beaucoup plus élevée pour l'or que pour le palladium sur toute la plage de potentiel étudiée (figures 20b et 20d). Ceci indique clairement que le turn-over est environ 5 fois plus rapide sur l'or que sur le palladium.

Enfin, il semble, à première vue, que le glucose soit thermodynamiquement plus électro-réactif que le xylose. En effet, les potentiels de début d'oxydation du glucose sont toujours inférieurs à ceux du xylose. Cette propriété pourra être ultérieurement utilisée pour oxyder sélectivement des mélanges glucose/xylose provenant de la dépolymérisation de l'hémicellulose.

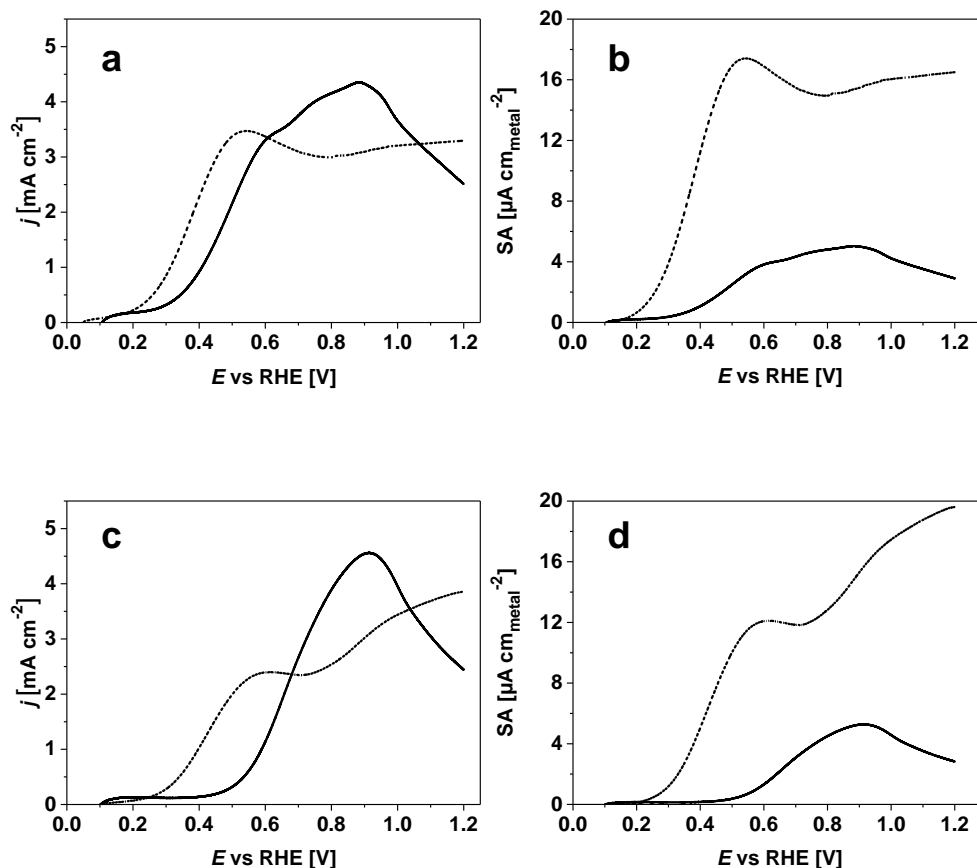


Figure 20 – (a) courbe de polarisation et (b) courbe d'activité spécifique pour l'oxydation du glucose 0,1M ; (c) courbe de polarisation (d) courbe d'activité spécifique pour l'oxydation du xylose 0,1M enregistrée sur Pd/C (trait plein) et Au/C (trait pointillé).

Vitesse de variation linéaire de potentiel : $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrolyte : NaOH 0,1M, T : 293K.

Simões et al. [116] ont montré que l'électro-oxydation du glycérol en milieu alcalin débutait au même potentiel de 0,55V vs ERH sur le palladium et sur l'or. Ceci s'explique par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [135] pour le palladium. Ce mécanisme implique l'adsorption du glycérol sur la surface de palladium à bas potentiels, l'activation des molécules d'eau pour former Pd-OH en surface à 0,55V / ERH et réaction entre le glycérol adsorbé et les OH adsorbés pour former les produits d'oxydation finaux.

Dans le cas de l'or, il a été proposé que l'adsorption d'ions hydroxyle avec un transfert partiel de charge se produisait vers 0.4 V / RHE en milieu alcalin [117]. La première étape de l'électro-oxydation du glycérol impliquerait une interaction entre l'atome d'hydrogène porté par le second atome de carbone de la molécule de glycérol et les Au-OH_{ads} [118].

Cependant, les réactions d'électro-oxydation du glucose et du xylose débutent sur l'or et le palladium à des potentiels inférieurs à ceux correspondant à l'adsorption d'espèces

hydroxyles pour compléter la réaction d'oxydation ou activer la molécule de glycérol, respectivement (figures 20a et 20c). Par conséquent, ni le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood proposé pour l'électro-oxydation du glycérol sur Pd, ni le mécanisme proposé pour l'or ne s'applique à l'oxydation des saccharides à si bas potentiels.

L'adsorption du carbone anomérique (carbone portant la fonction réductrice de type aldéhyde) sur des sites de platine a été proposée comme étant la première étape de l'oxydation du glucose [119,120]. Ce mode d'adsorption mènerait à la formation de la gluconolactone dans la région hydrogène du platine, qui après désorption serait hydrolysée en gluconate en présence d'ions hydroxyles [121]. A potentiels plus élevés, supérieurs à 0,60V vs ERH, la réaction conduirait directement à la formation de carboxylates, principalement du gluconate. Comme le platine et le palladium ont des comportements similaires d'un point de vue catalytique, le même mécanisme peut être raisonnablement proposé pour le Pd/C.

En ce qui concerne la réaction d'oxydation du glucose sur l'or, Adzic et al. [122] ont proposé que le premier pic d'oxydation qu'ils ont observé entre 0,00V et 0,60V vs ERH, pouvait impliquer la surface d'or avec très peu d'espèces OH adsorbées, conduisant à la formation de la gluconolactone qui serait, après désorption, hydrolysée en gluconate. Le second pic à plus haut potentiel coïnciderait avec la formation d'une couche d'AuOH, permettant la formation directe de gluconate. Plus récemment, en se basant sur l'analyse du pic d'oxydation du glucose à un potentiel inférieur à 0,60V vs ERH pendant l'enregistrement cathodique du voltamogramme, Pasta et al. [123] ont aussi proposé un mécanisme nécessitant l'adsorption du glucose directement sur la surface d'or à bas potentiel avec la formation de gluconolactone.

Il semble donc que pour les deux catalyseurs, les premiers intermédiaires formés à bas potentiel lors des réactions d'oxydation du glucose et du xylose soit les lactones correspondantes, qui peuvent rester soit adsorbées à la surface du catalyseur, soit être désorbées et conduire aux intermédiaires de réaction hydrolysables en gluconate et xylonate. Dans ce cas, en considérant les mêmes mécanismes d'adsorption et d'oxydation pour le glucose et le xylose, il semble aussi que la lactone doit être plus fortement adsorbée sur le palladium que sur l'or pour expliquer le retard dans le début d'oxydation sur le palladium (figure 20a et c). De la même façon, les espèces adsorbées provenant du xylose, quelles qu'elles soient, semblent plus fortement adsorbées que celles provenant du glucose.

L'électro-réactivité de mélanges aqueux glucose/xylose de différentes compositions (90/10, 70/30, 50/50) a été étudiée sur les catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C. De tels mélanges peuvent être obtenus lorsque les saccharides monomères sont issus de la dépolymérisation de l'hémicellulose, en fonction de sa provenance. La figure 21 montre les courbes de polarisation enregistrées sur le palladium et l'or dans les différentes solutions.

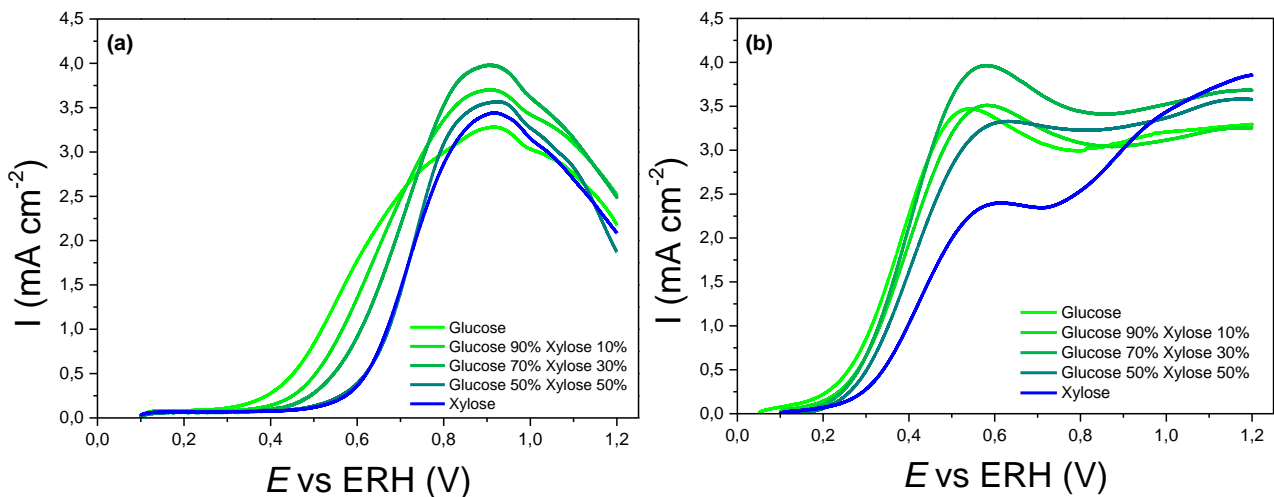


Figure 21 – (a) courbes de polarisation sur Pd/C, (b) courbes de polarisation sur Au/C, pour les solutions de glucose, glucose 90% xylose 10%, glucose 70% xylose 30%, glucose 50% xylose 50% et de xylose entre 0,050 et 1,200 V vs ERH. (NaOH 0,1M, vitesse de variation linéaire de potentiel = 5 mV s⁻¹, T = 293 K)

En ce qui concerne le Pd/C, la figure 21a montre une différence nette de début d'oxydation en fonction du ratio de composition des solutions en glucose et xylose. Lorsque du xylose est ajouté dans une solution de glucose, un déplacement du début de la vague d'oxydation vers des potentiels plus élevés est observé. Lorsque la quantité de xylose est égale à la quantité de glucose dans l'électrolyte, le catalyseur se comporte de la même manière que pour une solution de xylose pure. Ce comportement conforte l'hypothèse préalablement émise que les espèces provenant de l'interaction du xylose avec la surface de palladium sont plus fortement adsorbées que celles provenant du glucose. Cependant, le xylose apparaît en fait être plus électro-réactif que le glucose, contrairement à ce qui avait été à première vue pressenti.

. En effet, la compétition entre l'adsorption du xylose et celle du glucose est en faveur du xylose.

Dans le cas de l'or, l'effet de l'ajout de xylose est beaucoup moins marqué. La figure 21b montre que pour les solutions de mélange de glucose et de xylose, l'activation du processus d'oxydation s'effectue à un potentiel proche de celui de l'activation de l'oxydation du glucose.

Le xylose semble donc jouer un rôle important dans le retardement de l'oxydation pour le catalyseur de palladium mais dans la cas de l'or ce rôle semble moins présent.

5.1.2 Comportement catalytique des matériaux bimétalliques Pd_xAu_{10-x}/C

5.1.2.1 Electrooxidation du glucose ou du xylose

La figure 22 montre la troisième courbe de polarisation stable, enregistrée à 5mV.s⁻¹ sur les catalyseurs bimétalliques Pd_xAu_{10-x}/C pour l'oxydation du glucose 0,1 mol.L⁻¹ et de xylose 0,1mol.L⁻¹ dans une solution aqueuse de 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH. Les enregistrements des voltamogrammes ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux sur les catalyseurs monométalliques Pd/C et Pd/Au, et la densité de courant est corrigée de la charge métallique déterminée par analyse thermogravimétrique. Les courbes de polarisation de la figure 22 comparent donc l'activité massique des catalyseurs en fonction du potentiel de l'électrode.

La même tendance est observable pour le glucose et le xylose. Les catalyseurs riches en palladium (avec $x_{Au} \leq 50$ at%) se comportent de façon très similaire au palladium pur, tandis que les catalyseurs riches en or (avec $x_{Au} \geq 70$ at.%) montrent un comportement plus proche de celui l'or pur. Comme les réactions électrochimiques sont des réactions de surface, ces changements de comportement sont directement liés à la composition de la surface et non à la composition de cœur. Or il a été montré au chapitre précédent que les catalyseurs avec au plus 50 at.% d'or dans leur composition globale étaient en surface riches, voire très riches, en atomes de palladium (plus de 80 at.% de Pd), alors que pour une composition de volume présentant au moins de 70 at.% d'or, la surface devenait plus riche en or avec au moins 70 at.% d'or. Les résultats électrochimiques sont donc en totale cohérence avec les caractérisations de surface.

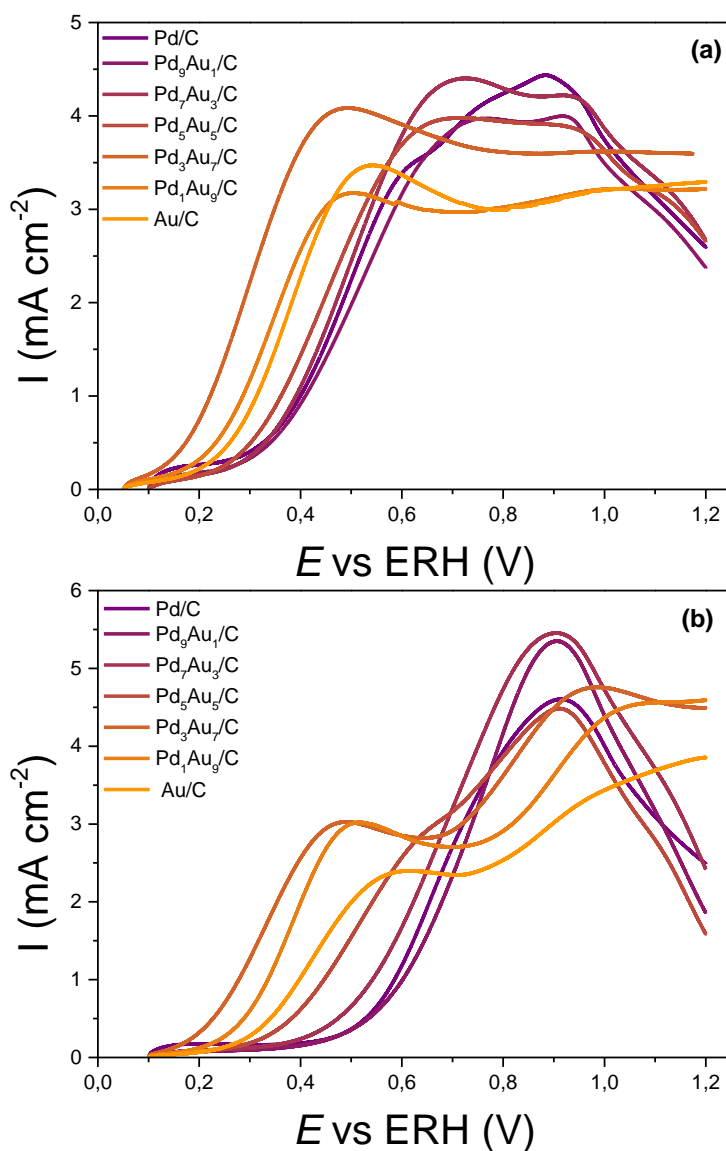


Figure 22 – Courbes de polarisation de (a) 0,1 M du glucose et de (b) 0,1 M de xylose enregistrées sur Pd/C, Pd₉Au₁/C, Pd₇Au₃/C, Pd₅Au₅/C, Pd₃Au₇/C, Pd₁Au₉/C et Au/C. Vitesse de variation linéaire de potentiel = 5 mV s⁻¹, électrolyte NaOH 0,1 M purgé par N₂, T = 293 K.

L'activité des catalyseurs à bas potentiels, c'est-à-dire la densité de courant à un potentiel donné entre le potentiel de début d'oxydation et 0,90 V vs ERH, commence par augmenter avec l'augmentation de la teneur en or dans le catalyseur pour arriver à un maximum lorsque l'on atteint 70 at. % d'or. Pour des teneurs en or plus élevées, l'activité catalytique à bas potentiels diminue et se rapproche de celle de l'or pur. Ce comportement s'observe aussi bien pour l'oxydation du glucose que pour celle du xylose. Il est important de noter que pour des potentiels inférieurs à 0,45 V vs ERH, les catalyseurs Pd₃Au₇/C et Pd₁Au₉/C

montrent des activités plus élevées que celle avec Au/C, Pd₃Au₇/C étant le matériau conduisant à la meilleure activité.

La figure 23 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés sur Pd/C et Pd₃Au₇/C pour l'oxydation du glucose et du xylose. Les courbes enregistrées lors de la variation négative de potentiel montrent que Pd₃Au₇/C conduit à des densités de courant plus élevées que celles obtenues sur Pd/C pour des potentiels d'électrode inférieurs à 0,7 V / ERH. Ceci suggère que l'amélioration de l'activité catalytique est en partie due à une meilleure tolérance de la surface du catalyseur Pd₃Au₇/C à l'empoisonnement par des espèces adsorbées provenant de l'adsorption aussi bien du glucose que du xylose, que de la surface du catalyseur Pd/C. Un résultat équivalent a été obtenu par Yan et al. [61] sur un catalyseur Pd₃-Au₇/C non allié, bien que le degré de tolérance, i.e. le déplacement du début de la vague d'oxydation du glucose, soit beaucoup plus important dans le cas de notre catalyseur Pd₃Au₇/C allié que dans le cas du catalyseur Pd₃-Au₇/C non allié. Ceci suggère qu'un effet de synergie se produit entre les deux métaux, et que plus l'interaction entre le palladium et l'or est forte, plus l'activité à bas potentiels est élevée.

De façon générale, l'augmentation de l'activité et/ou de la tolérance à l'empoisonnement des catalyseurs bimétalliques peut s'expliquer soit en termes de mécanisme bifonctionnel [124,125], soit par l'effet « ligand » [126,127], ou bien par effet d'ensemble. Le mécanisme bifonctionnel stipule que l'un des deux atomes en surface adsorbe le réactif organique et que l'autre adsorbe les espèces OH de l'eau ou les ions hydroxydes, procurant ainsi l'oxygène supplémentaire nécessaire à la réaction d'oxydation et à la désorption du produit. Cependant, dans la gamme des bas potentiels où l'activité est améliorée ($E < 0,40$ V / ERH), ni le palladium ni l'or ne sont censés être capables d'adsorber les espèces OH. L'effet « ligand » stipule, quant à lui, que l'alliage du palladium à l'or conduit à un changement de la densité d'états électroniques proche du niveau de Fermi, ce qui conduirait à modifier le processus d'adsorption ainsi que l'énergie d'adsorption des espèces à la surface du catalyseur. Ces changements peuvent donc permettre de modifier le chemin réactionnel, donc les intermédiaires adsorbés, et finalement les produits de la réaction d'électro-oxydation. L'effet d'ensemble consiste à effectuer un changement géométrique des sites d'adsorptions, et notamment celui de palladium isolé dilué dans l'or pour les catalyseurs présentant une surface riche en or. Ce changement de géométrie permet l'amélioration de l'adsorption et de la désorption des espèces électro-actives. L'amélioration des capacités

catalytiques de catalyseurs contenant de l'or serait à priori plutôt due aux effets « ligands » et à l'effet d'ensemble.

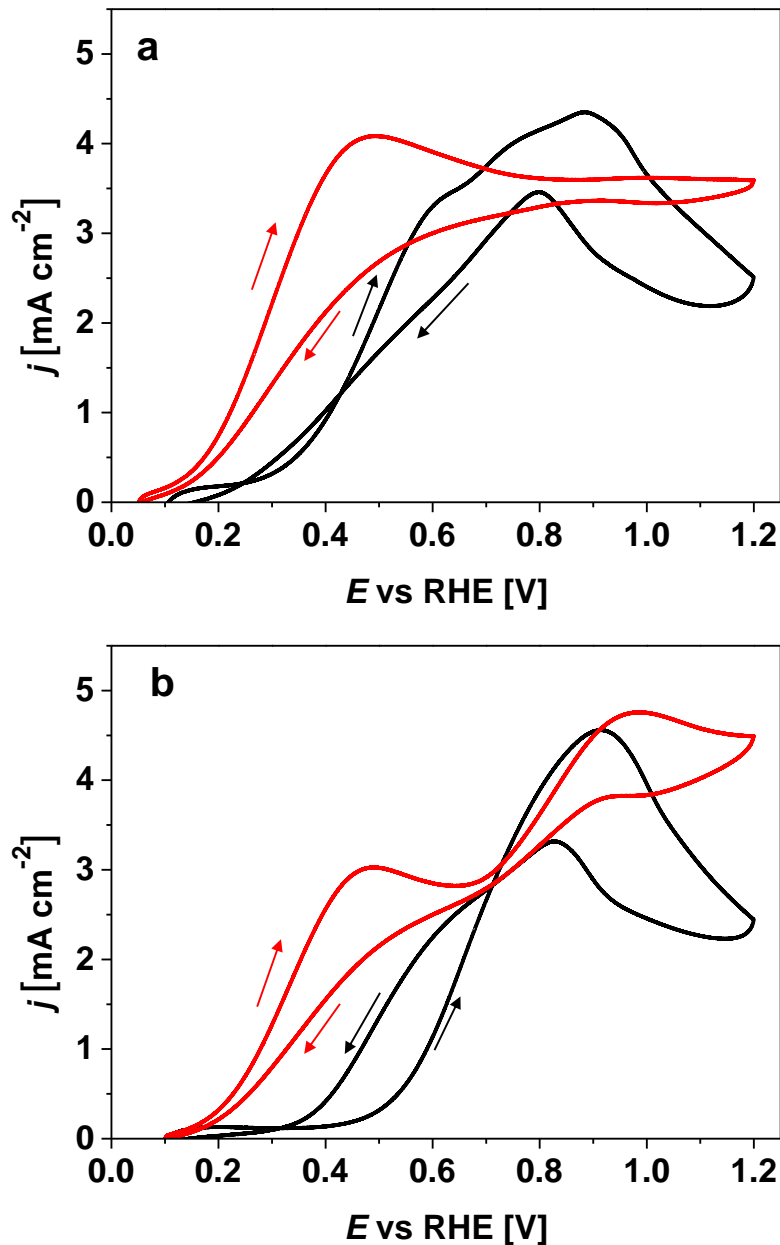


Figure 23 – Voltamogrammes cycliques de (a) 0,1 M glucose et de (b) 0,1 M xylose enregistrés sur Pd/C (ligne noire) et Pd₃Au₇/C (ligne rouge). Vitesse de variation linéaire de potentiel = 5 mV s⁻¹, électrolyte NaOH 0,1 M purgé par N₂, T = 293 K.

5.1.2.2 Spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier In situ FTIRS

Afin de faire la lumière sur les processus se déroulant à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, des spectres infrarouges ont été enregistrés en fonction du potentiel de

l'électrode dans un électrolyte de NaOH 0,1M purgé à l'azote à 293 K et avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour l'électro-oxydation du glucose 0,1M ou du xylose 0,1 M sur les différents catalyseurs.

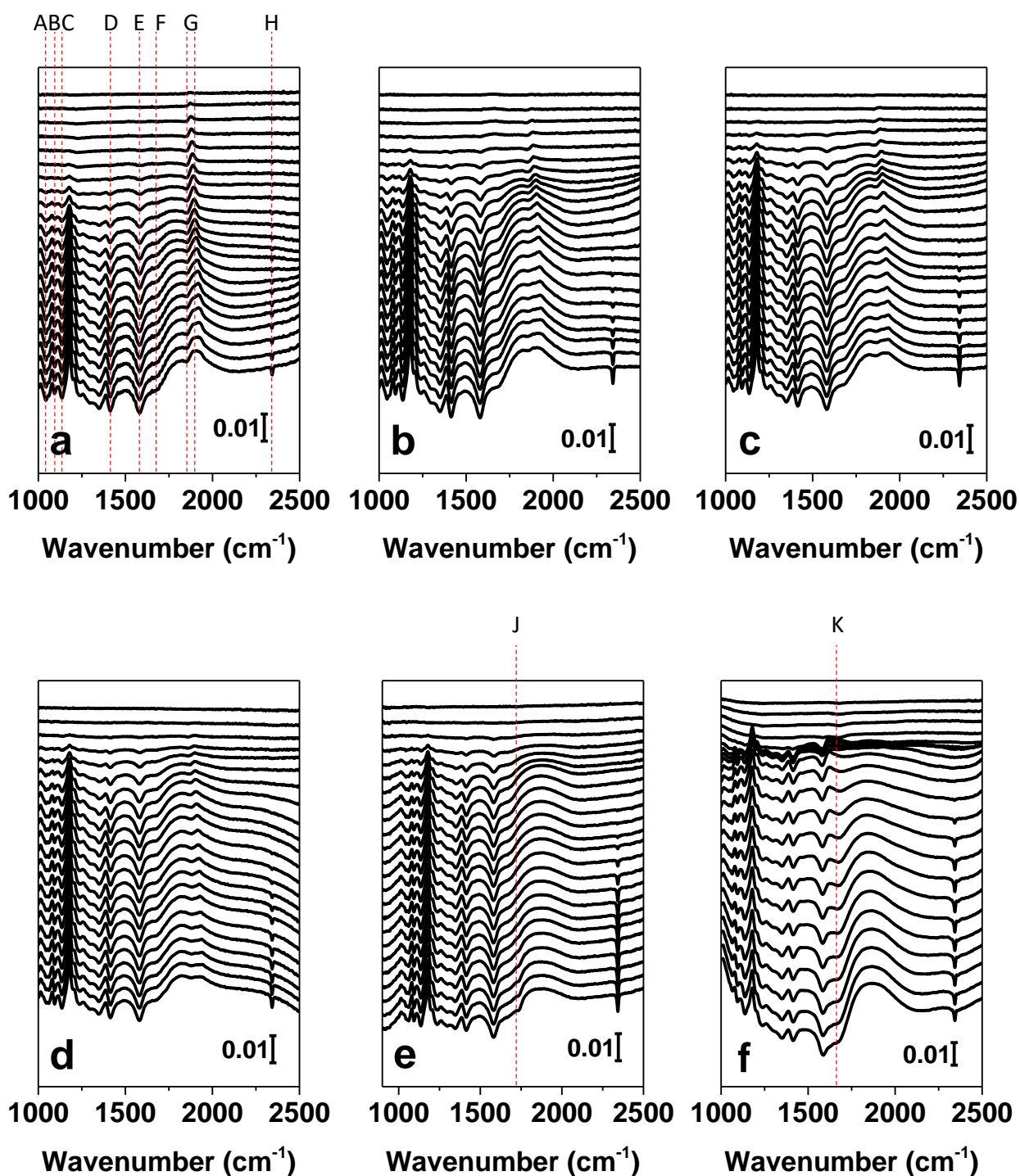


Figure 24 – Spectres infrarouges enregistrés au cours de l'oxydation du glucose 0,1 M dans un électrolyte NaOH 0,1 M sur (a) Pd/C, (b) Pd₉Au₁/C, (c) Pd₇Au₃/C, (d) Pd₅Au₅/C, (e) Pd₃Au₇/C et (f) Au/C. Vitesse de variation linéaire de potentiel = $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, résolution = 4 cm^{-1} , T = 293 K. Échelle verticale : $\Delta R / R$.

Une analyse plus fine des spectres infrarouges montre un premier groupe de bandes d'absorption négatives localisées à environ 1044 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} et 1136 cm^{-1} (bandes A, B, C sur la figure 24a). Ces bandes correspondent à la vibration d'étirement $\nu(\text{C-O})$ des fonctions $\text{CH}_2\text{-OH}$ [128,129,130]. Aux nombres d'ondes plus élevés, deux bandes négatives apparaissent simultanément, une d'intensité moyenne à 1414 cm^{-1} et une plus forte à 1581 cm^{-1} (bandes D et E sur la figure 24a). La bande d'absorption à 1581 cm^{-1} est associée à un épaulement à 1680 cm^{-1} (bande F sur la figure 24a et bande K sur la figure 24f). Dans le cas du catalyseur $\text{Pd}_7\text{Au}_3/\text{C}$ une nouvelle bande apparaît à 1734 cm^{-1} pour les potentiels supérieurs à $0,75\text{ V / ERH}$ (bande J sur la Figure 24e). Entre 1870 cm^{-1} et 1920 cm^{-1} , une bande d'absorption (bande G sur la figure 24a) apparaît pour les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ riche en Pd ($x \geq 5$) à des potentiels aussi bas que $0,10\text{ V vs ERH}$ (figures 18a,b,c et d). Cette bande d'absorption est typique du CO adsorbé (CO_{ads} ponté) sur la surface de palladium [131] qui résulte de la chimisorption dissociative de la molécule de glucose à bas potentiels. L'intensité de cette bande infrarouge diminue avec l'augmentation de la teneur en or dans les matériaux catalytiques. Ceci indique que la surface est de moins en moins empoisonnée (bloquée) par adsorption du CO. Pour le catalyseur $\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$, cette bande d'absorption n'est plus visible (figure 24e), de même pour le catalyseur monométallique Au/C (figure 24f). Cette observation indique que ces catalyseurs riches en or n'ont pas la capacité de casser la liaison C-C à faibles potentiels, contrairement aux catalyseurs riches en palladium. La diminution du blocage de la surface de palladium avec l'augmentation de la teneur en or peut expliquer en partie l'amélioration de l'activité à bas potentiels. À hauts potentiels ($E > 0,70\text{ V / ERH}$), un pic intense apparaît à 2343 cm^{-1} (bande H sur la figure 24a). Ce pic correspond à la formation de CO_2 interfacial [132,133]. La bande située à 1581 cm^{-1} indique clairement la formation d'espèces carboxylates [51,134,135] sur toute la plage de potentiels où les catalyseurs sont actifs. La bande à 1414 cm^{-1} est plus difficile à attribuer. D'une part, Christensen et al. [57] ont observé une bande d'adsorption à 1410 cm^{-1} pour l'oxydation de l'éthylène glycol en milieu alcalin et ont proposé que cette bande d'adsorption pourrait être dû à la formation de carbonate (CO_3^{2-}). D'autre part, Beden et al. [51] ont proposé que les deux bandes qu'ils ont observées sur une électrode de platine à 1410 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} correspondent à la formation du gluconate. Mais, dans le cas du matériau

$\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$, aucune bande infrarouge correspondant aux espèces de CO adsorbée n'est visible, ce qui montre que la rupture de la liaison C-C ne se produit pas sur ce catalyseur, ou au moins qu'elle est fortement limitée. De plus, la bande d'adsorption infrarouge à 1414 cm^{-1} apparaît de manière concomitante avec la bande à 1581 cm^{-1} dès que le catalyseur est actif pour l'oxydation du glucose. Pour ce catalyseur au moins, la bande d'absorption infrarouge à 1414 cm^{-1} semble raisonnablement plutôt due à la formation de gluconate comme proposé par Beden et al. [51] plutôt qu'à la formation de carbonate proposé par Christensen et al. [57], au moins à bas potentiels. A hauts potentiels, il ne peut pas être exclu que cette bande puisse aussi provenir de la formation de carbonates, en prémisses de l'apparition de la bande relative au CO_2 interfaciale à 2343 cm^{-1} qui apparaît lorsque la vitesse de réaction d'oxydation du glucose est très élevée (hauts potentiels). Dans le cas des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ riches en Pd ($x_{\text{Pd}} \geq 5$), la formation d'une couche de CO adsorbé à la surface du matériau dès $0,1\text{ V}$ vs ERH indique clairement que la rupture de la liaison C-C se produit, conduisant à un mélange de produits de réactions et éventuellement, de carbonate associé à la bande d'absorption à 1414 cm^{-1} . Dans le cas des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ avec $x \leq 0,3$, la rupture de la liaison C-C est empêchée et le gluconate semble être le seul produit formé. La présence d'or à la surface des nanoparticules catalytiques évite l'adsorption dissociative du glucose, la formation de CO adsorbé et améliore l'activité des catalyseurs à faibles potentiels.

À hauts potentiels ($E > 0,7\text{ V}$ vs ERH), tous les catalyseurs conduisent à la formation de CO_2 , ce qui indique que la liaison C-C se brise et que la sélectivité vers le gluconate diminue. Cependant, la similarité des spectres dans le domaine de nombres d'onde compris entre 1000 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} semble indiquer que le gluconate est le principal produit de réaction sur tous les catalyseurs. L'épaule à 1683 cm^{-1} , ainsi que le pic à 1734 cm^{-1} observé sur $\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$, se situent tous deux dans la région infrarouge des fonctions carbonyles. Ils pourraient être raisonnablement attribués à la formation de structures de type lactones, en accord avec les résultats publiés antérieurement par d'autres chercheurs [51,129,130]. Les lactones, une fois libérées dans l'électrolyte, subissent alors probablement une réaction d'hydrolyse en présence des ions hydroxydes pour se transformer en gluconate [121,51].

Les mêmes expériences ont été réalisées au cours de la réaction d'électro-oxydation du xylose $0,1\text{ M}$ dans un électrolyte de $\text{NaOH } 0,1\text{ M}$ purgé à l'azote à 293 K et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les spectres infrarouges enregistrés sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ en fonction du potentiel d'électrode sont présentés dans la figure 25.

Les mêmes remarques que celles apportées pour l'oxydation du glucose peuvent être obtenues de l'analyse générale des spectres.

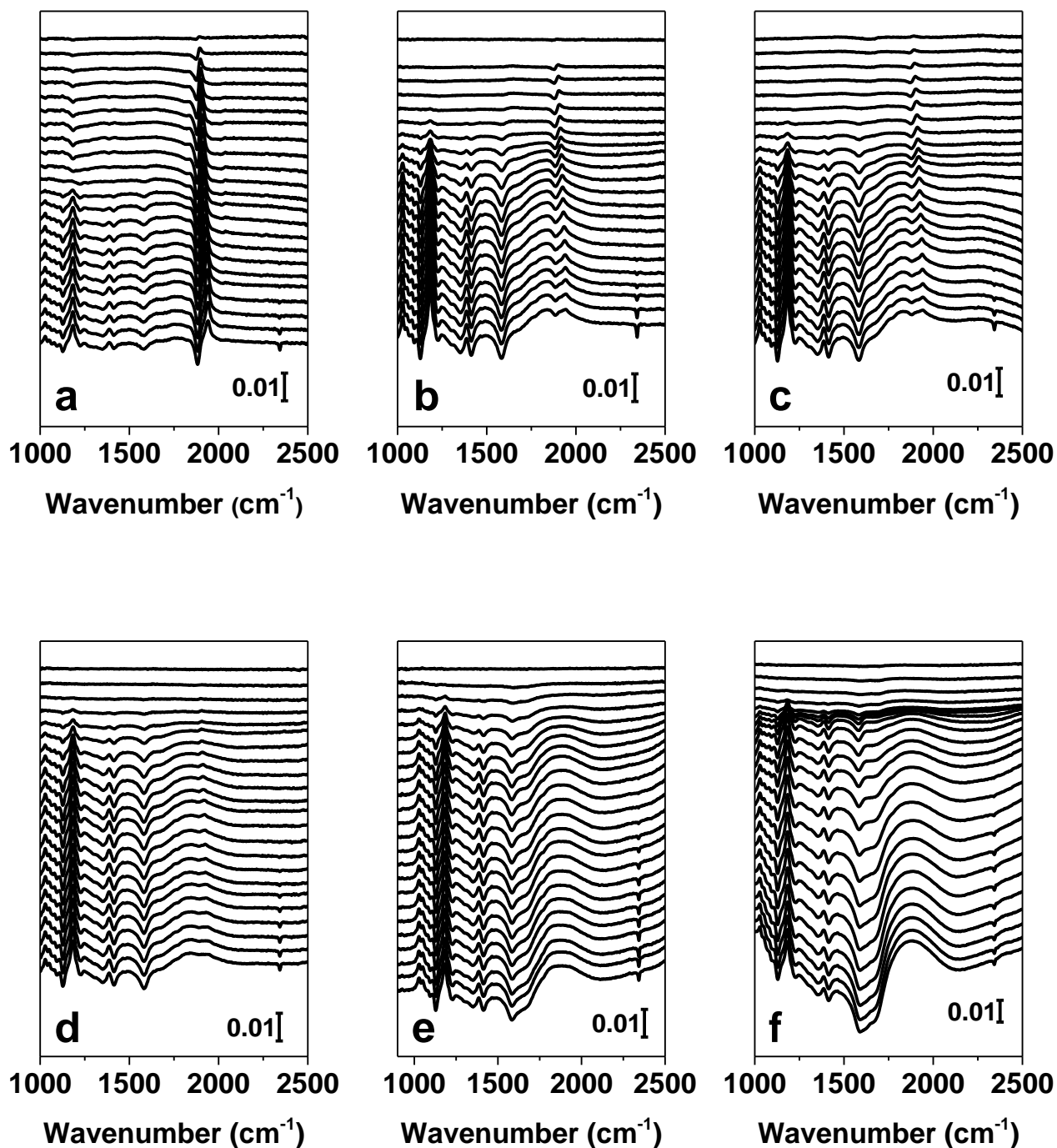


Figure 25 – Spectres infrarouges enregistrés au cours de l'oxydation du xylose 0,1 M dans un électrolyte NaOH 0,1 M sur (a) Pd/C, (b) Pd₉Au₁/C, (c) Pd₇Au₃/C, (d) Pd₅Au₅/C, (e) Pd₃Au₇/C et (f) Au/C. Vitesse de variation linéaire de potentiel : 1 mV.s⁻¹, résolution 4 cm⁻¹, T = 293 K. Échelle verticale : $\Delta R / R$.

Les bandes d'absorption entre 1000 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} étant situées aux mêmes valeurs de nombres d'onde que celles observées lors des expériences menées sur l'oxydation du glucose, il peut être raisonnablement proposé que les espèces formées lors de l'oxydation du xylose possèdent les mêmes fonctionnalités que celles créées lors de l'oxydation du glucose.

La bande d'absorption relative au CO_{ads} est à nouveau visible sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ avec $x \geq 5$ (catalyseurs riches en palladium). La comparaison de l'intensité de cette bande d'absorption relative au CO_{ads} sur les catalyseurs riches en palladium pour les oxydations du glucose et du xylose montre que cette dernière est beaucoup plus importante avec le xylose qu'avec le glucose. Cette observation indique que le xylose est plus enclin à s'adsorber de manière dissociative sur les surface riches en palladium que le glucose. Ce résultat confirme les études électro-catalytiques précédentes qui montraient une plus forte affinité du xylose pour s'adsorber sur le palladium par rapport au glucose. Le blocage plus important de la surface qui en découle explique la moindre réactivité du xylose observée par l'étude de voltammétrie.

Pour les catalyseurs riche en or ($\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$ et Au/C), la bande d'absorption typique du CO_{ads} n'est plus visible (figures 25e et 25f). Cette observation confirme que ces catalyseurs n'ont pas la capacité de rompre les liaisons C-C à bas potentiels. Il est alors probable que ces catalyseurs présentent une sélectivité très élevée vers la formation de xylonate.

Les études sur l'activité des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}/\text{C}$ par voltammétrie et de leur sélectivité par infrarouge *in situ* ont permis de montrer que le catalyseur $\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$ était très prometteur en termes d'activité et de sélectivité vers soit la formation de gluconate lors de la réaction d'oxydation du glucose, soit la formation de xylonate lors de l'oxydation du xylose à faibles potentiels d'électrode. Ce catalyseur sera donc choisi pour effectuer des mesures en chronoampérométrie à plus grande échelle (dans un système filtre-pressé de surface géométrique d'électrode de 25 cm^2) de l'électro-oxydation du glucose et du xylose afin d'accumuler les produits de réaction et de les analyser par HPLC et RMN ^1H .

5.2 Chronoampérométrie en cellule 2 électrodes

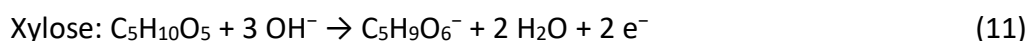
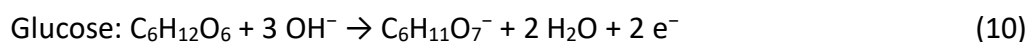
5.2.1 Electrolyse de solution de glucose 0,1 M ou de xylose 0,1 M à 0,4 V

5.2.2.1 Mesures de chronoampérométrie

Les premières expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans une cellule d'électrolyse à deux électrodes de 25 cm² de surface géométrique chacune pendant 6 heures à une température de 293 K et une tension de cellule constante de 0,4 V avec l'objectif d'accumuler les produits de réaction et de les analyser par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et RMN du proton. Le catalyseur cathodique est un Pt/C classique préparé au laboratoire par la méthode microémulsion *water in oil* et le catalyseur anodique est Pd₃Au₇/C. La tension de cellule a été sélectionnée à partir des études de spectroscopie infrarouge précédentes. En effet, dans le compartiment cathodique la contre-réaction est le dégagement d'hydrogène sur une électrode Pt/C, qui se produit suivant la réaction (9):



Les réactions anodiques, en supposant que seul du gluconate ou du xylonate sont formés à partir de l'oxydation du glucose ou du xylose, sont les suivantes (10)(11) :



Le potentiel réversible pour le couple rédox H₂O/H₂ étant 0,0 V / RHE et considérant que la cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène est très élevée, conduisant à un très faible sur-potentiel d'électrode, il peut être raisonnablement supposé que dans les conditions réelles de fonctionnement du système, le potentiel d'anode se stabilise entre 0,35 V et 0,4 V / ERH. Dans cette gamme de potentiel, la sélectivité en gluconate/xylonate devrait être élevée puisque les études infrarouges n'ont pas mis en évidence des espèces provenant de la rupture de liaisons C-C.

Cependant, la variation du potentiel d'anode a été contrôlée au long des expériences de chronoampérométrie à l'aide d'une électrode réversible à hydrogène servant de référence, insérée dans le système. Ce dispositif a permis de vérifier que le potentiel d'anode se situait réellement entre 0.35 V et 0.40 V sur la durée des expériences (Figure 26).

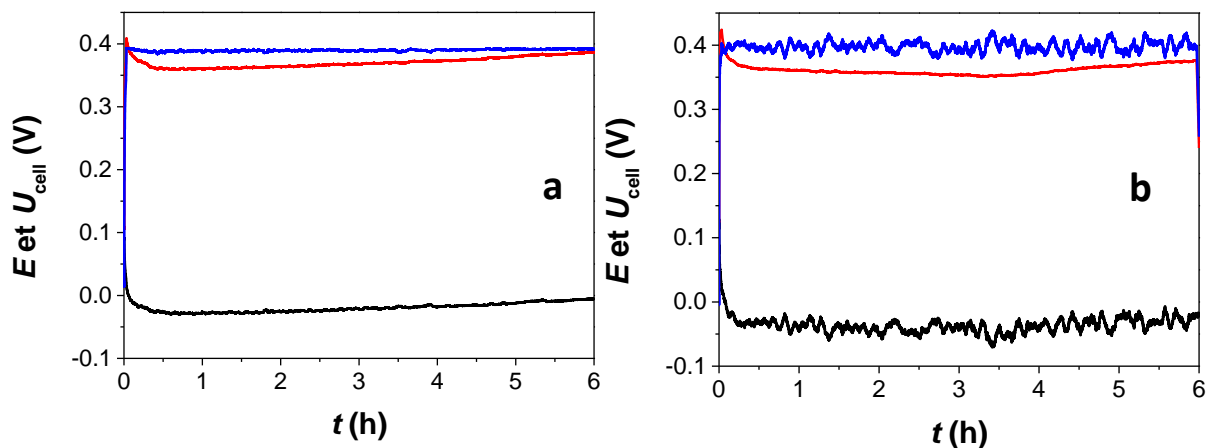


Figure 26 – Tension de cellule U_{cell} (ligne bleue) en V, potentiel de cathode (ligne noire) et potentiel d’anode (ligne rouge) en V / RHE. (a) glucose 0.1 M dans NaOH 0.1 M et (b) xylose 0.1 M dans NaOH 0.1 M.

Ce résultat n’était pas surprenant puisque la tension de cellule (différence des potentiels de la cathode et de l’anode) était imposée et conservée constante à 0,4 V.

De plus, parce que des ions hydroxyles sont formés à la cathode lors de la réaction de dégagement d’hydrogène et consommés à l’anode lors de l’oxydation des aldoses, le pH de la solution a été mesuré avant et après les 6 heures d’électrolyse. Ce dernier a seulement décliné de 13 à 12,5 sur la plage de temps d’expériences.

La figure 27 montre les courbes de l’intensité du courant en fonction du temps à une tension de cellule de 0,4 V pour l’électro-reformage du glucose 0,1 M et du xylose 0,1 M. Le courant initial d’électrolyse est de 0,037 A pour le glucose et 0,026 A pour le xylose, ce qui confirme la meilleure réactivité du glucose que celle du xylose observée en voltammétrie cyclique. Pour le glucose, la courbe $I=f(t)$ passe par un maximum qui est dû au temps de mise en route de l’électrolyse. Pour les deux aldoses, le courant décroît de façon monotone sur les 6 heures d’électrolyse pour atteindre 0,012 A. A si bas potentiel d’anode, il est peu probable que le catalyseur subisse quelque restructuration à l’échelle de temps des expériences. Un empoisonnement de la surface peut être envisagé. Cependant, comme le montre la figure 28, lorsque la solution de xylose est remplacée après 6 heures d’expérience par une nouvelle solution, les performances initiales sont récupérées et la même décroissance de courant se produit sur les 6 heures suivantes. Il semble donc que cette décroissance de courant en fonction du temps d’électrolyse soit plutôt liée à la déplétion de glucose ou de xylose dans la solution, en raison de leur consommation à l’anode.

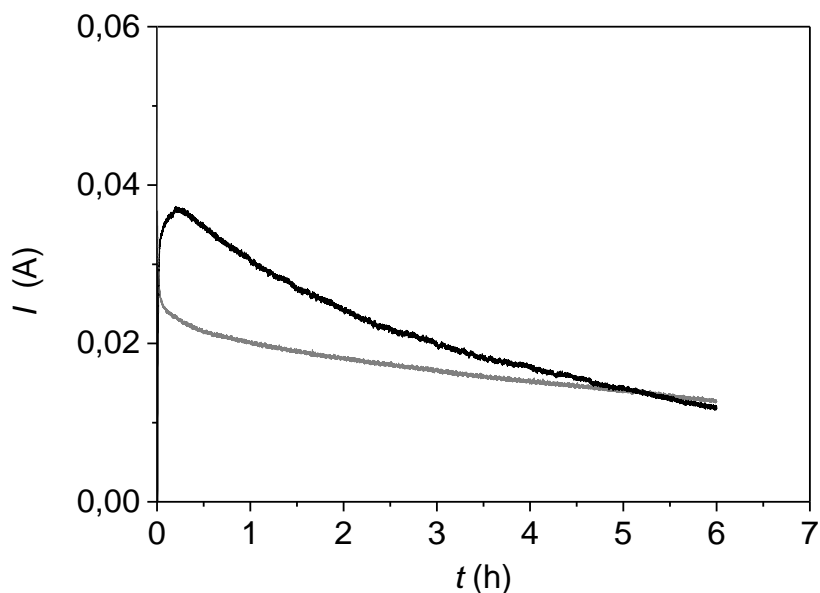


Figure 27 – Courbes $I(t)$ enregistrée à une tension de cellule de 0,4 V et à 293 K dans une cellule d'électrolyse de 25 cm² pour l'électro-reformage du glucose 0.1 (ligne noire) et du xylose 0.1 (ligne grise) en milieu aqueux NaOH 0.1 M.

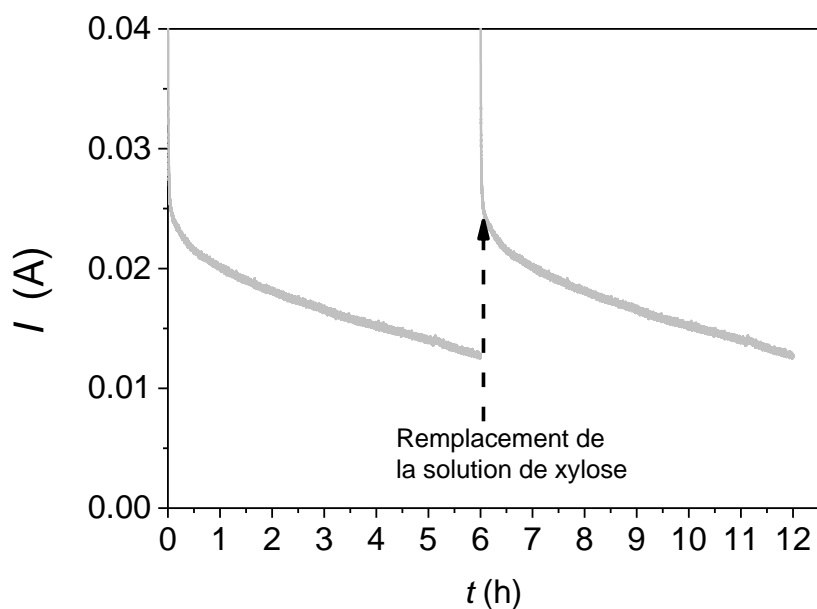


Figure 28 – Courbes $I(t)$ enregistrée à une tension de cellule de 0,4 V et à 293 K dans une cellule d'électrolyse de 25 cm² pour l'électro-reformage du xylose 0.1 (ligne grise) en milieu aqueux NaOH 0.1 M avec remplacement de la solution d'électrolyse après 6 heures d'expérience.

5.2.2.2 Analyses des produits de réaction d'électrolyse

Les analyses par RMN ¹H des produits d'électrolyse après les chronoampérométries de solutions de glucose 0,1 M et de xylose 0,1 M à 0,4 V ont été effectuées à la fin des mesures

d'électrolyse pour confirmer la nature des composés formés à l'anode (figure 29 respectivement (a) et (b)).

La Figure 29a montre les spectres RMN ^1H de la solution de glucose initiale avant l'électrolyse (courbe noire) et après 6 heures d'électrolyse (courbe verte) normalisée par rapport à la référence interne (acide acétique, 0,03 M, $\delta = 2,1$ ppm). Le spectre RMN ^1H de la solution initiale montre des signaux de glucose dans l'eau avec plusieurs pics dans la région de déplacement chimique allant de 3,3 à 3,8 ppm, deux doublets à $\delta = 4,6$ ppm et $\delta = 5,2$ ppm, typiques de l'hydrogène sur le carbone anomère des formes α et β du glucose, et un doublet de doublets à $\delta = 3,2$ ppm attribué à l'hydrogène sur le carbone à côté du carbone anomère de la forme β du glucose.

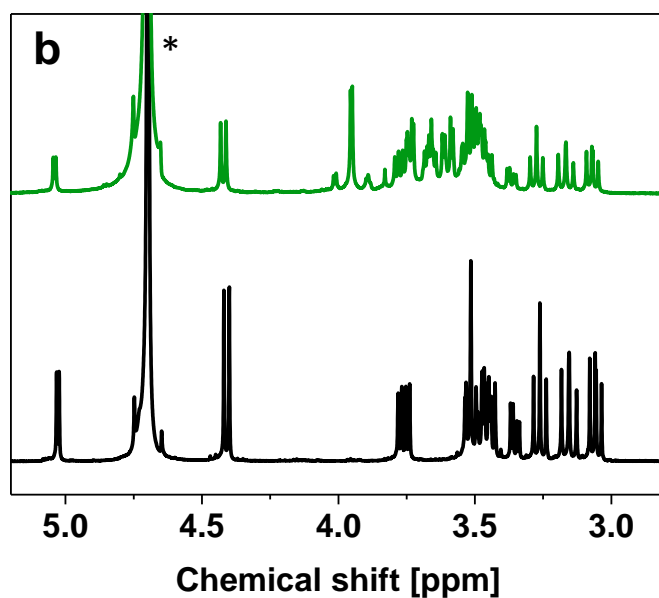
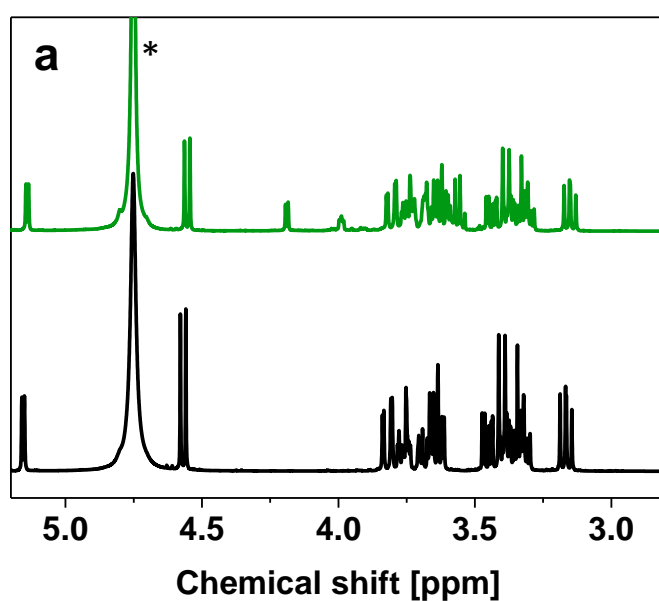


Figure 29 – Spectre RMN ^1H des solutions de glucose 0,1M (a), de xylose 0,1M (b) avec 0,1M de NaOH, après avoir été neutralisées par une solution de HCl, lyophilisées et dissous dans du D_2O . Les spectres correspondant aux solutions initiales sont en noir et ceux faisant suite 6h d'électrolyse sont en vert. Les deux sont normalisés grâce à une référence interne d'acide acétique (0,03M situé à 2,1 ppm). Le * correspond au signal du solvant.

Après 6 heures d'électrolyse, l'intensité des signaux attribués au glucose a diminué et la position des pics dans la région de déplacement chimique allant de 3,3 à 3,8 ppm a subi des modifications. En outre, un triplet et un doublet de pics sont apparus respectivement à $\delta = 4,0$ ppm et $\delta = 4,2$ ppm. Ils sont typiques du sodium gluconate (la référence a été préparée à partir de sel de sodium d'acide D-gluconique, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich).

La Figure 29b montre les spectres de RMN ^1H pour la solution initiale de xylose avant électrolyse (courbe noire) et après 6 h d'électrolyse (courbe verte) normalisée par rapport à la référence interne (acide acétique, 0,03 M, $\delta = 2,1$ ppm). Comme observé pour le glucose, le spectre RMN ^1H de la solution initiale montre des signaux typiques du xylose dans l'eau avec plusieurs pics compris dans la région de déplacement chimique entre 3,0 et 3,6 ppm, deux doublets à $\delta = 4,4$ ppm et $\delta = 5,1$ ppm, attribués à l'hydrogène sur le carbone anomérique des formes α et β du xylose, et un quadruplet de pics à $\delta = 3,75$ ppm attribué à l'hydrogène sur le carbone à côté du carbone anomérique de la forme β du xylose.

Après 6 h d'électrolyse, l'intensité du signal du xylose a diminué et la quantité ainsi que la position globale des pics compris entre 3,0 et 3,8 ppm a changé. Un triplet et deux doublets sont apparus respectivement à $\delta = 3,8$, $\delta = 3,9$ et $\delta = 4,0$ ppm. Ils sont typiques de la présence de xylonate (référence préparée à partir du sel de lithium D-xylonic, $\geq 95,0\%$, Sigma Aldrich).

En regardant de plus près aux spectres RMN ^1H (figure 30), quelques petits pics sont attribués à la formation de petites quantités de xylonate et de traces de thréonate dans le cas de l'oxydation du glucose et de thréonate dans le cas d'oxydation du xylose (référence préparée à partir de sel hémicalcique de l'acide L-thréonique, $> 97\%$, Sigma Aldrich).

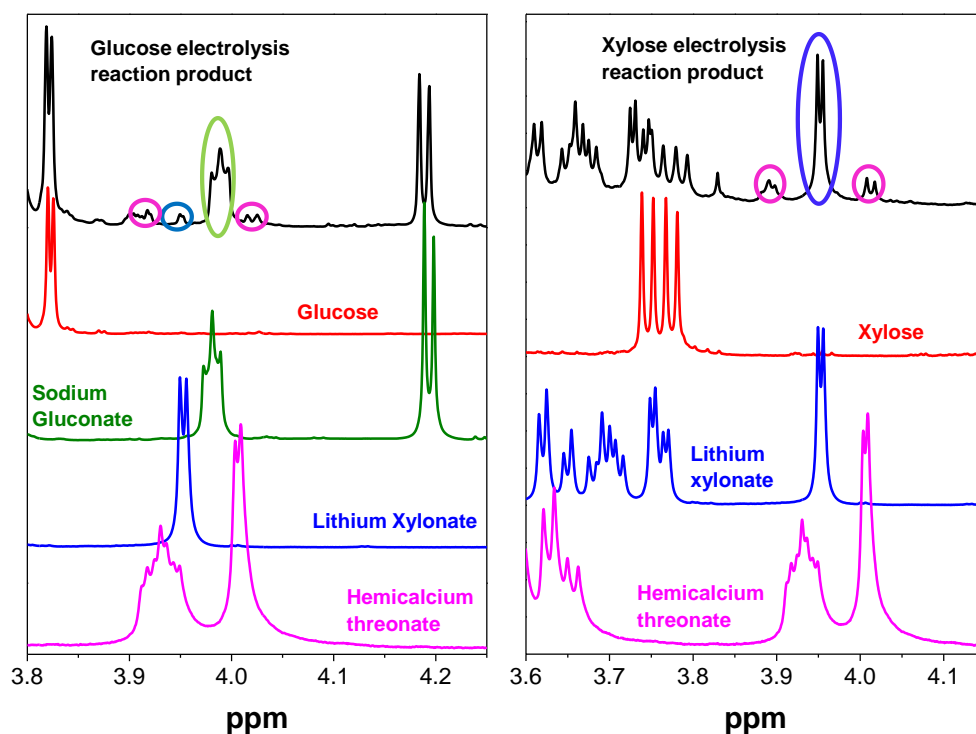


Figure 30 – Spectre RMN ^1H du glucose et xylose (ligne rouge), gluconate (ligne verte), lithium xylonate (ligne bleue), hémicalcium thréonate (ligne rose) et les produits de réaction après 6h d'électrolyse du glucose 0,1M (à gauche) et du xylose 0,1M (à droite) dans un électrolyte NaOH 0,1M à 0,4V.

Pour aller plus loin dans l'identification et la quantification des produits de réaction, un échantillon de 0,6 mL de solution a été prélevé toutes les heures à l'aide d'une microsiringue et analysée par HPLC. Les figures 31a et 31b donnent, respectivement, l'évolution des chromatogrammes avec le temps d'électrolyse du glucose et du xylose, avec les chromatogrammes de référence de l'acide gluconique et de l'acide xylonique. Les lignes noires, sur la figure 31, représentent les chromatogrammes enregistrés sur des solutions de glucose et de xylose à 0,1M. Du fait que ces molécules ne portent pas de chromophores, elles ne sont pas détectées à l'aide d'un détecteur UV réglé à une longueur d'onde de 210 nm. Un réfractomètre comme détecteur était également inutile pour déterminer les concentrations de glucose et de xylose puisque dans notre configuration, ils ont été détectés aux mêmes temps de rétention que les acides gluconique et xylonique. Les principaux pics sont centrés à 7,6 min pour l'oxydation du glucose (figure 31a) et à 7,9 min pour l'oxydation du xylose (figure 31b). Les temps de rétention associés à ces pics de chromatographie correspondent respectivement à l'acide gluconique et l'acide xylonique. Dans les deux cas, un pic apparaît à un temps de rétention de 6,7 min. Ce pic ne peut pas être attribué de manière univoque à une

espèce donnée puisqu'il est déjà présent après 1 heure d'électrolyse et n'augmente pas pendant des temps plus longs d'électrolyse. Il pourrait correspondre au pic d'injection ou il pourrait provenir de la formation d'un autre composé, dans une infime quantité, au stade très précoce de l'électrolyse puisqu'il n'augmente pas.

Ce pic chromatographique pourrait être dû à la présence d'une impureté dans les échantillons commerciaux de glucose et de xylose (tels que le fructose, qui est un isomère du glucose) et qui s'oxyde rapidement, ce qui expliquerait l'invariance de l'intensité maximale. En fait, cette impureté serait présente dans une infime quantité disparaissant après moins d'une heure d'électrolyse.

Les pics principaux des chromatogrammes à 7,6 et 7,9 min pour la réaction d'oxydation du glucose et du xylose, ont été utilisés pour déterminer la concentration de gluconate et de xylonate ($C_{glu,exp}$ et $C_{xyl,exp}$) en remettant à l'échelle le chromatogramme de référence du gluconate (xylonate) jusqu'à ce qu'il corresponde à celui enregistré après un temps d'électrolyse donné. Puis, en soustrayant les deux chromatogrammes, des petits pics qui correspondaient à d'autres composés formés (Figure 32) se sont révélés.

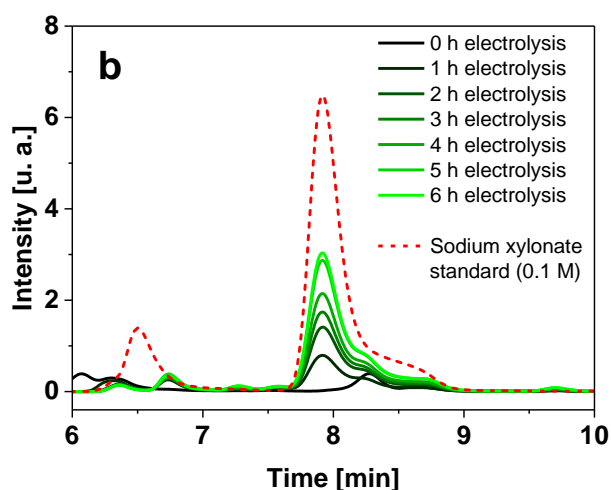
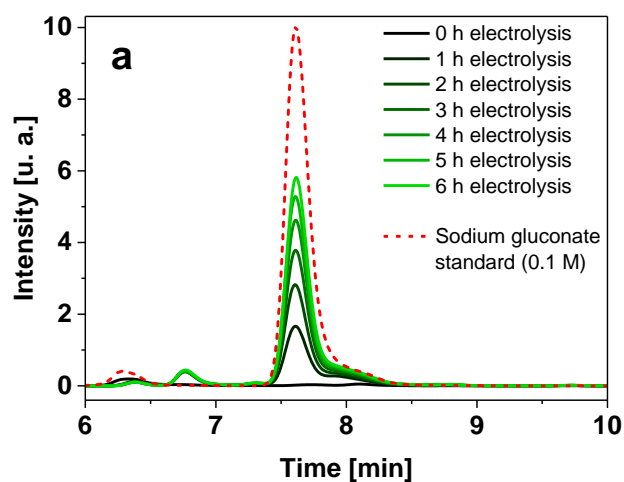


Figure 31 – Chromatogrammes enregistrés en fonction du temps pendant l'électrolyse de (a) 0,1M de glucose et (b) 0,1M de xylose dans une solution aqueuse de 0,1M NaOH. Le temps d'électrolyse est présenté avec un dégradé de vert de 0h (en noir) à 6h (vert clair). Les chromatogrammes des solutions de référence de gluconate de sodium (a) et de xylonate de lithium (b) sont tracés en pointillés rouges.

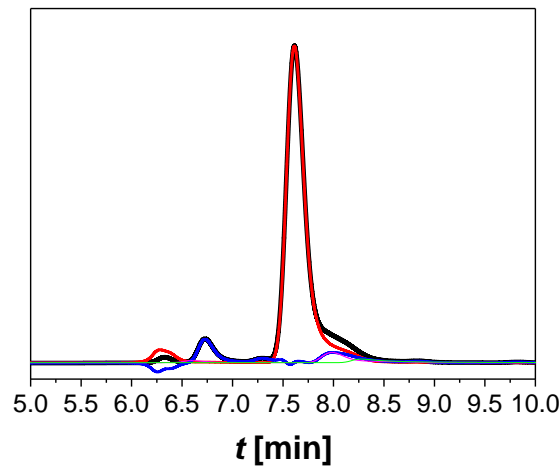


Figure 32 – Chromatogrammes enregistrés pour le glucose après 6h d'électrolyse à 0,4V (ligne noire) et pour la solution de référence de gluconate de sodium (ligne rouge), différence entre ces deux chromatogrammes (ligne bleue). Les pics restants sont comparés avec un chromatogramme d'une solution aqueuse de xylonate de lithium (ligne mauve) et d'une solution de thréonate d'hémicalcium (ligne verte).

Dans le cas de l'électro-oxydation du glucose, deux autres petits pics mettent en évidence la présence de petites quantités de xylonate et des traces de thréonate. Un petit pic unique correspondant au thréonate dans le cas du xylose confirme les résultats de la RMN ^1H .

Les Figures 33a et 33b comparent $C_{\text{glu,exp}}$ et $C_{\text{xy,exp}}$ avec les valeurs théoriques du nombre de moles déterminé par la loi de Faraday, $C_{\text{glu,theo}}$ et $C_{\text{xy,theo}}$ auxquels il faudrait s'attendre en supposant uniquement la formation de gluconate et xylonate par un processus à deux électrons. LE rendement faradique qui en résulte pour la formation de gluconate ou de xylonate à partir des deux aldoses peut être déterminée en utilisant l'équation (12) :

$$\eta_f = \frac{C_{\text{glu}(\text{xy}),\text{exp}}}{C_{\text{glu}(\text{xy}),\text{theo}}} \quad (12)$$

où $C_{\text{glu}(\text{xy}),\text{theo}}$ et $C_{\text{glu}(\text{xy}),\text{exp}}$ sont, respectivement, les concentrations théoriques d'acide gluconique et d'acide xylonique déterminées par la loi de Faraday et les concentrations expérimentales déterminées par les mesures en HPLC.

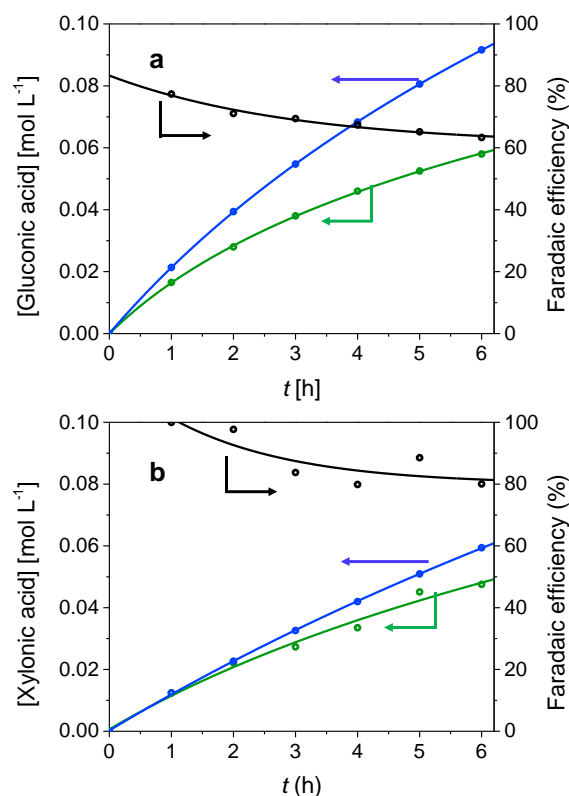
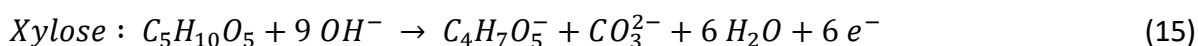
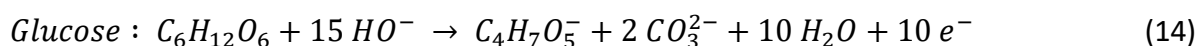
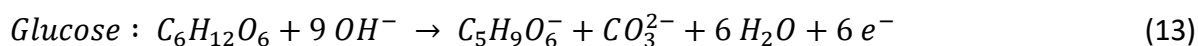


Figure 33 – (a) Comparaison de la concentration théorique en gluconate en supposant une sélectivité de 100% (ligne bleue) avec celle expérimentale déterminée par HPLC (ligne verte) et rendement faradique pour la production de gluconate (ligne noire) en fonction du temps d'électrolyse ; (b) Comparaison de la concentration théorique de xylonate en supposant une sélectivité de 100% (ligne bleue) avec la valeur expérimentale déterminée par HPLC (ligne verte) et rendement faradique pour la production de xylonate (ligne noire) en fonction du temps d'électrolyse

Les courbes de détermination des concentrations d'acides gluconique et xyloconique par HPLC et par la méthode faradique ne se chevauchent pas pour les deux aldoses, ce qui indique qu'il se forme d'autres produits qui n'ont pas été détectés directement par HPLC. Le pic à 6,7 min pourrait correspondre à l'une de ces espèces. Mais le fait qu'il n'augmente pas avec le temps ne peut expliquer l'augmentation de la différence entre les courbes en fonction du temps. L'augmentation de la durée d'électrolyse conduit à une augmentation du taux de conversion impliquant une diminution de la concentration en aldose dans le milieu réactionnel en raison de leur consommation. Par conséquent, leur concentration diminue à la surface de l'électrodes et d'autres réactions d'oxydation se produisent qui impliquent comme intermédiaires les produits de la première réaction d'oxydation. Par conséquent, le gain de conversion pour des temps de réaction plus longs se fera au détriment de la sélectivité (c'est-à-dire que la sélectivité diminue en augmentant le temps de réaction). Néanmoins, si d'autres

composés sont formés, ils correspondent obligatoirement à des composés fortement oxydés. Il est raisonnable de proposer que ces composés proviennent d'oxydations supplémentaires du gluconate en xylonate et du xylonate en thréonate (les deux avec formation concomitante de CO₂). Ces deux composés détectés par HPLC et RMN ¹H, peuvent se former selon les réactions électrochimiques (13), (14) et (15) :



Dans les deux scénarios, le nombre d'électrons échangés par molécule produite est supérieur au nombre d'électrons requis pour la production d'une molécule de gluconate ou de xylonate (2 électrons), et même avec un rendement faradique de respectivement 65% et 80% après 6 heures d'électrolyse pour l'oxydation du glucose et du xylose (figure 33), la concentration des sous-produits doit rester très faible en raison de l'important nombre d'électrons impliqués pour leur formations, et les sélectivités vers la formation de gluconate et de xylonate restent élevés.

La concentration de glucose après 6 heures d'électrolyse a été déterminée après dosage du glucose restant avec une liqueur de Fehling par spectroscopie UV – visibles, en utilisant une courbe d'étalonnage préalablement établie (Figure 8, § 3.8.3). Une concentration de 0,033 mol.L⁻¹ a été déterminée (confirmée par HPLC sur une colonne Aminex de séparation des glucides), indiquant que 0,067 mol.L⁻¹ de glucose a été consommé (taux de conversion de 67%). Après 6 heures d'électrolyse, 0,058 mol.L⁻¹ de gluconate ont été obtenus (figure 33a), ce qui induit que 0,009 mol.L⁻¹ de glucose ont été consommés pour former d'autres composés (sélectivité vers le gluconate de 87%).

La formation de xylonate et de thréonate, les seuls sous-produits déterminés par HPLC et RMN ¹H, avec production simultanée de CO₂, implique la consommation de respectivement 6 et 10 électrons, au lieu de 2 pour la formation du gluconate (donc 3 et 5 fois plus). Si en supposant que seule la formation de gluconate (avec 2 moles d'électrons impliqués par mole de glucose oxydé) ait eu lieu, il aurait alors été formé 0,0916 mol.L⁻¹ de gluconate. Mais seulement 0,058 mol.L⁻¹ ont été formés (figure 33a). La production de xylonate (x mol.L⁻¹) et

de thréonate ($t \text{ mol.L}^{-1}$) peut alors être déterminée en résolvant le système d'équations suivant (16) :

$$\begin{cases} x + t = 0,009 \text{ mol.L}^{-1} \\ 3x + 5t + 0,058 = 0,0916 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases} \quad (16)$$

Le même raisonnement a été appliqué à l'électro-oxydation du xylose. Dans ce cas, il restait $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ de xylose après une électrolyse de 6 heures. Il a été consommé $0,052 \text{ mol.L}^{-1}$ de xylose pour produire $0,0476 \text{ mol.L}^{-1}$ de xylonate (figure 33b) et $0,0044 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été transformés en d'autres composés (le taux de conversion est de 52 % et la sélectivité vis-à-vis du xylonate est de 92%). Étant donné que seul le thréonate a été détecté comme sous-produit, alors (17) :

$$3t + 0,0476 = 3 \times 0,044 + 0,04756 = 0,0608 \text{ mol.L}^{-1} \quad (17)$$

Cette valeur est très proche de celle de la concentration théorique $C_{\text{xy}, \text{theo}}(6 \text{ h}) = 0,0594 \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 33b). Cela indique que dans le cas de l'électro-oxydation du xylose, aucun autre produit n'est formé.

La seule formation de xylonate (avec la co-formation de CO_2) impliquant 6 électrons par molécule oxydée (équation (16)), soit 3 fois plus que pour la formation du gluconate, et la seule formation de thréonate (avec CO_2) impliquant 10 électrons par molécule oxydée (équation (17)), soit 5 fois plus que pour le gluconate, représentent les scénarios limites pour l'oxydation du glucose. Dans le cas du xylose, seul le thréonate a été détecté en tant que sous-produit, dont la formation implique 6 électrons (équation (14)), soit 3 fois plus que pour le xylonate. De ces scénarios limites, il est possible de calculer aux différents temps de la réaction la limite de concentration des aldoses ($C_{\text{Glucose}}^{6e^-}(t)$, $C_{\text{Glucose}}^{10e^-}(t)$ et $C_{\text{Xylose}}^{6e^-}(t)$), les limites de conversion des aldoses ($X_{\text{Glucose}}^{6e^-}(t)$, $X_{\text{Glucose}}^{10e^-}(t)$ et $X_{\text{Xylose}}^{6e^-}(t)$), et, en outre, les limites de sélectivité en gluconate et xylonate ($S_{\text{Glucose}}^{6e^-}(t)$, $S_{\text{Glucose}}^{10e^-}(t)$ et $S_{\text{Xylose}}^{6e^-}(t)$), selon les équations suivantes (18 à 23):

$$C_i^{6e^-}(t) = 0,1 - C_{j,\text{exp}}(t) - \frac{C_{j,\text{theo}}(t) - C_{j,\text{exp}}(t)}{3} \quad (18)$$

$$C_i^{10e^-}(t) = 0,1 - C_{j,\text{exp}}(t) - \frac{C_{j,\text{theo}}(t) - C_{j,\text{exp}}(t)}{5} \quad (19)$$

$$X_i^{6e^-}(t) = \frac{0,1 - C_i^{6e^-}(t)}{0,1} \quad (20)$$

$$X_i^{10e^-}(t) = \frac{0,1 - C_i^{10e^-}(t)}{0,1} \quad (21)$$

$$S_j^{6e^-}(t) = \frac{C_{j,exp}(t)}{0,1 - C_i^{6e^-}(t)} \quad (22)$$

$$S_j^{10e^-}(t) = \frac{C_{j,exp}(t)}{0,1 - C_i^{10e^-}(t)} \quad (23)$$

où t est le temps de réaction en heure, l'indice i fait référence au glucose ou xylose et l'indice j fait référence au gluconate ou au xylonate.

Les résultats sont donnés dans le **tableau 7**. Pour une électrolyse de 6 h du glucose, le taux de conversion et les valeurs de sélectivité obtenues à partir des mesures de HPLC sont dans les intervalles des valeurs du scénario limite calculées. Dans le cas du xylose, après 6 h d'électrolyse, les mêmes valeurs de 52% et 92% respectivement pour le taux de conversion et la sélectivité, sont obtenus par les calculs et à partir de mesures en HPLC. Ces résultats confirment l'exactitude de la méthode de détermination de la sélectivité de la réaction par rapport au temps.

Dans le cas du glucose, la sélectivité en gluconate est comprise entre 91% et 98% pour 18% de conversion (électrolyse 1 h). La sélectivité chute à 87% après 6 h d'électrolyse avec une conversion du glucose de 67%, ce qui reste toujours élevé. Dans le cas du xylose, les résultats sont encore meilleurs, avec une sélectivité vers le xylonate de 100% après 2 h d'électrolyse (22% de conversion), qui atteint 92% après 6 h d'électrolyse (Conversion de 52%).

Tableau 7 - Données d'électrolyse et de HPLC pour le calcul de la conversion de l'aldose et des sélectivités en acides gluconiques et xyloniques.

| Glucose 0.1 M ; 0.4 V | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|---|--|--------------------|--|---|---|--|--|---|
| t (h) | Q _{Elec} (C) | C _{glu,exp} (Mol L ⁻¹) | C _{glu,theo} (Mol L ⁻¹) | η _F (%) | C _{Glucose} ^{6e-} (mol L ⁻¹) | C _{Glucose} ^{10e-} (mol L ⁻¹) | X _{Glucose} ^{6e-} (%) | X _{Glucose} ^{10e-} (%) | S _{Gluconique} ^{6e-} (%) | S _{Gluconique} ^{10e-} (%) |
| 1 | 121 | 0,0165 | 0,0213 | 77,4 | 0,0820 | 0,0825 | 18,1 | 17,5 | 91,1 | 94,5 |
| 2 | 219 | 0,0280 | 0,0394 | 71,1 | 0,0628 | 0,0697 | 31,8 | 30,2 | 88,1 | 92,5 |
| 3 | 298 | 0,038 | 0,0547 | 69,4 | 0,0564 | 0,0587 | 43,6 | 41,4 | 87,2 | 91,9 |
| 4 | 364 | 0,0460 | 0,0683 | 67,4 | 0,0466 | 0,0495 | 53,4 | 50,5 | 86,1 | 90,3 |
| 5 | 420 | 0,0525 | 0,0801 | 65,2 | 0,0381 | 0,0419 | 61,9 | 58,1 | 54,9 | 95,7 |
| 6 | 466 | 0,0580 | 0,0916 | 63,3 | 0,0308 | 0,0350 | 69,2 | 64,7 | 83,8 | 89,6 |
| xylose 0.1 M ; 0.4 V | | | | | | | | | | |
| t (h) | Q _{Elec} (C) | C _{xyl,exp} (Mol L ⁻¹) | C _{xyl,theo} (Mol L ⁻¹) | η _F (%) | C _{Xylose} ^{6e-} (mol L ⁻¹) | X _{Xylose} ^{6e-} (%) | S _{Xylonique} ^{6e-} (%) | | | |
| 1 | 68 | 0,0124 | 0,0124 | 100 | 0,0876 | 12,4 | 100 | | | |
| 2 | 126 | 0,0222 | 0,0227 | 97,7 | 0,0777 | 22,3 | 99,2 | | | |
| 3 | 177 | 0,0273 | 0,0326 | 83,3 | 0,0709 | 29,1 | 93,9 | | | |
| 4 | 224 | 0,0335 | 0,0420 | 79,9 | 0,0627 | 36,3 | 92,2 | | | |
| 5 | 265 | 0,0451 | 0,0509 | 88,5 | 0,0530 | 47,0 | 95,9 | | | |
| 6 | 303 | 0,0477 | 0,0594 | 80,1 | 0,0485 | 51,5 | 92,3 | | | |

5.2.2 Effets de la concentration et du potentiel

Des électrolyses d'une durée de six heures ont été menées sur des solutions de 30mL de glucose et de xylose d'une concentration de 0,1mol L⁻¹ dans la même cellule d'électrolyse mais à des tensions de 0,6 V et 0,8 V. Toutes les heures un échantillon a été prélevé et analysé par HPLC ; les chromatogrammes sont présentés sur la figure 34.

Les figures 34 a et b montrent deux pics : le premier, à un temps de rétention de l'ordre de 6,7 min, est attribué à la présence d'un diacide non identifié. En effet, les pics des diacides ont des temps de rétention plus faibles que les monoacides sur la colonne utilisée, comme le montre la figure 35. L'intensité de ce pic augmente lorsque le potentiel d'électrolyse est augmenté de 0,6 V à 0,8 V. Le deuxième pic est quant à lui attribué à la formation de l'acide gluconique. À 0,6 V comme 0,8 V, l'intensité de ce dernier pic commence par augmenter puis pour des durées d'électrolyse élevées, elle diminue. À une tension de 0,6 V l'intensité du pic décroît après 4h d'électrolyse pour rester stable alors que pour une tension de 0,8 V le pic décroît après 5h d'électrolyse. Cette décroissance correspond donc à une diminution de la concentration (donc de la consommation) de l'acide gluconique ce qui n'a pas eu lieu lors de l'électrolyse à une tension de 0,4 V.

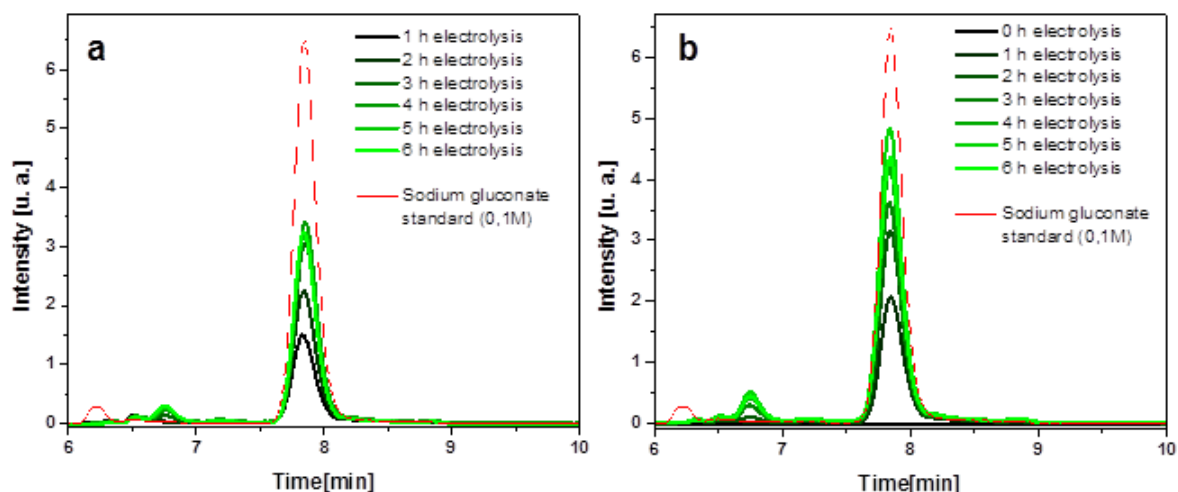


Figure 34 – Chromatogrammes enregistrés en fonction du temps pendant l'électrolyse de 0,1 M de glucose dans une solution aqueuse de 0,1 M NaOH à une tension de (a) 0,6 V et (b) 0,8 V. Le temps d'électrolyse est présenté avec un dégradé de vert de 0 h (en noir) à 6 h (vert clair). Le chromatogramme du gluconate de sodium (a) et (b) est tracé en pointillés rouges.

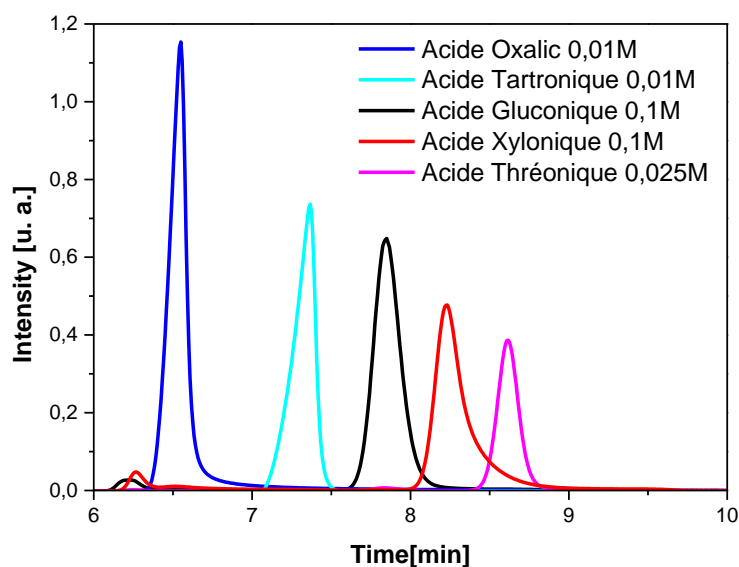


Figure 35 – Chromatogrammes de l'acide oxalique (courbe bleue), de l'acide tartronique (courbe turquoise), du gluconate de sodium (courbe noire), du xylonate de lithium (courbe rouge) et de l'hémicalcium thréonate (courbe mauve) à 0,1 mol L⁻¹.

La figure 36 présente les courbes de polarisation enregistrées en milieu 0.1 M NaOH en présence de 0,1 M glucose (courbe noire) et de 0,1 M gluconate de sodium (courbe rouge) sur une électrode Pd₃Au₇/C. Il apparaît que l'oxydation du gluconate de sodium est possible dans ce milieu et sur ce matériau d'électrode, pour une tension supérieure à 0,4 V vs ERH. Cela explique donc pourquoi pour des tensions de 0,6 V et 0,8 V, une augmentation de la

concentration de l'acide gluconique est dans un premier temps observé. Dans un second temps, lorsque que la concentration de glucose n'est plus suffisante pour représenter le principal réactif à l'anode, l'acide gluconique devient donc le principal réactif, ce qui entraîne une diminution de sa concentration, pour former de l'acide xylonique et un diacide.

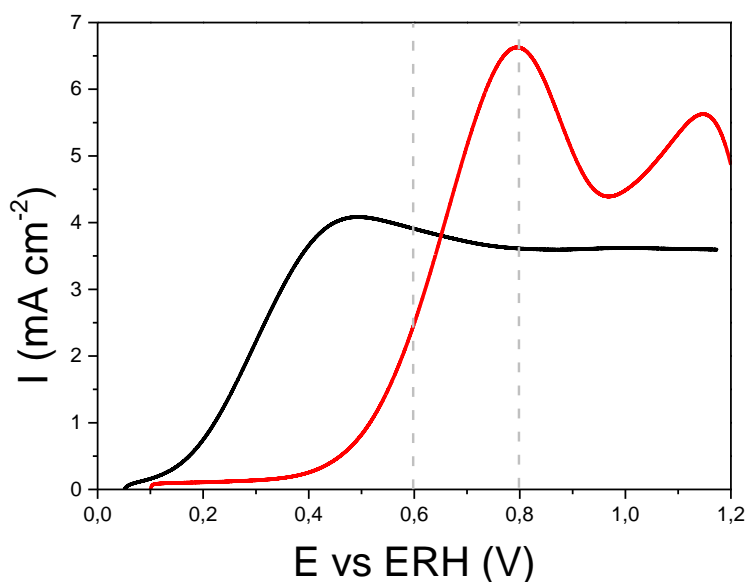


Figure 36 – Courbes de polarisation de 0,1 M du glucose (noir) et de 0,1 M de gluconate de sodium (rouge) enregistrées avec Pd₃Au₇/C. Vitesse de variation linéaire de potentiel = 5 mV s⁻¹, électrolyte NaOH 0,1 M purgé par N₂, T = 293 K.

De la même manière que pour l'électrolyse à 0,4 V, la quantité de glucose restante après 6 h d'électrolyse a été déterminée par dosage à la liqueur de Fehling et par HPLC. À la fin de ces électrolyses, il restait 0,013 mol L⁻¹ de glucose pour une tension de cellule de 0,6 V et 0,019 mol L⁻¹ pour une tension de cellule de 0,8 V. Connaissant les valeurs théoriques de la concentration en acide gluconique (**tableau 8**) grâce à la charge électrique déterminée lors des électrolyses et en suivant l'équation (19), il devrait être alors possible de connaître en théorie les concentrations en acide xylonique et thréonique. Cependant, le calcul aboutit à une concentration en acide thréorique négative et une concentration en acide xylonique suffisamment élevée pour être visible sur les chromatogrammes, ce qui n'est pas le cas sur la figure 34.

Tableau 8 - Données d'électrolyses et de HPLC pour les concentrations en acide gluconique à des tensions de cellule de 0,6 V et 0,8 V.

| Glucose 0.1M 0.6V | | | | | Glucose 0.1M 0.8V | | | |
|-------------------|-----------------------|---|---|--------------------|-----------------------|---|---|--------------------|
| Temps (h) | Q _{Elec} (C) | C _{glu,exp} (mol L ⁻¹) | C _{glu,theo.} (mol L ⁻¹) | η _F (%) | Q _{Elec} (C) | C _{glu,exp} (mol L ⁻¹) | C _{glu,theo.} (mol L ⁻¹) | η _F (%) |
| 1 | 205 | 0.0230 | 0.0361 | 63.8 | 238 | 0.0320 | 0.0420 | 76.2 |
| 2 | 352 | 0.0350 | 0.0633 | 55.3 | 415 | 0.0480 | 0.0748 | 64.2 |
| 3 | 463 | 0.0470 | 0.0850 | 55.3 | 529 | 0.0560 | 0.0973 | 57.5 |
| 4 | 542 | 0.0520 | 0.1017 | 51.1 | 593 | 0.0650 | 0.1113 | 58.4 |
| 5 | 594 | 0.0500 | 0.1139 | 43.9 | 622 | 0.0750 | 0.1194 | 62.8 |
| 6 | 624 | 0.0500 | 0.1225 | 40.8 | 638 | 0.0670 | 0.1253 | 53.4 |

Les mêmes tensions de cellule, 0,6 V et 0,8 V, ont été appliqués pour l'électrolyse d'une solution de 30 mL de xylose à 0,1 mol L⁻¹. Dans 0,1 M NaOH. Comme pour le glucose, un échantillon a été prélevé toutes les heures, puis analysé par HPLC. La figure 37 montre les chromatogrammes obtenus. Aux deux tensions de cellule, les premiers échantillons passés avant l'électrolyse montrent des pics au temps de rétention de l'acide thréonique et glycérique. Ces pics sont dus à la dégradation du xylose en milieu alcalin.

La figure 37a montre six pics aux temps de rétention de 6,6 min, 7,18 min, 7,58 min, 7,9 min, 8,25 min et 8,71 min. Les trois premiers pics sont des diacides non déterminés. Le premier d'entre eux se situe au même temps de rétention que le diacide détecté lors des électrolyses du glucose aux tensions de cellule de 0,6 V et 0,8 V.

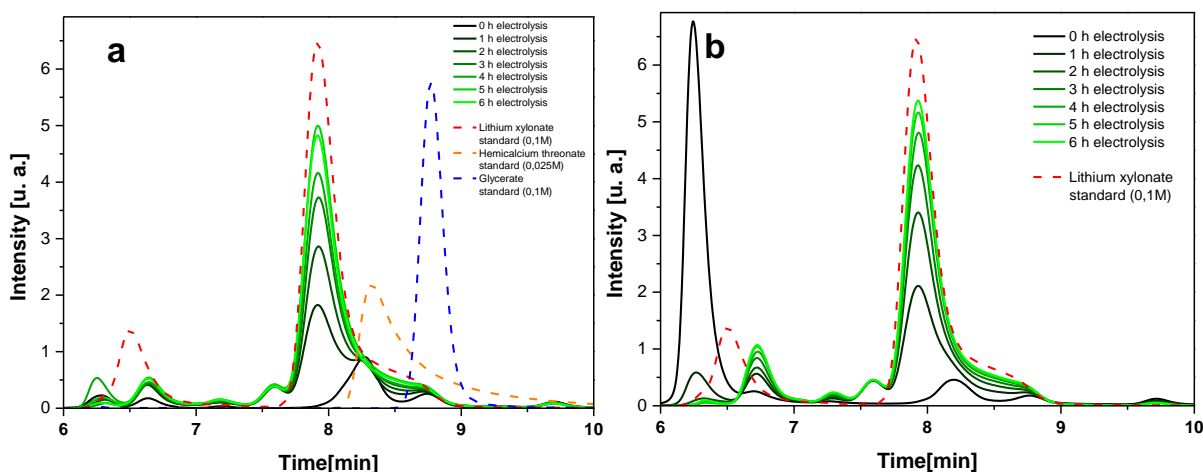


Figure 37 – Chromatogrammes enregistrés en fonction du temps pendant l'électrolyse de 0,1 M de xylose dans une solution aqueuse de 0,1 M de NaOH à une tension de (a) 0,6 V et (b) 0,8 V. Le temps d'électrolyse est présenté avec un dégradé de vert de 1h (en noir) à 6h (vert clair). Le chromatogramme du xylonate de lithium (a) et (b) est tracé en pointillés rouges, ceux de l'hémicalcium thréonate et l'acide glycérique (a) respectivement en orange et bleu.

Le pic le plus intense à 7,9 min correspond à l'acide xylonique, celui à 8,25 min à l'acide thréonique et celui à 8,71 min à l'acide glycérique. Dans le cas de l'électrolyse à une tension

de cellule de 0,6 V, l'intensité du pic de l'acide xylonique augmente au cours du temps pour arriver à un maximum au bout de 5h puis diminue. Ce comportement est semblable à celui observé pour l'acide gluconique à la même tension de cellule et nous indique une diminution de la concentration en acide xylonique à partir de 5 heures d'électrolyse. Les intensités des pics de l'acide thréonique et de l'acide glycérique quant à eux restent constantes tout au long de l'électrolyse, correspondant pour l'acide thréonique à une concentration à $0,0095 \text{ mol L}^{-1}$ et pour l'acide glycérique à une concentration de $0,006 \text{ mol L}^{-1}$. La formation d'acide glycérique n'a pas été détectée lors de l'électrolyse à une tension de cellule de 0,4V. Par conséquent, la présence de l'acide glycérique et des diacides indique que l'oxydation du xylose à une tension de cellule de 0,6 V est moins sélective vers la production d'acide xylonique. Le fait que les concentrations des acides thréonique et glycérique restent inchangées durant les 6 h d'électrolyse peut s'expliquer de deux façons :

- Soit ces acides sont formés dès le début de la réaction et ne subissent pas d'oxydation par la suite,
- Soit ces espèces sont formées tout au long de l'électrolyse à une vitesse constante et sont eux-mêmes oxydés à vitesse constante de façon que leur concentration en solution reste toujours la même.

Le second mécanisme semble le plus probable et permettrait d'expliquer la diminution de la concentration en acide xylonique après 5 h d'électrolyse.

Dans le cas de l'électrolyse à 0,8 V, les pics de l'acide thréonique et glycérique ont disparu (figure 37b). Le pic de l'acide xylonique quant à lui augmente sur toute la durée de l'électrolyse et il en va de même avec le pic du diacide à 6,6 min. L'hypothèse émise est que l'oxydation des acides thréonique et glycérique vers ce diacide s'effectue de façon quasi instantanée à l'anode, ce qui expliquerait la disparition de ces derniers.

Les mêmes électrolyses ont été menées à des tensions de cellule de 0,4 V, 0,6 V et 0,8 V pour des solutions de 30 mL de glucose à une concentration de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dans un électrolyte aqueux de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. Un échantillon a été prélevé toutes les heures pour être analysé par HPLC. La figure 38 montre les chromatogrammes obtenus au cours des électrolyses.

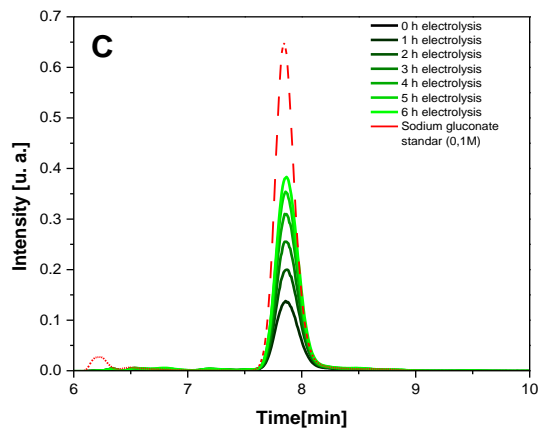
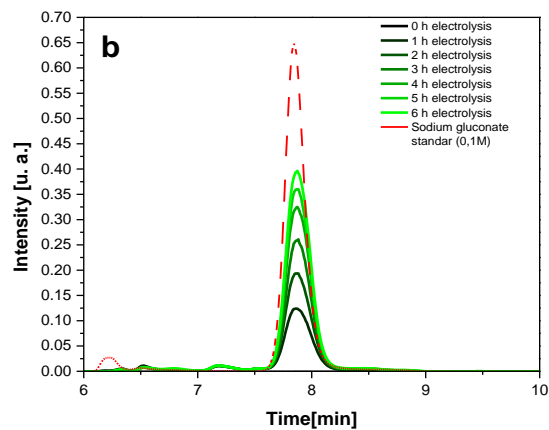
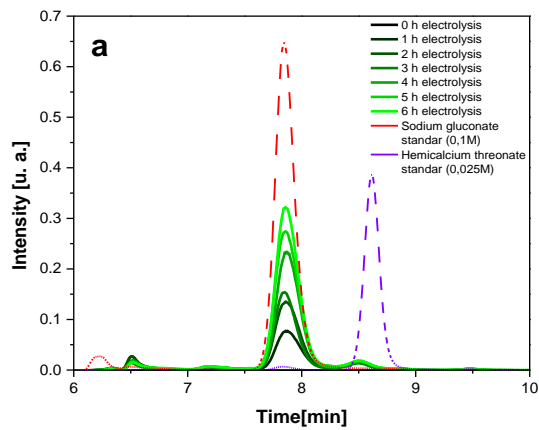


Figure 38 – Chromatogrammes enregistrés en fonction du temps pendant l'électrolyse de 0,5 M de glucose dans une solution aqueuse de 0,1 M de NaOH à une tension de (a) 0,4 V, (b) 0,6 V et (c) 0,8 V. Le temps d'électrolyse est présenté avec un dégradé de vert de 0 h (en noir) à 6 h (en vert clair). Le chromatogramme du gluconate de sodium (a), (b) et (c) est tracé en pointillés rouges, celui du thréonate (a) en pointillés violets.

La figure 38a montre les chromatogrammes de l'électrolyse à la tension de cellule de 0,4 V, trois pics sont discernables. Le premier à un temps de rétention vers 6,5 min est attribué

à un diacide non identifié, aussi présent dans les électrolyses précédentes. L'intensité de ce pic augmente peu lors de l'électrolyse, ce qui signifie que peu de diacide est produit. Le deuxième pic vers 7,8 min est celui de l'acide gluconique, quant au troisième vers 8,5 min, il est attribué à l'acide thréonique. Ce dernier a une intensité qui ne varie pas au cours de 6 h d'électrolyse, indiquant une concentration constante. Sa présence laisse envisager la présence d'acide xylonique, dont le pic serait caché par celui de l'acide gluconique. L'intensité du pic d'acide gluconique quant à lui augmente sur l'intégralité de la durée de l'électrolyse. Les concentrations théoriques et déduites à partir des chromatogrammes sont données dans le **tableau 9**.

Tableau 9 – Charges électriques d'électrolyse (Q_{Elec}), concentrations théoriques en gluconate en considérant que la totalité de la charge a conduit à la formation de gluconate ($C_{glu,theo}$), concentrations déterminées à partir des analyses HPLC ($C_{glu,exp}$) et rendements faradiques (η_F) déterminées pour une concentration de glucose de 0,5 M et une tension de 0,4 V.

| Glucose 0,5, M 0,4 V | | | | |
|----------------------|---------------|----------------------------|------------------------------|--------------|
| Temps (h) | $Q_{Elec}(C)$ | $C_{glu,exp}(mol\ L^{-1})$ | $C_{glu,theo.}(mol\ L^{-1})$ | η_F (%) |
| 1 | 148 | 0,0120 | 0,0260 | 46,1 |
| 2 | 266 | 0,0200 | 0,0478 | 41,8 |
| 3 | 368 | 0,0240 | 0,0676 | 35,5 |
| 4 | 455 | 0,0350 | 0,0854 | 41,0 |
| 5 | 530 | 0,0420 | 0,01017 | 41,3 |
| 6 | 590 | 0,0500 | 0,01158 | 43,2 |

Comme pour l'électrolyse à une concentration en glucose de 0,1 M à 0,4 V, les concentrations calculées à partir des chromatogrammes sont inférieures à celles calculées à partir des charges d'électrolyse.

La concentration restante de glucose, déterminée par réaction avec la liqueur de Fehling et analyse UV-visible, est de 0,43 mol L⁻¹, ce qui signifie que 0,07 mol L⁻¹ de glucose ont été consommés. La concentration finale en acide gluconique est de 0,05 mol L⁻¹, donc 0,02 mol L⁻¹ de glucose ont servi à la formation d'autres produits.

En appliquant l'équation (19) avec une concentration théorique en acide gluconique de 0,1158 mol L⁻¹, les concentrations calculées en acide xylonique et en acide thréonique sont respectivement de 0,0171 mol L⁻¹ et de 0,0029 mol L⁻¹. Dans ce cas, le taux maximum de conversion est de 14% et la sélectivité vers le gluconate est de 72%. Le faible taux de

conversion montre que l'augmentation de la concentration en glucose ne conduit pas à augmenter la vitesse de réaction d'oxydation, peut être en raison d'un empoisonnement plus fort de l'électrode par des espèces issues de l'adsorption du glucose. La diminution de la sélectivité reste difficile à expliquer.

La figure 38b montre les chromatogrammes obtenus pour l'électrolyse à 0,6 V d'une solution de glucose 0,5 M dans NaOH 0,1 M. Un seul pic est visible celui de l'acide gluconique, dont l'intensité augmente au cours des 6 h d'électrolyse. Les concentrations théoriques à partir des charges électriques et expérimentales à partir des pics HPLC sont données dans le **tableau 10**.

Tableau 10 - Charges électriques d'électrolyse (Q_{Elec}), concentrations théoriques en gluconate en considérant que la totalité de la charge a conduit à la formation de gluconate ($C_{\text{glu,theo}}$), concentrations déterminées à partir des analyses HPLC ($C_{\text{glu,exp}}$) et rendements faradiques (η_F) déterminées pour une concentration de glucose de 0,5 M et une tension de 0,6 V.

| Glucose 0,5, M 0,6 V | | | | |
|----------------------|-----------------------|---|---|--------------|
| Temps (h) | Q_{Elec} (C) | $C_{\text{glu,exp}}$ (mol L ⁻¹) | $C_{\text{glu,theo.}}$ (mol L ⁻¹) | η_F (%) |
| 1 | 235 | 0,0190 | 0,0414 | 50,7 |
| 2 | 408 | 0,0300 | 0,0734 | 42,2 |
| 3 | 540 | 0,0400 | 0,0992 | 40,3 |
| 4 | 637 | 0,0500 | 0,1196 | 40,1 |
| 5 | 706 | 0,0560 | 0,1355 | 40,6 |
| 6 | 745 | 0,0610 | 0,1462 | 40,3 |

Les valeurs de concentrations théoriques sont plus élevées que celles des concentrations expérimentales, cependant aucun autre pic n'est visible sur les chromatogrammes. Afin de s'assurer qu'un éventuel pic d'acide xylonique ne soit pas caché par le pic d'acide gluconique, le pic de référence de l'acide gluconique est soustrait au pic du chromatogramme à 6 h d'électrolyse (figure 39). Une fois le pic de référence soustrait, un pic apparaît, attribué à l'acide xylonique. Des traces d'acide thréonique sont également visibles. Il semblerait donc que la formation d'acide xylonique soit à l'origine de la différence constatée entre les concentrations d'acide gluconique théoriques et expérimentales. La concentration de glucose restante étant de 0,041 mol L⁻¹, il a donc été consommé 0,09 mol L⁻¹ de glucose. La concentration expérimentale finale d'acide gluconique donnée par HPLC est de 0,061 mol L⁻¹,

donc la concentration d'acide xylonique calculée est de $0,029 \text{ mol L}^{-1}$. Cependant, le pic de xylonique donne une concentration aux alentours de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Cette différence peut être due à deux facteurs. Le premier est la possibilité qu'une partie du glucose s'est oxydée jusqu'à la formation de CO_2 , ce qui ne laisserait pas de pic détectable sur les chromatogrammes, et Le second consiste en une détermination faussée de la concentration de glucose restant, due à la dégradation de ce dernier en milieu alcalin [136,137,138].

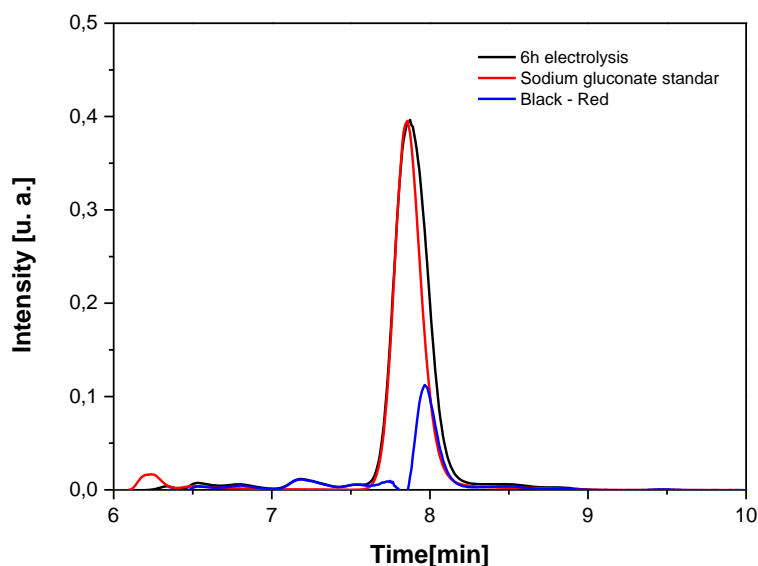


Figure 39 – Chromatogrammes enregistrés pour l'oxydation du glucose à 0,5 M après 6 h d'électrolyse à 0,6 V (ligne noire) et pour la solution de référence de gluconate de sodium (ligne rouge), différence entre ces deux chromatogrammes (ligne bleue).

La figure 38c montre les chromatogrammes obtenus pour l'électrolyse à 0,8 V de 0,5 M glucose dans 0,1 M NaOH. Les mêmes observations que pour l'électrolyse à 0,6 V peuvent être faites. En effet, le **tableau 11** permet d'observer une différence entre les concentrations théoriques et expérimentales d'acide gluconique. Les chromatogrammes ne laissant voir qu'un pic, celui de l'acide gluconique, la même manipulation de soustraction de la référence d'acide gluconique a été effectuée et révèle là encore un pic d'acide xylonique et des traces d'acide thréonique.

Tableau 11 - Charges électriques d'électrolyse (Q_{Elec}), concentrations théoriques en gluconate en considérant que la totalité de la charge a conduit à la formation de gluconate ($C_{\text{glu,theo}}$), concentrations déterminées à partir des analyses HPLC ($C_{\text{glu,exp}}$) et rendements faradiques (η_F) déterminées pour une concentration de glucose de 0,5 M et une tension de 0,8 V.

| Glucose 0,5, M 0,8 V | | | | |
|----------------------|-----------------------|---|---|--------------|
| Temps (h) | Q_{Elec} (C) | $C_{\text{glu,exp}}$ (mol L ⁻¹) | $C_{\text{glu,theo.}}$ (mol L ⁻¹) | η_F (%) |
| 1 | 175 | 0,0210 | 0,0308 | 68,1 |
| 2 | 324 | 0,0310 | 0,0583 | 53,2 |
| 3 | 454 | 0,0400 | 0,0834 | 47,9 |
| 4 | 563 | 0,0480 | 0,1057 | 45,4 |
| 5 | 651 | 0,0550 | 0,1249 | 44,0 |
| 6 | 722 | 0,0590 | 0,01417 | 41,6 |

La concentration restante de glucose, déterminée de la même manière que précédemment, est de 0,34 mol L⁻¹, ce qui correspond à une consommation de 0,16 mol L⁻¹ de glucose. Sachant que seulement 0,059 mol L⁻¹ d'acide gluconique ont été formés durant l'électrolyse, 0,101 mol L⁻¹ de glucose ont été consommés pour formés d'autres produits. Ce glucose restant ne peut pas simplement s'être oxydé en acide xylonique. En effet, si tel était le cas, une concentration d'acide xylonique de 0,101 mol L⁻¹ serait supérieure à celle de l'acide gluconique et par conséquent largement visible sur le chromatogramme. La concentration de l'acide xylonique ne peut donc pas se faire en considérant le glucose restant. En appliquant la deuxième partie de l'équation (16) avec t=0 :

$$3x + 5t + 0,059 = 0,1417 \text{ mol. L}^{-1} \quad (24)$$

la concentration de l'acide xylonique serait de 0,028mol L⁻¹. Cette valeur reste encore supérieure à la concentration déterminée par HPLC autour de 0,001mol L⁻¹, comme dans le cas de l'électrolyse à 0,6 V. Cependant la comparaison des charges mises en jeu lors des électrolyses à 0,6 V et à 0,8 V, qui sont respectivement de 745 C et 722 C, et des concentrations de glucose restant, qui sont respectivement de 0,41 mol L⁻¹ et 0,34 mol L⁻¹, montre que cette incohérence des concentrations d'acide xylonique n'est probablement pas due à l'oxydation poussée du glucose jusqu'au CO₂ mais plus probablement à sa dégradation au cours du temps dans le milieu alcalin.

Les mêmes électrolyses ont été menées à des tensions de 0,4 V, 0,6 V et 0,8 V pour des solutions de 30 mL de xylose à une concentration de 0,5 mol L⁻¹ dans un électrolyte aqueux de

0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Un échantillon a été prélevé toutes les heures pour être analysé par HPLC. La figure 40 montre les chromatogrammes obtenus au cours des électrolyses.

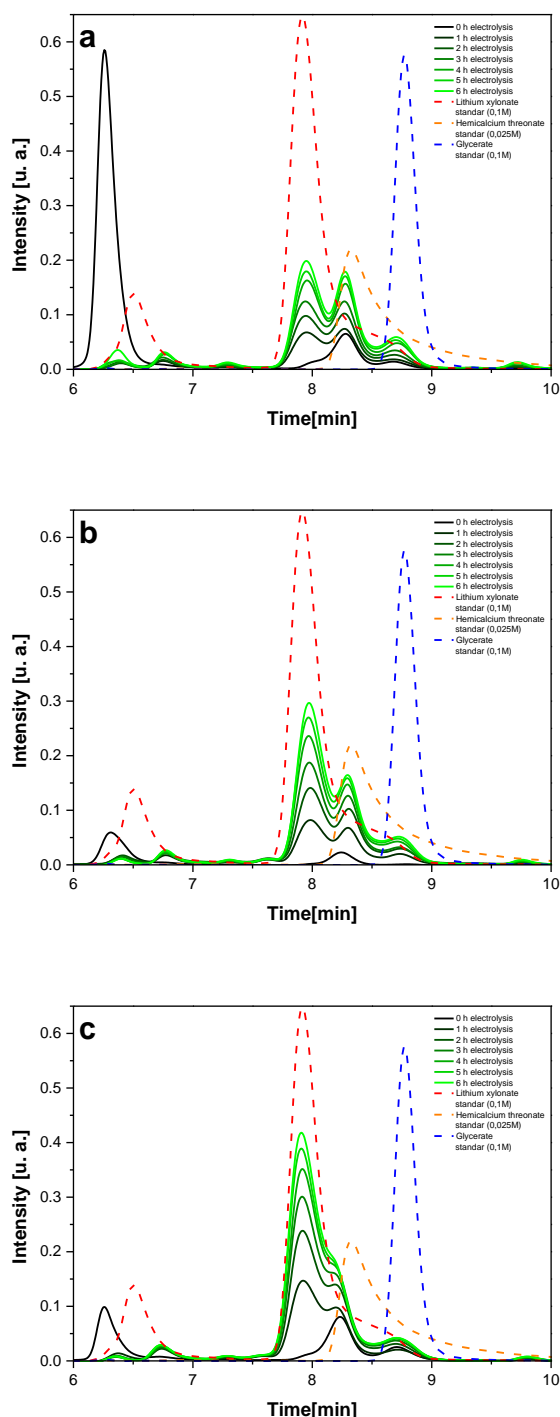


Figure 40– Chromatogrammes enregistrés en fonction du temps pendant l'électrolyse de 0,5 M de xylose dans une solution aqueuse de 0,1 M de NaOH à une tension de (a) 0,4 V, (b) 0,6 V et (c) 0,8 V. Le temps d'électrolyse est présenté avec un dégradé de vert de 0 h (en noir) à 6 h (vert clair). Le chromatogramme du xylonate de lithium (a), (b) et (c) est tracé en pointillés rouges, celui du thréonate (a), (b) et (c) en pointillés orange et celui du glycérate en pointillés bleus.

Les chromatogrammes des trois électrolyses présentent trois grands pics. Ces pics sont ceux de l'acide xylonique, de l'acide thréonique et de l'acide glycérique. Pour les électrolyses à 0,6 V et 0,8 V, contrairement à celles réalisées avec une concentration de xylose de 0,1 mol L⁻¹, un seul pic de diacide est visible celui à plus bas temps de rétention et son intensité reste constante lors des électrolyses. Les pics au temps de rétention de l'acide thréonique et de l'acide glycérique sont déjà présents à 0 h, c'est-à-dire avant que les électrolyses n'aient été lancées, dans les figures 40a et 40b correspondantes aux électrolyses devant être réalisées à des tensions de cellule de 0,4 V et 0,8 V. Cette observation avait déjà été faite lors de l'étude de la distribution de produit pour les électrolyses à plus faibles concentrations de xylose. Cependant, l'intensité des pics était beaucoup moins élevée dans le cas des solutions à 0,1 mol L⁻¹. Ceci est certainement dû au fait qu'à concentration plus élevée, la dégradation du xylose est plus rapide. Les concentrations d'acide xylonique théorique déterminées à partir des déterminations des quantités d'électricité au cours des électrolyses en considérant que la totalité de la charge a servi à produire du xylonate sont données dans le **tableau 12**. Les concentrations des différents produits de réaction ont été déterminées par l'analyse des chromatogrammes sont données dans le **tableau 13**.

Tableau 12 – Quantités d'électricité (Q_{Elec}) déterminées lors de l'électrolyse de 0,5 M xylose dans 0,1 M NaOH, concentrations ($C_{\text{xy},\text{theo}}$) et rendements faradiques respectifs (η_F).

| t (h) | Xylose 0.5M 0.4V | | | Xylose 0.5M 0.6V | | | Xylose 0.5M 0.8V | | |
|----------|--------------------------|---|-----------------|--------------------------|---|-----------------|--------------------------|---|-----------------|
| | Q_{Elec} (C) | $C_{\text{xy},\text{theo}}$ (mol L ⁻¹) | η_F (%) | Q_{Elec} (C) | $C_{\text{xy},\text{theo}}$ (mol L ⁻¹) | η_F (%) | Q_{Elec} (C) | $C_{\text{xy},\text{theo}}$ (mol L ⁻¹) | η_F (%) |
| 1 | 0,011 | 0,0127 | 86,9 | 96 | 0,0169 | 75,0 | 160 | 0,0282 | 80,5 |
| 2 | 0,015 | 0,0234 | 64,0 | 179 | 0,0322 | 67,6 | 286 | 0,0514 | 72,0 |
| 3 | 0,019 | 0,0333 | 57,0 | 251 | 0,0462 | 62,8 | 386 | 0,0709 | 65,5 |
| 4 | 0,025 | 0,0428 | 58,5 | 312 | 0,0586 | 62,2 | 466 | 0,0874 | 62,0 |
| 5 | 0,028 | 0,0516 | 54,2 | 365 | 0,0701 | 59,9 | 523 | 0,1005 | 59,7 |
| 6 | 0,031 | 0,0601 | 51,6 | 408 | 0,0801 | 57,4 | 715 | 0,1404 | 45,6 |

Le **tableau 12**, montre une forte augmentation de la concentration de l'acide xylonique au cours du temps pour les trois électrolyses. De plus, plus la tension de cellule est élevée, plus la concentration en acide xylonique augmente. Les concentrations en acide thréonique et acide glycérique sont aussi en augmentation au cours du temps pour les trois valeurs de tensions d'électrolyse ; cependant, quel que soit la tension de cellule appliquée, ces concentrations restent sensiblement identiques. Connaissant les concentrations théoriques

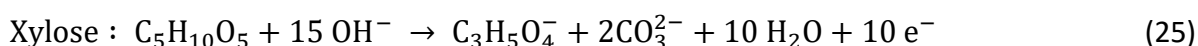
d'acide xylonique calculées à partir du courant des électrolyses, il est possible de vérifier que les concentrations des trois acides correspondent au bon nombre d'électrons.

Tableau 13. Concentrations des acides xylonique, thréonique et glycérique déterminée à partir des analyses HPLC pour les électrolyses des solutions de xylose à 0,5 M aux tensions de 0,4 V, 0,6 V et 0,8 V en fonction du temps d'électrolyse.

| T (h) | Xylose 0.5 M ; 0.4 V | | | Xylose 0.5 M ; 0,6 V | | | Xylose 0.5 M ; 0,8 V | | |
|----------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | A xyl (mol L ⁻¹) | A threo (mol L ⁻¹) | A gly (mol L ⁻¹) | A xyl (mol L ⁻¹) | A threo (mol L ⁻¹) | A gly (mol L ⁻¹) | A xyl (mol L ⁻¹) | A threo (mol L ⁻¹) | A gly (mol L ⁻¹) |
| 1 | 0,011 | 0,0127 | 86,9 | 96 | 0,0169 | 75,0 | 160 | 0,0282 | 80,5 |
| 2 | 0,015 | 0,0234 | 64,0 | 179 | 0,0322 | 67,6 | 286 | 0,0514 | 72,0 |
| 3 | 0,019 | 0,0333 | 57,0 | 251 | 0,0462 | 62,8 | 386 | 0,0709 | 65,5 |
| 4 | 0,025 | 0,0428 | 58,5 | 312 | 0,0586 | 62,2 | 466 | 0,0874 | 62,0 |
| 5 | 0,028 | 0,0516 | 54,2 | 365 | 0,0701 | 59,9 | 523 | 0,1005 | 59,7 |
| 6 | 0,031 | 0,0601 | 51,6 | 408 | 0,0801 | 57,4 | 715 | 0,1404 | 45,6 |

A xyl = acide xylonique ; A threo = acide thréonique ; A gly = acide glycérique

La formation de thréonate (Equation (15)) et de glycérate (Equation (25)), avec production simultanée de CO₂, implique la consommation de respectivement 6 et 10 électrons par molécules de xylose oxydées, au lieu de 2 pour la formation du xylonate (donc 3 et 5 fois plus). A partir de ces équations chimiques et des déterminations des concentrations théoriques et expérimentales des concentrations en acide xylonique, l'équation (26) peut être déduite, avec : « t » la concentration en acide thréonique, « g » la concentration en acide glycérique, « x_{theo} » la concentration théorique d'acide xylonique et « x_{HPLC} » la concentration d'acide xylonique déterminée par HPLC.



$$3t + 5g = x_{theo} - x_{HPLC} \quad (26)$$

Or toutes les concentrations sont *à priori* connues (**Tableaux 12 et 13**). Il suffit donc de calculer chacun des termes de l'égalité (26) et de les comparer pour savoir si les concentrations de thréonate et de glycérate déterminées par HPLC sont suffisantes pour combler la quantité d'électricité n'ayant pas servi à la formation de xylonate. Les résultats des calculs sont donnés dans le **tableau 14**.

Il apparaît que la quantité d'électricité supplémentaire ne suffit pas à expliquer à elle seule les concentrations d'acides glycérique et d'acide thréonique obtenues. Le premier terme montre des valeurs toujours plus élevées que le second. En d'autres termes, la somme des produits formés est supérieure à ce qu'elle devrait être. Comme la détermination de C_{xyl, theo} à partir de la quantité d'électricité d'électrolyse est *à priori* une donnée fiable, il apparaît que la détermination par HPLC de la concentration d'acide xylonique est sous-estimée. Une

explication possible sur ce résultat concerne la dégradation du xylose en milieu alcalin en acides thréonique et glycérique.

Tableau 14 – Termes A, B et différence (B -A) calculés à partir de l'équation (26) pour tous les temps d'électrolyses de 0,5 M xylose dans 0,1 M NaOH à 0,4 V, 0,6 V et 0,8 V.

| | Xylose 0.5 M ; 0.4 V | | Xylose 0.5 M ; 0,6 V | | Xylose 0.5 M ; 0,8 V | |
|-------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| t (h) | 3t + 5g | C _{theo} -C _{HPLC} | 3t + 5g | C _{theo} -C _{HPLC} | 3t + 5g | C _{theo} -C _{HPLC} |
| 1 | 0,011 | 0,0127 | 0,0345 | 0,0042 | 0,0505 | 0,0055 |
| 2 | 0,015 | 0,0234 | 0,0509 | 0,0104 | 0,0723 | 0,0144 |
| 3 | 0,019 | 0,0333 | 0,0599 | 0,0172 | 0,0850 | 0,0244 |
| 4 | 0,025 | 0,0428 | 0,0735 | 0,0221 | 0,0920 | 0,0332 |
| 5 | 0,028 | 0,0516 | 0,0786 | 0,0281 | 0,0955 | 0,0405 |
| 6 | 0,031 | 0,0601 | 0,0833 | 0,0341 | 0,0983 | 0,0764 |

Bamford et Collins [136] proposent dans leur étude de l'autoxydation du glucose que ce dernier s'oxyde spontanément en milieu alcalin en présence d'une atmosphère d'oxygène pure. Leur expérience a consisté à laisser vieillir pendant deux jours 200 mL d'une solution de glucose à 0,05 mol L⁻¹ en présence de KOH à 0,85 mol L⁻¹ sous atmosphère d'oxygène à une pression de 1 atm. La distillation du mélange a fait apparaître plusieurs molécules dont les deux majoritaires sont l'acide arabonique (isomère de conformation de l'acide xylonique) et l'acide formique. Le mécanisme d'oxydation proposé est donné par l'équation (27).



La même expérience a été réalisée par les mêmes auteurs avec du fructose. Les mêmes résultats ont été obtenus. Il est raisonnable de penser qu'un mécanisme similaire entre en action lorsque le xylose est en milieu alcalin en suivant l'équation (28).



Si tel est le cas, il devrait apparaître sur les chromatogrammes le pic de l'acide formique. La figure 41 montre le chromatogramme d'une solution de xylose à 0,5 mol L⁻¹ en présence de NaOH 0,1 mol L⁻¹ laissée au repos pendant 45 min et les chromatogrammes de référence des solutions fraîches de xylonate, thréonate, glycerate et formate. Le chromatogramme de la solution de xylose montre bien un pic correspondant à l'acide formique, ce qui vient consolider l'hypothèse de la réaction de l'équation (28).

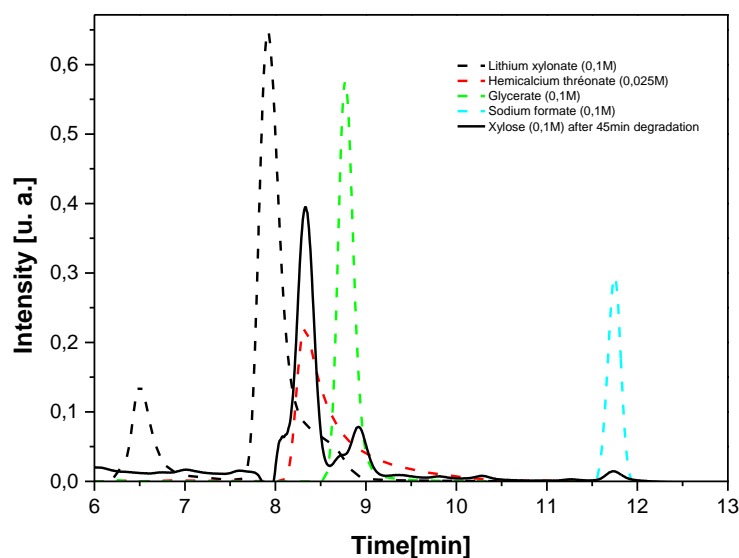
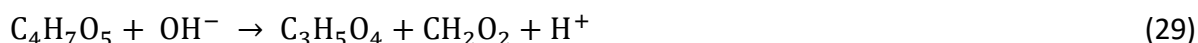


Figure 41 – Chromatogramme d’une solution de xylose à 0,5M avec 0,1M de NaOH laissé au repos durant 45min comparé avec les chromatogrammes des solutions de références.

La figure 41 montre également un pic chromatographique lié à la formation d’acide glycérique à partir de la solution de xylose vieillie. Cet acide glycérique pourrait provenir de l’hydrolyse spontanée de l’acide thréonique en acide glycérique suivant l’équation (29).



Afin de savoir si une telle réaction a lieu, une solution d’acide thréonique à 0,0125 mol L⁻¹ en présence de NaOH à 0,05 mol L⁻¹ a été maintenue au repos pendant 2 h, puis analysée par HPLC. La figure 42 montre le chromatogramme obtenu. Aucun pic supplémentaire à celui du thréonate n’est apparu. Il semble donc que le thréonate ne subit pas d’hydrolyse et reste stable. L’acide glycérique doit donc s’être formé par un autre mécanisme.

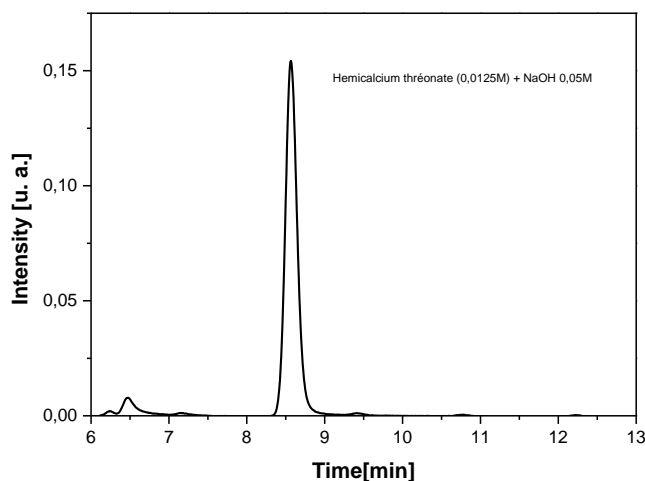
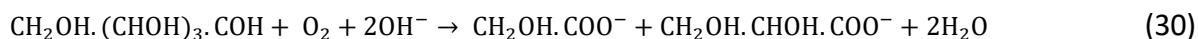


Figure 42 – Chromatogramme d’une solution de thréonate à 0,0125 M avec NaOH à 0,05 M laissé au repos pendant 2 h.

L'autre hypothèse consiste à considérer que le xylose se dégrade de lui-même en acide glycérique selon l'équation réactionnelle (30).



Cette réaction conduit aussi à la formation d'acide glyoxylique. Afin de savoir si c'est effectivement le cas, une solution de 0,1 mol L⁻¹ de glyoxylate a été analysée par HPLC. Le résultat a été comparé au chromatogramme enregistré sur une solution de xylose/NaOH après vieillissement (Figure 43).

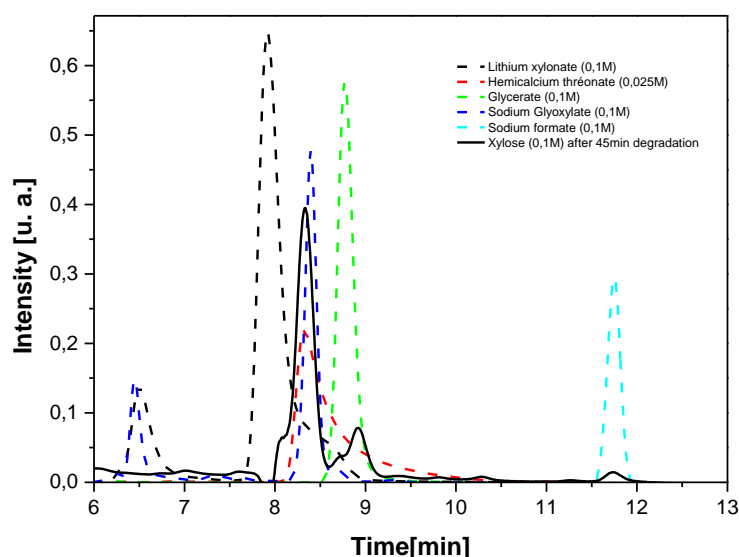


Figure 43 – Chromatogrammes d'une solution de xylose 0,5 M en présence de NaOH 0,1 M vieillie 45 min (ligne pleine noire) et des solutions de références incluant celle à 0,1 M de glyoxalate.

Les chromatogrammes de la figure 43 montrent que l'acide glyoxylique a le même temps de rétention que l'acide thréonique. Il est donc difficilement possible de savoir si le glyoxalate est bien présent ou non et donc de savoir si la réaction (30) a bien lieu. Malheureusement, aucune référence n'a été trouvée dans la littérature qui puisse confirmer ou infirmer cette hypothèse. Une investigation plus poussée sur la cinétique de dégradation du xylose est donc nécessaire pour valider ou non ce mécanisme.

5.3 Conclusion

Des nano-catalyseurs à base de palladium et d'or ont été synthétisés par une méthode microémulsion water-in-oil. Les catalyseur Pd_xAu_{10-x}/C de différentes compositions ont été caractérisés par des méthodes physicochimiques et électrochimiques. Leurs activités et

sélectivités vis-à-vis des réactions d'électro-oxydation du glucose et du xylose ont été étudiées par voltammétrie et spectroscopie infrarouge *in situ*. La meilleure composition, en termes de plus bas début de vague d'oxydation, d'activité et de sélectivité élevées vers le gluconate et le xylonate, s'est révélée être Pd₃Au₇/C. Enfin, des mesures de chronoampérométrie dans une cellule d'électrolyse de 25 cm² ont été réalisées à une tension de 0,4 V à 293 K pendant 6 h, Les produits de réaction ont été analysés par HPLC et RMN ¹H. Plusieurs nouveaux éléments ont été révélés :

- L'adsorption des aldoses à bas potentiels sur les catalyseurs riches en Pd est dissociative, conduisant à la formation de CO_{ads}, tandis que pour les catalyseurs avec un taux d'or ≥70 at%, cette réaction est évitée ;

- Un début de vague d'oxydation plus bas (environ 0,1 V / ERH), une tolérance plus élevée à l'empoisonnement et une sélectivité plus forte vers le gluconate ou le xylonate ont été obtenus avec le catalyseur Pd₃Au₇/C pour l'oxydation du glucose et du xylose, que ceux proposés dans la littérature pour des surfaces électro-catalytiques à base de Pt- [56], Pd- [108] and Au- [59,61], dans des conditions expérimentales similaires ;

- La sélectivité en gluconate a été de 87 % pour une électro-conversion du glucose de 67% (à 0,4 V pendant 6 h), et même supérieure pour des temps d'électrolyse plus courts (conversion plus faible) ;

- La sélectivité en xylonate a été supérieure à 92% pour une conversion de 45% % (à 0,4 V pendant 6 h), atteignant même 100% pour 1 et 2 h d'électrolyse ;

Les très hautes sélectivités en gluconate et en xylonate à très basse tension de cellule impliquent que la production des produits à forte valeur ajoutée que sont l'acide gluconique et l'acide xylonique peut être réalisée avec une faible consommation d'énergie électrique. La contre-réaction dans la cellule d'électrolyse étant le dégagement d'hydrogène (équation (12)), l'énergie électrique pour produire 1 kg d'hydrogène à 0,4 V correspond à 10,73 kWh kg_{H₂}⁻¹. L'énergie théorique nécessaire pour produire 1 kg d'hydrogène à partir de l'eau, dans des conditions standard à la tension d'équilibre de 1,23 V, est de 33 kWh kg⁻¹ [113]. L'électrolyse des saccharides peut donc également fournir de l'hydrogène de haute pureté pour un tiers de l'énergie théorique nécessaire à l'électrolyse de l'eau. Si le rendement faradique en acides gluconique / xylonique était de 100%, l'énergie de 10,73 kWh conduirait à la production de 98 kg d'acide gluconique ou de 83 kg d'acide xylonique (500 moles pour les deux), soit 0,02144 kWh/mol_{Aldose} ou 77,188 kJ/mol_{Aldose}. Compte tenu des rendements faradiques les plus bas de

63,3% pour l'acide gluconique et de 80,1% pour l'acide xylonique au **tableau 7**, l'énergie électrique consommée de 10,73 kWh permet de produire simultanément 1 kg d'hydrogène à la cathode et d'environ 62 kg d'acide gluconique ($316,3 \text{ mol}$, $0,03392 \text{ kWh}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}_{\text{Glucose}}^{-1}$, $122,11 \text{ kJ mol}_{\text{Glucose}}^{-1}$) ou 67,3 kg d'acide xylonique ($405,2 \text{ mol}$, $0,02648 \text{ kWh}\cdot\text{mol}_{\text{Xylose}}^{-1}$, $95,33 \text{ kJ mol}_{\text{Xylose}}^{-1}$) à l'anode. Maintenant, compte tenu du coût moyen de l'électricité en Europe (environ 0,20 € / kWh) [139], le coût en énergie pour la production de 1 tonne d'acide gluconique ou xylonique se situerait entre 32 € et 36 € / tonne (avec une coproduction de 12 à 13 kg d'hydrogène de haute pureté). Ce coût représente moins de 7% du coût global de l'acide gluconique ou gluconate de sodium produit industriellement à l'aide de produits et processus biotechnologiques, qui varie entre 600 et 750 US \$ (520 à 650 €) par tonne (Biotechnologie Cie., Ltd de Dezhou Huiyang, Wuxi Fengmin Environmental Technology Development Co., Ltd, etc.).

Les études sur les effets de la tension de cellule et de la concentration en aldoses ont montré que la sélectivité était altérée dans chacun des cas. Des réactions de dégradation des squelettes carbonés sont induites par l'augmentation de la tension de cellule, tandis que l'augmentation de la concentration en aldose favorise leurs dégradations spontanées en milieu alcalin. Il ne sert donc à rien pour améliorer l'activité et la sélectivité d'augmenter ces deux paramètres. En revanche, pour l'avenir, des études plus approfondies des cinétiques et mécanismes de dégradation spontanée ou induite par le potentiel d'électrode seront nécessaires.

Les meilleurs résultats ont donc été obtenus pour l'oxydation du glucose et du xylose à une concentration de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (18 g L^{-1} pour le glucose et 15 g L^{-1} pour le xylose), à une tension de cellule de 0,4 V.

Chapitre 6- Nanoparticules de palladium à distributions de formes et de tailles contrôlées

6.1 Caractérisations des nanoparticules de palladium à formes contrôlées par MET

Les méthodes de synthèse colloïdale décrites dans le paragraphe 3.3.2 devraient fournir des échantillons de nanocubes, nanooctaèdres et nanosphères de palladium. Les images de microscopie électronique en transmission (figure 44) confirment les résultats attendus.

Les micrographies typiques sur les figures 44 a, b et c présentent des projections carrées qui correspondent à la formation avec une très grande sélectivité de nanoparticules de forme cubique. Cela signifie que les nano-cubes présenteront principalement une orientation du domaine de surface (100) [24]. Le diagramme FFT calculé à partir de la photo de microscopie électronique à haute résolution (Figure 1c) confirme cette hypothèse. A partir de ce diagramme, une distance inter-planaire de 0,20 nm a été déterminée, ce qui correspond à la valeur attendue pour les plans (200) dans la direction des faces du cube. La longueur moyenne des arêtes des nano-cubes de palladium est proche de 10 nm.

Les micrographies de la Figure 44d, e et f montrent des projections de formes essentiellement rhomboédriques, avec des angles et des bords bien définis typiques de la formation de nanoparticules à facettes. Les images de microscopie électronique à transmission révèlent également que les nano-octaèdres de palladium sont souvent tronqués à leurs extrémités. La forme principale des nanoparticules de palladium est donc l'octaèdre tronqué, là encore avec une sélectivité très élevée, qui présente principalement l'orientation préférentielle du domaine de surface (111) [97]. Le diagramme FFT calculé à partir de la photo de microscopie électronique à haute résolution (Figure 1f) confirme cette hypothèse. A partir de ce diagramme, une distance inter-planaire de 0,23 nm a été déterminée, ce qui correspond à la valeur attendue pour les plans (111) dans la direction des faces de l'octaèdre. La longueur moyenne des arêtes est d'environ 7 nm.

Enfin, la micrographie de la Figure 44g montre des projections de formes principalement circulaires indiquant la formation de particules sphériques. Un diamètre moyen de 4 nm est estimé. Dans ce cas, on n'observe pas de faces ou d'angles bien définis indiquant que la surface de ces particules n'a pas d'orientation préférentielle et est composée de très petits domaines de surface cohérents séparés par des défauts de surface.

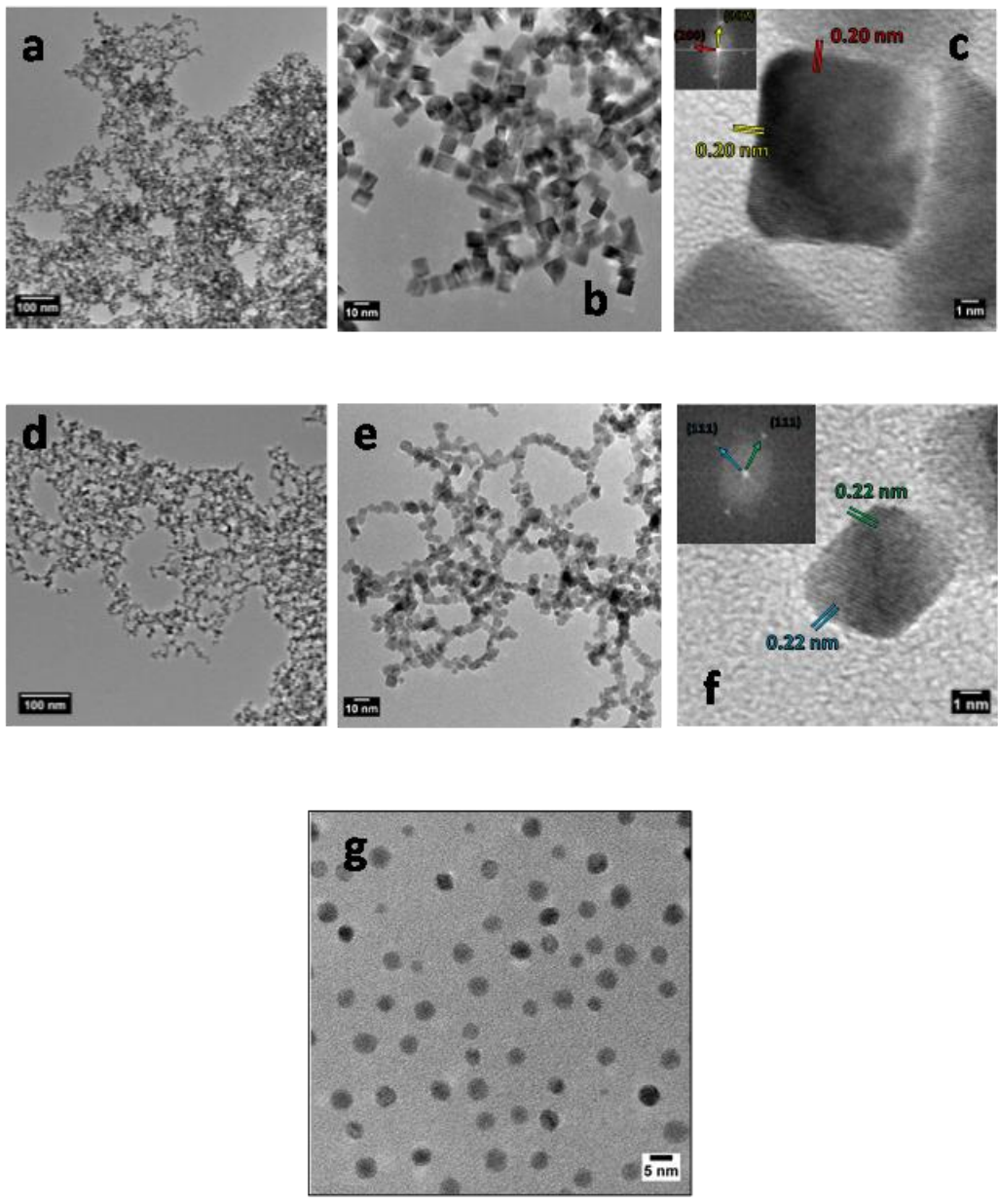


Figure 44 – Images de microscopie électronique à différents grossissements des nano-cubes de palladium (a, b, c), nano-octaèdres de palladium (d, e, f) et nano-sphères de palladium (g). Les Inserts dans les figures c et f correspondent aux diagrammes FFT (Fast Fourier Transform) donnant les orientations cristallographiques à partir desquelles les distances inter-planaires d ont été déterminées.

6.2 Caractérisations électrochimiques de particule de Pd à formes contrôlées

La caractérisation des catalyseurs de palladium à formes contrôlées s'effectue à l'aide de la voltammétrie cyclique en milieu acide (0,5M H₂SO₄). Pour ce faire, les particules sont déposées sur un disque d'or dont l'état de surface a été préalablement vérifié (cf. paragraphe 3.6.2). Les synthèses colloïdales utilisées au cours de ce travail sont censées conduire à la formation de nano-cubes présentant préférentiellement des domaines de surface (100), des nano-octaèdres présentant préférentiellement des domaines de surface (111) et des nano-sphères ne présentant pas d'orientation préférentielle de surface (i.e. présentant toutes les orientations de surface).

De nouveau, les réactions électrochimiques d'adsorption/désorption d'hydrogène et d'oxydation/réduction des oxydes de surface étant des réactions de surface, les méthodes électrochimiques sont tout à fait bien adaptées pour vérifier la structure de surface de ces nano-objets. De nouveau, il doit être rappelé que dans les conditions expérimentales utilisées pour les mesures électrochimiques, en termes de taille de particules, de limite inférieure de potentiel (0,1 V /ERH) et de vitesse de variation linéaire de potentiel (5 mV.s⁻¹), le domaine de potentiel pour l'adsorption en sous-potentiel de l'hydrogène sur Pd et sa désorption est séparé de celui de l'absorption de l'hydrogène dans Pd et de sa désinsertion, qui se situe à des valeurs plus faibles de potentiel [107,108].

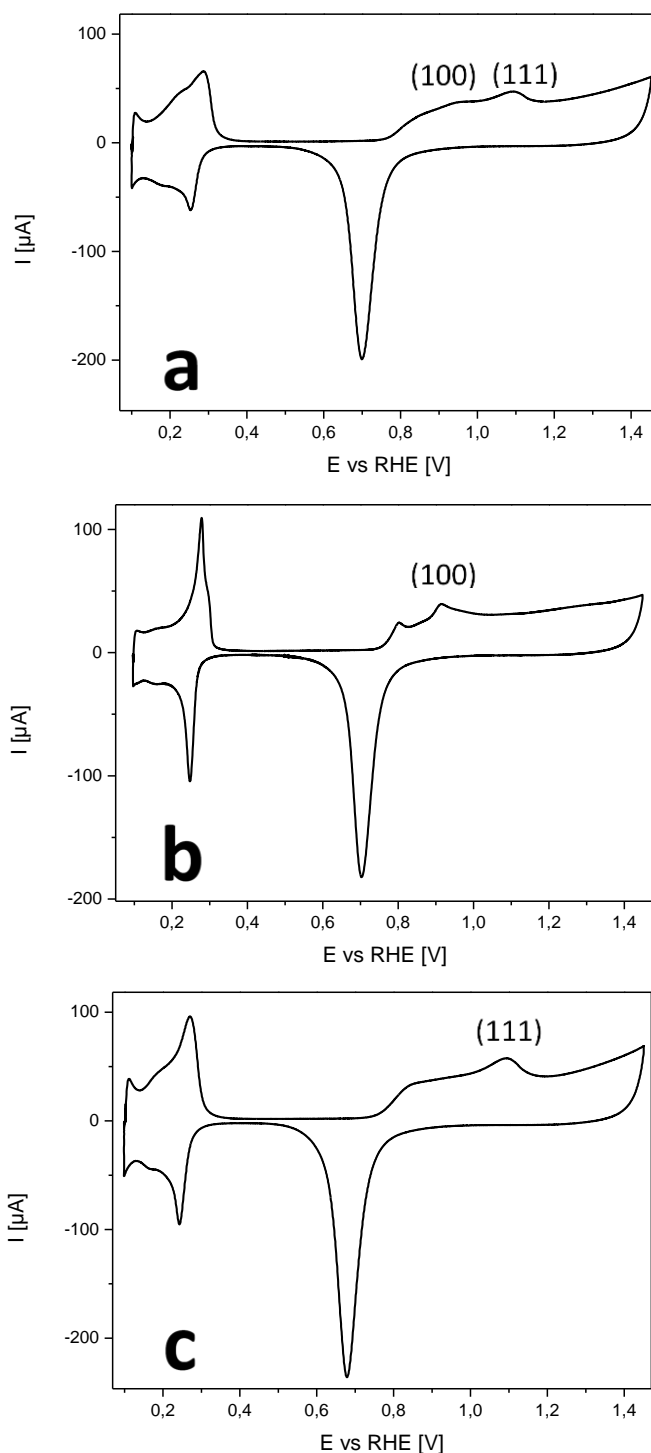


Figure 45 – Caractérisation en milieu acide (H_2SO_4 0,5M, purgé à l'azote) (a) des nano-sphères de palladium, (b) des nano-cubes de palladium et (c) des nano-octaèdres de palladium, entre 0,100 et 1,450 V vs ERH. Vitesse de variation linéaire de potentiel : 0,005 V.s⁻¹, T = 293 K.

Les voltammogrammes enregistrés entre 0,10 V / ERH et 1,450 V / ERH en milieu H_2SO_4 0.5 M sont présentés dans les figures 45a pour les nano-sphères, 45b pour les nano-cubes et 45c pour les nano-octaèdres. Les voltammogrammes montrent dans la gamme de potentiels

de 0,10 V / ERH à 0,40 V / ERH des pics cathodiques et anodiques qui correspondent à l'adsorption en sous potentiel de l'hydrogène sur le palladium et à sa désorption. Dans la gamme de potentiels de 0,5 V / ERH à 1,45 V / ERH, les profils voltammétriques correspondent à la formation des oxydes de surface sur le palladium lors de la variation positive de potentiel et à leur réduction lors de la variation négative de potentiel.

Considérant les figure 45b et 45c représentant respectivement les voltammogrammes enregistrés sur les nano-cubes et sur les nano-octaèdres de palladium, le pic anodique intense à 0,9 V dans la région de formation des oxydes de surface (figure 45b) est relié à l'oxydation des domaines de surface (100) tandis que celui à 1,1 V / RHE (figure 45c) est relié à l'oxydation des domaines de surface (111) [140,141]. Les nano-cubes de palladium (figure 45b) donnent naissance à un couple de pics rédox réversible proche de 0,28 V / ERH (oxydation) et 0.25 V / RHE (réduction) beaucoup plus intense que dans le cas des nano-octaèdres et des nano-sphères. Ce couple redox peut être attribué raisonnablement à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur des nano-domaines de surface (100). Dans le cas des nano-octaèdres, des épaulements intenses sont observés vers 0,2 V / RHE (figure 45c), qui peuvent être aussi raisonnablement attribués à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur des nano-domaines de surface (111). Les pics intenses à plus hauts potentiels sont localisés à 0.27 V / RHE pour l'oxydation et 0.24 V / RHE pour la réduction, c'est-à-dire un peu plus décalés vers les plus bas potentiels que dans le cas des nano-cubes. Il semble que ces pics englobent les contributions des pics reliés à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les domaines (111) et celle, plus faible que pour les nano-cubes mais encore existante, de l'adsorption de l'hydrogène sur les domaines (100). Cette observation confirme la troncature des nano-octaèdres dévoilée par MET (Figure 44d). Enfin, les nano-sphères de palladium produisent un voltammogramme (Figure 44a) présentant les mêmes caractéristiques que les nano-cubes et les nano-octaèdres, mais avec des pics plus larges et moins intenses dans la région hydrogène, tandis que les pics à 0,9 V / ERH et 1,1 V / ERH dans la zone oxyde sont très atténués.

6.3 Caractérisations électrochimiques des Pd à formes contrôlées avec la présence d'ad-atomes d'or

Les nanoparticules à forme contrôlées ont subi par la suite une modification de leurs surfaces par ajout d'ad-atomes d'or. Plusieurs méthodes ont été explorées afin d'avoir un contrôle sur la déposition des atomes d'or.

6.3.1 Première méthode

La première méthode a été, après l'obtention d'un premier voltammogramme cyclique sans modification de surface, d'exposer les nano-cubes à une solution d'acide aurique d'une concentration de 0,01 M durant différents temps (1,2, 4, 8, 10, 20, 30, 40 minutes). Le dépôt se produit donc spontanément. À la suite de chaque exposition, une voltammétrie cyclique est enregistrée en milieu acide (H_2SO_4 0,5M). Les voltammogrammes sont présentés dans la figure 46b. Il est indéniable que l'exposition des nano-cubes de palladium à l'acide aurique a affecté la surface : la charge dans la zone hydrogène diminue avec le temps d'exposition, et les pics caractéristiques de l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les domaines d'orientations spécifique disparaissent. Tout ceci montre un recouvrement de la surface de palladium par l'or. De plus, la diminution de la charge s'effectue sur l'ensemble de la zone hydrogène, ce qui laisse donc supposer que l'adsorption de l'or s'effectue sur toute la surface, sans préférence d'orientation cristallographique. La détermination de la charge de désorption de l'hydrogène avant et après dépôt d'or permet de calculer le taux de recouvrement des nanoparticules par l'or en utilisant l'équation suivante :

$$1 - \theta_H = \frac{Q_{H_0} - Q_{H_t}}{Q_{H_0}} \quad (31)$$

où θ_H est le taux de recouvrement en hydrogène de la surface des nano-cubes, et Q_{H_0} et Q_{H_t} sont respectivement les charges associées à la désorption de l'hydrogène adsorbé sur les nano-cubes de palladium non modifiées et à la désorption de l'hydrogène adsorbé sur les nano-cubes de palladium modifiés par l'or après un temps t.

La figure 46a montre l'évolution de la surface de palladium libre en fonction du temps d'exposition de la surface à l'acide aurique. Le maximum de recouvrement obtenu par cette méthode est de l'ordre de 0,8 après 20 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution d'acide aurique.

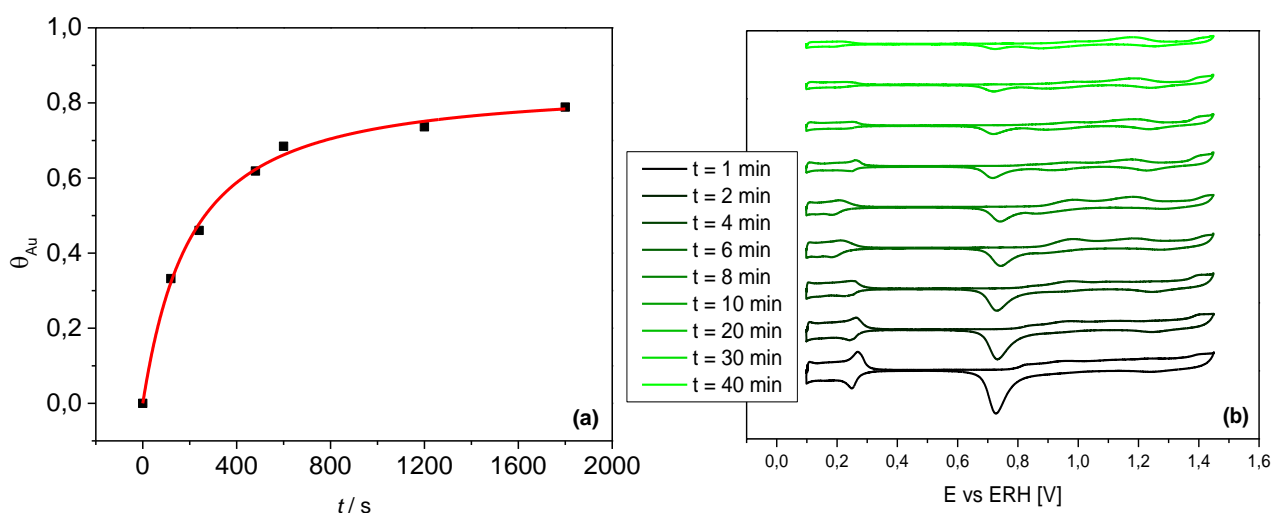


Figure 46 – (a) Taux de recouvrement en or en fonction du temps d'exposition de la surface – (b) Voltammétrie cyclique de palladium avec ad-atomes d'or en fonction du temps d'exposition de la surface de palladium

A partir de la figure 47, la cinétique de recouvrement de la surface des nano-cubes de palladium a pu être déterminée en comparant les résultats provenant de l'utilisation de différents ordres de réaction possible et en considérant l'équation cinétique suivante :

$$\frac{\theta_H}{dt} = -k \times \theta_H^n \quad (32)$$

où θ_H est le taux de recouvrement en hydrogène des nanoparticules, t est le temps d'immersion des nanoparticules dans la solution d'acide aurique, k est la constante de vitesse et n est l'ordre de réaction.

Il apparaît clairement que le seul cas où une droite est obtenue (Figure 46c) correspond à une cinétique d'ordre 3, décrite par la loi de vitesse de recouvrement :

$$k \times dt = -\frac{d\theta}{\theta^{-2}}, \quad (33)$$

avec $k = 5.95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Un ordre de réaction élevé ($n = 2$) pour l'adsorption spontanée de bismuth sur des nano-cubes de palladium avait déjà été obtenu par Anna Zalineeva [142].

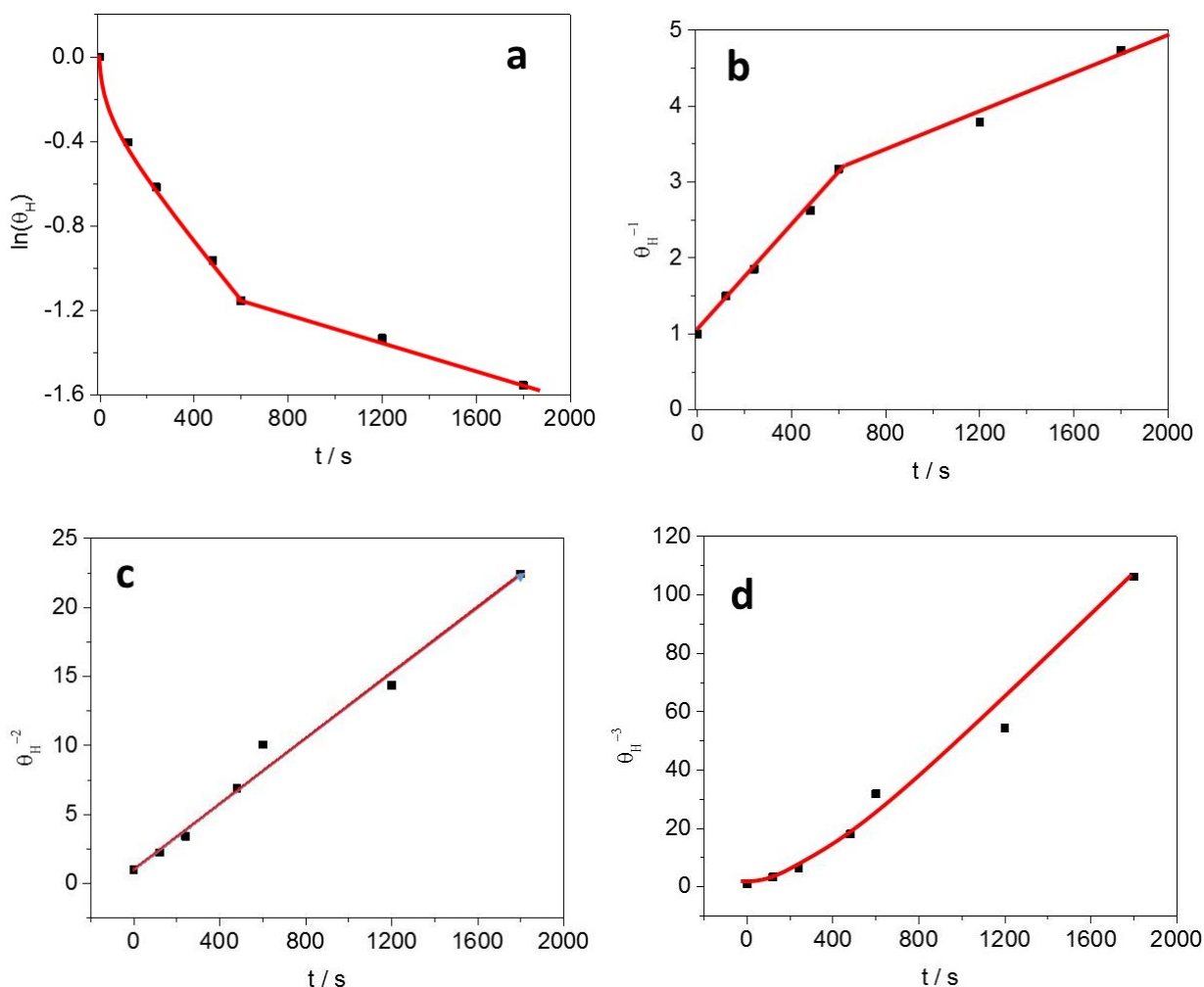


Figure 47 – Graphe représentant les courbes (a) $\ln(\theta_H)$, (b) θ_H^{-1} , (c) θ_H^{-2} et (d) θ_H^{-3} en fonction du temps de contact (t) l'électrode de nano-cubes de palladium avec la solution d'acide aurique.

6.3.2 Deuxième méthode

La deuxième méthode a été étudiée afin de diminuer le temps de dépôts et obtenir de forts taux de recouvrement. Comme pour la méthode précédente, une fois les nanoparticules déposées sur l'électrode d'or, un voltammogramme cyclique en milieu H_2SO_4 0.5 à une concentration de 0,5 M est préalablement enregistré. Puis, l'électrode d'or recouverte par les nanoparticules de palladium est plongée pendant une minute dans une solution d'acide aurique de concentration 1 M. Un nouveau voltammogramme en milieu acide sulfurique 0,5 M est alors enregistré. Enfin, l'électrode d'or est nettoyée par dissolution des nanoparticules de palladium dans de l'eau régale et polissage sur une feutrine avec de l'alumine A1. L'électrode d'or de nouveau opérationnelle, les étapes précédentes sont réitérées avec différentes concentrations d'acide aurique (Figure 48)



Figure 48 – Solution d'acide aurique à différentes concentrations pour le dépôt d'atomes d'or sur les catalyseurs de palladium à formes contrôlées

La figure 49 présente les voltammogrammes enregistrés sur les différents types de nanoparticules, nano-sphères (figure 49a), nano-cubes (figure 49b) et nano-octaèdres (figure 49c) avec différents taux de recouvrement en or. La modification des nanoparticules de palladium par adsorption spontanée d'or se traduit par d'importants changements dans les voltammogrammes.

Considérant dans un premier temps la région de potentiels d'adsorption et de désorption de l'hydrogène, les charges impliquées pour le dépôt en sous potentiel de l'hydrogène et pour la désorption de cet hydrogène adsorbé diminuent avec l'augmentation de la concentration d'or dans la solution de dépôt ; cette tendance observable pour toutes les formes de nanoparticules de palladium montre que le recouvrement par l'or de la surface des nanoparticules de palladium augmente. Les pics redox observés respectivement vers 0,20 V / ERH et 0,26 V / ERH sur les nano-octaèdres et les nano-cubes de Pd disparaissent dès la très faible concentration de 0.01 M en acide aurique, ce qui semble indiquer que les domaines de surface Pd(111) et Pd(100) se recouvrent d'or. La détermination de la charge de désorption de l'hydrogène adsorbé en sous potentiel a été réalisée sur la gamme de potentiel 0,10 V / ERH à 0,38 V / ERH après correction de la contribution de la couche capacitive mesurée à 0,4 V / ERH, de la même manière que précédemment. La figure 50 présente les courbes du taux de recouvrement en or en fonction de la concentration en acide aurique de la solution de dépôt, après une immersion de 1 min. Le recouvrement des surfaces de Pd augmente avec la concentration d'acide aurique. L'affinité des ad-atomes d'or semblent plus élevées pour les nano-domaines de surface Pd(111) que pour les nano-domaines de surface Pd(100), puisque des taux de recouvrement en or plus élevés sont obtenus pour les nanoparticules

octaédriques exhibant préférentiellement l'orientation de surface (111) que pour les nano-cubes et les nano-sphères.

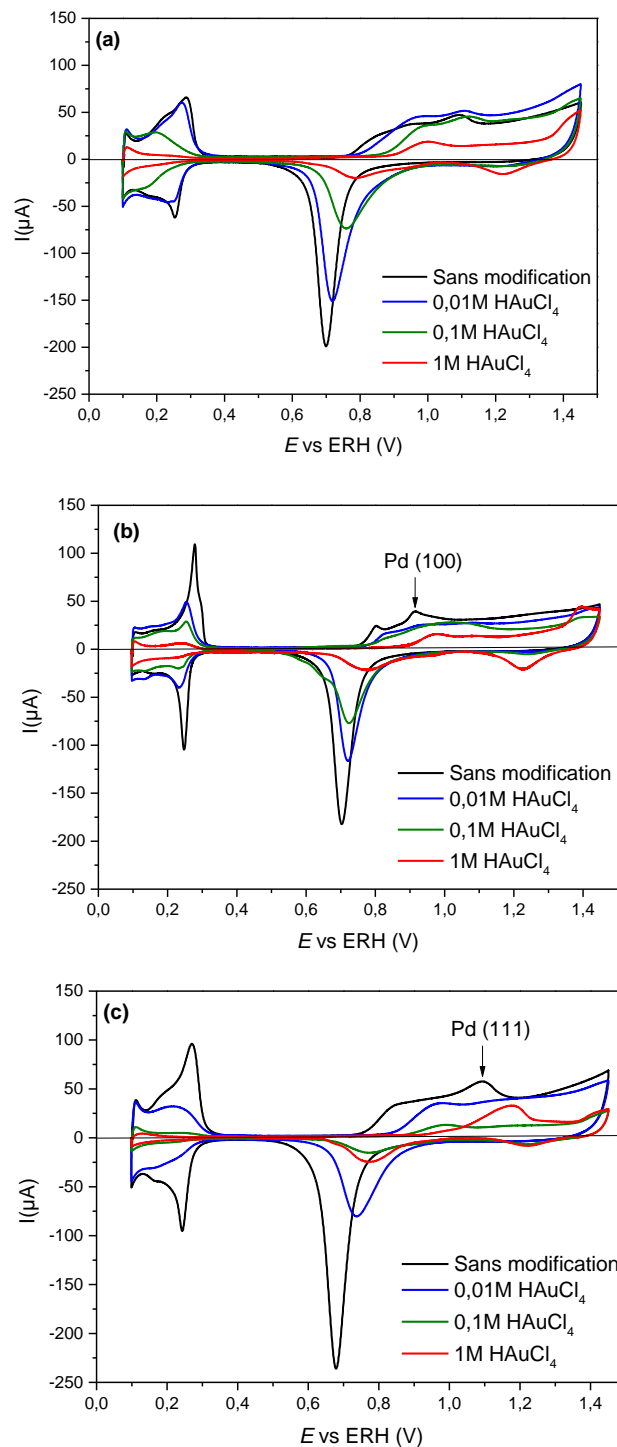


Figure 49 – Voltammogrammes en milieu acide (H_2SO_4 0,5M) des (a) nano-sphères, (b) nano-cubes et (c) nano-octaèdres de palladium avec différents taux de recouvrement en or entre 0,100 et 1,450 V vs ERH. (Vitesse de variation linéaire de potentiel = $0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$).

Dans la région de potentiel de formation des oxydes de palladium de surface, entre 0,7 V / ERH et 1,45 V / ERH, la modification de la surface de palladium par des ad-atomes d'or conduit dans un premier temps à la disparition des pics d'oxydation à 0,9 V / ERH pour les nano-cubes et 1,1 V / ERH pour les nano-octaèdres, qui ont été préalablement attribués respectivement à la formation d'oxyde sur les domaines de surfaces Pd(100) et Pd(111). Cette remarque confirme que les domaines de surface sont préférentiellement recouverts par les atomes d'or. La seconde observation importante est que le recouvrement partiel du palladium par l'or retarde l'oxydation de la surface de palladium ; il est visible sur la figure 49 que ce processus débute à plus haut potentiel lorsque le recouvrement en or augmente. La troisième observation importante est que la charge dans le pic de réduction des oxydes de palladium, dans la gamme de potentiels de 0,6 V / ERH à 0,9 V / ERH diminue avec l'augmentation de la concentration en acide aurique dans la solution de dépôt, confirmant l'augmentation du recouvrement par l'or qui avait été proposé à partir de l'étude de la zone hydrogène. Le plus intrigant ici, c'est le déplacement de la position du pic de réduction vers les plus hauts potentiels à mesure que le taux de recouvrement en or augmente. Ce comportement conduit à la conclusion que le dépôt spontané d'ad-atomes d'or sur des nanoparticules de palladium ne consiste pas seulement en l'adsorption d'atomes d'or à la surface du palladium, mais aussi en leur insertion, au moins partiellement, dans les premières couches atomiques de palladium pour conduire à la formation d'alliages.

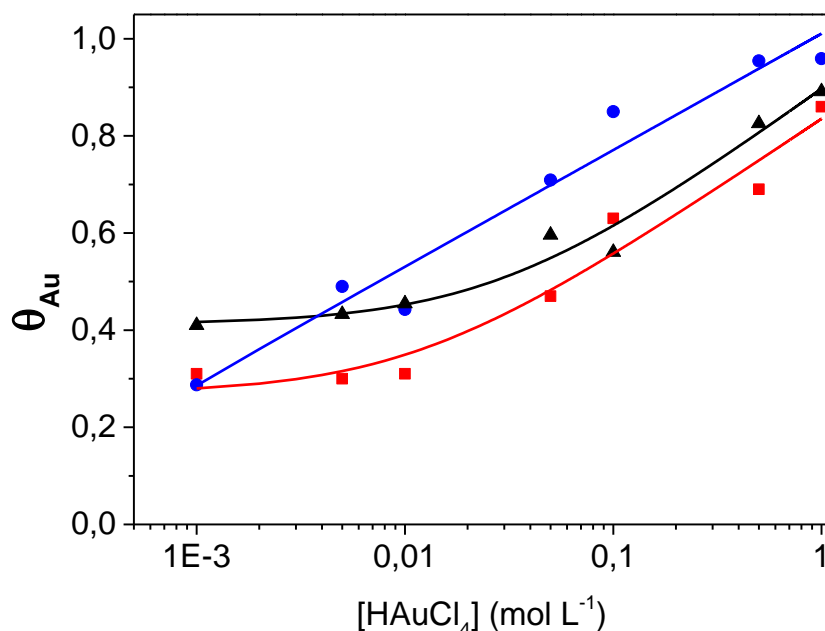


Figure 50– Tracé de la couverture en Au (θ_{Au}) après immersion dans une solution de $H[AuCl_4]$ à $T = 293$ K en fonction de la concentration en $H[AuCl_4]$. Ligne noire pour les nano-sphères, ligne rouge pour les nano-cubes et ligne bleue pour nano-octaèdres.

La composition des alliages de PdAu a été calculée e utilisant de nouveau la méthode de Rand et Wood [111] et les résultats sont donnés dans le **tableau 15**. Dans les conditions expérimentales utilisées pour le présent travail, le taux d'or dans les alliages de surface augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide aurique dans la solution de dépôt de 0,01 M à 1,00 M. Pour la plus faible concentration d'acide aurique, la formation d'alliage de surface PdAu est prédominante, et aucunes ou très peu (non détectables) de structures d'or non-allié sont formées. Comme la concentration en acide aurique augmente, le ratio entre l'or « pur » de surface et les alliages PdAu de surface augmente. Ce fait suggère qu'une partie des atomes d'or sont seulement déposés à la surface du palladium sans former d'alliages pour les concentrations d'acide aurique élevées. Il est aussi intéressant de remarquer que pour les forts recouvrements en or, deux alliages de surface, de compositions différentes, sont obtenus (apparition de deux pics de réduction entre 0,70 V / ERH and 1.20 V / ERH). Tous les échantillons montrent d'abord une première composition atomique d'alliage de surface de Pd 86 at% / Au 14 at%, c'est-à-dire proche d'une structure de surface Pd_6Au_1 , qui pourrait correspondre à la structure de volume thermodynamiquement stable Pd_3Au [143]. L'alliage avec cette composition de surface représente de loin la principale contribution à la surface totale électrochimique réelle de tous les alliages de surface.

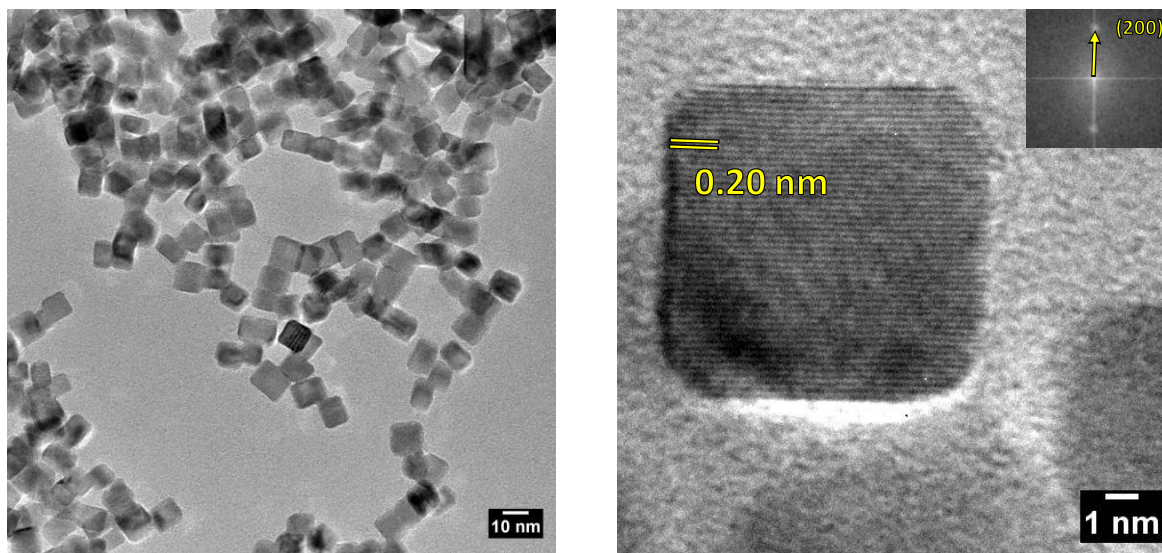


Figure 51 – Images de microscopie électronique à différents grossissements des nano-cubes de palladium après immersion dans une solution de 0,1mol/L de HAuCl_4

La figure 51 représente les images de haute résolution de microscopie électronique à transmission des nano-cubes de palladium après immersion dans une solution de 0,1mol/L de HAuCl_4 . Ces images montrent que la forme des nanoparticules n'est pas altérée par le dépôt d'ad-atomes d'or. De plus les ad-atomes ne se déposent qu'à la surface des nanoparticules sans former d'amas.

Tableau 15 – Résultats des caractérisations électrochimiques des catalyseurs Pd à forme contrôler

| | C_{HAuCl_4} (mol L ⁻¹) | Pd/Au alloy comp (at%) | S_{PdAu} (cm ²) | S_{Au} (cm ²) | S_{Total} (cm ²) |
|-------|--|---------------------------|---|---------------------------------------|--|
| Pd-NS | 0,01 | 96/4 | 6,46 | 0,00 | 6,46 |
| | 0,10 | 88/12 | 5,07 | 0,04 | 5,11 |
| | 1,00 | 62/38 86/14 | 1,00 0,67 | 1,00 | 2,67 |
| Pd-NC | 0,01 | 98/2 | 6,95 | 0,00 | 6,95 |
| | 0,10 | 96/4 | 2,96 | 0,08 | 3,04 |
| | 1,00 | 50/50 86/14 | 0,10 1,24 | 1,34 | 2,68 |
| Pd-NO | 0,01 | 94/6 | 3,06 | 0,00 | 3,06 |
| | 0,10 | 68/32 86/14 | 0,38 1,12 | 0,53 | 2,03 |
| | 1,00 | 64/36 86/14 | 0,12 1,00 | 0,41 | 1,53 |

6.4 Oxydation du glucose en cellule 3 électrodes

Des courbes de polarisation (correspondant au troisième cycle de voltammétrie stable compris entre 0,050 et 0,750 V vs ERH) pour l'électro-oxydation du glucose 0,1 M ont été enregistrées dans un électrolyte aqueux NaOH 0,1 M sur des nanoparticules de palladium purs et sur des nanoparticules de palladium modifiées par dépôt spontané d'or.

Comme toutes les électrodes sont chargées avec la même masse de nanoparticules de palladium, la figure 51 compare l'activité massique, en termes de densité de courant en fonction du potentiel d'électrode, des nano-sphères de palladium (ligne noire), nano-cubes de palladium (ligne rouge) et des nano-octaèdres (ligne bleue). La courbe de polarisation pour l'oxydation du glucose sur le substrat en or pur est également donnée sur la Figure 52, elle montre une activité relativement importante à partir de 0,3 V vs ERH. Cependant, il est probable que, le cas échéant, la contribution réelle du substrat aux courants enregistrés sur des couches denses de nanoparticules de palladium (un film noir se forme à la surface du substrat d'or) soit beaucoup plus faible en raison de la couverture de surface et la consommation de glucose au niveau des nanoparticules de palladium (diminution de la concentration en glucose au niveau du substrat d'or).

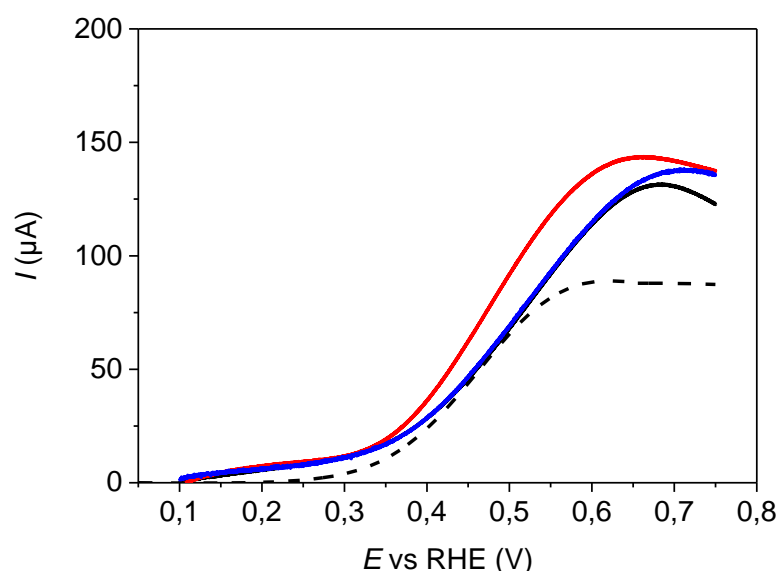


Figure 52 – Courbes de polarisation enregistrées pour l'électro-oxydation du glucose 10^{-1} mol L $^{-1}$ dans un électrolyte aqueux de NaOH 10^{-1} mol L $^{-1}$ (T = 293 K, Vitesse de variation linéaire de potentiel : 5 mV s $^{-1}$) sur des nanoparticules de palladium non modifiées : ligne noire pour les nano-sphères, ligne rouge pour les nano-cubes et ligne bleue pour les nano-octaèdres. L'activité du substrat en or pur est représentée par les lignes pointillées en noir.

Quoi qu'il en soit, il est clair que les nano-cubes présentant des domaines de surface définis (100) conduisent à une activité plus élevée que les nano-octaèdres à orientation de surface préférentielle (111) et nano-sphères sans orientation de surface préférentielle, car des densités de courant plus élevées sont enregistrées dès le début de l'oxydation au potentiel de 0,350 V / ERH. Dans la plage de potentiels allant de 0,350 V / ERH à 0,550 / 0,600 V / ERH, les surfaces de palladium ne devraient pas adsorber d'espèces hydroxyde, et il a été démontré que les nanoparticules de palladium à forme ne sont actives pour l'oxydation des polyols que pour des potentiels supérieurs à 0,60 V vs ERH [144,145]. Par conséquent, la voie d'oxydation n'implique pas un mécanisme semblable à celui de Langmuir-Hinshelwood. L'étude de l'oxydation du glucose sur le platine a montré que la gluconolactone était formée à des potentiels bas et intermédiaires qui, après désorption de la surface, pouvaient être hydrolysés en gluconate par des hydroxydes dans l'électrolyte alcalin [58,120,121]. Nous proposons raisonnablement que le même mécanisme se produise aux surfaces de palladium, en raison de la similitude du comportement catalytique du platine et du palladium [146]. Par conséquent, l'activité plus élevée des nano-cubes dans la plage de potentiel de 0,350 V à 0,750 V vs ERH est liée à la plus grande capacité des domaines de surface (100) à adsorber le glucose et / ou à désorber la gluconolactone. Il convient de noter qu'une observation similaire a été faite par Zalinee et al. [145] pour l'électro-oxydation du glycérol sur des nanoparticules de palladium à forme.

La Figure 53 permet de comparer les courbes de polarisation enregistrées après modification des surfaces des nanoparticules de palladium par immersion pendant 1 minute dans une solution de HAuCl_4 à 0,01 M, 0,10 M et 1,00 M. La première remarque est que la modification de la surface du palladium améliore considérablement l'activité à faibles potentiels, car des densités de courant plus élevées sont observées dès 0,150 V / ERH jusqu'à environ 0,600 V / ERH pour toutes les électrodes. La tendance semble être la suivante : plus la couverture en or est élevée, plus l'activité est importante. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents obtenus pour l'oxydation du glucose sur les alliages $\text{Pd}_x\text{Au}_{10-x}$ sur support carbone, montrant que le potentiel de démarrage le plus faible et l'activité la plus élevée ont été atteints avec $\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$ et $\text{Pd}_1\text{Au}_9/\text{C}$ (compositions atomiques) avec des compositions de surfaces respectives de Pd 28% / Au 72% et de Pd 22% / Au 78%.

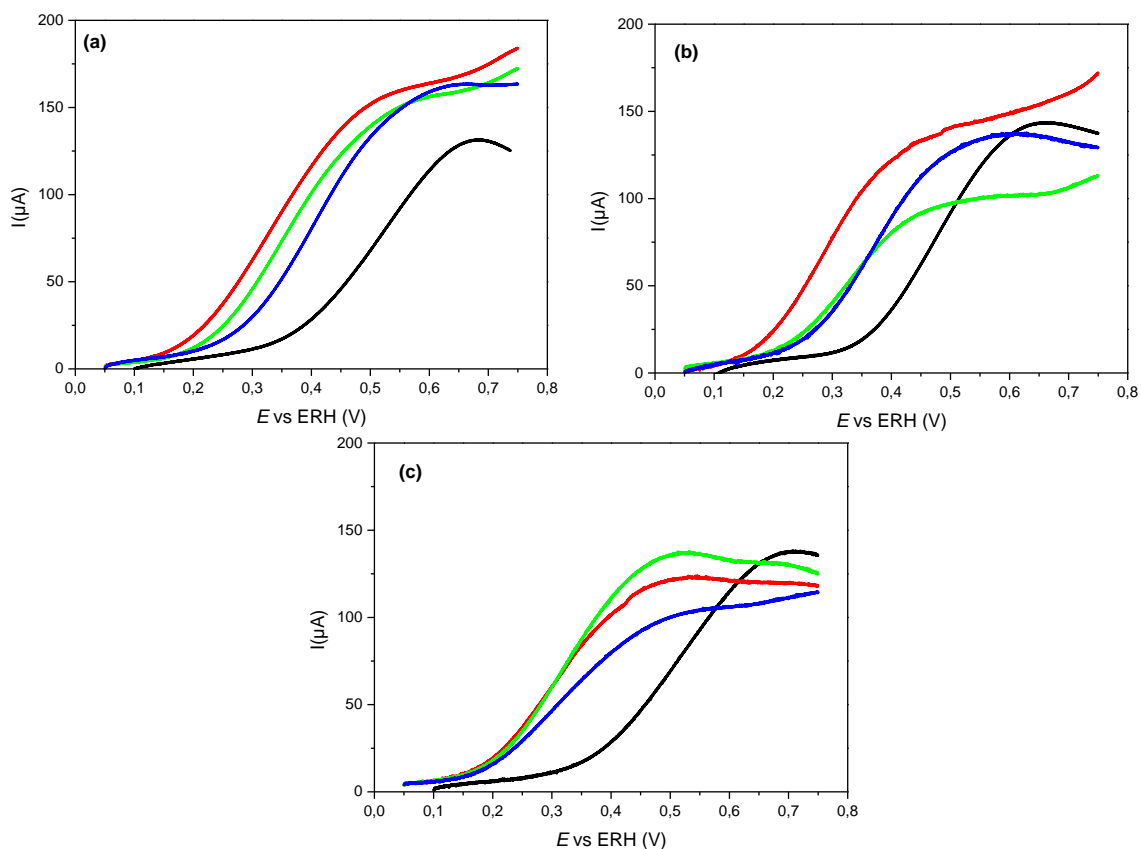


Figure 53 – Courbes de polarisation enregistrées pour l'électro-oxydation du glucose $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ dans un électrolyte aqueux de NaOH à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ($T = 293 \text{ K}$, Vitesse de variation linéaire de potentiel : 5 mV s^{-1}) sur des nanoparticules de palladium modifiées par immersion d'une minute dans les solutions du HAuCl_4 : (a) nanosphères, (b) nanocubes et (c) nano-octaèdres. Les lignes noires correspondent aux particules avant modification, les lignes bleues après une minute d'immersion dans du HAuCl_4 $0,01 \text{ M}$, les lignes vertes après une minute d'immersion dans du HAuCl_4 $0,10 \text{ M}$ et les lignes rouges après une minute d'immersion dans du HAuCl_4 $1,00 \text{ M}$.

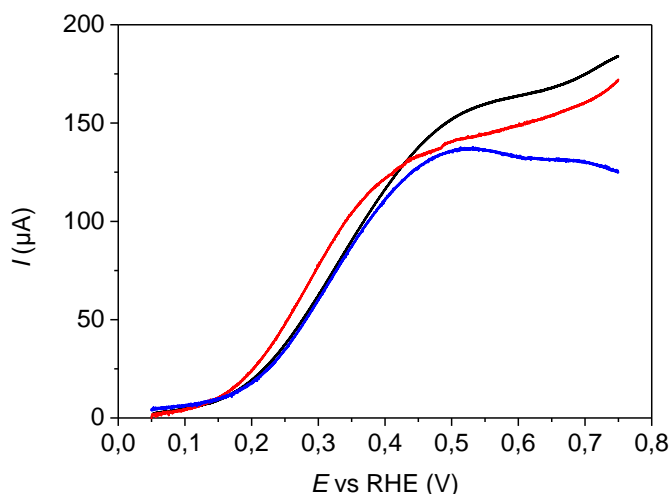


Figure 54 - Courbes de polarisation enregistrées pour l'électro-oxydation du glucose $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ dans un électrolyte aqueux de NaOH à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ($T = 293 \text{ K}$, vitesse de variation linéaire de potentiel : 5 mV s^{-1}) sur des nanoparticules de palladium modifiées après immersion d'une minute dans une solution de HAuCl_4 à $1,00 \text{ M}$: ligne noire pour les nano-sphères, ligne rouge pour les nano-cubes et ligne bleue pour les nano-octaèdres.

Ici, il est difficile d'éliminer l'effet de l'alliage de surface sur celui de nanostructures d'or non alliées sur les nanoparticules de palladium vis-à-vis de la réaction d'oxydation du glucose. Pour la faible concentration en HAuCl_4 (0,01 M), la formation d'alliages de surface de palladium-or est mise en évidence par le décalage de la position du pic de réduction, alors qu'aucun pic de réduction lié à des structures en or pur n'a pu être détecté. Toutes les nanoparticules de palladium modifiées ont entraîné un décalage important des courbes de polarisation vers les potentiels les plus bas, ce qui semble indiquer que la formation d'alliages de surface palladium-or permet d'augmenter l'activité à des potentiels d'électrodes faibles. Pour des concentrations plus élevées en HAuCl_4 , l'augmentation de la teneur en or dans les alliages de surface semble améliorer l'activité catalytique des nanoparticules de palladium. Dans le même temps cependant, une augmentation de la surface électrochimique de l'or pur se produit également, et cette structure en or pur peut également jouer un rôle dans l'amélioration globale de l'activité. Cependant, la comparaison des résultats de nos travaux discutés dans le chapitre précédent avec ceux des travaux antérieurs concernant l'électro-oxydation du glucose sur des catalyseurs Pd-Au/C non-alliés montre que le déplacement du début de la vague d'oxydation est beaucoup plus important dans le cas d'alliage que dans le cas de matériaux non-alliés (mélange de nanoparticules de Pd et d'or sur le même support carboné) [61], ce qui semble indiquer que les alliages de surface jouent un rôle important dans l'activité catalytique. Pour finir, cette dernière étude montre clairement que la modification des nanoparticules de palladium par des dépôts spontanés d'or conduit à améliorer l'activité catalytique de ces dernières.

6.5 Conclusion

Les synthèses de nanoparticules de palladium à distributions de taille et de forme contrôlées ont été réalisées avec succès. Les caractérisations par MET et voltammétrie en milieu acide ont confirmé l'orientation de surface préférentielle (100) pour les nano-cubes, l'orientation de surface (111) pour les nano-octaèdres et l'absence d'orientation préférentielle pour les nano-sphères. La comparaison des courbes de polarisation enregistrées sur des nanoparticules de palladium pur pour l'électro-oxydation du glucose en milieu alcalin a montré que l'activité dépendait des principaux domaines de surface présentés par les nanoparticules de palladium : les nano-cubes avec principalement des domaines de surface

(100) présentent une activité supérieure aux nano-octaèdres, avec principalement des domaines de surface (111), et aux nano-sphères, sans domaines de surface préférentiels. Les électrodes avec des nano-octaèdres et des nano-sphères ont mené à la même activité, ce qui montre clairement que les domaines (100) sont les plus actifs dans une plage de potentiel supérieure à 0,300 V vs ERH. La modification contrôlée des surfaces de palladium a été réalisée par adsorption d'or spontanée afin de contrôler la couverture de surface. Les observations suivantes ont été faites :

- à de faibles taux de recouvrement en or, les dépôts spontanés d'or sur les nanoparticules de palladium conduisent à la formation de structures de surface avec des comportements d'alliages de surface ;
- pour des taux de recouvrement en or élevés, des structures d'alliages et des structures d'or non alliées sont formées à la surface des nanoparticules de palladium ;
- pour des taux de recouvrement élevés en or, deux alliages de surface PdAu de compositions différentes coexistent, le premier de composition atomique Pd₈₆Au₁₄, le second étant plus riche en or ;
- la modification des nanoparticules de palladium par l'or augmente l'activité vis-à-vis de l'oxydation du glucose, les nano-cubes modifiés avec de l'or restant les plus actifs ;
- bien qu'il semble que la formation de structures à comportement d'alliage Pd-Au à la surface des nanoparticules de palladium ait un effet important sur l'activité catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation du glucose, il n'est pas possible d'éliminer le rôle des structures d'or non allié sur l'amélioration globale de l'électroactivité.

Bien que ces résultats apportent quelques éclaircissements sur la structure de surface des systèmes Pd-Au à l'échelle nanométrique, la relation entre cette structure de surface et le comportement électro-catalytique doivent encore être mieux compris. En effet, l'établissement d'une relation matériau/comportement électro-catalytique est essentiel d'un point de vue fondamental pour la détermination des mécanismes réactionnels et d'un point de vue pratique pour la conception rationnelle de catalyseurs actifs et sélectifs pour l'oxydation des aldoses. À cette fin, il est tout d'abord nécessaire de mettre au point une méthode de détermination des rapports des domaines de surface (100) et (111) sur les nanoparticules de palladium et de procéder à des recherches plus approfondies sur la cinétique de la formation des alliages de surface PdAu. Ces recherches permettront de fixer les paramètres expérimentaux permettant de synthétiser des nanoparticules bien

caractérisées, modifiées uniquement par des alliages de surface à base de PdAu de compositions contrôlées, et/ou par des alliages de surface de PdAu de compositions contrôlées associées à de l'or non allié, et de proposer une structure /comportement cohérent avec le comportement électro-catalytique.

7- Conclusion et perspectives

Il est nécessaire pour notre société thermo-industrielle de se passer de « l'or noir » dans tous ses domaines d'activités (transports, énergie, agriculture, etc.). Les raisons qui poussent à viser une société sans pétrole (et sans source d'énergies fossiles de manière générale) sont nombreuses. Trois points montrant la nécessité du changement ont été soulevés dans le chapitre 1 :

- La raréfaction du pétrole : le pic de production du pétrole conventionnel ayant été atteint il y a environ dix ans et la difficulté des pétroles non conventionnels à être rentables au niveau financier, le stock de pétrole disponible ne croît plus. De plus, l'émergence de nouvelles puissances économiques (notamment asiatiques, comme la Chine et l'Inde), dont le système de croissance a été calqué sur les modèles des sociétés thermo-industrielles, vient accroître la demande de pétrole sur des stocks en contraction.
- Le changement climatique : l'utilisation du pétrole a eu pour conséquence non désirée l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la température moyenne du globe. Cette augmentation de température entraîne des comportements climatiques extrêmes (cyclones, sécheresses, tempêtes, montées du niveau des océans, etc.) de plus en plus fréquents et intenses. Si cette augmentation est trop importante (5°C), notre planète bleue deviendra une planète étuve, incapable d'abriter des êtres vivants. De nombreux gouvernements, au travers des accords de Paris, déclarent vouloir limiter l'augmentation de la température à 1,5°C/2°C. Ceci implique la diminution radicale (voir l'arrêt total) de l'utilisation du pétrole et autres énergies fossiles.
- La pollution autre que les gaz à effet de serre : l'industrie pétrolière a un impact conséquent sur l'environnement. Son extraction, son transport, ou encore l'utilisation de ses dérivés comme le plastique polluent les sols, l'eau et l'air, accélérant ainsi la diminution de la biodiversité.

Le laboratoire de chimie de Poitiers IC2MP, et en particulier l'équipe MédiaCat (E4) au sein de laquelle a été réalisée cette thèse, cherche et développe des solutions pour remplacer le pétrole, en s'appuyant sur l'utilisation de ressources renouvelables ayant peu d'impacts sur l'environnement. Parmi les ressources renouvelables, la cellulose et l'hémicellulose sont des biopolymères non-alimentaires qui permettent d'accéder après traitements à des molécules

plateformes, et en particulier au glucose et au xylose, qui peuvent être fonctionnalisées pour leur donner un intérêt industriel ou une valeur ajoutée. Dans cette optique, et à partir d'informations obtenues dans la littérature, la thèse s'est focalisée sur l'électro-oxydation sélective du glucose et du xylose vers le gluconate et le xylonate. Pour ce faire, les travaux ont suivi deux objectifs principaux :

- Évaluer le comportement électro-catalytique des catalyseurs Pd/C, Au/C et d'alliages bimétalliques Pd_xAu_{10-x}/C (x = 1, 3, 5, 7, 9) pour l'électro-oxydation du glucose et du xylose à température ambiante.
- Faire cette même évaluation pour le glucose sur des nanoparticules de palladium à distribution de formes et de tailles contrôlées avec et sans ajout d'ad-atomes d'or.

Afin d'atteindre ces objectifs, des catalyseurs nano-structurés à base de palladium et d'or ont été synthétisés par la méthode de microémulsion *water in oil*. Les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C de différentes compositions ont été caractérisés par des méthodes physicochimiques (ATG, SAA, MET, XRD) permettant d'obtenir des informations sur la quantité, la composition et la taille de manière globale. Afin d'obtenir des informations sur la composition de la surface des catalyseurs, une méthode électrochimique a été réalisée permettant de sonder uniquement les atomes de surface et de déterminer la composition de surface moyenne des nanoparticules dans le même électrolyte que celui de leurs utilisations ultérieures pour l'oxydation de sucres.

Plusieurs tendances ont pu être déduites de ces caractérisations physicochimiques :

- Pd et Au sont alliés au sein des structures bimétalliques ;
- Les compositions réelles de volume des nanoparticules sont conformes à celles attendues ;
- Les compositions des alliages Pd/Au de surface sont différentes de celles du volume des nanoparticules déterminées par SAA et DRX ;
- À faible teneur d'or, la surface des nanoparticules contient un alliage PdAu et des zones de palladium non allié, et est riche en palladium par rapport à la composition de volume ;
- À forte teneur en or, la surface des nanoparticules contient plusieurs alliages PdAu de différentes compositions et des zones d'or non allié, et sa composition s'approche de celle de volume ;

- La composition de surface des matériaux Pd_xAu_{10-x} est différente de celle en volume, riche en palladium par rapport à la composition de volume obtenue par spectroscopie atomique d'absorption et par DRX.

Une fois les catalyseurs caractérisés, ils ont été utilisés pour étudier les réactions d'oxydation du glucose et du xylose.

Les activités et sélectivités des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C pour les réactions d'électro-oxydation du glucose et du xylose ont été étudiées par voltamétrie et spectroscopie infrarouge *in situ*. Le catalyseur Pd₃Au₇/C s'est révélé être de meilleure composition, en termes d'activité et de sélectivité élevées vers le gluconate et le xylonate, en évitant de briser les liaisons C-C à très bas potentiel (aux alentours de 0,3V vs ERH). Des chronoampérométries de 6h à une tension de 0,4 V à 293 K, dans une cellule d'électrolyse de 25 cm² ont été réalisées. Suite à l'analyse des produits de réaction par HPLC et RMN ¹H, plusieurs nouveaux éléments ont été révélés :

- L'adsorption des aldoses à bas potentiels sur les catalyseurs riches en palladium est dissociative, conduisant à la formation de CO_{ads}, tandis que pour les catalyseurs avec un taux d'or ≥70 at%, cette réaction est évitée ;

- Un début de vague d'oxydation plus bas (environ 0,1 V / ERH), une tolérance plus élevée à l'empoisonnement et une sélectivité plus forte vers le gluconate ou le xylonate ont été obtenus avec le catalyseur Pd₃Au₇/C pour l'oxydation du glucose et du xylose, que ceux proposés dans la littérature pour des surfaces électro-catalytiques à base de Pt- [56], Pd- [108] and Au- [59,61], dans des conditions expérimentales similaires ;

- La sélectivité en gluconate a été de 87 % pour une électro-conversion du glucose de 67% (à 0,4 V pendant 6 h), et même supérieure pour des temps d'électrolyse plus courts (conversion plus faible) ;

- La sélectivité en xylonate a été supérieure à 92% pour une conversion de 45% (à 0,4 V pendant 6 h), atteignant même 100% pour 1 et 2 h d'électrolyse ;

Grâce à ces très hautes sélectivités en gluconate et en xylonate à une tension de cellule très faible, la production d'acide gluconique et d'acide xylonique peut être réalisée avec une consommation d'énergie électrique faible. Le coût en énergie pour la production de 1 tonne d'acide gluconique ou xylonique se situerait entre 32 € et 36 € / tonne (avec une coproduction de 12 à 13 kg d'hydrogène de haute pureté). Ce coût représente moins de 7% du coût global

de l'acide gluconique ou gluconate de sodium produit industriellement à l'aide de produits et processus biotechnologiques, qui varie entre 600 et 750 US \$ (520 à 650 €) par tonne (Biotechnologie Cie., Ltd de Dezhou Huiyang, Wuxi Fengmin Environmental Technology Development Co., Ltd, etc.).

L'augmentation des concentrations d'aldose ou des tensions de cellules d'électrolyse montre une diminution de la sélectivité dans tous les cas de figures. L'augmentation de la tension favorise la rupture de liaison C-C tandis que l'augmentation de la concentration entraînent une accélération de la dégradation spontanée des aldoses en milieu alcalin. Il est donc inutile d'augmenter ces paramètres. Pour l'avenir, des études plus approfondies des cinétiques et mécanismes de dégradation spontanée ou induite par le potentiel d'électrode seront nécessaires.

Les meilleurs résultats ont donc été obtenus pour l'oxydation du glucose et du xylose à une concentration de 0.1 mol L^{-1} (18 g L^{-1} pour le glucose et 15 g L^{-1} pour le xylose), à une tension de cellule de 0,4 V.

Les nanoparticules de palladium à distributions de taille et de forme contrôlées ont été caractérisées par MET et voltamétrie en milieu acide. Ces caractérisations ont montré la réussite des synthèses et ont confirmé l'orientation de surface préférentielle (100) pour les nano-cubes, l'orientation de surface (111) pour les nano-octaèdres, ainsi que l'absence d'orientation préférentielle pour les nano-sphères. L'activité de ces catalyseurs pour l'électro-oxydation du glucose dépend principalement des domaines de surface. En comparant les courbes de polarisation enregistrées sur ces catalyseurs pour l'électro-oxydation du glucose en milieu alcalin, l'activité la plus élevée est celle des nano-cubes et des nano-octaèdres, respectivement avec principalement des domaines de surface (100) et (111), suivie des nano-sphères, sans domaines de surface préférentiels. Les électrodes avec des nano-octaèdres et des nano-sphères ont mené à la même activité, ce qui montre clairement que les domaines (100) sont les plus actifs dans une plage de potentiel supérieure à 0,300 V vs ERH. L'ajout d'atomes d'or a été réalisé par adsorption spontanée d'or afin de contrôler la couverture de surface. Les observations suivantes ont été faites :

- à taux de recouvrement faibles en or, les dépôts spontanés d'or sur les nanoparticules de palladium conduisent à la formation de structures de surface avec des comportements d'alliages de surface ;

- à taux de recouvrement élevés en or, des structures d'alliages et des structures d'or non alliées sont formées à la surface des nanoparticules de palladium ;
- pour des taux élevés en or, deux alliages de surface PdAu de compositions différentes coexistent, le premier de composition atomique Pd₈₆Au₁₄, le second étant plus riche en or ;
- l'ajout d'or augmente l'activité pour l'oxydation du glucose, les nano-cubes avec de l'or restant les plus actifs ;
- L'amélioration globale de l'électroactivité ne peut pas être attribuée seulement à la formation de structures à comportement d'alliage Pd-Au, car il n'est pas possible d'éliminer le rôle des structures d'or non allié.

Ces résultats apportent quelques éclaircissements sur la structure de surface des systèmes Pd-Au à l'échelle nanométrique même si la relation entre cette structure de surface et le comportement électro-catalytique doit encore être mieux compris. D'un point de vue fondamental, établir une relation matériau/comportement électro-catalytique est essentiel pour la détermination des mécanismes réactionnels. Cette relation, de façon pratique, permet la conception rationnelle de catalyseurs actifs et sélectifs pour l'oxydation des aldoses. La mise au point d'une méthode afin de déterminer les rapports des domaines de surface (100) et (111) est nécessaire, tout comme une étude plus approfondie de la cinétique de formation des alliages de surface or/palladium. Avec la mise au point d'une telle méthode et la connaissance de la cinétique de formation des alliages, les paramètres expérimentaux pourront être fixés de manière à obtenir des nanoparticules avec une structure et une composition de surface contrôlées. Ainsi, il sera possible de proposer une structure /un comportement cohérent avec le comportement électro-catalytique.

Comme montré lors de cette thèse, l'oxydation sélective du glucose conduit généralement à obtenir de l'acide gluconique car l'oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique est très difficile à réaliser et cette réaction reste un des problèmes importants de la chimie organique. Cependant, la D-glucuronolactone et l'acide D-glucarique sont des composés très intéressants pour, par exemple, des effets hépatoprotecteurs et comme ingrédient commun dans les boissons énergisantes pour le premier et comme précurseur pour les industries du plastique et du textile, pour le second.

Pour aller plus loin, l'étude de l'électro-oxydation du glucose et du xylose en milieux eutectiques profonds peut être une excellente piste. En effet les solvants sont constitués soit de choline, urée et glucose (ou xylose), soit directement de choline et glucose (ou xylose). Sans

présence d'eau, et donc sans source d'oxygène disponible, la réaction a de grandes chances d'être différente. En effet, d'autres fonctions que la fonction anomérique, pourraient être alors attaquées donnant lieu à des lactones ou des cétones.

Quelques expériences préliminaires ont été effectuées pour mesurer la quantité d'eau par un dosage Karl Fischer, qui permet de titrer la teneur en eau dans un échantillon de solution organique. Ce titrage est basé sur l'oxydation du diiode sur le dioxyde de soufre :



Le titrage est effectué dans une cellule à 3 électrodes : deux électrodes de platine (anode et cathode) et une électrode de détection à la fin du titrage. Le diiode est généré préalablement à l'anode par application d'un courant de 400 mA. Puis, lorsque l'appareil l'indique, un échantillon (1 mL) de solvant à analyser est introduit dans la cellule et un courant de 10 μ A est instauré entre les deux électrodes. À l'anode, l'iodure va s'oxyder en iode, tandis que les protons (H^+) vont se réduire à la cathode produisant de l'hydrogène (H_2). Lorsque la totalité de l'eau présente dans le milieu a réagi avec le dioxyde de soufre et l'iode, l'excès d'iode est directement oxydé, provoquant un courant supplémentaire qui est contrecarré par une variation brusque du potentiel. La masse d'eau peut être déterminée à partir des équations 35 et 36 :

$$Q = I \times t \quad (35)$$

$$m = \frac{QM}{Fn} \quad (36)$$

où Q est la charge électrique, I l'intensité du courant, t le temps de réaction, M , la masse molaire moléculaire de l'eau, F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés.

Lors des expériences préliminaires, le pourcentage d'eau en masse dans les eutectiques profonds oscillait entre 0,5 % et 1,14 %. Des expériences ont été effectuées en température jusqu'à 80°C et les premiers résultats montrent une activité des catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C en présence de glucose dans le milieu. Des études de sélectivité par infrarouge *in situ* devront être réalisées dans le futur pour vérifier le type de fonctions chimiques formées par oxydation du glucose dans de tels milieux.

Une autre voie envisagée pour favoriser l'oxydation d'une autre fonction que la fonction anomérique consiste à protéger cette fonction anomérique réductrice par un groupement méthyle et à effectuer l'oxydation du groupement alcool primaire. L'oxydation du méthylglucose a en effet été réalisée par catalyse hétérogène. Hua et al. [cxlvii,cxlviii] ont mis au point des catalyseurs $Pd/La_{0,5}Pb_{0,5}Mn_{0,9}Sn_{0,1}O_3$ et $Pd/CuO-Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ et ont effectué

la réaction avec un rapport massique catalyseur/méthylglucose de 1/6, à 70 ° C sous agitation et barbotage d'oxygène. Ils ont signalé un rendement de 60% sur le Pd/La_{0,5}Pb_{0,5}Mn_{0,9}Sn_{0,1}O₃ et de 90% sur le Pd/CuO-Ce_{0,5}Mn_{0,5}O₂ pour les produits désirés, i.e. acide glucuronique et glucuronolactone après hydrolyse acide. Omri et al. [cxliv] ont utilisé la méthode mise au point par Zhao [cl] pour l'oxydation d'alcools primaires en acide carboxylique, et ont annoncé avoir obtenu un rendement de 90 % en composé de type glucuronique avec des catalyseurs constitués de TEMPO greffé sur des supports de TiO₂, AlO₂ et CeO₂ nano-structurés, avec un rapport molaire catalyseur/méthylglucose de 1/10, à 35 °C. Tous ces procédés sont relativement complexes à mettre en œuvre en termes de fabrication de catalyseur et de conditions de réaction. Dans cette perspective, les travaux de thèse de Neha Neha, doctorante au sein de l'équipe médiaCat de l'IC2MP, en s'appuyant sur les résultats obtenus sur le glucose avec le catalyseur Pd₃Au₇/C et sur d'autres concernant l'oxydation des polyols avec le catalyseur Pt₃Bi₁/C, ont en partie pour but d'étudier l'oxydation du méthylglucose par voie électrochimique en vue d'obtenir la forme glucuronique correspondante de la molécule.

Une autre suite à envisager concerne l'étude de l'oxydation sélective et spécifique de mélanges de sucres. En effet, la dépolymérisation de l'hémicellulose conduit au mélange des monomères qui le constituait. Ainsi les produits obtenus sont principalement des mélanges de xylose, arabinose, glucose, galactose et mannose. Les sucres les plus présents étant le xylose et le glucose, l'électro-oxydation sélective et spécifique d'un sucre par rapport à l'autre pourrait permettre de les séparer. Les expériences de voltammétrie cyclique menées sur les catalyseurs Pd_xAu_{10-x}/C durant cette thèse dans des mélanges glucose/xylose avec différents ratios (50/50, 70/30 et 90/10) ont de nouveau montré que le catalyseur le plus actif est le Pd₃Au₇/C. Les mélanges sont préparés de façon à avoir 0,1 M de sucres (xylose + glucose), avec différents ratios, dans 0,1M de NaOH. Les voltammogrammes de la figure 56 permettent de faire trois observations :

- Quel que soit le ratio glucose/xylose, le potentiel de début de l'oxydation des mélanges correspond au potentiel du début d'oxydation du xylose seul.
- Pour les mélanges riches en glucose, la forme des courbes de polarisation et les activités obtenues sont proches de celles pour le glucose seul.
- Pour le ratio glucose/xylose 50/50 on observe un comportement quasi identique à la courbe de polarisation du xylose pur jusqu'aux environs de 0,5 V vs ERH.

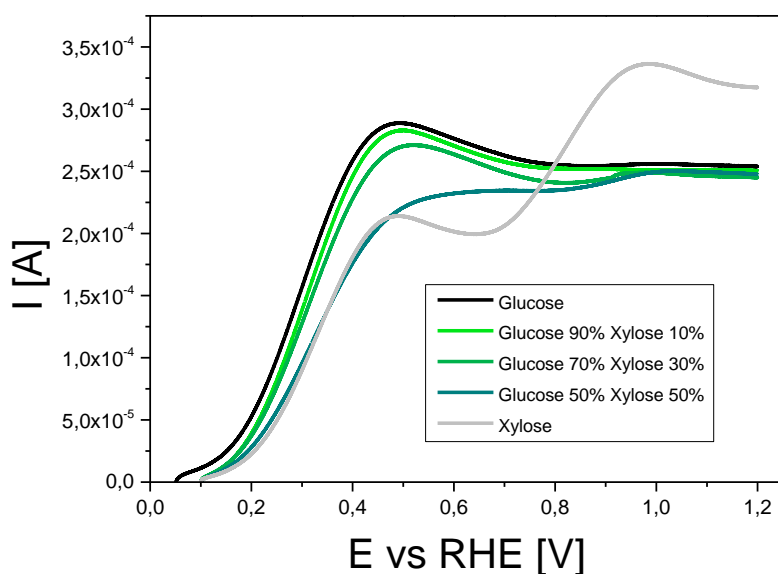


Figure 56 - Courbes de polarisation enregistrées pour l'électro-oxydation du glucose (noire), du xylose (grise) et des mélanges glucose/xylose 90/10, 70/30 et 50/50 (nuances de vert) à 10^{-1} mol L $^{-1}$ dans un électrolyte aqueux de NaOH à 10^{-1} mol L $^{-1}$ (T = 293 K, vitesse de variation linéaire de potentiel : 5 mV s $^{-1}$) sur Pd $_3$ Au $_7$ /C.

Des études préliminaires de spectroscopie infrarouge *in situ* ont été réalisées, et une comparaison des spectres obtenue sur les catalyseurs Pd $_x$ Au $_{10-x}$ /C pour le glucose et le xylose seul avec les spectres obtenus sur les mélanges glucose/xylose. Cette comparaison a permis de déterminer quel sucre s'oxydait à plus bas potentiel en fonction de la composition du catalyseur (**tableau 16**).

Tableau 16 – Premier sucre à s'oxyder en fonction du ratio glucose/xylose et du catalyseur Pd $_x$ Au $_{10-x}$ /C

| | Glucose/Xylose 50/50 | Glucose/Xylose 70/30 | Glucose/Xylose 90/10 |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Au/C | Xylose | Xylose | Glucose |
| Pd $_1$ Au $_9$ /C | Xylose | Xylose | Glucose |
| Pd $_3$ Au $_7$ /C | Xylose | Xylose | Glucose |
| Pd $_5$ Au $_5$ /C | Xylose | Glucose | Glucose |
| Pd $_7$ Au $_3$ /C | Xylose | Glucose | Glucose |
| Pd $_9$ Au $_1$ /C | Xylose | Glucose | Glucose |
| Pd/C | Xylose | Glucose | Glucose |

Ces résultats préliminaires indiquent que la présence de xylose joue un rôle plus important dans le retardement de l'oxydation du glucose sur le palladium que sur l'or. Les

résultats infrarouges montrent que dans le cas du mélange glucose/xylose 50/50, quel que soit le catalyseur, le xylose est préférentiellement oxydé à bas potentiels. Ceci indique que ce sucre s'adsorbe préférentiellement à la surface des catalyseurs, quel que soit leur composition. Pour un ratio molaire glucose/xylose de 90/10, le glucose est oxydé préférentiellement à bas potentiels. La concentration de xylose est probablement trop faible dans ce cas, et l'adsorption compétitive à la surface du catalyseur est en faveur du glucose. Cependant le début de la vague d'oxydation de ce dernier est bien décalé vers de plus hauts potentiels que celui relevé pour une solution de glucose pur. L'hypothèse pour expliquer ce décalage est que le peu de xylose adsorbé plus fortement à la surface décale le début de l'oxydation du glucose. Pour le mélange molaire glucose/xylose, il semble que les catalyseurs riches en palladium oxydent préférentiellement le glucose, tandis que les catalyseurs riches en or oxydent préférentiellement le xylose. Il pourrait donc se produire un changement de comportement catalytique en fonction de la composition de la surface des catalyseurs PdAu : l'équilibre d'adsorption du glucose et du xylose est différent selon la composition de la surface. Cette perspective serait très intéressante à étudier plus en détail dans le futur.

Références

[1] <http://archive.wikiwix.com/cache/?url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Feurostat%2Ftgm%2FrefreshTableAction.do%3Ftab%3Dtable%26plugin%3D1%26pcode%3Dten00081%26language%3Dfr> Archive Eurostat, Accessed 20/05/2019

[2] <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/datalab-35-cc-des-energies-renouvelables-edition-2018-mai2018-c.pdf> P.43, Accessed 20/05/2019

[3] Commission of the European Communities, *Biomass for energy*, UK Section of the international Solar Energy Society, 1979, p. 73

[4] **Y.Sun, J.Cheng**, *Bioresour.Technol.* 83 (2002) 1-11

[5] **M.D. Adsuar-García, J.X. Flores-Lasluisa, F.Z. Azar, M.C. Román-Martínez**, Carbon-Black-Supported Ru Catalysts for the Valorization of Cellulose through Hydrolytic Hydrogenation, *Catalysts* 8 (2018) 572

[6] **A. Gabrieli de Souza, D.B. Rocha, F. Sayuri Kano, D. dos Santos Rosa**, *Valorization of industrial paper waste by isolating cellulose nanostructures with different pretreatment methods*, *Resources, Conservation and Recycling*, 143 (2019) 133-142

[7] **R. Abejo'n**, A bibliometric study of scientific publications regarding hemicellulose valorization during the 2000-2016 period: identification of alternatives and hot topics, *Chem Engineering* 2 (2018) 7

[8] **L. Cao, I.K.M. Yu, Y. Liu, X. Ruan, D.C.W. Tsang, A.J. Hunt, Y.S. Ok, H. Song, S. Zhang**, Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects, *Bioresource Technology* 269 (2018) 465-475

[9] **M.E. Himmel**, *Biomass recalcitrance. Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy*, Blackwell Publishing Ltd, 2009

[10] **H. Zoebelin**, *Dictionary of Renewable Resources*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001

[11] **M. Stöcker**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9200-9211

[12] **B.K. Kamm, M. Gruber, P.R. Kromus**, *Biorefinery systems an overview*, Wiley-VCH, 2006

[13] **P-E. Courty, M. Buee, A.G. Diedhiou, P. Frey-Klett, F. Le Tacon, F. Rineau, M-P. Turpault, S. Uroz, J. Garbaye**, The role of ectomycorrhizal communities in forest ecosystem processes: New perspectives and emerging concepts, *Soil Biology & Biochemistry* 42 (2010) 679-698.

[14] **P.L. Dhepe, R. Sahu**, *Green Chem.* 12 (2010) 2153-2156

[15] **R. Sun**, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Elsevier (2010)

-
- [16] **I.M. O'Hara, Z. Zhang, W.O. Doherty, C.M. Fellows**, In *Green Chemistry for Environmental Remediation*, Sanghi, R.; Singh, V. (Eds.); John Wiley & Sons, Inc., Salem (MA), USA, **2011**, pp. 506-560.
- [17] **M. Benoit, A. Rodrigues, Q. Zhang, E. Fourré, K. De Oliveira Vigier, J.M. Tatibouët, F. Jérôme**, Depolymerization of Cellulose Assisted by a Nonthermal Atmospheric Plasma. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 8964-8967.
- [18] **M. Benoit, A. Rodrigues, K. De Oliveira Vigier, E. Fourré, J. Barrault, J.M. Tatibouët, F. Jérôme**, Combination of Ball-milling and Non-thermal Atmospheric Plasma as Physical Treatments for the Saccharification of Microcrystalline Cellulose. *Green Chem.* 14 (2012) 2212-2215.
- [19] **Q. Zhang, M. Benoit, K. De Oliveira Vigier, J. Barrault, F. Jérôme**, Pretreatment of Microcrystalline Cellulose by Ultrasounds: Effect of Particle Size in the Heterogeneously-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Glucose. *Green Chem.* 15 (2013) 963-969.
- [20] **J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183
- [21] **F.W. Schenck**, Glucose and Glucose-Containing Syrups, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2002
- [22] **E. Koch**, *Pharm. Z. Russland* 25 (1886) 657 ; *Ber. Chem. Ges.* 20 (1887) 145
- [23] **W.T. Schreiber, N.V. Geib, B. Wingfield, S.F. Acree**, *Ind. And Eng. Chem.* 22 (1930) 497
- [24] **P. Sanchez**, thèse: Procédé de production de sirop de xylose par hydrolyse acide de sorgho (1990)
- [25] **R. Adams, V. Voorhees**, "Furfural" *Organic Syntheses, Collective Volume 1* (1921) 280
- [26] **J. S. Martín Del Campo, J. Rollin, S. Myung, Y. Chun, S. Chandrayan, R. Patiño, M.W. Adams, Y.H.P. Zhang**, High-Yield Production of Dihydrogen from Xylose by Using a Synthetic Enzyme Cascade in a Cell-Free System, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (17) (2013) 4587.
- [27] **T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Elliot, L. Lasure, S. Jones, M. Gerber, K. Ibsen, L. Lumberg, S. Kelley**, *Top Value-Added Chemicals from Biomass: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, Department of Energy, Oak Ridge, TN*, (2004)
- [28] **H. Liu, K.N.G. Valdehuesa, G.M. Nisola, K.R.M. Ramos, W.-J. Chung**, *High yield production of D-xylonic acid from D-xylose using engineered Escherichia coli, biores, Technol.* 115 (2012) 244-248.

-
- [29] **A.M. Cañete-Rodríguez, I.M. Santos-Dueñas, J.E. Jiménez-Hornero, A. Ehrenreich, W. Liebl, I. García-García**, *Gluconic acid: properties, production methods and applications- an excellent opportunity for agro-industrial by-products and waste biovalorization*, *Proc. Biochem.* 51 (2016) 1891–1903.
- [30] **H. Hustede, H.-J. Haberstroh, E. Schinzig**, *Gluconic acid*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed., Wiley on line library, (2007)
- [31] **M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra**, *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*, *Green Chem.* 13 (2011) 520–540.
- [32] **A. Tathod, T. Kane, E.S. Sanil, P.L. Dhepe**, *Solid base supported metal catalysts for the oxidation and hydrogenation of sugars*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 388–389 (2014) 90–99.
- [33] **A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa**, *A new chemical process for catalytic conversion of D-glucose into lactic acid and gluconic acid*, *Appl. Catal. A Gen.* 343 (2008) 49–54.
- [34] **A. Mirescu, U. Prüße**, *A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts*, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 644–652.
- [35] **X. Liang, C.-J. Liu, P. Kuai**, *Selective oxidation of glucose to gluconic acid over argon plasma reduced Pd/Al₂O₃*, *Green Chem.* 10 (2008) 1318–1322.
- [36] **P. Gallezot**, *Selective oxidation with air on metal catalysts*, *Catal. Today* 37 (1997) 405–418.
- [37] **S. Karski, I. Witónska**, *Bismuth as an additive modifying the selectivity of palladium catalysts*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 87–92.
- [38] **S. Karski**, *Activity and selectivity of Pd–Bi/SiO₂ catalysts in the light of mutual interaction between Pd and Bi*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 253 (2006) 147–154.
- [39] **S. Biella, L. Prati, M. Rossi**, *Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst*, *J. Catal.* 206 (2002) 242–247.
- [40] **M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi**, *The catalytic activity of “naked” gold particles*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5812–5815.
- [41] **C. Baatz, U. Prüße**, *Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness*, *J. Catal.* 249 (2007) 34–40.
- [42] **C. Della Pina, E. Falletta**, *Gold-catalyzed oxidation in organic synthesis: a promise kept*, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1564–1571.

-
- [43] **P. Bujak, P. Bartczak, J. Polanski**, *Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO₂ in water*, *J. Catal.* 295 (2012) 15–21
- [44] **D. Rinsant, G. Chatel, F. Jérôme**, *Efficient and selective oxidation of d-glucose into gluconic acid under low-frequency ultrasonic irradiation*, *ChemCatChem* 6 (2014) 3355–3359.
- [45] **M. Omri, G. Pourceau, M. Becuwe, A. Wadouachi**, *Improvement of gold-Catalyzed oxidation of free carbohydrates to corresponding aldonates using microwaves*, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 2432–2438.
- [46] **M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau**, *Electrochemical valorization of glycerol*, *ChemSusChem* 5 (2012) 2106–2124.
- [47] **A. Zalineeva, M. Padilla, U. Martinez, A. Serov, K. Artyushkova, S. Baranton, C. Coutanceau, P.B. Atanassov**, *Self-supported Pd-Bi catalysts for the electrooxidation of glycerol in alkaline media*, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 3937–3945.
- [48] **C. Coutanceau, A. Zalineeva, S. Baranton, M. Simões**, *Modification of palladium surfaces by bismuth adatoms or clusters: effect on electrochemical activity and selectivity towards polyol electrooxidation*, *Int. J. Hyd. Energy* 39 (2014) 15877–15886.
- [49] **J. Cobos-Gonzalez, S. Baranton, C. Coutanceau**, *A systematic in situ infrared study of the electrooxidation of C3 alcohols on Pt9Bi1/C catalysts*, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 7155–7164.
- [50] **J. Cobos-Gonzalez, S. Baranton, C. Coutanceau**, *Development of Bi-modified PtPd nanocatalysts for the electrochemical reforming of polyols into hydrogen and value-added chemicals*, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1694–1704.
- [51] **A. Brouzgou, P. Tsiakaras**, *Electrocatalysts for glucose electrooxidation reaction: a review*, *Top. Catal.* 58 (2015) 1311–1327.
- [52] **M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui**, *Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface*, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5561–5568.
- [53] **A. Heller, B. Feldman**, *Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management*, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2482–2505.
- [54] **K.E. Toghiani, R.G. Compton**, *Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1246–1301.
- [55] **P. N. Pintauro, D. K. Johnson, K. Park, M. M. Baizer, K. Nobe**, *The paired electrochemical synthesis of sorbitol and gluconic acid in undivided flow cells. I*, *Journal of Applied Electrochemistry*, March 1984, Volume 14, Issue 2, pp 209–220

-
- [56] **A.T. Governo, L. Proença, P. Parpot, M.I.S. Lopes, I.T.E. Fonseca**, *Electro-oxidation of D-xylose on platinum and gold electrodes in alkaline medium*, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1535–1545.
- [57] **A. Cardoso de Sá, L. Lataro Paim, N. Ramos Stradiotto**, *Sugars electrooxidation at glassy carbon electrode decorated with multi-walled carbon nanotubes with nickel oxy-hydroxide*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7746–7762.
- [58] **B. Beden, F. Largeaud, K.B. Kokoh, C. Lamy**, *Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: identification of reactive intermediates and reaction products*, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 701–709.
- [59] **M. Tominaga, M. Nagashima, K. Nishiyama, I. Taniguchi**, *Surface poisoning during electrocatalytic monosaccharide oxidation reactions at gold electrodes in alkaline medium*, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1892–1898
- [60] **S. Hermans, A. Deffernez, M. Devillers**, *Au–Pd/C catalysts for glyoxal and glucose selective oxidations*, *Appl. Catal. A: Gen.* 395 (2011) 19–27.
- [61] **L. Yan, A. Brouzgou, Y. Meng, M. Xiao, P. Tsiakaras, S. Song**, *Efficient and poisons-tolerant Pd_xAu_y/C binary electrocatalysts for glucose electrooxidation in alkaline medium*, *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 268–274.
- [62] **M. Mougenot, A. Caillard, M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, P. Brault**, *PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol*, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 372–379.
- [63] **C. R. Henry**, Morphology of supported nanoparticles. *Prog. Surf. Sci.* 80 (2005) 92–116.
- [64] **C. R. Henry**, Adsorption and Reaction at Supported Model Catalysts. In “Catalysis and electrocatalysis at nanoparticles surfaces”, eds., Wieckowski, (2003) A., Savinova, E. R., Vayenas, C. G., Marcel Decker, New York, Chapter 7.
- [65] **S.K. Kim, C. Kim, J.H. Lee, J. Kim, H. Lee, S.H. Moon**, Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective hydrogenation of acetylene, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 146–154
- [66] **F.J. Vidal-Iglesias, R.M. Aran-Ais, J. Solla-Gullon, E. Garnier, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu**, Shape-dependent electrocatalysis: formic acid electrooxidation on cubic Pd nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 10258–10265
- [67] **A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau**, Bi-modified palladium nanocubes for glycerol electrooxidation. *Electrochem. Comm.* 34 (2013) 335–338.
- [68] **H. Wang, B. Jiang, T. Zhao, K. Jiang, Y. Yang, J. Zhang, Z. Xie, W. Cai**, Electrocatalysis of Ethylene Glycol Oxidation on Bare and Bi-Modified Pd Concave Nanocubes

in Alkaline Solution: An Interfacial Infrared Spectroscopic Investigation. *ACS Catal.* 7 (2017) 2033–2041

[69] **H. Song, F. Kim, S. Connor, G.A. Somorjai, P. Yang**, Pt Nanocrystals: Shape Control and Langmuir-Blodgett Monolayer Formation. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 188–193.

[70] **J. Solla-Gullón, Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu**, Surface characterization of platinum electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 1359–1373

[71] **F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang**, Platonic Gold Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 3673–3677.

[72] **S. Kim, D.-W. Lee, K.-Y. Lee**, Shape-dependent catalytic activity of palladium nanoparticles for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 391(2014) 48–54.

[73] **F. Largeaud, K.B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy**, *On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of LX⁻ and P-D-glucose on platinum electrodes in acid and basic media*, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 261–269.

[74] **J. Liu, A. Y. Kim, L. Q. Wang, B. J. Palmer, Y. L. Chen, P. Bruinsma, B. C. Bunker, G. J. Exarhos, G. L. Graff, P. C. Rieke, G. E. Fryxell, J. W. Virden, B. J. Tarasevich, L. A. Chick**, *Adv. Colloid Interface Sci.* 69 (1996) 131–180.

[75] **P. Kumar, K. L. Mittal (Eds.)**, *Handbook of Microemulsion, Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc. , (1999).

[76] **T. P. Hoar, J. H. Schulman**, *Nature* 152 (1943) 102-106

[77] **J. H. Schulman, W. Staackenus, L. M. Prince**, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 7716

[78] **S. E. Friberg, P. Bothorel (Eds.)**, *Microemulsions: Structure and Dynamics*, CRC Press, Inc. , (1987)

[79] **R. Schömacker, M. J. Schwuger, K. Stickdor**, *Chem. Rev.* 95 (1995) 849

[80] **M. P. Pileni**, *Nature material* 2 (2003) 145-150

[81] **V. Pillai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, D. O. Shah**, *Adv. Colloid Interface Sci.* 55 (1995) 241-269

[82] **M. de Dios, F. Barroso, C. Tojo, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela**, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 270-271 (2005) 83-87

[83] **R. Aveyard, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher**, *Langmuir* 5 (1989) 1210-1217

-
- [84] **H. H. Ingelsten, R. Ggwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Hlmberg, D. O. Shah**, *J. Collid Interface Sci.* 241 (2001) 104-111
- [85] **I. Capek**, *Adv. Colloids Interface Sci.* 110 (2004) 49-74
- [86] **M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas**, *J. Colloid Interface Sci.* 158 (1993) 446-451
- [87] **J. F. Rivadulla, M. C. Vergara, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas**, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8997-9004
- [88] **F. Barroso, M. de Dios, C. Tojo, M. C. Blanco M. A. Lopez-Quitella**, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 270-271 (2005) 78-82
- [89] **R. A. Martínez-Rodríguez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, C. R. Cabrera, J. M. Feliu**, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1601 – 1608
- [90] **R. A. Martínez-Rodríguez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, C. R. Cabrera, J. M. Feliu**, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1280–1283.
- [91] **A. Zalineeva**, Thèse de Doctorat, Poitiers, 2014.
- [92] **H. Bönnemann, R. M. Richards**, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2001 (2001) 2455
- [93] **A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin**, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3757
- [94] **J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier**, *Discussions of Faraday Society* 11 (1951) 55
- [95] **V. K. LaMer, R. H. Dinagar**, *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 4847
- [96] **B. Lim, M. J. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. M. Zhu, Y. N. Xia**, *Adv. Funct. Mater* 19 (2009) 189
- [97] **M. Shao, J. Odell, M. Humbert, T. Yu**, *Electrocatalysis on shape-controlled palladium nanocrystals: oxygen reduction reaction and formic acid oxidation*, *The journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 4172
- [98] **J. Kim, J. E. Park, T. Momma, T. Osaka**, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3412
- [99] **K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto**, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 3006
- [100] **Warren, B.E.** *X-Ray Diffraction*. New York : Dover Publications, Inc., (1990)
- [101] **B. Beden, C. Lam, R.J. Gale (Ed.)**, *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*, Plenum Press, New York, Chapter 5, (1988) 189–261

-
- [102] **A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Léger, C. Lamy**, *In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at Platinum–Ruthenium bulk alloy electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 41–53
- [103] **M. Wojdyr**, *Fityk: a general-purpose peak fitting program*, *J. Appl. Crystal.* 43 (2010) 1126–1128.
- [104] **G. Bayer, H. G. Wiedemann**, *Formation dissociation and expansion behavior of platinum group metal oxides (PdO, RuO₂, IrO₂)*, *Thermochim. Acta* 11 (1975) 79-88
- [105] **J.W. Arblaster**, *Crystallographic properties of palladium*. *Plantin. Met. Rev.* 56 (2012) 181-189
- [106] **S. Yongprapat, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong**, *Au/C catalyst prepared by polyvinyl alcohol protection method for direct alcohol alkaline exchange membrane fuel cell application*. *J Appl Electrochem*, 42 (2012) 483
- [107] **A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz**, *Electrochemical Behavior of Unsupported Shaped Palladium Nanoparticles*. *Langmuir* 31 (2015), 1605–1609.
- [108] **A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz**, *Octahedral palladium nanoparticles as excellent hosts for electrochemically adsorbed and absorbed hydrogen*. *Sci. Adv.* 3 (2017), e1600542 1-10.
- [109] **M. Grdén, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski**, *Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption*, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583–7598
- [110] **Kahyaoglu, A.N.** *Oxydation Electrocatalytique du Glycérol sur le Platine, l'Or et leurs Alliages Binaires*. Poitiers : Ph.D. Thesis, University of Poitiers, (1981).
- [111] **A.J. Rand, R. Woods**, *Determination of surface composition of smooth noble metal alloys by cyclic voltammetry*, *J. Electroanal. Chem.* 57 (1972) 57-69
- [112] **M. Łukaszewski, A. Czerwiński**, *Electrochemical preparation and characterization of thin deposits of Pd-noble metal alloys*, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3680–3689
- [113] **C. Lamy, A. Devadas, M. Simões, C. Coutanceau**, *Clean hydrogen production through the electrocatalytic oxidation of formic acid in a PEM electrolysis cell (PEMEC)*, *Electrochim. Acta* 60 (2012) 112–120.

-
- [114] **M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau**, Electrooxidation of sodium borohydride (NaBH₄) at Pd, Au and Pd_xAu_{1-x} carbon supported nanocatalysts, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13369–13376
- [115] **S. Lankiang, M. Chiwata, S. Baranton, H. Uchida, C. Coutanceau**, Oxygen reduction reaction at binary and ternary nanocatalysts based on Pt, Pd and Au, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 131–142
- [116] **M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau**, Electrochemical valorization of glycerol, *ChemSusChem* 5 (2012) 2106–2124
- [117] **B. Beden, I. Cetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy**, Electrocatalytic oxidation of saturated oxygenated compounds on gold electrodes, *J. Catal.* 104 (1987) 37-46
- [118] **M.L. Avramov-Ivić, J.M. Léger, C. Lamy, V.D. Jović, S.D. Petrović**, The electro-oxidation of glycerol on the gold (100)-oriented single-crystal surface and polycrystalline surface in 0.1 m NaOH, *J. Electroanal. Chem* 308 (1991) 309-317
- [119] **B. Beden, F. Largeaud, K.B. Kokoh, C. Lamy**, Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: identification of reactive intermediates and reaction products, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 701-709
- [120] **H.-W. Lei, B. Wu, C.-S. Cha, H. Kita**, Electro-oxidation of glucose on platinum in alkaline solution and selective oxidation in the presence of additives, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 103-110
- [121] **S. Ernst, J. Heitbaum, C.H. Hamann**, The electrooxidation of glucose in phosphate buffer solutions: part I. Reactivity and kinetics below 350 mV/RHE, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* 100 (1979) 173-183
- [122] **R.R. Adzic, M.W. Hsiao, E.B. Yeager**, Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 260 (1989) 475–485
- [123] **M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui**, Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5561–5568
- [124] **M. Watanabe, S. Motoo**, Electrocatalysis by ad-atoms: part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 267-273
- [125] **Y.Y. Tong, H.S. Kim, P.K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, E. Oldfield**, An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 468–473

[126] **T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen**, Measurement of the Ru surface content of electrocodeposited PtRu electrodes with the electrochemical quartz crystal microbalance: implications for methanol and CO electrooxidation, *Langmuir* 12 (1996) 3702–3708

[127] **T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich**, An FTIR study of the catalytic activity of a 85:15 Pt:Ru alloy for methanol oxidation, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94 (1990) 1030–1034

[128] **B. Beden, F. Largeaud, K.B. Kokoh, C. Lamy**, Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: identification of reactive intermediates and reaction products, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 701–709.

[129] **C.J. Pouchert**, The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3rd ed., Aldrich Chemical company, Inc., Milwaukee, WI, USA, 1981.

[130] Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST - Japan); http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi. (Accessed 20 July 2018).

[131] **Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, N. Ding**, Novel phenomenon of enhancement of IR absorption of CO adsorbed on nanoparticles of Pd confined in supercages of Y-zeolite, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 463–470.

[132] **A. Dailey, J. Shin, C. Korzeniewski**, Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1147–1152.

[133] **L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy**, On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 407–415.

[134] **P.A. Christensen, A. Hamnett**, The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base, *J. Electroanal. Chem.* 260 (1989) 347–359.

[135] **M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau**, Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification, *Appl. Catal. B: Environ.* 110 (2011) 40–49.

[136] **C. H. Bamford, J. R. Collins**, Kinetic studies on carbohydrate in alkaline condition. I. The kinetics of autoxidation of glucose. Courtaulds Ltd, Maidenhead, Berks (1950)

[137] **C. H. Bamford, D. Bamford, J. R. Collins**, Kinetic studies on carbohydrate in alkaline condition. II. The kinetics of the rearrangements of glucose and fructose in alkaline solution. Courtaulds Ltd, Maidenhead, Berks (1950)

[138] **C. H. Bamford, J. R. Collins**, Kinetic studies on carbohydrate in alkaline condition. III. Interconversion of D-glucose, D-fructose and D-mannose in feebly alkaline solution. Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead, Berks (1954)

[139] http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics/fr. (Accessed 23 August 2018).

[140] **N. Hoshi, K. Kida, M. Nakamura, M. Nakada, K. Osada**, Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12480–12484.

[141] **M. Hara, U. Linke, T. Wandlowski**, Preparation and electrochemical characterization of palladium single crystal electrodes in 0.1M HClO₄: Part I. Low-index phases. *Electrochim. Acta* 52 (2007), 5733–5748.

[142] **A. Zalineeva**, Influence d'une modification par des éléments du groupe p de catalyseurs de palladium nanostructurés sur l'oxydation électrocatalytique du glycérol, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2014).

[143] **H. Okamoto, T. B. Massalski**, The Au-Pd (Gold-Palladium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6, 229–235.

[144] **A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau**, Bi-modified palladium nanocubes for glycerol electrooxidation. *Electrochem. Comm.* 34 (2013), 335–338.

[145] **A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau**, How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. *Electrochim. Acta* 176 (2015), 705–717

[146] **C. Coutanceau, S. Baranton, S. B. Kouamé**, Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: A Short Overview. *Front. Chem.* (2019), Article 100

[cxlvi] **Y. Hua, D. Zhiping, Y. Zhiguo, W. Yuanxin**, *Acta Chim. Sinica* 67 (2009) 345–351

[cxlviii] **Y. Hua, L. Huaqing, D. Zhiping, W. Yuanxin**, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 72–75

[cxlix] **M. Omri, M. Becuwe, C. Davoisne, G. Pourceau, A.J. Wadouachi**, *Coll. Int. Sci.* 536 (2019) 526–535.

[cl] **M. M. Zhao, J. Li, E. Mano, Z.J. Song, D.M. Tschaen**, *Org. Synth.* 81 (2005) 195–203