



HAL
open science

Synthèse de nanocatalyseurs métalliques supportés pour l'électrooxydation du glucose : application en pile implantable

Charly Lemoine

► To cite this version:

Charly Lemoine. Synthèse de nanocatalyseurs métalliques supportés pour l'électrooxydation du glucose : application en pile implantable. Catalyse. Université de Poitiers, 2019. Français. NNT : 2019POIT2309 . tel-02864515

HAL Id: tel-02864515

<https://theses.hal.science/tel-02864515v1>

Submitted on 11 Jun 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.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

Chimie Ecologie Géosciences Agrosociétés « *Théodore Monod* »
Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Charly LEMOINE

**Synthèse de Nanocatalyseurs Métalliques Supportés pour l'Électrooxydation du
Glucose : Application en Pile Implantable**

Directeur de Thèse : K. Boniface KOKOH

Co-directeurs de Thèse : Karine SERVAT et Têko W. NAPPORN

Soutenue le 06 Décembre 2019 devant la Commission d'Examen

JURY

Mme. Sophie TINGRY	Directrice de Recherche au CNRS, Université de Montpellier	Rapporteur
M. Emmanuel FLAHAUT	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Toulouse	Rapporteur
M. Lionel DUBOIS	Chercheur au CEA, Université de Grenoble	Examineur
M. K. Boniface KOKOH	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
M. Têko W. NAPPORN	Chargé de Recherche (HDR) au CNRS, Université de Poitiers	Examineur
Mme. Karine SERVAT	Maître de Conférences, Université de Poitiers	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe E3 : du Site Actif au Matériau Catalytique (SAMCat) dans l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) à l'Université de Poitiers. Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du projet collaboratif IMABIC, pour cette raison je la remercie d'avoir rendu cette aventure possible. Beaucoup de personnes ont apporté leur pierre à l'édifice, que ce soit de près ou de loin, et je tiens à les en remercier.

En premier lieu, aucune formule ne pourra traduire ma reconnaissance et mon attachement envers mes directeurs de thèse, Pr. K. Boniface KOKOH, Dr. Têko W. NAPPORN et Dr. Karine SERVAT. Ils ont toujours été présents pour me conseiller, m'appuyer, me recadrer également quand cela était nécessaire, toujours avec pédagogie. Ils ont su me transmettre leur rigueur, leur esprit critique et méthodique, leur amour de la recherche et de l'électrochimie, et m'ont permis de commencer ma carrière de chercheur sur de solides appuis. Outre leur héritage scientifique, j'ai pu découvrir (souvent autour d'un verre) et apprécier leur personnalité complète et honnête, ainsi que leur grande sociabilité qui dépasse largement le cadre scientifique. Pour tout cela, je les remercie et les tiens en haute estime.

Dans un second temps, je souhaite remercier les rapporteurs de mon jury de thèse, Dr. Sophie TINGRY et Dr. Emmanuel FLAHAUT, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit, et pour l'intérêt et la pédagogie dont ils ont fait preuve durant ma soutenance.

Je souhaite également remercier les partenaires du projet IMABIC qui m'ont régulièrement conseillé : Abdelkader ZEBDA et Donald MARTIN (TIMC-IMAG) ; Didier CHAUSSY, Davide BENEVENTI et Naceur BELGACEM (LGP2) ; Frédéric ROULIER (Biopic). Des remerciements particuliers sont adressés à Lionel DUBOIS (CEA), coordinateur du projet, et à mes collègues doctorants Gauthier MENASSOL (TIMC-IMAG) et Myriam GHODHBANE (LGP2).

Le personnel de l'IC2MP a été d'une aide formidable à mon encontre. Parmi eux, je souhaite remercier le directeur du laboratoire, Yannick POUILLOUX, et la directrice de l'équipe E3, Florence EPRON qui m'ont accueilli. Je remercie particulièrement Aurélien HABRIOUX qui m'a beaucoup appris sur l'électrochimie et les piles. Je remercie également Nicolas ALONSO-VANTE, Clément COMMINGES, Claudia GOMES DE MORAIS et Stève BARANTON pour leur aide et leurs conseils. Je tiens à remercier Jean-Christophe GUILLON pour son efficacité

et sa présence, sans laquelle le 3^e étage nord du B27 ne tournerait plus. Je souhaite remercier grandement Christine CANAFF, Sandrine ARRII-CLACENS, Christelle ROUDAUT, Julie ROUSSEAU, Nadia GUIGNARD, Sophie MORISSET, Stéphane PRONIER, Claude ROUVIER, Michel CHAUVEAU et Jean-Jacques COLIN, qui ont tous apporté un soutien technique et scientifique à cette thèse. Elle est aussi le fruit de leur travail.

J'ai eu la chance de passer deux semaines à l'Université Technologique de Graz en Autriche, dans l'Institut d'Ingénierie Chimique et de Technologie Environnementale (CEET) du Pr. Viktor HACKER, à qui j'adresse mes plus sincères remerciements pour cette opportunité. Je remercie également les gens formidables que j'ai rencontrés là-bas et qui n'ont pas hésité à travailler en équipe, et à me faire découvrir leur magnifique ville : Karin, Sigrid, Michaela, Andrea, Bernd, Bernhard, Julian. J'espère pouvoir y retourner un jour.

Il m'est impossible de ne pas parler de mes collègues doctorants, post-docs et ingénieurs avec qui j'ai partagé de merveilleux moments (certains plus flous que d'autres, allez savoir pourquoi). J'ai une énorme pensée pour Lilian « Loli » et Fabiche, avec qui j'ai pu rire à en pleurer, et partager d'incroyables moments comme le Hellfest et toutes les nuits finies au Blackheart dans le quartier de Camden à Londres. Un grand merci à Alex, Alex 2, Alexandre, Alice, Aurélien « le chauve », Aurélien « gauchiasse », Cyril, Haihong, Hiba, Houcine, Hugo, Ismail, Ivan, Julien, Kavita, Lola, la petite Manon, Maxime, Momo, Nassim, Neha, Nihat, Nolwenn, Paul (dont la cuisine va me manquer), Perla, Pierre (dont les blagues ne vont pas me manquer par contre), Rémy, Teddy le stagiaire, Thomas, Thomas « orga », Thomas « cailloux ». L'amitié sincère peut naître et tenir même à des milliers de kilomètres. J'ai eu la chance de rencontrer Thamyres, Carlos et Sajid, et je les remercie pour leur extrême gentillesse et camaraderie. Nous sommes devenus bien plus qu'une pause-café en commun maintenant. Nos chemins se recroiseront sans nul doute. J'apporte un remerciement particulier à Carlos « Marica », qui a été en plus d'un ami un véritable catalyseur de réflexion scientifique pour moi.

Aussi, afin de ne pas minimiser l'aspect extérieur de ma vie qui m'a permis de tenir bon pendant cette thèse, je souhaite remercier ceux qui ont pris part à cette aventure sans le savoir : Rémy et Matthieu, mes deux frères d'adoption, Ricky Malaise & Stonewitch (merci pour tout les gars), Seb et Coralie, Momo l'Égyptien de Châtelleraut, le Clu (centre de l'Univers), Anthems of Steel et toute la bande... et tous les autres que j'ai sûrement oubliés.

Enfin, je ne serais jamais arrivé jusque-là sans le soutien indéfectible de ma famille. Je remercie du fond du cœur mon père Jean-Luc, ma mère Magalie, ma belle-mère Evelyne, et mes grands-parents Bernard et Gisèle d'être tout simplement ce qu'ils sont. De nombreuses pensées vont également au reste de ma famille : mes frères, mes sœurs, mes oncles et mes tantes, mes cousins et cousines. Le dernier remerciement est pour celle qui m'a soutenu depuis maintenant deux ans, qui a partagé mes réussites et mes échecs. Ma Dame, Laura, merci.

En cette période troublée, n'oubliez pas qui vous êtes.

*« Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal,
mais par ceux qui les regardent sans rien faire. »*

Albert Einstein, *Comment je vois le monde* (1934)

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1. PROBLEMATIQUE ENERGETIQUE MONDIALE.....	5
I.2. ALTERNATIVE : GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES.....	6
I.3. PILES A COMBUSTIBLE : PRINCIPE, HISTORIQUE ET CLASSIFICATION	7
I.4. BIOPILES : DIFFERENTS MODELES.....	9
I.5. ÉLECTROOXYDATION DU GLUCOSE	10
I.6. CHOIX DES CATALYSEURS	12
I.6.1. Mécanisme d'oxydation du glucose sur le platine et l'or	12
I.6.2. Oxydation du glucose sur d'autres métaux : perspectives	15
I.7. BIOPILE GLUCOSE/OXYGENE : INTERET ET STRATEGIE.....	16
I.8. LES DIFFERENTES GBFC	18
I.8.1. GBFC enzymatique	18
I.8.2. GBFC hybride et abiotique.....	19
I.8.3. Performances des GBFC.....	20
I.8.4. Biopile glucose/oxygène : verrou scientifique	27
I.9. CAPTEURS DE GLUCOSE	30
I.10. NANOMATERIAUX	33
I.10.1. Définition.....	33
I.10.2. Propriétés des nanomatériaux	34
I.10.3. Nanomatériaux utilisés pour l'électrocatalyse	34
I.11. SUPPORTS CARBONES DE CATALYSEURS	35
I.11.1. Carbones amorphes.....	35
I.11.2. Nanotubes de carbone	36
I.11.3. Les dérivés du graphène : oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit.....	37
I.12. SYNTHESSES DES NANOCATALYSEURS SUPPORTES	41
I.12.1. Synthèse polyol.....	41
I.12.2. Synthèse Bromide Anion Exchange (BAE).....	44
I.13. CONCLUSION ET STRATEGIE ADOPTEE	46
CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	49
II.1. NETTOYAGE DE LA VERRERIE.....	49
II.2. PREPARATION DES SUPPORTS CARBONES	49
II.2.1. Pré-traitement du carbone Vulcan	49

II.2.2.	<i>Préparation de l'oxyde de graphène GO</i>	50
II.2.3.	<i>Purification de l'oxyde de graphène réduit rGO</i>	50
II.3.	SYNTHÈSE DES CATALYSEURS	51
II.3.1.	<i>Synthèse Bromide Anion Exchange BAE</i>	51
II.3.2.	<i>Synthèse polyol</i>	53
II.3.2.a	<i>Synthèse de nanoparticules colloïdales</i>	53
II.3.2.b	<i>Synthèse de nanoparticules supportées</i>	54
II.3.3.	<i>Synthèse du catalyseur de cathode Fe/N-rGO</i>	55
II.4.	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	56
II.4.1.	<i>Préparation des encres catalytiques</i>	56
II.4.2.	<i>Préparation des dépôts</i>	57
II.4.3.	<i>Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel (CV)</i>	58
II.4.4.	<i>Voltammétrie linéaire (LSV)</i>	60
II.4.5.	<i>Chronoampérométrie (CA)</i>	61
II.4.6.	<i>CO-stripping</i>	62
II.4.7.	<i>Détermination de la surface électroactive spécifique</i>	64
II.4.8.	<i>Tests en pile liquide-liquide (GFC)</i>	64
II.4.9.	<i>Tests de stabilité en pile et production pour analyse</i>	66
II.4.10.	<i>Critique de la littérature : étude de la stabilité des anodes par chronoampérométrie</i>	67
II.5.	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS	67
II.5.1.	<i>Analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrie (ATD-ATG)</i>	67
II.5.2.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	68
II.5.3.	<i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	69
II.5.4.	<i>Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)</i>	71
II.5.5.	<i>Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)</i>	72
II.5.6.	<i>Spectroscopie Raman</i>	73
II.6.	METHODES ANALYTIQUES D'IDENTIFICATION ET DE QUANTIFICATION DES PRODUITS D'OXYDATION	74
II.6.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	74
II.6.2.	<i>Chromatographie liquide ionique (IC)</i>	75
II.6.3.	<i>Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS)</i>	75
CHAPITRE III.	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS	79
III.1.	CARACTERISATION DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS PAR ATD-ATG	79
III.2.	CARACTERISATION DES SUPPORTS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	83
III.3.	CARACTERISATION DES NANOCATALYSEURS PAR DRX	85
III.4.	OBSERVATION DES CATALYSEURS AU MET	89
III.4.1.	<i>Amélioration de la synthèse polyol par étude microscopique des catalyseurs Au/Vulcan</i>	89
III.4.2.	<i>Morphologie des supports</i>	92

III.4.3. <i>Observation des catalyseurs monométalliques : effet du support et de la méthode de synthèse sur la taille, la morphologie et la dispersion des nanoparticules</i>	93
III.5. ANALYSE PAR EDX DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES : EFFET DE LA METHODE DE SYNTHESE SUR LA COMPOSITION DES NANOPARTICULES	100
III.6. CARACTERISATION DES NANOCATALYSEURS PAR XPS.....	105
III.6.1. <i>Caractérisation des supports</i>	105
III.6.2. <i>Caractérisation des catalyseurs monométalliques</i>	106
III.6.3. <i>Caractérisation des catalyseurs bimétalliques</i>	108
III.7. CONCLUSION SUR LES CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS	109
CHAPITRE IV. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS	113
IV.1. ÉTUDE VOLTAMMETRIQUE DES CATALYSEURS EN MILIEU BASIQUE	113
IV.1.1. <i>Catalyseurs monométalliques</i>	114
IV.1.1.a Catalyseurs Au.....	114
IV.1.1.b Catalyseurs Pt.....	116
IV.1.2. <i>Catalyseurs bimétalliques</i>	119
IV.2. EFFET DU SUPPORT ET DE LA PRESENCE D'OR : ETUDES DE CO-STRIPPING.....	122
IV.3. ÉTUDE VOLTAMMETRIQUE DES CATALYSEURS EN MILIEU PHOSPHATE	125
IV.3.1. <i>Catalyseurs monométalliques</i>	126
IV.3.1.a Catalyseurs Au.....	126
IV.3.1.b Catalyseurs Pt.....	127
IV.3.2. <i>Catalyseurs bimétalliques</i>	129
IV.4. CORROSION DES SUPPORTS ET STABILITE DES CATALYSEURS	131
IV.4.1. <i>Corrosion des supports à haut potentiel</i>	131
IV.4.2. <i>Stabilité des catalyseurs Pt/C</i>	132
IV.5. CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS	135
CHAPITRE V. ETUDE DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS POUR L'ELECTRO-OXYDATION DU GLUCOSE.....	137
V.1. ELECTROACTIVITE DES CATALYSEURS POUR L'OXYDATION DU GLUCOSE.....	138
V.1.1. <i>Effet de la méthode de synthèse et du support sur l'électroactivité des catalyseurs monométalliques</i>	138
V.1.1.a Catalyseurs Au.....	138
V.1.1.b Catalyseurs Pt.....	141
V.1.2. <i>Réactivité du glucose sur les catalyseurs bimétalliques</i>	144
V.2. ETUDE DE LA STABILITE DES CATALYSEURS PAR CHRONOAMPEROMETRIE.....	146
V.3. ELECTRO-OXYDATION DU GLUCOSE EN MILIEU PHOSPHATE	150
V.3.1. <i>Réactivité du glucose sur les catalyseurs monométalliques</i>	150
V.3.2. <i>Réactivité du glucose sur les catalyseurs bimétalliques</i>	152
V.3.3. <i>Effet de la température</i>	153

V.3.4. <i>Influence de la présence d'anions chlorures</i>	156
V.4. ETUDE DE LA REACTION DE REDUCTION D'OXYGENE (ORR) SUR Pt/VULCAN ET Fe/N-RGO	158
V.5. CONCLUSIONS SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS POUR L'ELECTRO-OXYDATION DU GLUCOSE	161
CHAPITRE VI. PERFORMANCES DES CATALYSEURS EN ANODE DE PILE A COMBUSTIBLE.....	163
VI.1. DEFINITION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	163
VI.1.1. <i>Validation de la méthode</i>	163
VI.1.2. <i>Optimisation du taux de charge métallique des électrodes</i>	164
VI.1.3. <i>Réaction limitante dans la pile</i>	165
VI.2. PERFORMANCES DE LA PILE EN MILIEU ALCALIN ET PHOSPHATE	166
VI.2.1. <i>Effet du support de catalyseur et de la méthode de synthèse sur les performances</i>	166
VI.2.2. <i>Influence de la composition métallique</i>	170
VI.3. STABILITE DES ANODES SELON LE SUPPORT ET LA COMPOSITION METALLIQUE	171
VI.4. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CHLORURES	172
VI.5. PERFORMANCES DE PILE EN TAMPON PBS	174
VI.6. ABSENCE DE MEMBRANE SEPARATRICE : REACTIFS MELANGES EN TAMPON PBS	176
VI.6.1. <i>Performances de pile</i>	176
VI.6.2. <i>Stabilité des anodes</i>	177
VI.7. CONCLUSION SUR LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS EN ANODE DE PILE	179
CHAPITRE VII. ETUDE ANALYTIQUE DES PRODUITS D'OXYDATION DU GLUCOSE EN PILE	183
VII.1. FORMATION DES PRODUITS.....	183
VII.2. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	184
VII.2.1. <i>Détermination des temps de rétention des composés standards</i>	184
VII.2.2. <i>Identification des produits d'oxydation du glucose</i>	185
VII.3. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE	186
VII.3.1. <i>Séparation et identification des composés standards</i>	186
VII.3.2. <i>Identification des produits d'oxydation du glucose</i>	190
VII.4. CONCLUSION SUR L'ETUDE ANALYTIQUE DES PRODUITS D'OXYDATION DU GLUCOSE	194
CONCLUSION GENERALE	197
REFERENCES	203

Introduction générale

La pile à combustible est un système de production d'énergie appartenant à la catégorie des générateurs électrochimiques. Elle fut inventée il y a presque 200 ans, mais son utilisation est restée occasionnelle au cours du XX^{ème} siècle, le domaine de l'énergie étant largement tourné vers les générateurs secondaires tels que les batteries. Depuis les années 1960, les considérations naissantes à propos des méthodes de production et de consommation d'énergie, ainsi que les inquiétudes environnementales croissantes, ont redynamisé la recherche sur les énergies alternatives au nucléaire et au pétrole, encore aujourd'hui largement dominants. Le développement récent des piles à combustible a permis de multiplier leurs domaines d'application grâce à l'immense diversité des combustibles : dihydrogène, monoxyde de carbone, méthane, alcools, sucres... Le glucose s'est révélé particulièrement intéressant pour le domaine de la santé et du biomédical. En effet, ce sucre naturellement présent et renouvelable dans les systèmes biologiques constitue un réservoir universel d'énergie, théoriquement inépuisable. Il représente donc un combustible de choix dans le cadre de l'implantation des piles à combustible, dans lesquelles l'oxygène est le comburant. Les piles à combustible glucose/oxygène sont devenues ces dernières années une solution alternative aux batteries communément utilisées : ces biopiles permettent de s'affranchir de la répétition d'opérations chirurgicales nécessaires au renouvellement du lithium dans les batteries, et d'utiliser un combustible totalement non-toxique. De plus, elles sont facilement miniaturisables et peuvent délivrer la puissance adaptée aux dispositifs médicaux tels que les capteurs pour diabétiques, les pompes à insuline ou les stimulateurs cardiaques. La recherche récente a cependant montré la faible stabilité de ces systèmes lorsque les réactions d'oxydation et de réduction sont catalysées par des enzymes ou des bactéries, majoritairement utilisés comme catalyseurs des piles et capteurs implantés. Ainsi s'est développée une nouvelle génération de piles au glucose à oxydation directe reposant sur les électrocatalyseurs abiotiques, c'est-à-dire métalliques.

Ce récent développement coïncide avec l'explosion des nanosciences au début du XXI^{ème} siècle. L'électrocatalyse est une science dans laquelle les réactions considérées sont des réactions de surface : l'utilisation de catalyseurs sous forme de nanoparticules permet de développer une très grande surface électroactive et ainsi d'augmenter les performances des piles à combustible. De nombreuses méthodes de synthèse ont été développées en conséquence pour fabriquer des nanomatériaux actifs selon le résultat souhaité : la taille, la morphologie, l'état de

surface sont des paramètres dont dépendent fortement les propriétés électrochimiques des nanocatalyseurs. La plupart de ces méthodes font intervenir des agents de surface et autres tensioactifs dans l'optique de moduler la morphologie des nanoparticules. Toutefois, ces molécules organiques sont difficiles à désorber et leur présence rend une partie des sites actifs métalliques inaccessibles, ce qui a pour conséquence directe la perte d'activité électrochimique.

L'or et platine présentent des caractéristiques avantageuses pour être utilisés comme catalyseurs à l'anode, siège de la réaction d'oxydation du glucose. L'or montre une remarquable activité électrochimique et une excellente sélectivité vis-à-vis de l'oxydation d'un hémiacétal, aldéhyde cyclique qu'est la molécule de glucose. Le platine quant à lui est le matériau catalytique de référence pour beaucoup de réactions électrocatalytiques ; il est capable de déshydrogéner le carbone anomérique du glucose à très bas potentiel, mais se désactive rapidement. De plus, ces métaux étant biocompatibles à faible teneur, leur combinaison dans un catalyseur bimétallique destiné à oxyder le glucose en milieu physiologique permettrait de tirer parti des caractéristiques de chacun d'eux, et même de créer un effet de synergie.

En outre, les nanoparticules doivent être immobilisées sur des supports qui doivent entre autres permettre leur bonne dispersion. Les matériaux carbonés sont très largement utilisés comme support de nanocatalyseurs car ils développent une grande surface spécifique, ils sont inertes et bons conducteurs. La nature du support a un effet sur l'activité électrochimique et la stabilité des nanocatalyseurs. Afin d'optimiser ces deux paramètres, les supports carbonés dérivés du graphène sont de plus en plus étudiés, compte tenu des remarquables propriétés de ce matériau que certains n'hésitent pas à déjà qualifier de matériau du siècle.

Cette thèse propose de synthétiser, caractériser et tester des catalyseurs anodiques de pile à combustible glucose/oxygène, en vue de son implantation dans un animal. Le présent manuscrit détaille ce travail de recherche à travers sept chapitres.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique rend compte de l'état de l'art concernant la technologie actuelle des piles glucose/oxygène, et détaille les mécanismes d'oxydation du glucose et de réduction d'oxygène, ainsi que la littérature existante sur les nanocatalyseurs, les matériaux supports, et les différentes méthodes de synthèse.

Le deuxième chapitre s'attache à présenter les procédés expérimentaux utilisés, en décrivant les deux méthodes de synthèse mises en œuvre (Bromide Anion Exchange – BAE et polyol), ainsi que les caractérisations électrochimiques et physico-chimiques entreprises.

Le troisième chapitre présente les résultats des caractérisations physico-chimiques des nanocatalyseurs et de leur support, réalisées dans l'optique de déterminer leurs propriétés physico-chimiques pour les corréler ensuite avec les propriétés électrochimiques.

Les résultats des caractérisations électrochimiques, notamment la voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel, sont présentés dans le quatrième chapitre. Ils permettent la compréhension et la différenciation des propriétés électrochimiques des différents catalyseurs selon la composition métallique, le matériau support et la méthode de synthèse mise en œuvre.

Dans le cinquième chapitre, l'activité électrochimique des nanocatalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du glucose dans différentes conditions, ainsi que leur stabilité, sont étudiées par ces mêmes techniques de caractérisation électrochimique dans des milieux modèles. Le catalyseur de cathode est également brièvement étudié.

Le sixième chapitre est dédié à l'étude du comportement électrochimique des nanocatalyseurs en tant qu'anode de pile à combustible glucose/oxygène. Les tests sont effectués dans différents milieux, progressivement complexifiés jusqu'au tampon physiologique, milieu d'implantation de la future pile.

Dans le septième et dernier chapitre, les produits d'oxydation du glucose sont analysés puis identifiés par des techniques chromatographiques et spectrométriques, afin de s'assurer de leur non-dangerosité.

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Problématique énergétique mondiale

Depuis l'ère industrielle commencée au XVIII^e siècle, la production d'énergie s'est reposée sur l'exploitation des énergies fossiles, répondant aux problématiques de l'époque telles que l'explosion de la production industrielle et des transports. Au siècle dernier, le nucléaire s'est peu à peu imposé dans certains pays, notamment en France sous l'impulsion d'une volonté de politique énergétique et militaire du général De Gaulle à partir de 1945 avec la création du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) et la construction de la première centrale en 1955. [1] A l'inverse, d'autres pays ont préféré continuer à exploiter les hydrocarbures et autres dérivés du pétrole. Cependant, l'entrée du monde dans le XXI^e siècle s'est accompagnée d'une réelle prise de conscience, suite à des événements de plus en plus troublants : l'épuisement et donc l'augmentation du coût de ces ressources énergétiques, l'accélération du réchauffement climatique due à l'émission croissante de dioxyde de carbone (407 ppm dans l'atmosphère terrestre en 2018 contre 350 ppm en 1988 d'après www.climate.gov), la pollution de l'air et de l'eau, les accidents nucléaires (Tchernobyl en 1986, Fukushima en 2011)... Il est donc devenu indispensable en rentrant dans ce nouveau millénaire de repenser la manière de créer et consommer de l'énergie pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et minimiser les risques de pollution de l'air, des sols et des océans. [2] Les avancées technologiques récentes ont pu permettre la production de cette énergie renouvelable par l'exploitation de sources durables, plus respectueuses de la vie et de l'environnement : lumière du soleil, force du vent, de l'eau... [3] Il a cependant fallu palier l'intermittence de ces systèmes dont l'efficacité dépend directement des conditions climatiques. C'est là qu'interviennent les générateurs électrochimiques, dont le développement peut répondre à ces problématiques.

I.2. Alternative : générateurs électrochimiques

Les générateurs d'énergie électrochimiques représentent une bonne alternative à l'utilisation de combustibles fossiles, car ils permettent de disposer d'une source d'énergie non polluante et autonome tout en étant portable, s'affranchissant ainsi du réseau. Ils reposent sur la conversion de l'énergie chimique d'une réaction électrochimique en énergie électrique. Il en existe actuellement trois types [4] :

- Les générateurs électrochimiques primaires, comme les piles non rechargeables. Elles délivrent par le biais d'un circuit externe un courant électrique produit des réactions électrochimiques d'oxydoréduction.
- Les générateurs secondaires tels que les batteries et accumulateurs qui sont rechargeables grâce à la réversibilité des réactions d'oxydoréduction mises en jeu. Après consommation des réactifs et donc production d'énergie électrique (décharge), ceux-ci peuvent être régénérés lors de la transformation électrochimique inverse en apportant de l'énergie électrique par une source externe continue (charge).
- Les générateurs tertiaires, plus connus sous le nom de piles à combustible (PAC). Elles convertissent directement l'énergie chimique d'une réaction d'oxydation d'un combustible constamment renouvelé (dihydrogène, alcools...) couplée à une réaction de réduction d'un comburant (dioxygène) en énergie électrique. Nous nous intéresserons uniquement aux piles à combustible par la suite.

Cette nouvelle vision écologique est également économique : les solutions de substitution proposées sont souvent moins onéreuses à faire fonctionner une fois mises en place, notamment grâce à la recyclabilité des ressources qu'elles utilisent, et leur volonté croissante de s'affranchir des matières premières trop coûteuses. [3] Par ailleurs, l'intérêt porté à l'électrocatalyse appliquée à la transformation de sucres issus de la biomasse est croissant depuis quelques années. En effet, la source de cet intérêt réside dans leur utilisation dans des piles à combustible implantables. [5] Ces systèmes appelés biopiles pourraient ainsi alimenter un stimulateur cardiaque ou d'autres appareils tout en offrant de nombreux avantages : biocompatibilité de la pile, source externe *a priori* inépuisable, miniaturisation facilitée, réduction du nombre d'interventions chirurgicales... Cette alternative ne serait plus limitée par la durée de vie du combustible comme dans le cas des batteries. De plus, le lithium est potentiellement dangereux s'il n'est pas contenu correctement dans la batterie.

1.3. Piles à combustible : principe, historique et classification

Une pile à combustible (PAC) transforme l'énergie chimique de deux réactions d'oxydation et de réduction en énergie électrique *via* la récupération des électrons issus de cette réaction. L'anode est le siège de l'oxydation tandis que la réduction se passe à la cathode. Le principe de fonctionnement de la PAC à hydrogène fut expérimentalement prouvé par Sir W. R. Grove en 1838. [6] Il se rendit compte en étudiant l'électrolyse de l'eau qu'il pouvait, en inversant les bornes, produire un courant. La technologie a depuis sans cesse évolué pour donner lieu à différentes PAC au cours du XXe siècle. W. W. Jacques mit au point en 1896 la première PAC à haute densité d'énergie capable de délivrer une puissance de 1,5 kW. [7] E. Baur développa dans les années 1930 les premières piles à électrolytes sous forme d'oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) fonctionnant à haute température. [8] Contrairement aux moteurs thermiques, les performances des PAC ne sont pas limitées par les pertes d'énergie thermiques (théorème de Carnot). Il est donc possible d'obtenir des rendements de conversion bien plus élevés. Les avancées technologiques ont permis d'augmenter la densité de puissance délivrée et ainsi d'élargir le domaine d'utilisation des PAC. Dans les années 50 fut développée par General Electric la PAC destinée premièrement au domaine automobile, la pile à membrane polymère échangeuse d'ions (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) non polluante car transformant seulement le dihydrogène et le dioxygène en eau. Entre 1962 et 1966, une pile à électrolyte polymère solide (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, SPEFC) fabriquée également par General Electric fut utilisée pour la mission d'exploration spatiale Gemini de la NASA comme source d'énergie et d'eau. Pratt et Whitney réalisèrent en 1964 la première pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell, AFC) qui sera utilisée lors des missions Apollo. [9] Les **Figures 1** et **2** présentent respectivement un bref historique des PAC et quelques modèles de PAC ainsi que leurs principales caractéristiques associées. Un des principaux avantages de ce système réside dans le large choix possible de combustibles répandus et souvent peu onéreux : hydrogène, [10, 11] acides organiques, [12, 13] alcools, [14] sucres... [15] En envisageant l'implantation de piles dans des systèmes biologiques à la fin des années 1960, les scientifiques se sont heurtés à certaines limitations des piles existantes : la température de fonctionnement trop élevée et la nature du combustible possiblement toxique. C'est dans cette optique qu'a commencé le développement des biopiles (Bio Fuel Cell, BFC), fonctionnant uniquement avec des composés chimiques issus de la biomasse et présents en abondance dans

les milieux physiologiques : les sucres. La présente étude bibliographique se concentrera sur les BFC.

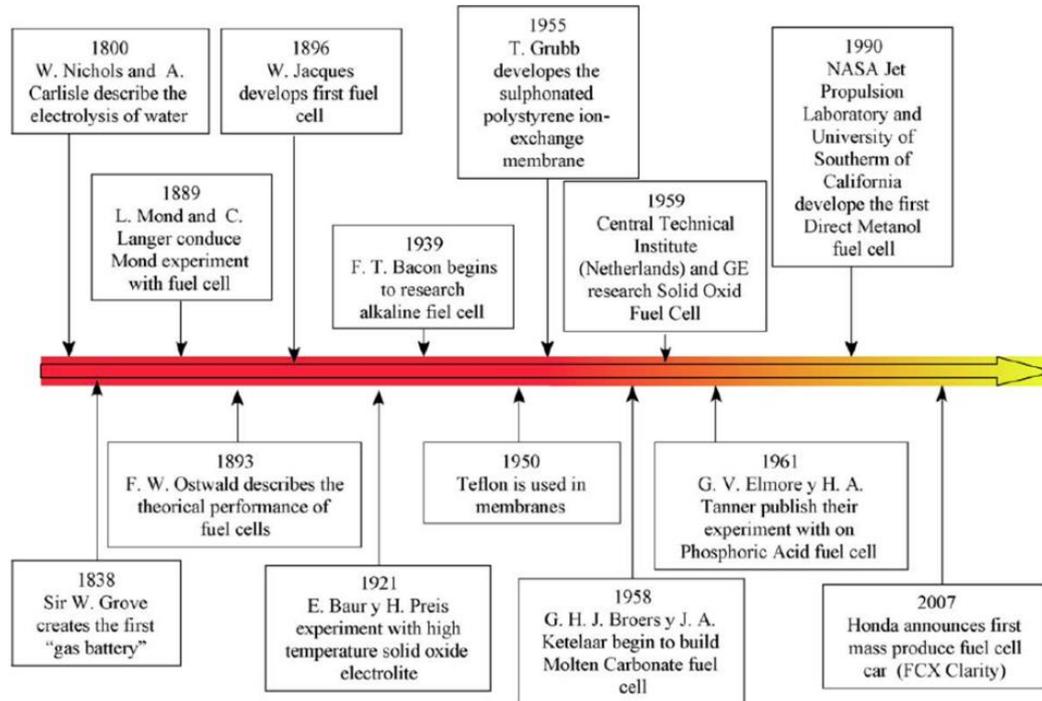


Figure 1. Historique des PAC. [9]

Type	Électrolyte	Comb.	$T_{\text{func}} / ^\circ\text{C}$	R %	P / kW	Applications
PAFC ^[1]	H_3PO_4	H_2	160 – 210	40	40 – 11000	Centrales électriques, bateaux, immeubles
MCFC ^[2]	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2, \text{H}_2/\text{CO}, \text{CH}_4$	650	55 – 60	25 – 1000	Centrales électriques, bateaux
AFC ^[3]	KOH	H_2	80	47 – 65	20 – 100	Espace, défense, alimentation continue
SOFC ^[4]	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2, \text{H}_2/\text{CO}, \text{CH}_4$	850 – 1000	55 – 60	20 – 100	Centrales électriques, bateaux, immeubles
PEMFC ^[5]	Membrane (Nafion [®])	H_2	85	50 – 60	10 – 100	Espace, véhicule électrique, sous-marins
SAMFC ^[6]	Membranes OH ⁻	H_2 , alcools	< 80	-	Dizaines de watts	Portables
DMFC ^[7]	Membrane (Nafion [®]) H ⁺	Méthanol	70 – 110	40	0,01 – 10	Véhicule électrique, sources autonomes, portables
DEFC ^[8]	Membrane (Nafion [®]) H ⁺	Éthanol	70 – 110	20 – 30	0,01 – 5	Sources autonomes, portables
BFC ^[9]	Phosphate buffer (pH 7.4)	Sucres de la biomasse	< 40	-	$\sim 10^{-6}$	Implants

N.B: PAC = Pile À Combustible

[1] PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

[2] MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

[3] AFC: Alkaline Fuel Cell

[4] SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

[5] PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

[6] SALFC : Solid Alkaline Membrane Fuel Cell

[7] DMFC: Direct Ethanol Methanol Fuel Cell

[8] DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell

[9] BFC : BioFuel Cell

Figure 2. Récapitulatif des types de PAC. Comb = Combustible; T_{func} = Température de fonctionnement; R = Rendement; P = Puissance. [4, 9, 16]

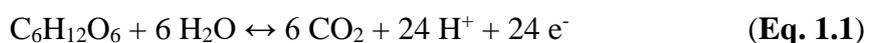
I.4. Biopiles : différents modèles

Young définit une biopile comme une pile à combustible dont au moins un des deux catalyseurs est d'origine biologique. [17] Cependant, les piles actuelles répondant à cette définition ne sont pas toutes implantables car elles ne fonctionnent pas dans les conditions physiologiques. De plus, il existe même aujourd'hui des piles qui peuvent être implantées sans pour autant contenir un catalyseur d'origine biologique. Cette définition a donc été complétée par Holade qui définit une biopile comme une pile à combustible opérant dans des conditions (quasi-)biologiques. [18] Yahiro et al. [19] proposèrent en 1964 une pile à combustible comme source d'énergie pour un dispositif médical implanté (IMD), fonctionnant sur la réduction du dioxygène et l'oxydation du glucose catalysée par une enzyme. Après une période de désintéressement, due aux succès des batteries lithium en comparaison avec les faibles capacités des BFC de l'époque, les recherches furent reprises à la fin des années 1970 en réponse au premier choc pétrolier. [20] Depuis, les avancées technologiques sur les BFC ont conduit à les distinguer en quatre catégories : la biopile bactérienne ou microbienne (m-BFC), la biopile enzymatique (e-BFC), la biopile hybride (h-BFC) et la biopile abiotique (a-BFC). Aujourd'hui, la stratégie de développement des BFC s'établit selon plusieurs applications recherchées [21, 22] : profiter de l'implantabilité de cette source d'énergie dans les êtres humains ou les animaux, tirer parti de l'abondance des combustibles issus de la biomasse (plantes, liquides physiologiques, déchets...). La m-BFC est historiquement la première biopile existante. Cooney et al. [23] ont utilisé des tissus microbiens comme catalyseurs pour l'oxydation du sulfure d'hydrogène, car ils sont capables de catalyser plusieurs réactions et résistent bien à l'empoisonnement. Dans les e-BFCs, les deux catalyseurs sont des enzymes isolées et purifiées, destinées à catalyser une seule réaction spécifique. Leur avantage réside dans leurs performances catalytiques à basse température et dans des conditions quasi-physiologiques. Cependant, les faibles densités de puissance délivrées et les problèmes de stabilité dans le temps liés aux difficultés d'immobilisation des enzymes, empêchent l'utilisation optimale de cette technologie. [24] Il s'est donc montré rapidement intéressant de remplacer les catalyseurs enzymatiques par des matériaux abiotiques (électrode métallique ou carbonée). L'hybridation d'une e-BFC par ce remplacement va donner naissance au terme de biopile hybride (h-BFC). Comme le rapportent Kerzenmacher et al., [25] les PAC à glucose avec un catalyseur abiotique sont apparues pour la première fois dans une publication de Bockris, qui a étudié l'oxydation anodique de cellulose et de petits glucides. C'est en 1967 que la première h-BFC fonctionnant avec du glucose

provenant de fluides corporels a été présentée par Warner et Robinson. [26] Cette démarche a naturellement évolué vers la substitution des deux électrodes par des matériaux abiotiques pour donner naissance aux a-BFCs, [27, 28] afin de s'affranchir totalement des problèmes de puissance et de stabilité liés à la présence d'enzymes. La suite de ce manuscrit se focalisera sur les BFC glucose/oxygène enzymatiques, hybrides, et abiotiques ainsi que sur leur fonctionnement.

1.5. Électrooxydation du glucose

Le glucose est un sucre de formule topologique $C_6H_{12}O_6$ et de masse molaire $180,156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est principalement sous forme de monosaccharide dans les plantes, les fruits ou dans le sang. Il est parfois soit couplé à lui-même, soit à un autre monosaccharide dans les disaccharides (lactose, saccharose) ; et dans les polysaccharides (amidon, cellulose), où il constitue l'unité de polymérisation. La présence d'un groupe carbonyle de fonction aldéhyde dans sa forme linéaire en fait un aldose tandis que ses six atomes de carbone en font un hexose ; il s'agit par conséquent d'un aldohexose. Dans sa forme cyclique, très majoritaire en milieu aqueux (99,5 %), le glucose est un hémiacétal. Le D-glucose est majoritaire dans la nature, la configuration dextrogyre étant due à la disposition des groupements du carbone anomérique de la fonction hémiacétalique, noté C1. Deux diastéréoisomères existent : le α -D-glucose (37 %) et le β -D-glucose (63 %). [29] Dans ce dernier anomère, le groupement OH du C1 est en position équatoriale, ce qui correspond à la conformation la plus stable car moins énergétique. [30] Son oxydation totale en CO_2 fait intervenir 24 électrons suivant la demi-équation électrochimique :



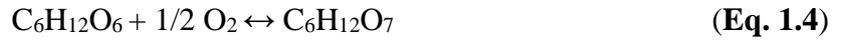
Cependant, cette oxydation complète reste théorique. Des études ont montré que le transfert de 24 électrons par molécule de glucose n'a pas pu être atteint. [25, 27] Les analyses des produits d'oxydation du glucose sur l'or et le platine montrent que la gluconolactone $C_6H_{10}O_6$ est d'abord formée à l'anode par un mécanisme d'oxydation à 2 électrons. [31, 32] Cependant cette forme n'est pas stable et se transforme rapidement par hydrolyse en acide gluconique ou gluconate selon le pH : [33]



A la cathode a lieu la réduction du dioxygène en eau (Oxygen Reduction Reaction, ORR) impliquant 4 électrons :



Il est possible de vérifier que la réduction s'effectue avec 4 électrons échangés et formation de l'eau en appliquant la loi de Levich en régime diffusionnel, ou la loi de Koutecky-Levich en régime transitoire. [34] La réaction complète dans la pile correspond donc à l'équation :



La variation d'enthalpie libre de la réaction (mettant en jeu n électrons, ici n = 2) peut s'exprimer par deux équations :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7}^0 - \Delta_f G_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 - \frac{1}{2} \Delta_f G_{\text{O}_2}^0 \quad (\text{Eq. 1.5})$$

$$\Delta_r G^0 + nFE^0 = 0 \quad (\text{Eq. 1.6})$$

F est la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) et E⁰ la force électromotrice (f.é.m.) de la pile à l'équilibre. Les données thermodynamiques indiquent que l'énergie de Gibbs de la réaction est $\Delta_r G^0 = -251 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la réaction est donc exergonique. A partir de ce résultat, E⁰ calculé est égal à 1,3 V. [25] En revanche, lorsque la pile débite un courant, la valeur de E(I) s'éloigne de celle de E⁰ à cause de deux phénomènes : les limitations cinétiques des réactions aux électrodes qui font apparaître des surtensions, et la résistance de l'électrolyte R_e qui induit une chute ohmique. [35-37] E(I) peut alors être décrite comme une fonction dépendante de R_e, η_a et η_c les surtensions respectivement anodiques et cathodiques :

$$E(I) = E^0 - \{(\eta_{anode}^{activation} + |\eta_{cathode}^{activation}|) - R_e I + (\eta_{anode}^{concentration} + |\eta_{cathode}^{concentration}|)\} \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Les surtensions ont deux composantes : η^{activation} qui dépend de la nature du matériau catalytique, et η^{concentration} liée au transport de matière et à la structure de l'électrode. [38]

I.6. Choix des catalyseurs

Différents matériaux d'électrodes peuvent être utilisés pour oxyder le glucose. [5, 25, 39-42] Il est important de comparer leurs performances catalytiques afin de cibler les plus intéressants. C'est précisément le cas de l'or et du platine, pour lesquels les mécanismes de catalyse d'électrooxydation du glucose seront détaillés.

I.6.1. Mécanisme d'oxydation du glucose sur le platine et l'or

Le platine est le matériau catalytique de référence pour toutes sortes de réactions, et notamment en électrocatalyse, que ce soit en anode ou cathode de piles, électrolyseurs, et capteurs (oxydation des sucres, des alcools, d'hydrogène, réduction d'oxygène,...). [43-49] Son excellente activité sur l'oxydation du glucose a d'abord été découverte en 1964 par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel en utilisant une électrode de Pt massif. [50] Plus précisément, le platine est capable de déshydrogéner le glucose à très bas potentiels : entre 0,10 et 0,15 V vs. ERH en milieu alcalin et entre 0,20 et 0,25 V vs. ERH en milieu phosphate à pH 7,4. [18, 51] Nonobstant, le platine est très peu sélectif et très sensible à l'empoisonnement par les intermédiaires chimisorbés et les produits lors de l'oxydation du glucose. [27, 28, 52] En 1969, Rao et al. [53] avaient montré que l'acide gluconique (ou gluconate en milieu alcalin), produit majoritaire de l'électrooxydation du glucose sur les métaux, s'adsorbait fortement sur la surface du Pt et inhibait alors son activité électrocatalytique. Les auteurs ont aussi montré que Pt se désactivait en ORR par empoisonnement au peroxyde d'hydrogène. Le catalyseur de Pt monométallique perdait donc de son intérêt à être utilisé comme anode et cathode de GBFC. L'idée a donc été soulevée de l'associer à d'autres métaux pour modifier la structure en surface des électrodes de platine par la présence d'adatoms différents, et donc améliorer l'activité des catalyseurs, qui est extrêmement dépendante de l'état de surface. De plus, l'alliage de différents nanocatalyseurs peut, grâce à un effet de synergie, permettre d'obtenir une activité catalytique considérablement supérieure à celle d'une simple association de métaux pris séparément. Parmi de nombreux métaux, l'or semble apporter cette plus-value recherchée. L'or présente une activité électrochimique et une sélectivité remarquables pour l'oxydation des aldéhydes, tout en étant inerte vis-à-vis des alcools secondaires. [54, 55] De plus, la présence d'oxygène n'inhibe pas son activité. D'après Pederson et al., la présence d'or allié au platine a pour effet d'hybrider la bande 5d de Pt, augmentant ainsi son activité, [56] et sa stabilité, estimée par des mesures

chronoampérométriques pendant 10 min, comme le prouve la **Figure 3**. [18] Enfin, les catalyseurs à base d'or sont opérationnels dans une large gamme de pH sans perte d'activité, ce qui permet de travailler en milieu basique et ainsi d'éviter l'interconversion du glucose en fructose. [57] L'oxydation du glucose débute à potentiel légèrement plus élevé avec l'or, autour de 0,30-0,35 V vs RHE en milieu alcalin. [58]

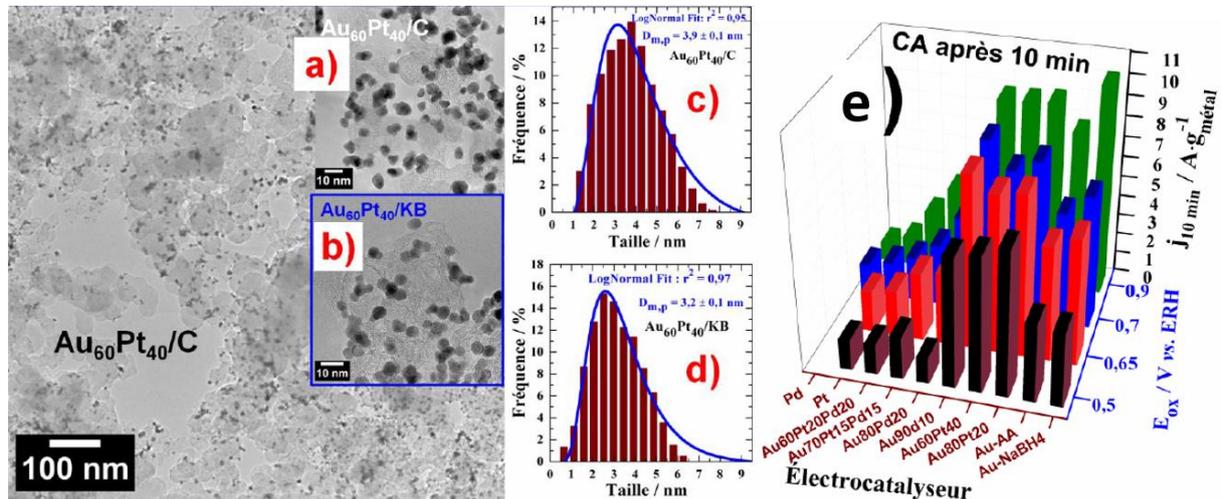


Figure 3. (a et b) Images MET et (c et d) histogrammes associés des catalyseurs $Au_{60}Pt_{40}$ synthétisés par BAE sur carbone Vulcan (C) et Ketjenblack (KB) par Holade ; (e) chronoampérométrie de différents catalyseurs pour montrer la stabilité de l'or les dix premières minutes. [18]

La compréhension des mécanismes d'oxydation du glucose a fortement progressé en 1996. Largeaud et al. [30] ont prouvé par polarimétrie que la forme anomérique β (pour laquelle le H du carbone C1 est en position axiale) est la plus réactive en milieu basique, car celle-ci permet d'avoir tous les groupements OH en position équatoriale. Ces groupements sont ainsi suffisamment éloignés pour ne pas entraîner trop d'énergie due à la répulsion et la molécule de glucose prend donc la forme chaise (configuration la plus stable car la plus plane possible). Dans ces conditions, l'oxydation du glucose par le Pt peut s'expliquer par l'adsorption du sucre par le carbone C1 sur le Pt, en premier sur la face (110), qui s'accompagne du départ de l'hydrogène de ce même carbone. Holade et al. [59] ont d'ailleurs proposé en 2015 un mécanisme d'électrooxydation du β -D-glucose sur un catalyseur AuPtPd en milieu alcalin, grâce à l'identification des intermédiaires réactionnels par spectroscopie infrarouge *in situ*. Ce mécanisme est schématisé sur la **Figure 4**.

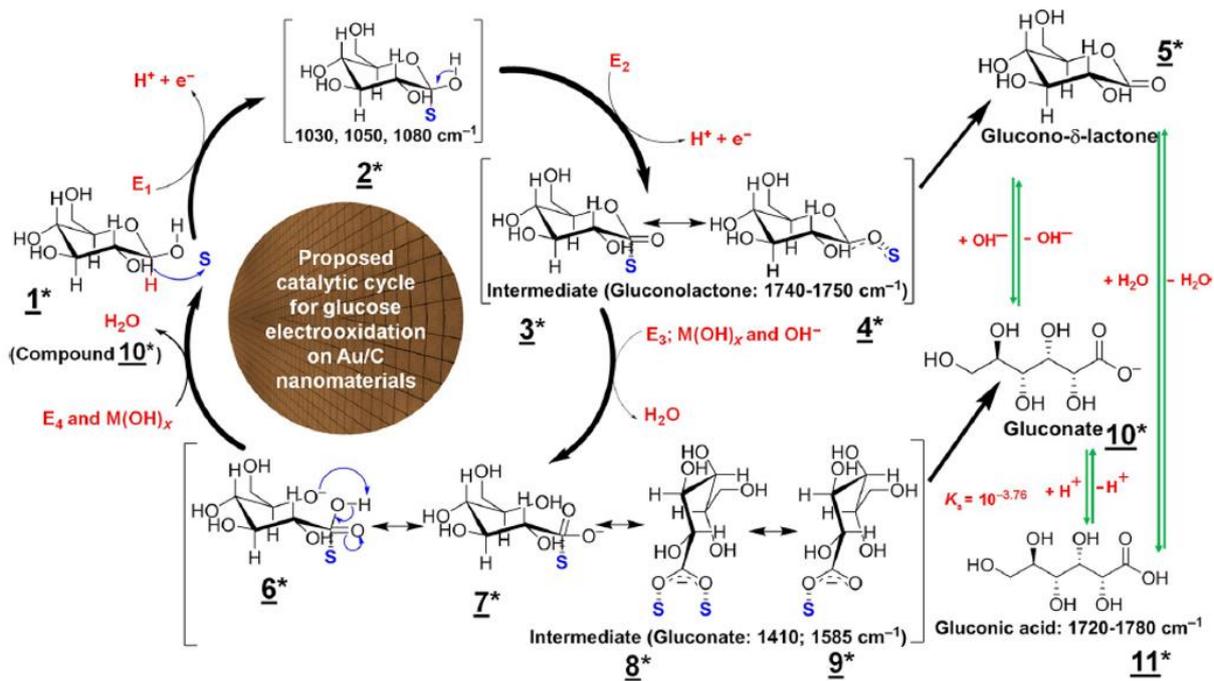


Figure 4. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du glucose sur le platine en milieu basique proposé par Holade. [18, 59]

Ce mécanisme propose comme première étape la déshydrogénation du carbone de la fonction hémiacétalique suite à l'adsorption du glucose par le carbone C1 sur un métal M, accompagné du départ d'un électron et du H^+ directement neutralisé en milieu alcalin. Une fois le sucre adsorbé, l'oxygène ramène son doublet liant vers le carbone déstabilisé, ce qui libère un atome hydrogène (sous forme d'eau en milieu alcalin) et un électron supplémentaire. La gluconolactone est formée (étape 3) et peut se désorber du métal (étapes 4 et 5). N'étant que peu stable, la gluconolactone peut directement s'hydrolyser en gluconate ou acide gluconique selon le pH (étapes 10 et 11), ou alors par l'intermédiaire de $M-OH_{ads}$ (métal-hydroxyde adsorbé) briser la liaison hémiacétalique et former un alcoolate (étape 6). Après quelques réarrangements rapides, celui-ci se transforme en gluconate après désorption du métal (étapes 9 et 10). L'effet de la concentration de groupements hydroxyles sur le mécanisme réactionnel et la cinétique est très marqué. De plus, Aoun et al. [60] ont même proposé un mécanisme d'oxydation sur l'or impliquant la formation préalable d'un $M-OH_{ads}$ pour venir déshydrogéner le carbone anomérique du glucose, ce qui expliquerait le potentiel plus élevé de début d'oxydation pour l'or. Ces propositions paraissent logiques avec le constat qu'ont fait de nombreuses études, qui ont montré la difficulté croissante à oxyder le glucose lorsque le pH devient de plus en plus acide. Par exemple, à pH faible, l'espèce oxydée $Au(OH)_3$ n'existe pas, elle ne peut donc pas intervenir pour oxyder le glucose. [61, 62] Cela explique pourquoi l'électrooxydation du glucose et les piles glucose/ O_2 sont étudiés très majoritairement en milieu

neutre ou alcalin. Cependant, un problème majeur a été relevé par l'étude de Hsiao et al. [63] pour l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles : si le but est l'implantation d'une pile ou d'un capteur de glucose, les métaux se trouveront en présence d'ions chlorures naturellement présents en grande quantité dans le milieu physiologique. Il se trouve que les Cl^- s'adsorbent de façon irréversible sur la surface des particules de métal noble, préférentiellement sur les faces (111). [64, 65] Or il s'agit également de faces électroactives pour l'oxydation du glucose. [66-68] Le diagramme de Pourbaix de l'or en présence de chlorures montre la formation d' AuCl_4^- à potentiel élevé et à pH inférieur à 9. [62] Le catalyseur d'or est donc moins actif en milieu neutre qu'en milieu alcalin, et en présence de chlorures. L'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose est alors grandement détériorée en milieu physiologique. Wang et al. [69] ont montré que pour l'or, l'activité électrocatalytique des faces obéit à l'ordre $(100) > (110) \approx (111)$. Pour le platine, Kokkinidis et al. [70] ont montré que c'était la famille de plans (111) la plus active. Cette différence d'activité est due à l'énergie de surface des faces, liée à la densité d'atomes selon les plans cristallographiques et donc à la densité électronique. La formation des M-OH_{ads} et l'adsorption des Cl^- , et par conséquent l'activité du catalyseur dépendent fortement de la composition du milieu et de l'orientation préférentielle des cristaux selon les familles de plan exposées. Le contrôle de la morphologie des particules et le dopage par un autre métal non-noble pourraient être des moyens de contourner ces problèmes.

I.6.2. Oxydation du glucose sur d'autres métaux : perspectives

Un des principaux problèmes inhérents à l'emploi de métaux nobles tels que Au et Pt est d'ordre économique. Ces métaux précieux sont extrêmement chers, et depuis quelques années les recherches tendent de plus en plus à les remplacer, soit par d'autres moins nobles, soit par « dilution » dans des matériaux plurimétalliques, tout en conservant un maximum d'activité et de stabilité de l'électrocatalyseur. De plus, l'idée d'améliorer les performances catalytiques des deux côtés de la GBFC n'a pas été limitée à l'association de Pt et de Au, considérant les défauts énoncés plus tôt. [49] Le palladium [55, 71, 72] a été largement étudié pour les deux réactions anodiques et cathodiques des GBFC. [73] Il est cependant sensible à l'empoisonnement comme d'autres métaux nobles et présente une très grande affinité avec l'hydrogène à bas potentiel. C'est la raison pour laquelle des métaux de transition ont été testés ; certains se sont montrés actifs ou bénéfiques une fois incorporés : le nickel [73-78] et le cuivre [41, 79, 80] pour l'oxydation du glucose ; le cobalt [71], le fer [71, 81, 82] et les composés de type séléniure [43] pour l'ORR. Actuellement leurs performances sont inférieures à celles des métaux nobles mais

s'en approchent de plus en plus, par conséquent une substitution d'une partie des métaux nobles est envisageable. L'avancement de la recherche sur l'utilisation des métaux de transition dans les PAC en général permettrait de réduire la consommation de métaux rares et de diminuer le coût de la technologie.

1.7. Biopile glucose/oxygène : intérêt et stratégie

La **Figure 5** montre le nombre de publications référencées par le site *Elsevier ScienceDirect* sur le sujet « Pile glucose/oxygène » au XXI^e siècle. Cela atteste de l'intérêt scientifique croissant pour ce sujet.

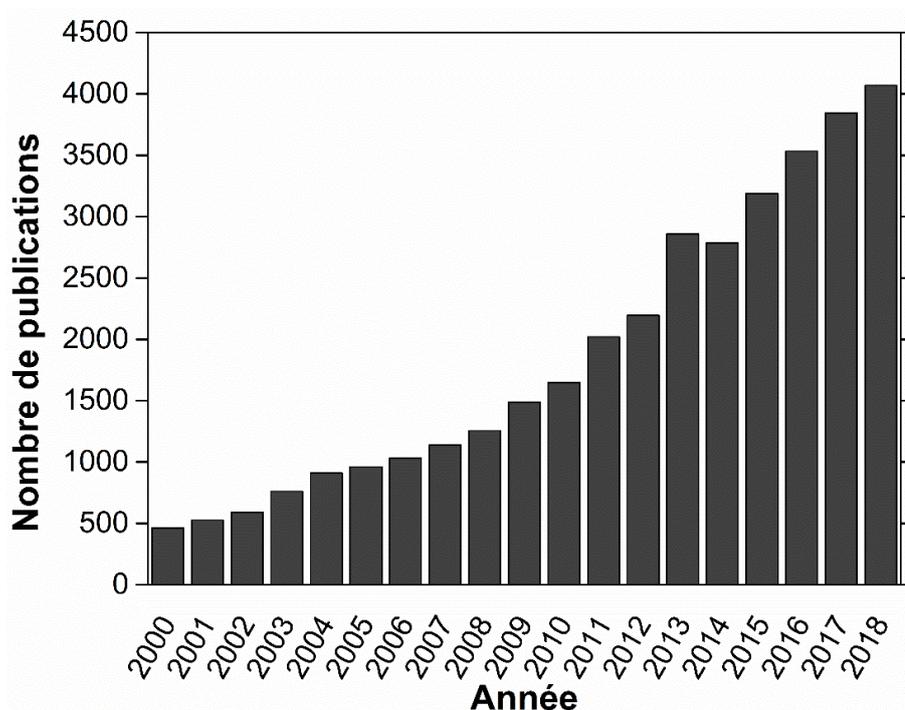


Figure 5. Nombre de publications référencées par la base de données bibliographique Elsevier ScienceDirect sur le sujet « Glucose Fuel Cell » en 2019.

Les études scientifiques sur les GBFC ont débuté dans les années 60. Le glucose est toujours le sucre le plus étudié dans les convertisseurs d'énergie électrochimiques car il est naturellement présent dans les corps biologiques (plantes, animaux, êtres humains...) en quantité suffisante pour être utilisé comme combustible dans la pile à combustible. Les recherches avaient pour but d'utiliser ces piles pour alimenter des dispositifs médicaux implantés tels que des stimulateurs cardiaques et des capteurs pour diabétiques. [5, 83-85] Cependant, malgré la recherche consacrée à l'optimisation de cette technologie, les GBFC ne pouvaient délivrer les quelques μW nécessaires à l'alimentation d'un dispositif médical implanté que pendant

quelques jours. [86, 87] Il était donc impossible de rivaliser jusqu'à la fin du siècle avec les batteries Li/ion et Li/SOCl₂, utilisées largement pour alimenter les stimulateurs cardiaques (ou pacemakers) et appareils de stimulations nerveuses, avec une stabilité allant jusqu'à 5 ans. [88, 89] Aujourd'hui, ces batteries peuvent fournir au minimum 10 μW pendant presque 7 ans avant de nécessiter une réalimentation en combustible. [90, 91] Mais d'un autre côté, l'utilisation d'une GBFC durable permettrait de faciliter la miniaturisation et de s'affranchir en théorie de toute nouvelle opération pour recharger en combustible, à condition d'être compétitif en termes de stabilité. La stratégie adoptée pour le développement des GBFC a évolué depuis et s'oriente selon trois objectifs [21, 91] :

- Développer des piles microbiennes utilisant différents sucres (glucose, fructose, lactose, saccharose...) comme combustible. [92, 93] Les récentes études ont permis de s'affranchir de la présence de médiateur redox ce qui permet un transfert électronique direct entre l'électrode et le métabolite. [94] Ce type de biopile est principalement utilisé pour le traitement des eaux usées, et ne sera pas détaillé dans la suite de ce manuscrit.
- Tirer parti de la présence naturelle et du renouvellement du glucose et de l'oxygène dans les fluides sanguins et tissus cellulaires en fabriquant des biopiles implantables et qui fonctionnent durablement en milieu physiologique. Cela implique de nombreuses conditions restrictives : la biocompatibilité de tous les matériaux utilisés, la nécessité de miniaturiser le dispositif, et l'utilisation ou non d'une membrane échangeuse d'ions pour empêcher en cas de besoin le mélange de réactifs. Dans le cas d'une pile sans membrane, la fabrication du dispositif nécessite des anodes très sélectives (oxydation du glucose ou réduction de l'oxygène) et tolérantes à l'empoisonnement.
- Mettre au point des micropiles portables capables une fois implantées de prélever les réactifs dans le système sanguin mais isolées dans un système compartimenté. Ainsi, les possibilités se multiplient car on s'affranchit de nombreuses conditions : l'utilisation de catalyseurs métalliques plus performants et stables, le critère de spécificité diminué, l'utilisation ou non d'une membrane, la possibilité d'éliminer du milieu électrolytique les espèces qui risquent d'empoisonner ou d'inhiber les catalyseurs, de jouer sur certains paramètres comme le pH. [25, 27]

En dehors de ces considérations électrochimiques et d'ingénierie, il subsiste de nombreuses difficultés : notamment des problèmes de biocompatibilité et des considérations éthiques liées à l'implantation et aux tests *in vivo*. Ces verrous scientifiques sont expliqués dans la suite du manuscrit.

I.8. Les différentes GBFC

I.8.1. GBFC enzymatique

Les GBFC sont toujours majoritairement enzymatiques aujourd'hui. [22] Le schéma d'une e-GBFC est présenté sur la **Figure 6**. Les enzymes les plus couramment utilisées pour l'oxydation du glucose sont la glucose oxydase (GO_x) et la glucose déshydrogénase (GDH). [21] Elles sont associées à un cofacteur, comme la Flavine Adénine Dinucléotide (FAD) pour la GO_x , dont la présence est nécessaire voire indispensable à leur action. Afin d'améliorer les transferts électroniques au sein des bio-électrodes, un médiateur rédox y est souvent intégré et permet d'améliorer le transfert électronique entre substrat et enzyme en subissant des cycles d'oxydation/réduction. [95] Par une cascade de réactions, ces enzymes qui ont l'avantage d'être extrêmement sélectives sont capables d'oxyder la molécule à laquelle elles sont dédiées.

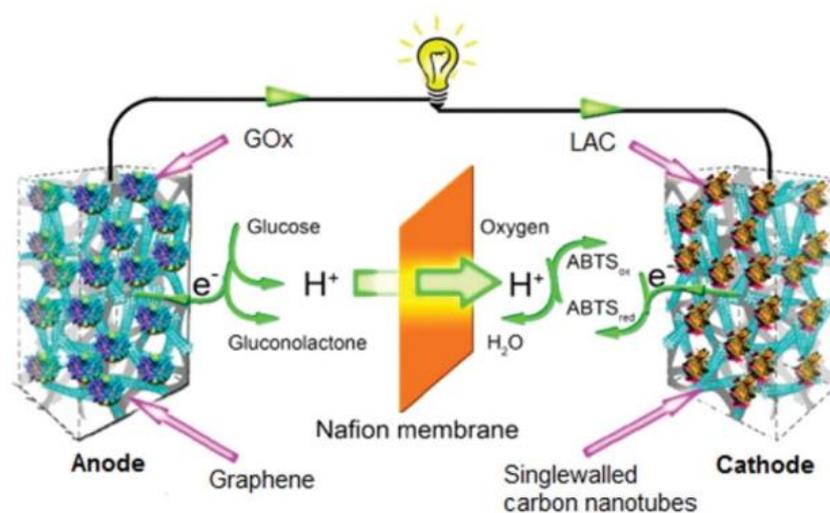


Figure 6. Illustration schématique d'une pile glucose/ O_2 enzymatique compartimentée fonctionnant en milieu acide. L'ABTS est utilisé ici comme médiateur électrochimique. [84]

A la cathode, c'est très souvent la bilirubine oxydase (BOD), plus efficace en milieu neutre, ou la laccase (Lac), présentant une meilleure activité en milieu acide, qui sont utilisées pour l'ORR. [96, 97] Malgré la très bonne sélectivité de ces enzymes, dédiées à la transformation de molécules bien ciblées, et leur grande activité catalytique, [98] celles-ci présentent de nombreux inconvénients à leur fonctionnement en continu et à leur implantabilité. En effet, elles sont très sensibles aux changements de pH, de conformation, et de température à cause de la forte énergie d'activation du glucose. Elles perdent de leur activité car elles sont peu stables et se dégradent rapidement, entraînant en quelques jours une chute très importante de la tension de pile. [99, 100] De plus, elles sont sensibles à la présence d'halogénures et plus particulièrement de

chlorures qui semblent inhiber leur activité. [101] Mano et al. [101, 102] ont calculé les énergies d'activation dans une pile enzymatique glucose/O₂ : 34 kJ.mol⁻¹ pour la réaction cathodique et 28 kJ.mol⁻¹ pour la réaction anodique. Ils en ont conclu que la puissance débitée par la pile était limitée par l'ORR à la cathode. La solution proposée à ce problème fut alors double : développer des méthodes d'immobilisation efficace de l'enzyme sur l'électrode [103, 104] ; ou utiliser un catalyseur métallique en remplacement de l'enzyme soit à l'anode, soit à la cathode, donnant ainsi naissance aux biopiles hybrides. [105] Dans cette logique d'amélioration de la puissance délivrée et de la stabilité, et la première solution n'ayant toujours pas permis d'obtenir des performances durables, il n'a pas fallu attendre longtemps pour que des métaux soient utilisés pour catalyser les réactions d'oxydation et de réduction et permettre enfin d'assembler les premières piles totalement abiotiques.

I.8.2. GBFC hybride et abiotique

Malgré la prédominance des GBFC enzymatiques, la recherche a commencé très récemment à se déplacer petit à petit de celles-ci vers les piles hybrides et abiotiques. Comme le montre la **Figure 7**, la proportion de publications scientifiques concernant les GBFC hybrides et abiotiques parmi toutes les piles glucose/O₂ a d'abord montré une légère diminution entre 2000 et 2006, de - 2 % pour les piles hybrides et -0,89 % pour les abiotiques. Mais depuis la fin des années 2000, la tendance s'est inversée : + 1,2 % et + 1,6 % de 2006 à 2012, et + 2,2 % et + 1,6 % de 2012 à 2018 respectivement pour les piles hybrides et abiotiques. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les piles abiotiques est encore faible (seulement 6,3 % des publications concernant les piles glucose/O₂ en 2018) en considérant tous les avantages que peut apporter ce dispositif.

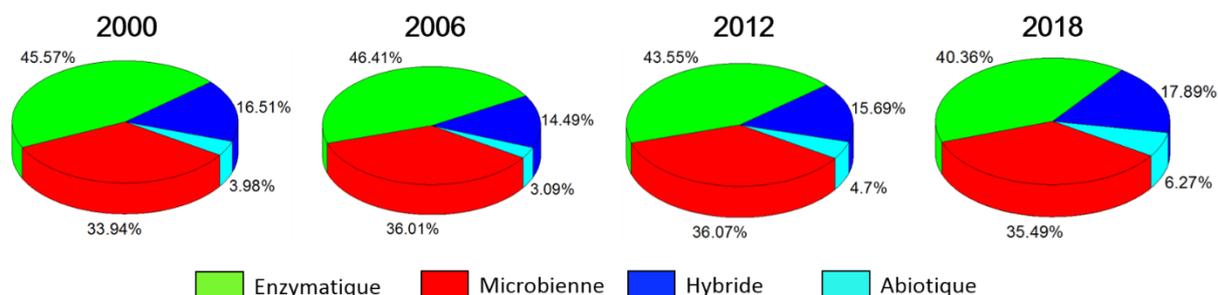


Figure 7. Pourcentage de publications attribuées à chaque type de GBFC, référencées par la base de données bibliographique Elsevier ScienceDirect sur le sujet « Glucose Fuel Cell » en 2019.

Dans les piles abiotiques et hybrides, l'électrocatalyse est effectuée par des métaux. La molécule de glucose se chemisorbe sur les sites actifs de la surface de l'anode métallique. Un mécanisme en plusieurs étapes, expliqué dans la suite de ce chapitre, mène alors à l'oxydation du glucose. Les électrons sont transférés dans le circuit électrique et le métal est régénéré. Le premier prototype de biopile hybride glucose/O₂ présentant une anode abiotique composée de nanoparticules métalliques pour catalyser l'électrooxydation du glucose a été réalisé par Habrioux et al. [105] en 2007. Cette anode consistait en nanoparticules d'or et de platine (80/20 wt. % respectivement) déposées sur un substrat de carbone. De l'autre côté, l'ORR était catalysée par la laccase, une enzyme conjuguée avec le médiateur ABTS. Toutefois, l'utilisation de métaux comme catalyseurs, même si elle présente de nombreux avantages tels que l'activité et la stabilité, a également des inconvénients : le manque de sélectivité envers l'oxydation du glucose ou l'ORR, l'empoisonnement possible de la surface (notamment pour le Pt), ou encore le coût de ces matériaux. [106]

I.8.3. Performances des GBFC

La détermination des performances d'une pile consiste à moduler l'intensité I du courant (ramenée à la densité de courant j en normalisant par la surface d'électrode), et à mesurer en continu ou par palier la différence de potentiel ou tension V qui s'établit entre les deux électrodes. La **Figure 8** détaille les différents phénomènes qui se passent au sein d'une pile et leur influence sur la tension mesurée. [16, 38] Avant toute application de courant (à $j = 0 \text{ mA.cm}^{-2}$), un équilibre chimique s'établit entre la surface des électrodes et le milieu dans lequel elles sont plongées. La différence des potentiels d'équilibre des électrodes est communément appelée tension de pile en circuit ouvert (OCV pour *Open Circuit Voltage*). Lorsque j commence à augmenter, V chute rapidement : c'est le régime d'activation, la surface des électrodes se charge. Les phénomènes de surtensions s'appliquent et il peut y avoir échange de réactifs entre chaque côté de la pile (effet « cross-over »). La tension évolue ensuite de manière quasi linéaire lorsque j continue à augmenter. Ici, plusieurs phénomènes ont lieu : la chute ohmique principalement (induite par la résistance de l'électrolyte), le transport de matière de l'électrolyte, la résistance de membrane s'il y en a une, les gradients de pH et de concentration qui s'établissent, la saturation aux électrodes et l'accentuation du cross-over. Lorsque j devient trop importante, V chute brutalement car le transport de matière devient trop limitant, c'est le régime de diffusion. [16, 38] La courbe de polarisation expérimentale s'éloigne de la courbe théorique (**Figure 8.b**). La densité de puissance P_j en W.m^{-2} est calculée par $P_j =$

$V \times j$. La courbe de densité de puissance a une forme de cloche car dans le régime ohmique, la chute de V est plus que compensée par l'augmentation de j , mais ce n'est plus le cas dans le régime de diffusion. A noter que la température influe sur les performances de la pile. Dans le cas de l'oxydation du glucose, l'augmentation de la température abaisse l'OCV mais favorise la cinétique de réaction (j max plus élevé) ce qui mène à une P_j supérieure.

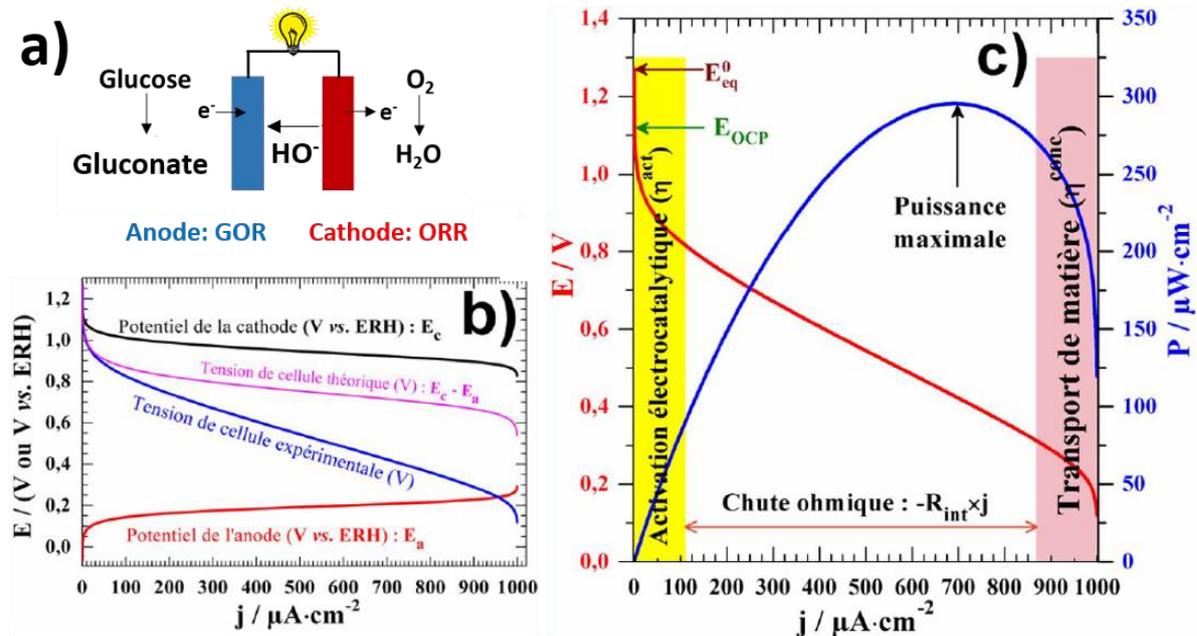


Figure 8. (a) Schéma d'une GBFC ; (b) courbes de polarisation théorique et expérimentale de la pile et des électrodes ; (c) détail des différents régimes sur les courbes de polarisation et de puissance de la pile. (b) et (c) adaptés de [16, 38].

Avant de se lancer dans l'exploration des performances des piles glucose/O₂, il faut prendre du recul pour analyser avec discernement les résultats. Bien souvent nous voulons comparer ce qui n'est pas comparable. La communauté scientifique n'a pas su standardiser les tests de pile, et la disparité des puissances de pile obtenues transcrites dans la littérature s'en ressent. Il n'est pas rare de manquer d'informations, de ne pas avoir accès à tous les paramètres et toutes les conditions des tests : la température, la composition du milieu, la surface de l'électrode, la charge enzymatique ou métallique de l'électrode, la méthode utilisée pour obtenir les courbes de polarisation et de puissance... [106, 107] L'avancée majeure dans la conception des biopiles et dans leurs capacités est à créditer à Heller et al. en 2002. [24] Ceux-ci ont fabriqué une GBFC enzymatique capable de délivrer $430 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans des conditions quasi-physiologiques : $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose dans un tampon phosphate de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} + 140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ chlorures, à 37°C . Les électrodes avaient une surface de $0,44 \text{ mm}^2$ et la puissance réelle obtenue était de $1,9 \mu\text{W}$. Après une semaine de fonctionnement, la pile ne délivrait plus que 53 % de la puissance initiale soit $1,0 \mu\text{W}$. L'anode consistait en de la GO_x immobilisée sur des fibres de carbone *via*

un complexe redox d'osmium, tandis que la cathode était faite de BOD immobilisée également sur des fibres de carbone grâce à un copolymère cationique redox. En 2008, Kerzenmacher et al. [27] ont amélioré la stabilité en réalisant une GBFC abiotique de puissance supérieure et plus stable, passant de $3,3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $1,0 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ au bout de 224 jours avec des électrodes de $2,25 \text{ cm}^2$. Ces tests ont été réalisés en milieu PBS à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ avec $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose, en utilisant un alliage de Pt-Bi 10 wt. % sur carbone activé dans une matrice d'hydrogel de poly(vinylalcool)-poly(acide acrylique) comme anode et une cathode de Ag/C. La densité de puissance maximale obtenue par Habrioux et al. [105] en 2007 était de $16 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à pH 5,0 et à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence de $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose, pour une tension de pile de 0,16 V et une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La valeur relativement faible (0,3 V) de tension de cellule obtenue en circuit ouvert (OCV : open circuit voltage) a été attribuée par Brunel et al. [108] à la perte d'activité à la cathode due à la charge d'enzyme et au relargage du médiateur. D'ailleurs, ces auteurs ont montré que les performances dépendaient très fortement du mode d'alimentation en O_2 . Leur BFC délivrait une puissance maximale de $18 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ lorsque le flux d'oxygène diffusait à travers un tube de carbone poreux alors qu'elle était moitié moins élevée avec un bullage direct. Dans ce dernier cas, il y a compétition entre la réaction de réduction à 2 électrons de l'oxygène et l'oxydation du glucose par la GOx menant à la formation de peroxyde d'hydrogène qui inhibe l'enzyme. Une étude ultérieure réalisée en 2009 comparant différentes compositions de catalyseurs a montré que le catalyseur bimétallique $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{C}$ a permis d'obtenir $90 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à 0,40 V) à pH 7,4 ($37 \text{ }^\circ\text{C}$; PBS $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; glucose $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). [109] Ces travaux ont attesté de l'effet de la composition d'un matériau bimétallique sur son activité catalytique vis-à-vis de l'électrooxydation du glucose. La densité de puissance maximale de la biopile ainsi réalisée est passée de $170 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à 0,48 V) pour $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $190 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à 0,52 V) pour $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Gao et al. [110] ont eu l'idée en 2010 de remplacer les fibres de carbone par des nanotubes de carbone, tirant profit de leur plus grande surface spécifique et de leurs formidables propriétés de conduction électronique et de diffusion des espèces. Dans les mêmes conditions que les expérimentations menées par Mano et al., [24] huit ans plus tôt, la puissance de la pile a atteint $740 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ en utilisant les nanotubes de carbone, correspondant à $3,2 \mu\text{W}$ en considérant la surface de $0,44 \text{ mm}^2$. De plus, l'étude de l'ORR avec les deux supports de catalyseurs différents a mis en lumière un décalage du potentiel de début de réduction plus élevé avec la BOD supportée sur nanotubes de carbone ($E + 30 \text{ mV}$) et presque un quintuplement de la densité de courant du palier de diffusion, à $1570 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec les nanotubes contre $380 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec les nanofibres. Ces résultats s'expliquent par la diffusion favorisée de l'oxygène dans la porosité et les canaux des nanotubes par rapport aux nanofibres.

Les nanotubes ont également révélé une plus grande stabilité que les nanofibres en chronoampérométrie à 0,92 V vs ERH, avec une perte respective de densité de courant de 20 et 85 %. En 2010 également, Kerzenmacher et al. [111-113] ont développé une GBFC atteignant une puissance maximale de $4,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose et une saturation d'oxygène de 7 %. Cette pile fonctionnait avec une anode PtZn/Raney et une cathode PtAl/Raney. Oncescu et al. [114] ont obtenu une puissance maximale de $1,9 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans des conditions identiques mais pour une concentration en glucose de $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une anode PtNi et une cathode de Pt déposée sur une grille de carbone. Néanmoins, comme expliqué par Kerzenmacher et al. [115], le nickel n'est pas biocompatible. C'est pour cette raison qu'ils utilisèrent le zinc, l'électrode PtZn offrait une meilleure stabilité que l'électrode PtBi qu'ils avaient testée initialement, mais cette électrode ne fonctionnait pas aussi bien dans un fluide physiologique. Rapoport et al. [116] réussirent à atteindre en 2012 une puissance maximale de $180 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une anode en Pt de type Raney et une cathode faite de nanotubes de carbone intégrés à une matrice Nafion[®], en milieu physiologique (fluide cérébrospinal, pH 7,4) avec $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose. La surface des électrodes testées était de 2 mm^2 , ce qui traduit une puissance réelle de $3,6 \mu\text{W}$. Ce résultat est cependant très critiquable car la vitesse de variation de courant était beaucoup trop élevée ($10 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$) et ne permettait pas de relever les valeurs de tension dans un état quasi-stationnaire. En 2013, Ghaffari et al. [117] assemblèrent deux électrodes de 1 cm^2 , une anode Au et une cathode de papier carbone pour obtenir une puissance de $45 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose. Cet article reste toutefois très vague sur la fabrication du catalyseur et la mise en œuvre des tests. Des études *in vivo* aux résultats particulièrement intéressants ont été menées par Sales et al. [118] en 2013, au cours desquelles des GBFC miniaturisées ont été implantées dans la jugulaire d'un rat. La pile délivrait la puissance de $95 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une concentration sanguine en glucose de $6,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ malgré un faible OCV de 0,125 V. Cette pile hybride fonctionnait avec une anode de GO_x/médiateur rouge neutre sur fibres de carbone flexibles (FCF) et une cathode de nanoparticules de Pt stabilisées par des dendrimères PANAM-G4 sur FCF. La surface d'électrode était de 10^{-4} cm^2 , la puissance réellement délivrée représentait donc seulement 9,5 nW. Kloke et al. [79] testèrent deux GBFC abiotiques implantables utilisant des électrodes à base de Pt fabriquées par électrodépôt cyclique d'alliages PtCu puis dissolution du Cu pour augmenter la surface spécifique et la porosité. Ce procédé a conduit à des électrodes contenant majoritairement du Pt et 3 à 6 wt. % de Cu. Dans les deux piles, les cathodes ont été réalisées par cette technique mais l'anode était différente : issue du même procédé dans un cas, obtenue par électrodépôt de PtZn sur un substrat céramique puis désalliage pour donner uniquement du Pt de type Raney

dans l'autre cas. [119] Les puissances maximales atteintes étaient respectivement de 6,3 et 5,1 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 37 °C en milieu phosphate avec 3 mmol.L⁻¹ de glucose et 7 % de saturation d'O₂, pour une surface d'électrode de 1,5 cm². L'intérêt d'incorporer du cuivre à la cathode s'est d'ailleurs récemment développé dans la recherche, que ce soit pour des cathodes complètement métalliques ou pour des biocathodes enzymatiques. Cette association permettrait d'orienter favorablement le greffage de l'enzyme sur le substrat de carbone et ainsi optimiser la structure 3D et les propriétés physiques de celle-ci, la rendant encore plus active pour l'ORR. C'est ce qu'ont montré Giroud et al. [120] en 2014 en associant des *MultiCopper Oxidase* (MCO) à la Laccase et à la BOD, atteignant alors 14 et 19 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement pour chaque enzyme, à pH 6,5 avec 10 mmol.L⁻¹ de glucose. Trois ans plus tard, Giroud et al. [121] montrèrent une progression des performances en atteignant 500 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ grâce à des électrodes de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec du 1-acide pyrenebutyrique N-hydroxysuccinimide (pyrNHS), du 5,5-dithio-bis(2-acide nitrobenzoïque) (DTNB), et des MCO. L'enzyme utilisée à l'anode était la GDH associée à NAD (cofacteur de la GDH) et à la cathode, il s'agissait de la laccase et la BOD. Dans ce cas, la surface des électrodes était de 0,07 cm², traduisant une puissance délivrée de 35 μW pour une concentration de glucose 50 mmol.L⁻¹, bien au-dessus de la concentration biologique. En 2016, Elouarzaki et al. [122] ont utilisé une anode de deuteroporphyrine de rhodium fonctionnalisée au pyrène sur nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) et une cathode de porphyrine de cobalt tétracarboxyphényl fonctionnalisée au pyrène sur MWCNT pour atteindre une puissance maximale de 900 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glucose 500 mmol.L⁻¹. Ce milieu est bien trop concentré pour rendre compte des performances d'une telle pile en milieu physiologique, mais ces travaux ont montré par chronoampérométrie la plus grande stabilité des catalyseurs à base de porphyrine, 80 % de la densité de courant étant conservée au bout d'une semaine contre 20 % en l'absence de porphyrine. L'étude en milieu quasi-physiologique de catalyseurs modifiés par la porphyrine a été réalisée l'année suivante par Gross et al. Les auteurs ont obtenu 650 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à pH 7,0 dans un tampon McIlvaine contenant 170 mmol.L⁻¹ de glucose en utilisant des électrodes enzymatiques modifiées avec des porphyrines, un médiateur 1,10-phenanthroline-5,6-dione à l'anode et du carbone de type *Buckypaper*. [123] Nonobstant, la concentration en glucose reste toujours trop élevée par rapport à celle du sang. Wang et al. [124] ont proposé en 2012 de préparer la cathode en greffant la BOD sur des nanoparticules d'or : même si le temps de vie de la pile était toujours faible, il reste bien supérieur à celui obtenu pour une cathode sans nanoparticules. De plus, en 2016, Le et al. [125] ont comparé la performance d'une pile hybride, composée d'une anode abiotique à base d'or et d'une cathode enzymatique Au/BOD/chitosan,

à plusieurs jours d'intervalle. Les mesures ont montré une forte diminution de la puissance en deux mois, de 310 à 70 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le suivi des potentiels de chaque électrode a permis d'attribuer à la cathode cette baisse globale de densité de puissance. Ces études ont parfaitement mis en lumière le problème de stabilité des catalyseurs enzymatiques comparés aux systèmes abiotiques. Il est donc apparu progressivement évident de substituer également l'enzyme de la cathode par un catalyseur métallique et ainsi de se diriger de plus en plus vers des piles totalement abiotiques. Toutefois, Köhler et al. [119] ont rapporté la perte d'activité de Pt pour l'oxydation du glucose dans une GBFC à cause de l'empoisonnement de ce métal par l'acide gluconique, produit d'oxydation, limitant les performances de la pile sur le long-terme. De plus, ces catalyseurs cathodiques de Pt réagissent également avec le glucose, ce qui est un problème pour les piles sans membrane. En 2014, Holade et al. [126] ont réalisé une pile hybride glucose/ O_2 en utilisant à la cathode la BOD immobilisée sur des nanotubes de carbone avec le médiateur ABTS, et différents catalyseurs abiotiques à l'anode. En milieu phosphate à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence de glucose $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à $37 \text{ }^\circ\text{C}$, le catalyseur trimétallique $\text{Au}_{60}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{20}/\text{C}$ 20 wt. % a montré de bonnes performances avec un OCV de 0.82 V et une densité de puissance maximale de $91 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le catalyseur $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}/\text{C}$ montrait un OCV plus élevé (0.92 V) mais produisait une densité de puissance maximale de $58 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, équivalente à celle obtenue pour le Pt/C monométallique ($60 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). L'amélioration de la performance catalytique a été attribuée à la quantité plus faible de Pt en surface du catalyseur trimétallique et au fait que ce métal est plus sensible à l'empoisonnement par les espèces adsorbées. En outre, il peut également y avoir une plus grande compétition d'adsorption entre le glucose et les ions phosphates de l'électrolyte support avec Pt. Comparées aux valeurs calculées précédemment par Heller et al. [24] pour les catalyseurs enzymatiques, ici l'énergie d'activation de l'anode lors de l'oxydation du glucose est bien inférieure à $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction enzymatique de l'ORR était toujours limitante. Holade a continué les études sur les matériaux à base d'or, de platine et de palladium pour l'oxydation du glucose, montrant l'effet stabilisant de l'or. [51] L'efficacité des métaux pour l'ORR a également fait l'objet d'études approfondies ; il en ressort que les catalyseurs à base de Pt modifiés par apport d'autres métaux tels que Ag, Au, Ni, Bi et Co sont très actifs mais encore pas assez stables dans le temps. [127] Zhan et al. [128] ont montré la très bonne activité d'un complexe Fe/N/C modifié par MgO sur carbone poreux pour l'ORR dans le cadre d'une pile H_2/O_2 protonique, présentant un potentiel de demi-vague à 0,80 V vs ERH. En 2018, Siva et al. [41] ont réalisé une pile au glucose en milieu alcalin (KOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ + glucose $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sans métal noble délivrant $1,25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ grâce à une anode $\text{CuS}@(\text{Ni}(\text{OH})_2)$ et une cathode $\text{CuS}@(\text{MnO}_2)$, comme représentée sur la **Figure 9**. En associant

plusieurs piles en série ils ont pu atteindre $9,8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeur stable pendant près de 300 h. Ce résultat obtenu sans métal noble est à souligner, mais aucune expérience faite en milieu physiologique n'a été rapportée par les auteurs.

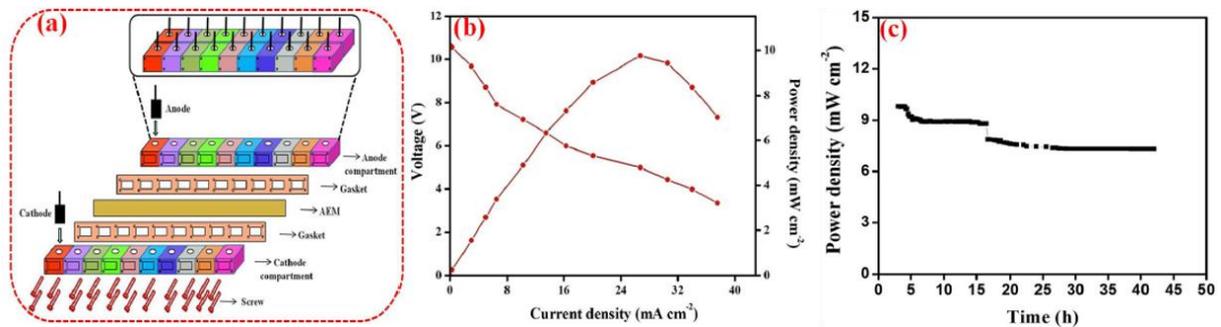


Figure 9. (a) Schéma, (b) courbes de polarisation et de puissance en milieu alcalin et (c) durabilité de la GBFC en stack utilisant une anode $\text{CuS@Ni(OH)}_2/\text{CC}$ et une cathode $\text{CuS@MnO}_2/\text{CC}$. [41]

Enfin, la dernière étude en date présentant des résultats prometteurs en milieu physiologique sur une GBFC abiotique a été réalisée par Su et al. [129] en 2018, dans laquelle sont employées une anode en PtPd déposé sur graphène et une cathode en nanorubans d'oxyde de graphène réduit dopé à l'azote. L'activité du graphène et ses dérivés sur l'ORR avait auparavant été étudiée. [130] Les auteurs ont pu étudier la pile à différentes concentrations de glucose et ont obtenu les densités de puissance suivantes à 25°C : $8,6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose sans bullage d' O_2 , $11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose avec bullage d' O_2 , et $15,2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose avec bullage d' O_2 . Enfin, quelques études montrent des résultats exceptionnels. C'est le cas de la GBFC enzymatique assemblée par Zebda et al. [131] en 2011, associant GO_x et Laccase toutes deux intégrées dans des disques composés de nanotubes de carbone fabriqués par compression mécanique. Les électrodes de surface $1,3 \text{ cm}^2$ ainsi fabriquées ont été capables de fournir $1,3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ en milieu tampon phosphate à pH 7, en présence de glucose $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à 20°C . De plus, la densité de puissance délivrée après un mois de fonctionnement était encore de $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui traduit une stabilité exceptionnelle pour des GBFC enzymatiques, stabilité attribuée par les auteurs à la mise en forme des électrodes. La puissance la plus élevée de GBFC jamais rapportée est attribuée à Zhao et al. [132] en 2014 : leur pile abiotique produisait une densité de puissance maximale de $2,3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 37°C , dans un tampon phosphate $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose et saturé à 7 % d' O_2 . Comme représentées sur la **Figure 10**, les électrodes consistaient en des clusters tridimensionnels en forme de fleur de nanoparticules de Pt supportées sur MWCNT. D'après les auteurs, c'est la nature de ces clusters qui a permis d'atteindre de telles performances et d'assurer la stabilité des électrodes.

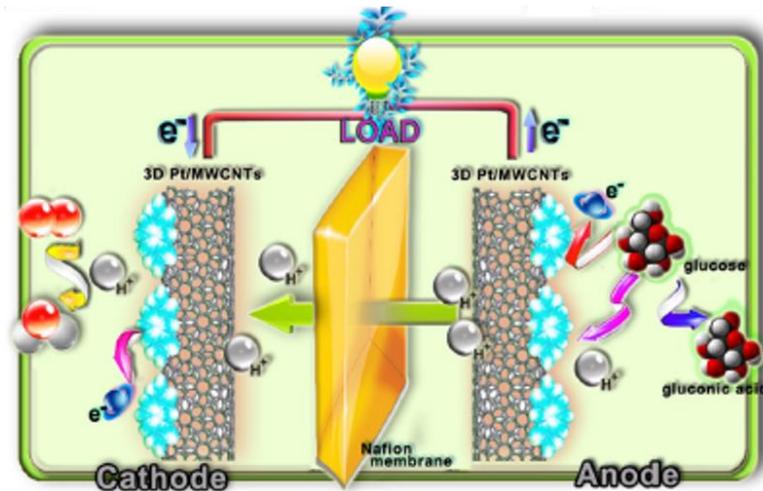


Figure 10. Schéma de la GBFC abiotique avec des clusters 3D de Pt réalisée par Zhao et al. [132]

Pour conclure, la littérature sur les piles glucose/O₂ implantables est riche mais difficile à comparer à cause de la diversité des conditions expérimentales et parfois le manque d'informations. Il ressort de ce travail bibliographique les informations importantes suivantes :

- Les puissances maximales des GBFC sont classiquement de quelques μW à quelques dizaines de μW .
- Il existe des densités de puissances dépassant le $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ mais les piles considérées sont constituées d'électrodes de très petite surface, traduisant une puissance réelle délivrée du même ordre de grandeur que précédemment. Certains travaux semblent également peu précis voire critiquables.
- Les GBFC enzymatiques, bien qu'efficaces à court-terme, perdent rapidement une grande partie de leur activité. [133] Les développements récents montrent qu'il est possible d'améliorer cette stabilité, notamment en immobilisant fortement les enzymes ou en les associant avec d'autres matériaux comme des nanoparticules métalliques par exemple.
- Les GBFC abiotiques présentent selon le choix des métaux une activité et une stabilité pouvant être supérieures à celles des GBFC enzymatiques.

1.8.4. Biopile glucose/oxygène : verrou scientifique

Le transfert des compétences et de la technologie de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle et à l'utilisation finale du système a toujours été une étape critique dans la recherche scientifique. Pour anticiper de possibles obstacles, il est nécessaire d'étudier le fonctionnement des biopiles en conditions réelles, c'est-à-dire *in vivo* après implantation clinique dans un

animal voire un être humain. Cette étape dans laquelle le défi n'est plus seulement électrochimique, mais également médical et physiologique, soulève de nombreuses questions éthiques. Le système ne se doit plus seulement d'être performant et stable, il se doit d'être biocompatible et ne pas mettre en danger l'intégrité physique de l'hôte. En effet, le système ne doit pas modifier la disponibilité du combustible qui doit remplir d'autres fonctions importantes dans le corps. Des tests « transitoires » sont alors apparus. L'implantation de GBFC dans des plantes par exemple, loin des considérations éthiques animales, présente des avantages en termes de suivi et d'applications environnementales, comme la transmission sans fil alimentée par une GBFC implantée dans une orange par Holade et al. [134] Mano et al. [135] ont implanté en 2003 leur GBFC enzymatique dans un grain de raisin. Celle-ci était composée de GO_x à l'anode et de BOD à la cathode. Par la suite, l'implantation de GBFC a été effectuée dans des invertébrés ou anthropodes tels que des cafards [136] ou des escargots, [137] pour lesquels le niveau d'éthique est moins contraignant. En 2012, Halamkova et al. [137] ont implanté une GBFC dans un escargot. La pile est restée opérationnelle et aussi puissante après deux semaines de fonctionnement. Toutefois, les conditions physiologiques des expériences réalisées sur ces derniers sont assez éloignées de celles chez les animaux qui sont bien plus proches de celles des humains. Dans ce cas, il est impossible de risquer des implantations sans avoir effectué des tests complets *in vitro*. Ces tests doivent être menés dans les conditions quasi-physiologiques, les plus proches possibles de la réalité biologique : plasma sanguin ou sérum physiologique de composition contrôlée (ions phosphate et chlorure, concentration de glucose proche de 5 mmol.L^{-1} , oxygène dilué...), température à $37 \text{ }^\circ\text{C}$, pH à 7,4 entre autres. La complexification progressive de cet environnement permet de comprendre les mécanismes et limites des réactions électrocatalytiques mises en jeu. Par exemple, il a été montré que la présence de chlorures inhibe l'accessibilité et donc l'activité de la laccase [138] et des métaux nobles. [63, 65] Pour cette raison, le tampon phosphate salin PBS (*Phosphate Buffered Saline*) qui est un milieu de composition isotonique à celle du corps humain, est très utilisé pour prévoir les comportements en milieu physiologique. Le PBS contient Na_2HPO_4 10 mmol.L^{-1} , KH_2PO_4 $1,76 \text{ mmol.L}^{-1}$, $NaCl$ 137 mmol.L^{-1} et KCl $2,7 \text{ mmol.L}^{-1}$. Son pouvoir tampon repose sur le couple dihydrogénophosphate/hydrogénophosphate ($pK_a = 7,2$), qui est par ailleurs un des trois grands mécanismes permettant le maintien du pH sanguin ($HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$). Certaines informations ne pourront toutefois être obtenues qu'après implantation avec les tests *in vivo*. Il s'agit de la biocompatibilité de la GBFC, de la réponse immunitaire engendrée à long-terme de l'être vivant. Il est possible d'avoir une idée de cette biocompatibilité en réalisant des expériences de colonisation cellulaire sur les substrats destinés à l'implantation. Ainsi, si les

cellules se reproduisent dans ce milieu de culture, il est raisonnable de penser que le système ne provoquera aucun rejet. A l'inverse, si le nombre de cellules diminue, une réorientation des travaux sera indispensable. Seulement après validation de toutes les étapes citées précédemment, les expérimentations *in vivo* peuvent être justifiées. Elles doivent respecter le cadre de la législation et appliquer la règle des 3 R : « *Replace, Reduce and Refine* » (ce qui signifie Remplacer, Réduire, et Raffiner). [139] Si l'animal peut être remplacé (*Replace*) par un autre moins sensible à la douleur tout en conservant la crédibilité des résultats, cela doit être fait. Ensuite, le nombre d'animaux sur lesquels les expérimentations sont effectuées doit être le plus faible possible (*Reduce*). Enfin, il faut minimiser au maximum la souffrance animale par l'utilisation de produits anesthésiques (*Refine*). Le stress et les conditions de vie de l'animal au laboratoire sont également des facteurs à ne pas négliger. Ils peuvent comme chez les êtres humains provoquer des changements physiques et physiologiques importants. Une implantation animale a été réalisée en 2013 par Zebda et al. [140] Une biopile enzymatique fut implantée dans la cavité abdominale d'un rat (**Figure 11**) et délivrait une puissance maximale de $193,5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une OCV de 0,57 V. Après 110 jours d'implantation, cette dernière n'avait provoqué aucun rejet ou ni aucune inflammation.

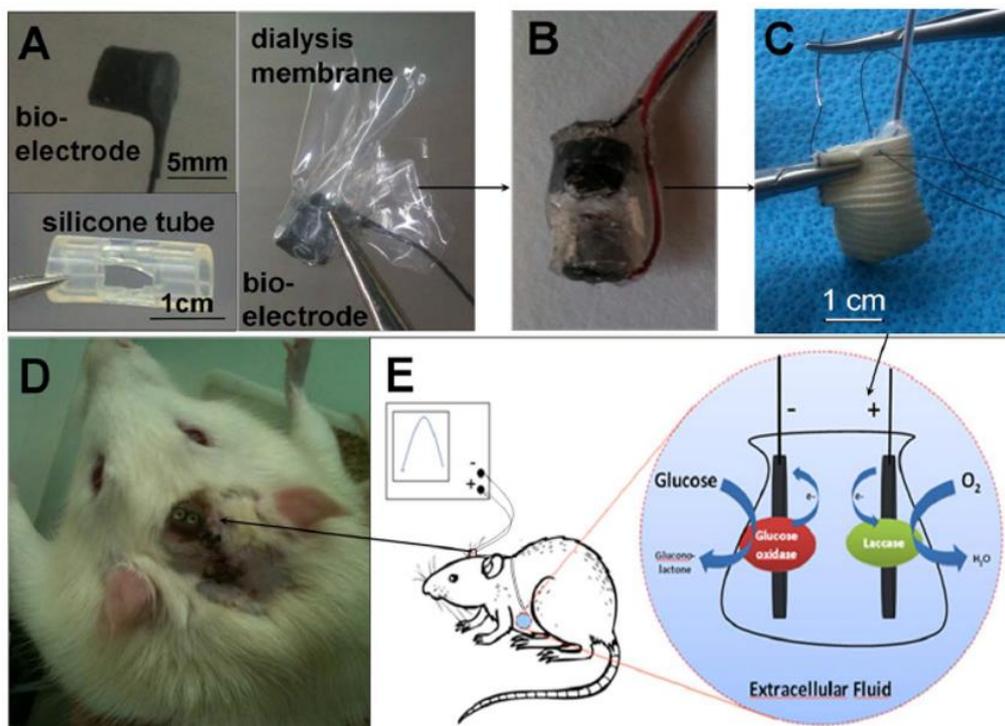


Figure 11. GBFC enzymatique implantée dans un rat par Zebda et al. [140]

I.9. Capteurs de glucose

L'étude électrocatalytique de l'oxydation du glucose prend également son importance dans un autre domaine : les capteurs de glucose. Le diabète est de nos jours une maladie très répandue et un problème de santé publique. Il provient d'un dysfonctionnement de l'insuline et provoque une dérégulation de la concentration en glucose dans le sang. Celle-ci peut être soit trop élevée (90 % des cas, diabète de type 2 caractérisé par une hyperglycémie) soit trop faible par rapport à la valeur normale située entre 4 et 7 mmol.L⁻¹. [141] Plus de 400 millions de personnes sont touchées à travers le monde, ce qui en fait une des maladies les plus mortelles. En conséquence, ces millions de diabétiques doivent contrôler leur taux de glucose de façon journalière par un capteur de glucose appelé glucomètre ou communément dextro. En 2008, les capteurs de glucose représentaient 85 % du marché global des capteurs à usage médical. [5] Même si la technologie a évolué et qu'il n'est aujourd'hui plus nécessaire de prélever une goutte de sang pour analyser la glycémie, le principe de fonctionnement est resté le même et repose sur la mesure du courant d'oxydation directe ou indirecte du glucose. De nos jours, il existe aujourd'hui quatre générations de capteurs de glucose reposant sur des mécanismes d'électrooxydation différents, [142] schématisés sur la **Figure 12**.

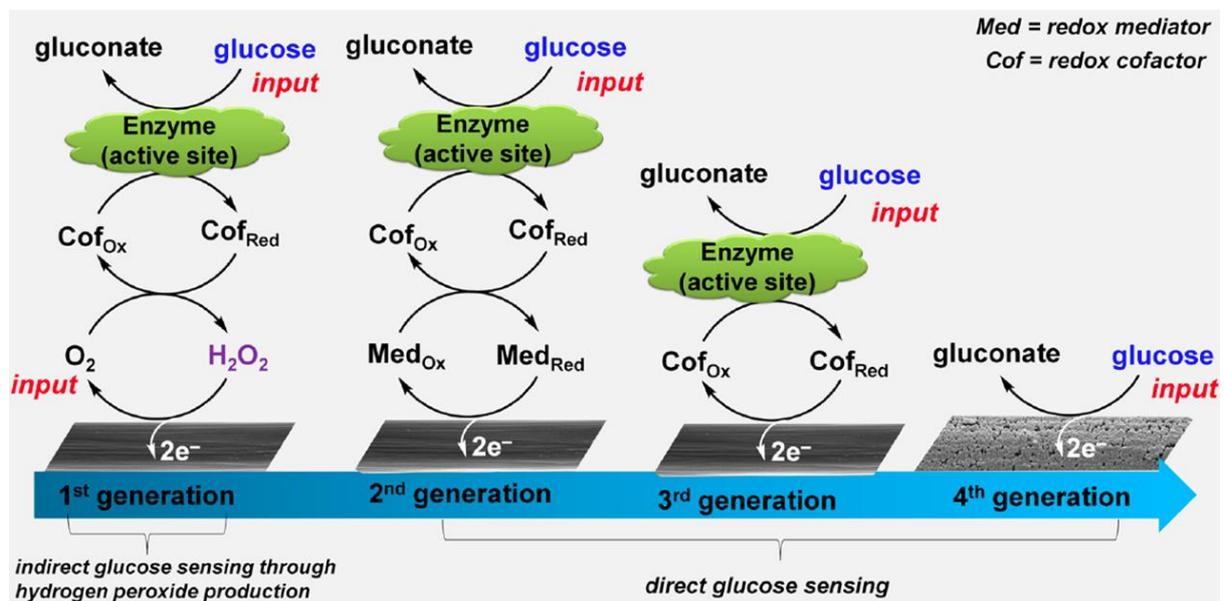


Figure 12. Générations de capteurs de glucose et mécanismes d'électrooxydation associés : enzymatique (première, deuxième et troisième génération) et abiotique (quatrième génération). [143]

Un biocapteur électrochimique des premières générations est composé de deux parties : un récepteur (bactérie, enzyme, anticorps...) qui interagit avec l'analyte ; et un transducteur qui transforme cette réaction en signal électrique de façon proportionnelle à la quantité d'analyte.

[104] Tout comme pour les GBFC, l'oxydation du glucose par catalyse enzymatique s'est largement imposée pendant des années, composant les capteurs de la première à la troisième génération. Ce n'est que depuis la fin des années 2000 que se sont répandus les capteurs fonctionnant par catalyse abiotique, créant ainsi la quatrième génération de capteurs de glucose.

[85] Les caractéristiques que se doivent de montrer des capteurs de glucose efficaces sont :

- La linéarité de la réponse entre le courant et la concentration de glucose détectée.
- La sensibilité pour être capable de fournir une réponse précise sur une large gamme de concentrations, et notamment de détecter de faibles concentrations.
- La sélectivité, car les fluides biologiques sont des milieux complexes et ne contiennent pas que du glucose. Les autres composés chimiques ne doivent pas interférer dans la réponse ampérométrique.
- Le temps de réponse le plus court possible.

Le premier capteur de glucose fut inventé par Clark et al. [144] en 1962 et repose sur la détection indirecte du glucose. Il utilisait la GO_x associée au cofacteur FAD pour oxyder le glucose en gluconolactone. Le $FADH_2$ provenant de la réduction du FAD réduisait ensuite O_2 en H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène se réoxydait et le courant faradique était mesuré, son intensité était alors proportionnelle à la quantité de glucose initialement oxydée. [145] Cette première génération de capteurs montrait quelques faiblesses. La mesure du courant d'oxydation de H_2O_2 dans des conditions physiologiques demandait de travailler à potentiel élevé afin d'assurer la régénération du biocatalyseur. Des électrodes métalliques servaient de support au système enzymatique mais ces métaux, communément le Pt, n'étaient pas assez sélectifs vis-à-vis de H_2O_2 . De plus, la production de H_2O_2 empoisonnait la GO_x et inhibait son activité. Pour s'affranchir entre autres de ce dernier phénomène, des médiateurs redox ont été utilisés dans la deuxième génération de biocapteurs en remplacement du couple O_2/H_2O_2 pour assurer le transfert électronique entre l'enzyme et la surface de l'électrode. [146] Les médiateurs redox utilisés tels que les dérivés de ferrocène, ferricyanure, quinone, BBT, complexes métalliques... ont permis d'améliorer la précision et la stabilité des capteurs. [147-152] Pour être efficace, un médiateur redox doit respecter une différence minimale entre le potentiel standard de son couple, et celui du cofacteur de l'enzyme. L'expérience a montré qu'il faut assurer une différence minimale de 200 à 400 mV pour atteindre le taux de transfert électronique maximal entre enzyme et médiateur. [153-155] En choisissant bien le médiateur redox, il est possible de travailler à plus bas potentiel, ce qui réduit le risque de réactions d'oxydation parasites. La recherche dans cette deuxième génération s'est focalisée sur les techniques d'immobilisation

des médiateurs comme l'adsorption, l'électrodépôt, le greffage direct ou par polymérisation. Cependant, la plupart des médiateurs ont un coefficient de diffusion élevé et peuvent sortir de l'espace entre l'enzyme et l'électrode. De plus, il peut y avoir compétition entre la réduction du médiateur et de l'oxygène, et des interférences avec des molécules extérieures. Suite à cela, la troisième génération de capteurs s'est démarquée par l'abandon des médiateurs redox. Le transfert électronique direct était auparavant impossible car la distance entre le centre actif de l'enzyme, siège de la réaction d'oxydation du glucose enfoui dans la structure tridimensionnelle (13 Å de profondeur pour la FAD dans la GO_x), et la surface de l'électrode était trop importante. [145, 146] Pour assurer ce transfert électronique direct, cette distance doit être inférieure à 20 Å et le cofacteur doit être orienté en direction de l'électrode. [98, 153, 156] Les matériaux d'électrode poreux et à conduction électronique préférentielle se sont alors révélés intéressants comme supports d'enzymes. C'est par exemple le cas des nanotubes de carbone [104, 123, 131, 157, 158], très étudiés pour leur aptitude à créer des canaux de haute conduction électronique. Néanmoins, l'immobilisation et la stabilité des enzymes restent encore aujourd'hui une tâche ardue, et il faut faire attention à ne pas empêcher l'accessibilité du glucose au centre catalytique. De plus, la gamme de concentration pour laquelle la réponse ampérométrique était linéaire est plus restreinte que dans les deux premières générations. La quatrième génération de capteurs s'inscrit donc avec le début des nanosciences dans la logique d'abandonner les enzymes et de se concentrer sur la catalyse abiotique. En effet, les catalyseurs métalliques ont l'avantage d'être d'excellents conducteurs électroniques, et les nanoparticules, de par leur taille et leur grande surface spécifique, présentent une bonne activité électrocatalytique. Mieux encore, leur stabilité thermique et chimique supérieure à celle des enzymes les désigne tout à fait pour ce genre d'applications. Tout comme dans les piles, les métaux nobles tels que Au, Pt et Pd se sont montrés efficaces. [159-163] Des alliages de métaux nobles et/ou de métaux de transition ont également été décrits dans la littérature, parmi lesquels l'utilisation de Ni et de Cu, moins chers, sous forme métal/oxyde ou métal/hydroxyde, semble être une alternative très intéressante. [40, 42, 77, 164] La recherche est également très orientée sur les matériaux supports de nanoparticules afin d'améliorer la stabilité des catalyseurs et de maximiser le transfert électronique. Les dérivés du graphène et des nanotubes de carbone sont de plus en plus étudiés de par leurs fantastiques propriétés chimiques et de conduction. [77, 165, 166] Pour finir, les technologies peuvent être combinées. Tout récemment, Lee et al. [167] ont en 2019 mis au point un capteur GO_x/FAD immobilisé sur un alliage AuNi par un polymère conducteur. Ce capteur était plus performant et plus stable que l'alliage AuNi seul. Le catalyseur hybride montrait une bonne sensibilité de 1,20 μA.mmol⁻¹.L sur une large gamme de concentration en glucose (entre

1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et 30 mmol.L^{-1}) et une limite de détection à 0,29 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Après 30 jours de fonctionnement, le courant produit par l'oxydation du glucose à un potentiel donné représentait 95 % du courant initial, contre 60 % pour AuNi après 18 jours. A ce jour, il s'agit du meilleur résultat rapporté.

I.10. Nanomatériaux

I.10.1. Définition

La nanotechnologie étant une discipline très jeune pour laquelle l'intérêt a explosé il y a moins de vingt ans. Elle sera sûrement une des plus importantes sciences qui marquera le XXI^e siècle. La communauté scientifique s'accorde aujourd'hui pour définir un nanomatériau comme un matériau de taille comprise entre 1 et 100 nm, et dont la surface spécifique volumique est supérieure à 60 $\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$. Toutefois, cette même communauté précise que ce n'est pas la définition purement physique qui est la plus importante, mais bien les nouvelles propriétés qu'apporte cet état de la matière. [168] En effet, les propriétés d'un métal deviennent justement très dépendantes de la taille de ses particules lors du passage de l'état massif à l'état nanoparticulaire. La taille et la morphologie des nanoparticules influent entre autres sur la nature et la proportion des plans cristallographiques exposés : comme le montre la **Figure 13**, la proportion d'atomes de surface augmente considérablement [169], et la répartition des atomes entre faces, coins et arêtes est ainsi modifiée. [170]

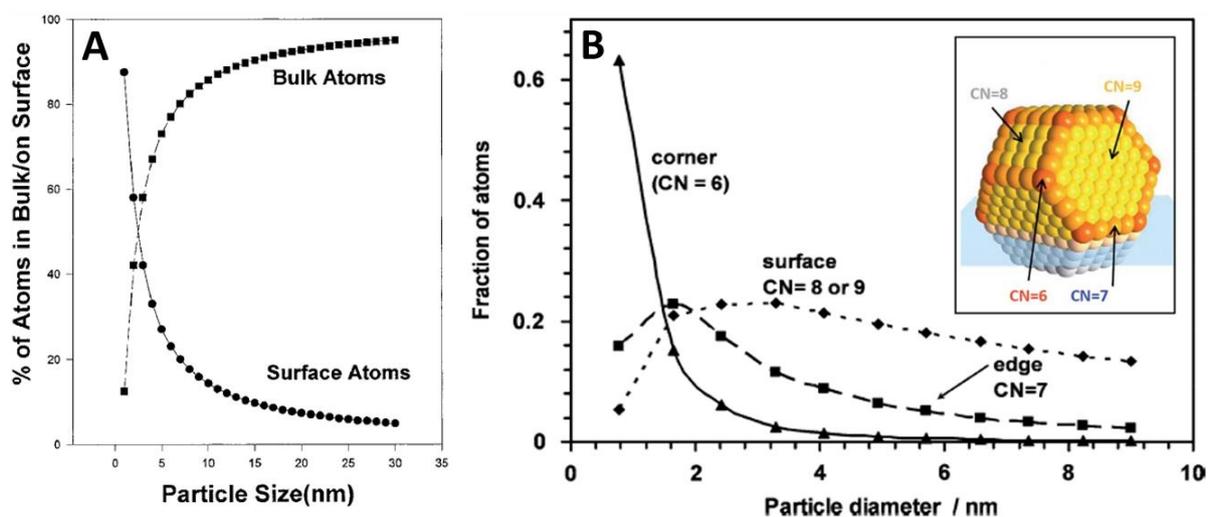


Figure 13. A) Proportion des atomes de surface et internes en fonction de la taille des particules [169] ; B) Proportion des atomes d'or selon leur localisation dans un octaèdre tronqué (image insérée : corner = coins, edge = arête, surface = face) en fonction de la taille des particules (CN = coordination). [170, 171]

I.10.2. Propriétés des nanomatériaux

La propriété optique la plus directement observable est la variation de couleur des solutions colloïdales de NPs en fonction de la taille et la morphologie de celles-ci. Ce phénomène est en fait dû à la différence de résonance des plasmons de surface, directement dépendante de la densité électronique en surface du matériau. Or la densité électronique est fortement augmentée lorsque la taille des particules diminue ; les ondes électromagnétiques formées par la vibration collective des électrons de valence auront donc des longueurs d'ondes différentes. Une autre propriété physique facilement observable est la dépendance de la température de fusion du métal en fonction de la taille des nanoparticules (**Figure 14**). Le phénomène physique sous-jacent repose sur les vibrations interatomiques. Il est bien connu que les atomes d'un corps oscillent autour d'une position d'équilibre, et que l'amplitude de cette oscillation augmente avec la température, entraînant de fait une plus grande fluctuation des distances interatomiques autour de la distance moyenne. Le solide fond lorsque cette fluctuation devient trop importante par rapport au paramètre de maille, valeur estimée à 14 % par le critère de Lindemann dans le cas des solides monoatomiques. [172]

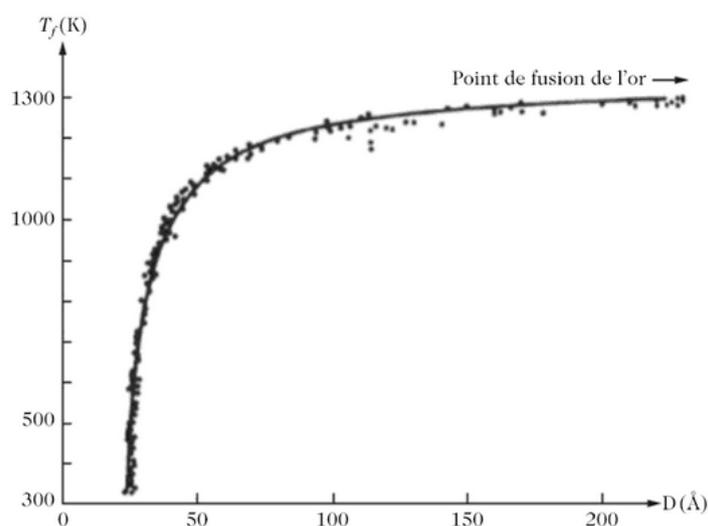


Figure 14. Température de fusion de l'or en fonction du diamètre des particules.

I.10.3. Nanomatériaux utilisés pour l'électrocatalyse

La surface électroactive et l'activité du métal sont impactées par l'état de division de ce métal. Cette découverte a suscité un intérêt scientifique notoire dans le domaine de l'électrocatalyse. A l'état nanoparticulaire, le nombre de sites actifs disponibles pour des réactions s'en retrouve grandement augmenté. Le contrôle de la taille et de la morphologie permet également

d'exacerber la surface de certaines faces cristallines, reconnues comme plus électro-actives que d'autres dans le cas de certaines réactions. [69, 70] Ces éléments sont donc à prendre en compte lors du choix de la synthèse des catalyseurs afin de maximiser leur activité catalytique dans le cas de l'électrooxydation du glucose. [173] Les premiers travaux présentant l'utilisation de métaux précieux à l'état nanoparticulaire comme électrocatalyseurs dans une pile à combustible, dans le but d'augmenter drastiquement la surface active des électrodes, sont apparus en 2007. [105]

I.11. Supports carbonés de catalyseurs

I.11.1. Carbones amorphes

L'utilisation d'un matériau support lors de la synthèse de catalyseur sous forme nanoparticulaire est avantageuse. Celui-ci affecte plus ou moins fortement les propriétés du catalyseur de par les interactions qui se créent et la modification de la surface, et donc de la réactivité de cette dernière. [161] Le choix du matériau support est un paramètre très important et dépend de l'application visée. Les matériaux à base de carbone sont très largement utilisés comme support de nanocatalyseurs car ils possèdent une grande surface spécifique, ils sont inertes et très bons conducteurs. [174, 175] Il s'agit « classiquement » de noirs de carbone amorphes, fibres, nanotubes, [157] gels, papier graphitique, carbones vitreux... sous forme modifiée (fonctionnalisation, dopage) ou non. Ils permettent d'obtenir une faible taille de nanoparticules ainsi qu'une bonne dispersion. [176, 177] Ils peuvent dans certains cas même produire un effet de synergie avec les particules métalliques en électrocatalyse. [44, 178] Holade et al. [179] ont synthétisé par la méthode BAE des catalyseurs de Pt sur deux supports de carbone amorphe, le Vulcan XC-72 R et le Ketjenblack (KB). Les auteurs se sont rendus compte qu'avec un pré-traitement sous N₂ pendant 4 h à 400 °C pour éliminer quelques traces de soufre, ils pouvaient améliorer les propriétés physiques des supports. La surface BET est augmenté de 23 et 48 % pour le Vulcan et le KB respectivement. Les analyses spectroscopiques et électrochimiques ont montré que le traitement avait permis de nettoyer la surface et d'accéder à une plus grande surface électrochimiquement active. De plus, les catalyseurs sur supports traités se sont révélés plus actifs en oxydation du glucose que les non-traités. Cependant ces substrats carbonés sont très peu résistants à la corrosion, particulièrement en milieu alcalin. [180, 181] Zadick et al. [182] ont observé par IL-TEM une perte de 60 % de la surface active d'un catalyseur Pt/Vulcan après seulement 150 cycles en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ entre 0,1 et 1,23 V vs. ERH. Lafforgue

et al. [183] ont expliqué grâce à des analyses Raman et XPS cette énorme perte d'activité, non pas par une corrosion globale du carbone, mais par une corrosion locale au voisinage des nanoparticules, catalysée par celles-ci. Les groupes oxygénés du support s'oxydent au contact des métaux et forment des espèces de type CO adsorbées, qui elles-mêmes s'oxydent en CO₂ à haut potentiel. En milieu alcalin, des carbonates solubles se forment et précipitent sur les particules métalliques, formant oxydes et hydroxydes. Deux phénomènes peuvent subvenir : elles s'agglomèrent par murissement d'Ostwald, ou se détachent du support. [184] Il s'en suit une indéniable et drastique diminution de la surface active. Les CNT ont permis d'améliorer cette stabilité. [185, 186]

I.11.2. Nanotubes de carbone

Leur surface spécifique est variable et peut aller jusqu'à 1315 m².g⁻¹ pour des CNT mono-parois (SWCNT). [187] Le nombre de parois est justement ajustable selon les conditions de synthèse. [188, 189] Il semblerait que les CNT multi-parois (MWCNT) soient plus stables et permettent une meilleure activité du catalyseur bien qu'ayant une surface spécifique plus faible. [190] Les canaux présentent une exceptionnelle conduction électronique bien qu'anisotropique, les tunnels des tubes créant des chemins préférentiels de diffusion des électrons, ce qui en font des supports extrêmement intéressants en électrocatalyse. [191] Ils possèdent des défauts structuraux et des « îlots » de carbone de configuration sp³ mais peuvent être purifiés par un traitement oxydant et améliorer les performances catalytiques. [189] Par des calculs de DFT (*Density Functional Theory*), Campos-Roldán et al. [192] ont montré que la liaison Pt-CNT est 8 fois plus énergétique dans les domaines sp³ que sp². Les analyses XPS ont attesté de la modification de la densité électronique du Pt dans les CNT purifiés (possédant une plus grande quantité de domaines sp²) qui rendrait le catalyseur plus actif pour l'ORR. De plus, les particules de Pt sur les domaines sp³ ont plus tendance à s'agglomérer au cours du cyclage, ce qui explique également l'activité supérieure des Pt/CNT purifiés car ces derniers conservent une surface spécifique active plus grande et présentent ainsi une meilleure stabilité (**Figure 15**).

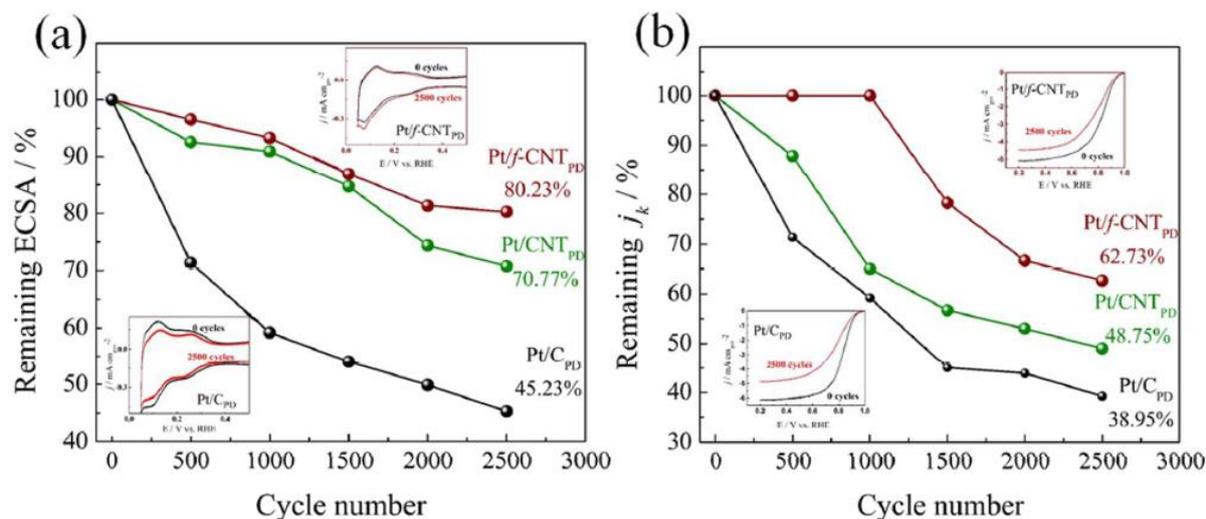


Figure 15. (a) Stabilité de la surface électrochimiquement active, calculée par intégration de la zone hydrogène (encart a) ; (b) stabilité du courant d'ORR (encart b). Valeurs mesurées après un certain nombre de cycles voltammétriques en milieu HClO_4 0,1 mol.L⁻¹. [192]

Les CNT peuvent également être fonctionnalisés par un large choix de fonctions en surface en modulant les paramètres expérimentaux, pour ainsi promouvoir des sites de nucléation pour les nanoparticules. [193] Maiyalagan et al. [194] ont montré que le dopage des CNT à l'azote permettait d'obtenir des particules dispersées et plus stables grâce à la nucléation des particules sur les sites azotés et à la force de la liaison N-métal, ce qui a également pour effet d'augmenter légèrement les performances catalytiques. Même si Wang et al. [195] ont montré que les CNT étaient des supports plus stables que les carbones amorphes pour des particules de Pt (30 % de courant de corrosion en moins), il est à noter qu'une grande majorité de ces résultats sur la résistance à la corrosion a été obtenue en milieu acide. Au final il est clair que l'hybridation sp^2 du support carboné améliore considérablement la stabilité des catalyseurs. Pour aller plus loin dans l'exploitation des avantages apportés par ce type de carbone, il est judicieux de s'intéresser à des matériaux sp^2 découverts récemment et présentant des propriétés physico-chimiques remarquables : les dérivés du graphène.

I.11.3. Les dérivés du graphène : oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit

Un matériau carboné attire spécialement les scientifiques en ce XXI^e siècle : le graphène. Ce matériau si particulier correspond à un seul feuillet de graphite, c'est-à-dire à un arrangement plan d'atomes de carbone d'hybridation électronique sp^2 . Il est donc tout à fait logique que sa potentielle efficacité en tant que support de catalyseurs soit vivement étudiée, considérant ses

remarquables propriétés : architecture en 2 dimensions, importante surface spécifique (valeur théorique de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$), forte résistance mécanique (module d'élasticité d'environ 1 TPa), haute conductivité thermique ($5 \text{ kW}\cdot\text{mK}^{-1}$) et électrique ($6.10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), excellent transport de charges ($2,5.10^5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). [196, 197] Dans cette partie seront étudiées précisément deux formes du graphène : l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO). Le GO est généralement produit par exfoliation de graphite oxydé par la méthode de Hummers, [198] améliorée depuis par Marcano et al., [199] qui repose sur l'utilisation d'un oxydant puissant (KMnO_4) en milieu très acide (mélange H_2SO_4 et H_3PO_4). Le rGO est obtenu par une étape de réduction supplémentaire qui peut être effectuée de deux façons. La réduction thermique est effectuée à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère inerte, mais il a été montré que le rGO obtenu par cette méthode contient beaucoup de défauts structuraux (feuilletts froissés et pliés) à cause du dégagement de CO_2 . [200, 201] La réduction chimique est plus employée et elle consiste à disperser l'oxyde de graphite par ultrasons ou par agitation mécanique dans un solvant polaire, le plus souvent de l'eau. Un réducteur est ensuite ajouté à cette suspension permettant ainsi l'obtention du rGO. Le degré de réduction et le niveau de restauration du réseau π -conjugué du GO dépendent de la force de l'agent réducteur utilisé. [202] Les agents réducteurs les plus utilisés sont le tétrahydroborure de sodium (NaBH_4), réducteur plutôt faible qui mène à des rGO de faible conductivité ($82 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) [203] ; l'hydrazine, réducteur fort avec lequel le rGO montre une plus forte conductivité ($2420 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) [204] ; et un mélange puissant HI/acide acétique produisant un rGO de conductivité très élevée ($30400 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). [205] Les fonctions oxygénées du GO sont de très bons sites de nucléation dispersés pour nanoparticules métalliques, favorisant une interaction forte. [206] L'utilisation de ce support nécessite cependant une étape de réduction à un moment ou à un autre, car le GO n'est pas assez conducteur pour assurer un taux de transfert électronique suffisant en électrocatalyse. Le rGO quant à lui est déjà réduit et ne pose donc aucun problème de conduction, mais il faut trouver un équilibre avec sa quantité et sa disposition de sites de nucléation. [207] Cet équilibre est modulé par son degré de réduction et impacte l'activité catalytique des matériaux. Abidat et al. [202] ont illustré parfaitement ce phénomène sur la **Figure 16**.

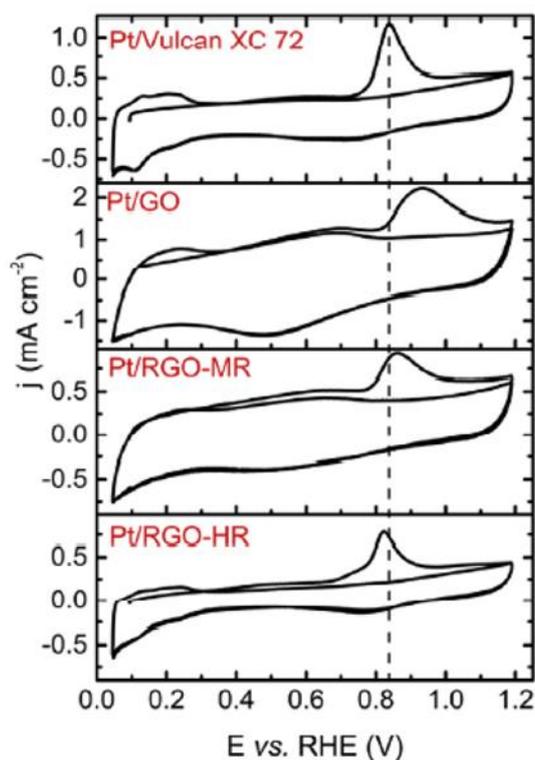


Figure 16. Effet de la force de réduction du GO sur l'activité de catalyseurs Pt/C en CO-stripping. MR = moyennement réduit et HR = fortement réduit. [202]

Il a été déduit grâce à des mesures XPS que pour ces supports rGO, une modulation de la densité d'électrons π sur le matériau carboné était responsable d'un transfert de charge entre le platine et le carbone entraînant une modification de la force d'adsorption de la molécule de CO. Il est également possible de choisir de former les nanoparticules métalliques avant ou après réduction du GO en rGO. Au final, le support de catalyseur doit être réduit à minima. Dans le cadre de l'utilisation de rGO comme support de catalyseur en milieu alcalin, de nombreuses études ont démontré que sa résistance à la corrosion est supérieure à d'autres types de carbone fréquemment employés comme supports. [208-210] Wu et al. [211] ont pu relier cette résistance à la corrosion à la quantité de défauts structuraux en étudiant des particules de Cu recouvertes de graphène. C'est donc le caractère ordonné sp^2 et la minimisation des défauts qui permettent au graphène de résister à la corrosion, car c'est dans les défauts que diffusent les espèces corrosives. Comme il a déjà été mentionné, les carbones de type sp^2 forment avec les particules métalliques des interactions plus faibles et ainsi limitent l'agglomération des nanoparticules métalliques et améliorent la stabilité et l'activité catalytique des matériaux. L'utilisation du graphène et de ses dérivés, tels que GO et rGO ainsi que le graphène dopé (azote, brome, soufre, fluor...) présentent au moins trois avantages [212]. Elle permet d'éviter les phénomènes d'agglomération et de lixiviation des nanoparticules grâce aux interactions entre les atomes métalliques et les fonctions oxygénées, défauts et adatoms présents en surface du support.

Ceux-ci agissent en sites de nucléation, et la liaison covalente s'en retrouve renforcée. Un support graphène « idéal » exempté de tout défaut causera selon certains auteurs un affaiblissement de cette liaison et une baisse de la réactivité. [213, 214] Les travaux de Seger et al. [215] prouvent que la présence de fonctions oxygénées sur le GO permet une dispersion optimisée de nanoparticules de platine, ce qui entraîne une bonne activité électrocatalytique à condition de réduire le support après fixation du métal, le GO étant quasi-isolant. Jafri et al. [216] ont montré que le dopage à l'azote dans le cas d'un catalyseur Pt/G permet une augmentation de la conductivité électrique du catalyseur par le renforcement de la liaison métal-carbone, les atomes d'azote jouant également le rôle de sites de nucléation, ce qui conduit à de meilleures performances en ORR. Il est donc nécessaire de contrôler la réduction du GO : le rGO grâce à son haut indice de graphitisation et à la grande quantité de carbone sp^2 , permet d'affaiblir la liaison métal-carbone et d'augmenter la mobilité des électrons, le rendant plus réactif en électrocatalyse. Cependant un rGO trop réduit ne dispose plus de sites de nucléation de particules et il devient alors presque impossible de les greffer par voie chimique classique. Il faut cependant faire attention aux conditions de réduction car il est possible de ne pas réduire le GO mais simplement de « nettoyer » la surface des débris et petites chaînes organiques provenant de la synthèse. [217] En outre, la structure 2D unique du graphène favorise l'adsorption des réactifs et ainsi améliore les performances catalytiques. Dans les travaux de Song et al., [218] l'adsorption de 4-nitrophénol à proximité des particules PtAu est facilitée par le support rGO grâce aux liaisons π - π liantes avec le 4-nitrophénol. Campos-Roldán et al. [219] ont également mis en lumière l'effet oxophylique du carbone sp^2 qui favorise l'adsorption des groupements hydroxyles (nécessaires à la réaction d'oxydation du glucose). Il en résulte une meilleure activité catalytique. En outre, l'utilisation de rGO accélère la cinétique de réaction et par conséquent, le courant d'électrooxydation ou d'électroréduction. Dans le cas de rGO dopé à l'azote, Ma et al. ont prouvé la nucléation préférentielle de particules de Pt sur les sites azotés. L'incorporation d'azote améliorerait la conduction électronique du support grâce à l'électron supplémentaire apporté par le doublet non-liant de l'azote ; ainsi la liaison Pt-N, plus forte que la liaison Pt-C, conduirait à une meilleure activité électrocatalytique et une meilleure stabilité en ORR. [220] Par leurs propriétés de conduction électronique et d'interaction avec des nanoparticules métalliques, les dérivés du graphène GO et rGO sont voués à être largement utilisés comme supports de catalyseurs dans le domaine de l'électrocatalyse, apportant activité et stabilité. [197, 208, 212, 221-223]

I.12. Synthèses des nanocatalyseurs supportés

Ce paragraphe se concentrera sur la littérature existante concernant les deux méthodes de synthèse mises en œuvre durant la présente thèse : la méthode polyol et la méthode Bromide Anion Exchange (BAE).

I.12.1. Synthèse polyol

La synthèse organique polyol a été inventée par Fievet et al. [224] en 1989. Elle repose sur le double rôle joué par un polyalcool : il est à la fois solvant et agent réducteur. Cette méthode est idéale pour une potentielle mise à l'échelle industrielle de par son coût relativement faible et sa simplicité de mise en œuvre. Le principal avantage de cette synthèse réside dans la diversité d'alcools à haut point de fusion qu'il est possible d'utiliser comme solvant, réducteur et stabilisant et qui vont permettre de contrôler la nucléation et la croissance des particules. Les plus utilisés sont l'éthylène glycol (197 °C), le propylène glycol (188 °C), le butylène glycol (207 °C), le diéthylène glycol (244 °C), le glycérol (290 °C), le tétraéthylène glycol (327 °C), et l'alcool benzylique (205 °C). Chaque polyol a un potentiel d'oxydation différent, ce qui va permettre de définir la température adéquate de formation des particules métalliques. Le choix du polyol utilisé a également une forte incidence sur la cinétique de croissance et sur la taille de particules qu'il est possible d'obtenir à cause de l'encombrement stérique lié à la longueur et la complexité des chaînes carbonées. L'éthylène glycol (EG) ou éthanediol est le solvant le plus couramment utilisé en synthèse polyol de par sa forte action réductrice, sa température d'ébullition basse (demandant donc un apport d'énergie thermique moins important) et sa constante diélectrique relativement élevée, ce qui augmente la solubilité des sels inorganiques. Premièrement, les sels précurseurs métalliques, qui sont sous forme de chlorures, nitrates, hydroxydes, oxydes et acétates sont justement dissous dans le polyol. Chaque sel métallique requiert des conditions spécifiques et optimales afin d'obtenir la dispersion, la taille et la morphologie souhaitées des particules métalliques. Pour identifier les mécanismes et comprendre l'influence du polyol employé sur la cinétique de nucléation-croissance des particules, Fievet et al. [224] ont porté leur attention sur la réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$ en milieu EG. Ils ont proposé un mécanisme où l'acétaldéhyde est la forme réductrice dans la préparation de nanoparticules métalliques. La solubilité des précurseurs métalliques doit être importante pour effectuer la réaction. En accord avec le mécanisme avancé par Fievet, le diacétyl apparaît comme le produit d'oxydation principal, ce qui peut être expliqué par

l'oxydation multiple de l'aldéhyde précédemment obtenu par déshydratation de l'EG. Pour mieux comprendre les mécanismes de réduction des métaux en polyol, Bonet et al. [225] menèrent des études sur le potentiel de réduction du précurseur métallique et le potentiel d'oxydation de l'EG. Ces auteurs trouvèrent que la réduction chimique des métaux nobles par l'EG n'était pas thermodynamiquement favorable. C'est pour cette raison que le solvant doit être chauffé pour franchir la barrière d'énergie et réduire complètement les espèces métalliques.

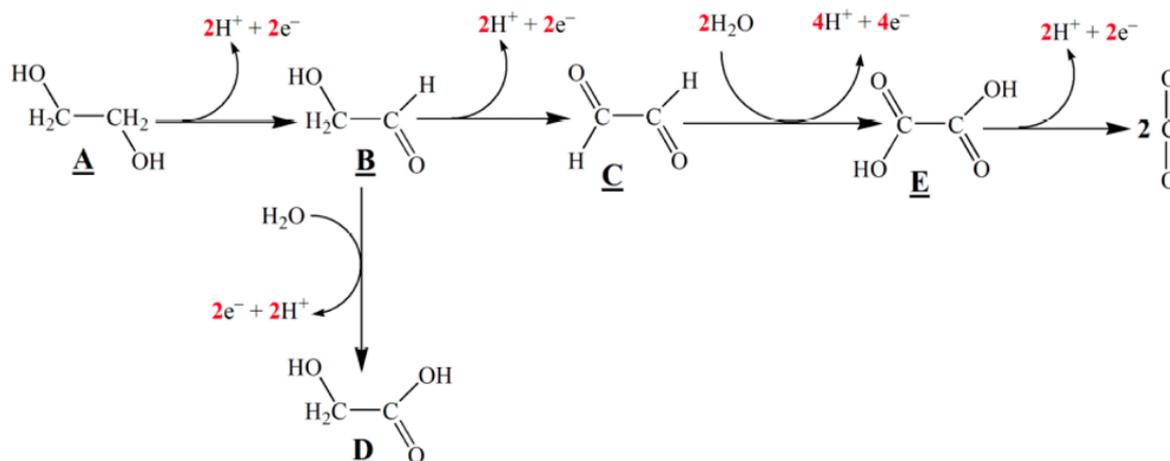


Figure 17. Oxydation partielle de l'éthylène glycol (A) en acétaldéhyde simple (B), acétaldéhyde double (C), acide glycolique (D), acide oxalique (E) et complète en CO₂ en milieu alcalin par interaction des fonctions alcool avec les ions métalliques. [127]

Les différents produits d'oxydation de l'EG ont été proposés par Bock et al. [226] selon le nombre d'électrons impliqués et les conditions de l'oxydation : acétaldéhydes, acides carboxyliques et CO₂ (**Figure 17**). Ce sont justement les produits d'oxydation de l'EG qui stabilisent les espèces métalliques, ce qui offre une vaste possibilité de conditions opératoires et d'optimisation. Il est alors possible de contrôler la taille des particules en modulant le pH et la température du milieu réactionnel. Pour être actif le polyol doit être déprotoné : la réaction n'est possible qu'en milieu alcalin. Par exemple, Aoun et al. [227] ont prouvé l'influence du ratio [HO⁻] sur [Pt] et donc du pH sur la taille et la morphologie des particules de Pt synthétisées sur CNT. Le choix du pH doit être très réfléchi : un pH trop proche de 7 est insuffisant pour avoir un bon pouvoir réducteur du polyol, mais un pH trop élevé peut entraîner une cinétique trop rapide et donc des particules trop grosses ou agglomérées, ou la formation d'hydroxydes difficiles à réduire. Skrabalak et al. [228] ont montré par spectrophotométrie que chauffer l'EG entre 140 et 160 °C sous air mène au glycolaldéhyde qui est l'espèce réductrice pour de nombreux métaux. L'atmosphère est d'ailleurs un paramètre extrêmement important dans ce procédé car elle peut modifier les propriétés des matériaux. Li et al. [229] ont comparé dans une étude la différence de composition en oxyde et l'activité catalytique de catalyseurs Pt/C et

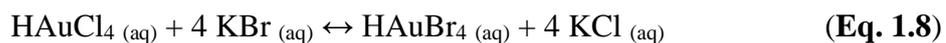
PtRu/C synthétisés par polyol sous atmosphère inerte de N₂ d'une part et sous air d'autre part. Les analyses XPS ont montré que les catalyseurs Pt/C synthétisés sous N₂ contenaient 36,6 % de Pt (+II) et (+IV), contre 44 % pour les matériaux Pt/C préparés sous air à cause de la présence de O₂. Pour les catalyseurs PtRu/C, les mesures XPS indiquaient que le Pt et le Ru étaient sous forme d'oxydes à une teneur respective de 27,6 % et 55,3 % sous N₂, contre 40,1 % d'oxydes de Pt et 73,2 % d'oxydes de Ru sous air. Par ailleurs, les catalyseurs synthétisés sous N₂ étaient plus actifs pour l'oxydation du méthanol et pour l'ORR, ce qui signifie que les oxydes de ces métaux sont moins favorables pour ces réactions. L'humidité du milieu influe également sur la réaction, comme l'ont montré Liu et al. [230], lors de la synthèse de nanoparticules PtSnO_x/C. Dans leur étude, la quantité de Sn pouvant être alliée au Pt représentait seulement 9 wt. % des métaux lorsque la quantité d'eau était très faible (< 2 vol. %). En augmentant progressivement la fraction d'eau dans le milieu réactionnel, la quantité de Sn incorporée augmentait également sans faire grossir les particules bimétalliques. Cependant, les auteurs ont constaté qu'au-dessus de 50 vol. % en eau la taille des particules augmentait et les catalyseurs devenaient moins actifs pour l'oxydation de l'éthanol. A l'inverse, González-Quinjano et al. [231] ont obtenu la plus petite taille de particules et la meilleure activité catalytique pour le même genre de catalyseurs en l'absence d'eau. L'influence du précurseur utilisé sur le matériau final a également fait l'objet de recherches. D'après l'étude de Pak Hoe et al., [221] l'utilisation d'acide hexachloroplatinique conduit à de plus petites particules de Pt/rGO mieux dispersées qu'avec le nitrate de tétraaminoplatine. Pendant la synthèse, les particules métalliques ont tendance à s'agréger à cause de leur énergie de surface très importante inhérente aux très petites nanoparticules. Elles vont ensuite s'attirer plus ou moins à cause des forces de Van der Waals qui s'exercent entre elles et possiblement s'agglomérer. Il y a deux façons de contrer cet effet et de stabiliser les particules : soit de façon électrostatique en apportant des charges répulsives (que l'on peut évaluer par mesure du potentiel zêta), soit par encombrement stérique à l'aide de polymères organiques et autres tensioactifs. Pour les métaux les plus difficiles à réduire de façon contrôlée en polyol (Au par exemple), il est possible d'employer des tensioactifs, mais cela requiert des conditions particulières. Fu et al. [232] ont justement prouvé l'influence de l'ordre d'introduction entre un sel d'or et le tensioactif PVP (poly-vinylpyrrolidone) sur la morphologie des particules obtenues, très diverses. La revue de Fievet et al. [233] publiée en 2018 résume de façon très pertinente les morphologies et taille de particules attendues pour les métaux nobles selon un grand nombre de précurseurs et de tensioactifs. Le problème avec l'emploi de ces derniers est la propreté finale des catalyseurs car il peut être très difficile d'enlever toutes les espèces organiques adsorbées en surface du matériau et susceptibles de

réduire son activité catalytique par blocage des sites actifs. [234] Enfin, Biacchi et al. [235] ont démontré que le choix du solvant permet de modifier la morphologie des nanoparticules en constatant les différences de tailles et de morphologies après réduction du Rh par l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, et le tétraéthylène glycol. L'utilisation de la spectroscopie UV-Visible est un outil particulièrement utile pour caractériser la taille et la morphologie de nanoparticules colloïdales et ainsi optimiser les conditions de la synthèse.

Pour conclure, de nombreux travaux ont attesté de l'efficacité de la méthode polyol pour synthétiser des nanoparticules métalliques propres, de petite taille et de morphologie contrôlée. [232, 233, 236-239] C'est une méthode de choix pour fabriquer des catalyseurs actifs pour l'électrocatalyse.

I.12.2. Synthèse Bromide Anion Exchange (BAE)

Le groupe Electrocatalyse de Poitiers a développé cette nouvelle méthode de synthèse qui a fait l'objet d'une première publication en 2012 par Tonda-Mikiela et al. [240] Dans cet article, la synthèse BAE (Bromide Anion Exchange) a permis de synthétiser de petites nanoparticules AuPt d'environ 3 nm de diamètre moyen, actives pour l'oxydation du CO et du glucose. La synthèse BAE repose sur l'échange anionique entre les anions chlorure du sel précurseur métallique, et les anions bromure ajoutés avant réduction. Ces derniers viennent remplacer les chlorures autour des cations métalliques, ce qui s'accompagne d'une coloration du milieu réactionnel due à la formation des complexes sels métalliques-bromures. Le rayon ionique de Cl^- est de 181 pm et celui de Br^- est de 196 pm, ce qui donne des volumes sphériques d'ions de $24,8 \text{ \AA}^3$ et $31,5 \text{ \AA}^3$ respectivement. Comme les Br^- sont plus volumineux, ils permettent de disperser et de limiter la taille des nanoparticules par encombrement stérique lors de leur croissance. Par exemple, un catalyseur Pd/C wt. 30 % synthétisé par la méthode BAE montrait une taille moyenne de particules autour de 4 nm et une surface spécifique de $69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ calculée par intégration du pic de réduction des oxydes PdO, [241] contre $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un catalyseur Pd/C 40 wt. % synthétisé par la méthode *water-in-oil* microémulsion. [242] L'équation suivante présente la formation du complexe Au-Br de couleur caractéristique orange par échange anionique lors de la synthèse de nanoparticules d'or :



Le changement de couleur à l'introduction de KBr est un témoin de la substitution partielle ou complète des Cl⁻. Des mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été menées pour comprendre ce phénomène. Holade et al. [243] ont montré que lorsque le KBr est ajouté à la solution de sel précurseur de Pt, le maximum de la bande d'absorption se déplace de 287 nm à 298 nm et s'élargit considérablement vers les longueurs d'onde plus élevées (jusqu'à 450 nm). Cette bande d'absorption pré-existante est due au complexe métallique [PtCl₆]²⁻ d'après la littérature. [244, 245] Le déplacement de la bande d'absorption indique donc la substitution au moins partielle des Cl⁻ par les Br⁻ pour former des complexes [PtBr₆]²⁻. Dans le cas de Au, le déplacement du maximum de la bande d'absorption est encore plus flagrant, passant de 305 nm attribué selon Peck et al. [246] au complexe [AuCl₄]⁻, à 335 nm avec un pic secondaire à 272 nm pour [AuBr₄]⁻. Ce déplacement montre d'après les travaux d'Usher et al. [247] qu'il s'agit d'une substitution partielle, et non pas complète, car dans ce dernier cas le maximum de la bande d'absorption serait détecté à 380 nm. En plus de la possibilité d'obtenir de très petites tailles de particules, la synthèse BAE présente un avantage indiscutable : elle se déroule en milieu aqueux et n'emploie aucun tensioactif ou molécule organique. Or il est admis que les tensioactifs et agents organiques sont parfois difficiles à désorber de la surface des catalyseurs lors des étapes de lavage, et réduisent drastiquement l'activité catalytique du matériau. D'un autre côté, il a été largement démontré que les ions halogénure pouvaient servir de ligands de coordination et agir en tant qu'agent de surface pour contrôler la taille, la morphologie, et l'exposition des facettes des nanoparticules en jouant sur les différences de taille d'anions. [248-253] La propreté des particules obtenues par synthèse BAE leur confère une excellente activité électrochimique. Ainsi, des nanocatalyseurs à base d'or ont pu être synthétisés pour l'électrooxydation du glucose, [51, 179, 254] à base de palladium pour l'oxydation du glycérol, [241, 254, 255] et des catalyseurs multimétalliques contenant du platine pour des applications en piles. [59, 126, 256] Cette méthode de synthèse est en outre très facile à mettre en œuvre. Holade et al. [254] ont optimisé les paramètres de la synthèse BAE telles que la concentration en sels métalliques, la quantité de Br⁻, la nature de l'agent réducteur et la température du milieu réactionnel. Ces résultats ont été publiés en 2015 et donnaient les informations suivantes pour la synthèse de 100 mg de catalyseur à 20 % de charge métallique massique :

- Concentration des sels métalliques : 1 mmol.L⁻¹.
- $\varphi = n(\text{KBr})/n(\text{metal}) = 1,46$.
- Température pendant l'échange anionique : 25 °C.
- Température après addition de l'agent réducteur : 40 °C.

Dans cet article, l'efficacité du tétrahydroborure de sodium et de l'acide ascorbique en tant qu'agent réducteur a été comparée, pour un rapport de $n(\text{réducteur})/n(\text{métal})$ fixé à φ dans les deux cas. Ces deux réducteurs sont différents : NaBH₄ est un réducteur fort qui fait intervenir les hydrures alors que l'acide ascorbique est un réducteur faible. Les résultats ont montré que l'utilisation de NaBH₄ permet d'obtenir de petites particules de Au (taille moyenne de particules 5,7 nm) et de Pt (taille moyenne de particules 3,1 nm), mais pas avec l'acide ascorbique (distribution de taille de particules large entre 5 et 50 nm). Par contre, l'utilisation de NaBH₄ pour effectuer la réduction de Pd entraîne une modification du paramètre de maille de la structure métallique par insertion de l'hydrogène et ceci peut avoir une incidence sur l'activité électrocatalytique selon la réaction considérée. [241, 255] Pour les catalyseurs à base de Pd, l'acide ascorbique est donc le réducteur conseillé. Le rendement de la synthèse BAE, défini comme le ratio de la quantité massique de catalyseur supporté obtenu sur la quantité théorique, est remarquablement élevé (supérieur à 90 %). [51, 240, 241, 254-257] Cette méthode de synthèse est simple, adaptée et efficace pour préparer des nanocatalyseurs avec une surface propre et une excellente activité électrochimique.

I.13. Conclusion et stratégie adoptée

Ce chapitre bibliographique a permis de faire le point sur la technologie existante en termes de piles glucose/O₂ tant au niveau du choix des catalyseurs que des performances catalytiques. Il en ressort un intérêt croissant pour le remplacement des catalyseurs enzymatiques, dont le principal inconvénient réside dans le manque de stabilité, au profit des catalyseurs abiotiques sous formes de nanoparticules métalliques, plus stables et actifs. Des alliages d'or et de platine, déjà couramment utilisés pour l'oxydation du glucose que ce soit en anode de pile ou dans un capteur, semblent tout indiqués pour cette application. Ils présentent respectivement une activité et une sélectivité particulière pour l'électrooxydation des composés hémiacétaliques comme le glucose ; et de remarquables propriétés de déshydrogénation à bas potentiel, très utile pour diminuer au maximum le potentiel anodique. De plus, ces métaux sont biocompatibles et répondent donc parfaitement à nos attentes en vue d'une implantation. Le platine est le

catalyseur le plus actif en réduction d'oxygène, mais s'empoisonne et se désactive très vite. Il ressort de la littérature que le fer montre une très bonne activité pour cette réaction. Son utilisation à la cathode présente un double avantage : économique par son coût peu élevé, et sa tolérance vis-à-vis du glucose dans le cas d'une pile sans membrane, ce qui n'est pas le cas du platine. La comparaison des différents supports carbonés a mis en exergue tous les avantages à remplacer les supports classiquement utilisés au profit de matériaux innovants et notamment des dérivés du graphène que sont l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit. La littérature sur l'emploi de ce genre de supports en électrocatalyse est fournie au sujet de catalyseurs de piles et de leur stabilité en milieu acide. Toutefois, elle reste pauvre en milieu alcalin et neutre, et plus spécialement pour l'application des piles glucose/O₂ implantables. Les méthodes de synthèse permettant de fabriquer des catalyseurs ont également été étudiées. Les synthèses BAE et polyol sont préférées par volonté de s'affranchir de l'utilisation de tensioactifs, difficiles à nettoyer de la surface des catalyseurs et diminuant leur activité. De plus, cela permet de comparer l'activité de nanocatalyseurs obtenus par deux méthodes différentes ayant fait leurs preuves, l'une en milieu aqueux et l'autre en milieu organique. L'association de nanocatalyseurs actifs et sélectifs avec un support dérivé du graphène pour former une anode de pile glucose/O₂ implantable est prometteuse tant sur le point de la stabilité de l'électrode à long terme, indispensable pour cette application, que de l'activité catalytique. Des catalyseurs de composition homologue supportés sur un carbone amorphe de type Vulcan seront synthétisés et étudiés pour mettre en lumière les différences de performances catalytiques. Les caractérisations électrochimiques seront menées pour expliquer l'effet du support, électronique et/ou cinétique, de la composition métallique et de l'effet de la méthode de synthèse sur l'activité catalytique. Afin d'accentuer les différences de comportement électrochimique des catalyseurs, l'étude sera d'abord réalisée en milieu alcalin, plus simple et plus réactif vis-à-vis du glucose. Le milieu physiologique sera approché pas à pas pour comprendre tous les mécanismes et paramètres influents. Au final, une pile devra être testée *in vitro* dans les conditions les plus proches de la réalité d'une pile implantée, puis *in vivo* après validation de la commission d'éthique. Les supports seuls et les catalyseurs feront également l'objet de caractérisations physico-chimiques pour parfaire cette compréhension. Enfin, il ne suffit pas simplement d'oxyder le glucose mais il s'agit aussi de savoir en quoi il est oxydé. Une étude chromatographique et spectrométrique sera à cette fin réalisée.

Chapitre II. Protocoles expérimentaux

II.1. Nettoyage de la verrerie

L'électrochimie est une science de précision, extrêmement sensible à la présence d'impuretés. La synthèse de nanocatalyseurs requiert donc une propreté absolue des réacteurs. De la même façon, les caractérisations électrochimiques doivent être effectuées dans une cellule rigoureusement nettoyée. Des espèces ioniques ou des molécules organiques issues de synthèses précédentes ou de l'environnement immédiat du laboratoire peuvent s'adsorber à la surface des nanoparticules métalliques ou même s'assimiler au support (soufre, bore...). Dans ce cas, le comportement électrochimique des catalyseurs serait modifié. C'est pourquoi toute la verrerie et accessoires utilisés font l'objet d'un protocole de nettoyage précis, mis au point au laboratoire. L'eau utilisée est de l'eau ultrapure milli-Q de résistivité 18,2 M Ω .cm à 20 °C. Les réacteurs et la cellule sont d'abord plongés pendant une nuit dans un bain de solution oxydante de permanganate de potassium acidifié faite avec 2 cuillères de KMnO₄ (99 wt. % Sigma-Aldrich), 250 mL de H₂SO₄ (95 wt. % VWR) et 1,250 L d'eau milli-Q. Ils sont ensuite rincés avec une solution contenant un tiers en volume de chaque solution : H₂SO₄, H₂O₂ (33 vol. % VWR), et eau milli-Q. La verrerie est finalement successivement rincée à l'eau froide, bouillante, puis froide pour terminer le processus de nettoyage. Pour des caractérisations électrochimiques répétées dans le même milieu et avec le même type de catalyseurs, la dernière étape de lavage à l'eau est suffisante pour un nettoyage journalier. De plus, les réacteurs de synthèses sont systématiquement nettoyés à l'eau régale, mélange composé de deux tiers en volume de HCl (37 wt. % VWR) et d'un tiers volumique de HNO₃ (68 wt. % VWR) afin d'éliminer toute trace de résidu métallique. En effet, la présence de germes métalliques peut modifier la cinétique de synthèse et ainsi conduire à l'agglomération des particules.

II.2. Préparation des supports carbonés

II.2.1. Pré-traitement du carbone Vulcan

Le carbone Vulcan[®] XC-72 R (Cabot) utilisé a été pré-traité à 400 °C pendant 4 h sous atmosphère de N₂ dans un creuset en alumine placé dans un four à moufle. Comme l'ont montré

Holade et al., [179] ce traitement permet de nettoyer la surface du carbone contenant des contaminants issus de sa préparation industrielle (soufre), d'augmenter sa surface spécifique, de mieux disperser les nanoparticules métalliques et ainsi d'améliorer l'activité électrochimique.

II.2.2. Préparation de l'oxyde de graphène GO

L'oxyde de graphène GO est préparé et fourni par le partenaire du projet IMABIC, le laboratoire SyMMES (CNRS, IRIG) de l'Université de Grenoble Alpes et du CEA. Le substrat GO a été synthétisé par la méthode modifiée de Hummers et Offeman. [198] De la poudre de graphite est dispersée dans 91 mL de H_2SO_4 sous agitation dans un bécher placé dans un bain de glace. 1,5 g de $NaNO_3$ sont alors ajoutés et le milieu réactionnel est vigoureusement agité en maintenant la température au-dessous de 2 °C. Après 2 h d'agitation, 9 g de $KMnO_4$ sont ajoutés progressivement pour ne pas dépasser une température de 4 °C. Le mélange est maintenu à 2°C pendant 1 h sous agitation puis ramené à température ambiante. Un volume de 100 mL d'eau est ensuite ajouté lentement pendant une période de 20 min à une température 95 °C. Le mélange est maintenu à cette température et agité pendant 1 h 30, puis 300 mL d'eau sont ajoutés à environ 80 °C. L'agitation continue pendant 1 h 30 puis avant de ramener le milieu réactionnel à la température ambiante. Un volume de 30 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ajouté puis, après une agitation d'1 h, un dernier volume d'eau de 450 mL est rajouté pour une ultime agitation du milieu toute la nuit. La suspension finale est filtrée sur filtre Büchner fritté P4 (10-15 μm). La pâte de graphène solide obtenue est à nouveau dispersée dans 600 mL d'eau pendant 1 h puis homogénéisée par ultrasons pendant 1 h supplémentaire. Le mélange est ensuite acidifié avec 100 mL de HCl et agité toute une nuit. Finalement, la suspension de GO est filtrée et centrifugée de façon répétée jusqu'à ce que le pH du surnageant atteigne une valeur de 5. La solution finale de GO est alors obtenue, et la concentration de 5 $mg.mL^{-1}$ est trouvée par pesée de 10 mL de solution de GO lyophilisée.

II.2.3. Purification de l'oxyde de graphène réduit rGO

L'oxyde de graphène réduit rGO utilisé est un produit commercial acheté chez Sigma-Aldrich. Il est sous forme de nano-plaques agrégées (particules sub-microniques) et possède une surface spécifique de 750 $m^2.g^{-1}$. Il a subi une purification au laboratoire SyMMES partenaire du projet IMABIC en suivant le protocole suivant : une masse de 16 g de graphène commercial est

dissoute dans 400 mL de H_2SO_4 sous agitation à 200 °C pendant 7 h. Après refroidissement, la solution acide est diluée avec 400 mL d'eau puis décantée. La phase acide est extraite puis le solide est lavé 3 fois avec 400 mL d'eau. La pâte obtenue est ensuite filtrée et lavée jusqu'à atteindre un pH aux alentours de 5-6. Le substrat rGO brut est lyophilisé puis séché dans une étuve à 80 °C sous vide pendant 24 h. Le solide sec subit finalement une étape de réduction thermique supplémentaire : le rGO est placé dans un creuset de carbone vitreux et introduit dans un tube de silice traversé par un flux de gaz H_2 (10 %)/Ar ($50 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$). Le système est chauffé à 750 °C pendant 4 h dans un four tubulaire avec une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour obtenir le rGO utilisé lors des synthèses des matériaux catalytiques.

II.3. Synthèse des catalyseurs

II.3.1. Synthèse Bromide Anion Exchange BAE

Le protocole expérimental de la synthèse BAE est schématisé sur la **Figure 18**.

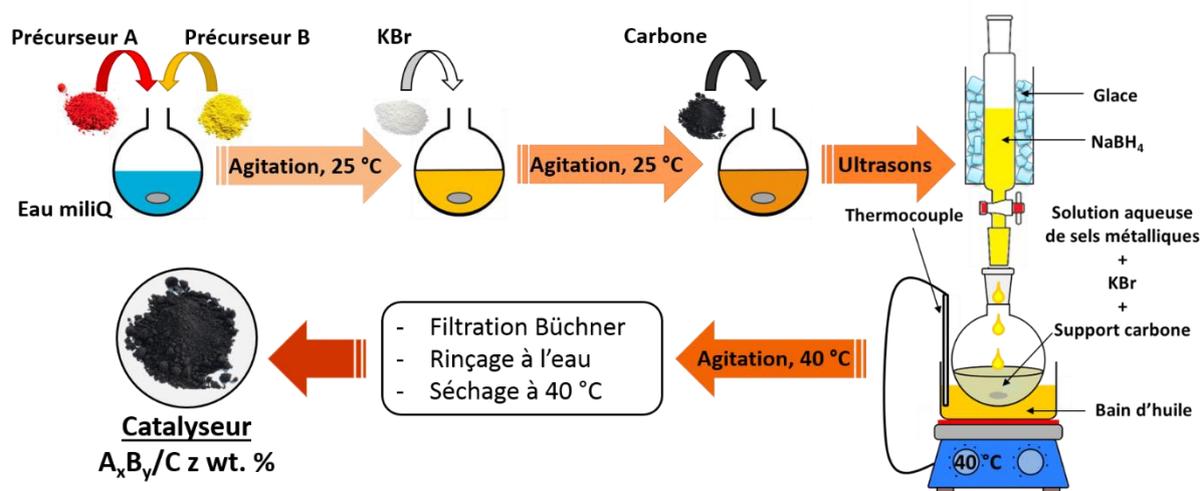


Figure 18. Schéma du protocole expérimental de la synthèse BAE, inspiré de [255].

Concrètement, les sels précurseurs métalliques sont dissous dans un ballon de 500 mL contenant un certain volume d'eau ultrapure (100 mL pour une synthèse de 100 mg de catalyseur) à 25 °C sous agitation magnétique pour avoir une concentration de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en cations métalliques. Les sels d'or et de platine utilisés sont l'acide hexachloroplatinique hexahydraté $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9 wt. % Sigma-Aldrich) et l'acide tétrachloraurique trihydraté $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,9 wt. % Sigma-Aldrich). Par la suite, une quantité de bromure de potassium KBr (99 wt. %) respectant le rapport optimisé $\phi = n(\text{KBr})/n(\text{métal}) = 1,46$ est ajoutée à la solution qui est agitée vigoureusement pendant 15 min. La solution change alors de couleur, attestant la formation du

complexe $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ (jaune-orange clair) et du complexe $[\text{AuBr}_4]^-$ (orange foncé). La proportion de support carboné correspondant à la charge métallique souhaitée du catalyseur final est ajoutée dans le réacteur. Le carbone Vulcan ou le rGO est pesé sous forme solide tandis que le GO est introduit sous forme liquide, en solution aqueuse de concentration massique connue. Le ballon est alors placé aux ultrasons pendant 45 min pour disperser le carbone. Toujours à 25°C, un volume de 15 mL de solution aqueuse contenant le tétrahydroborure de sodium NaBH_4 (99 wt. % Sigma-Aldrich) à 0,1 mol.L⁻¹ est versé goutte à goutte avec une ampoule de coulée dans le milieu réactionnel sous forte agitation, dans un large excès de réducteur avec $n(\text{NaBH}_4)/n(\text{métal})=15$. Il est important d'insister sur la force de l'agitation et la lenteur de l'addition du réducteur, car ce sont des paramètres clés de la cinétique de réduction des particules et de leur dispersion. Après la fin de l'addition du réducteur, la température est élevée à 40 °C pour augmenter la cinétique de la réaction, et le milieu est maintenu sous forte agitation pendant 2 h. Pour finir, la solution est laissée refroidir jusqu'à température ambiante puis filtrée sur Büchner avec un filtre Milipore de taille de pore 0,22 µm GVWP ou GPWP, lavée 4 fois à l'eau pour éliminer les espèces ioniques, et une ultime fois à l'acétone. Pour information, les solutions colloïdales de nanoparticules d'or et de platine sont colorées (marron pour Pt et rouge à bleu pour Au selon la taille). L'absence de coloration du filtrat est alors un bon indicateur de réussite de la synthèse car elle signifie que toutes les particules métalliques sont fixées au support. Le solide résiduel constitué du catalyseur métallique supporté sur carbone est séché sur le filtre dans l'étuve à 60 °C pendant 12 h, pesé et récupéré dans un pilulier. Tous les catalyseurs synthétisés par cette méthode sont à 20 % de charge métallique massique. Une étape supplémentaire a été ajoutée pour la réduction du GO après formation des nanoparticules métalliques. Plusieurs concentrations de NaBH_4 ont été testées par ajout rapide de 30 mL de solution réductrice dans le milieu réactionnel à la suite des 2 h à 40 °C. La température est élevée à 90 °C et maintenue pendant 18 à 20 h sous agitation et avec un réfrigérant à bulles. La solution du ballon est ensuite ramenée à température ambiante, et l'aspect du milieu est passé de la solution marron caractéristique du GO à des grosses particules noires qui décantent rapidement, signe de la réduction au moins partielle du GO. L'hydrazine, un agent réducteur plus puissant que NaBH_4 , a également été testé pour la réduction du GO mais a provoqué le décrochage des particules car la solution filtrée était de couleur violette, signe de la présence de nanoparticules d'or en solution. Il s'en suit le même protocole de filtration que pour les autres supports. Cette synthèse a été effectuée plus de 80 fois et a toujours abouti à un très haut rendement entre 94 % et 100 % par rapport à la masse attendue de catalyseur.

II.3.2. Synthèse polyol

La synthèse polyol est effectuée dans un ballon à 5 cols en verre de 250 mL hermétiquement fermé (**Figure 19**). Le solvant utilisé est l'éthylène glycol EG (99,8 wt. % anhydre Sigma-Aldrich). La synthèse se déroule dans une atmosphère d'argon qui est introduit en continu tout au long de la synthèse par un tube en verre bullant directement dans la solution par le 1^{er} col. Le milieu réactionnel doit être exempt de toute présence de O₂ et d'humidité.

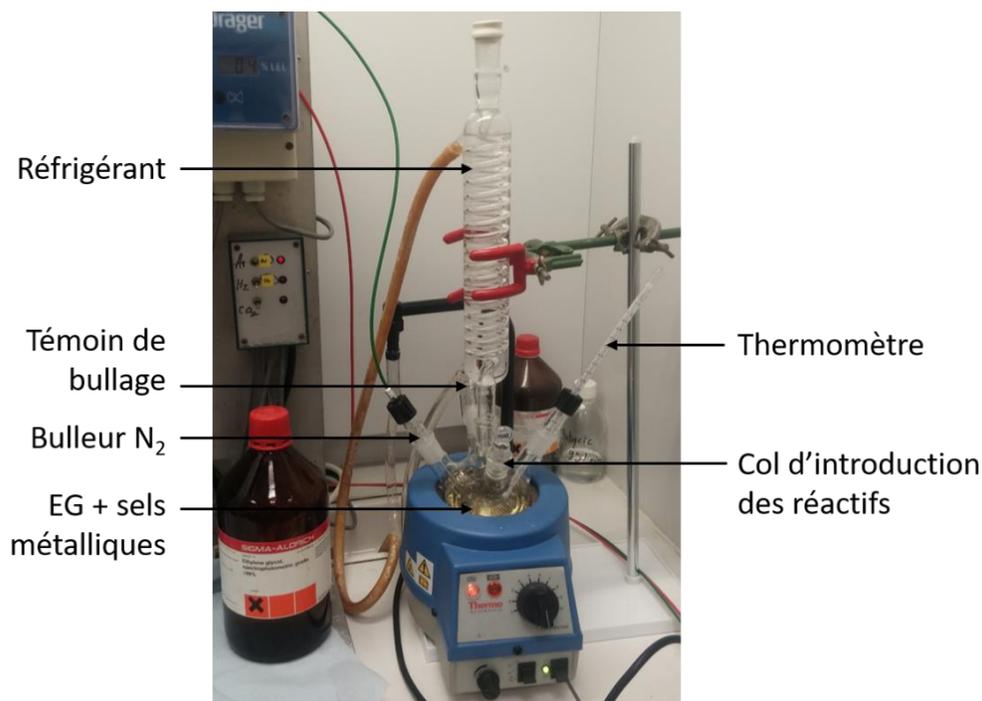


Figure 19. Photographie légendée du montage de la synthèse polyol.

II.3.2.a Synthèse de nanoparticules colloïdales

Des premières synthèses de nanoparticules de Pt et Au ont été réalisées séparément afin de comprendre la cinétique de réduction de chaque cation métallique. Dans les deux cas, les sels métalliques H₂PtCl₆, 6H₂O (solution jaune clair) et HAuCl₄, 3H₂O (solution jaune foncé) sont au préalable dissous dans 20 mL d'EG, et ajoutés à 79,5 mL d'EG dans le ballon par le 2^{ème} col. La concentration en sels métalliques dans le ballon est de 1 mmol.L⁻¹. L'ensemble est saturé par de l'argon pendant 15 min sous agitation magnétique à l'aide d'une olive aimantée. Un thermomètre plongeant dans la solution est installé sur le 3^{ème} col et un bulleur témoin sur le 4^{ème}. Une solution de NaOH à 1 mol.L⁻¹ dans l'EG est préparée la veille car NaOH a un temps de dissolution élevé dans l'EG, beaucoup plus visqueux que l'eau. Un volume de 500 µL de cette solution est introduit dans le ballon contenant déjà environ 79,5 mL d'EG + les sels

métalliques, car l'EG n'est actif pour la réduction qu'en milieu basique car déprotoné. Le pH a été contrôlé plusieurs fois à l'aide d'un pH-mètre électronique étalonné et se situe entre 4,5 et 5,5 avant ajout de la solution de NaOH, et entre 11,5 et 12,5 après ajout. La solution est chauffée à 140°C grâce à un chauffe-ballon, le ballon étant surmonté dans le col central d'un réfrigérant à circulation d'eau froide. Cette température est maintenue pendant 1 h sous agitation, et le refroidissement naturel jusqu'à 25 °C dure 1 h. Dans le cas du Pt, la solution se colore progressivement en marron. La solution récupérée après une heure est marron, transparente et homogène. Dans le cas de l'or, le milieu se colore en violet dès l'introduction de la solution basique à température ambiante. La coloration s'estompe progressivement pendant la chauffe et lorsque la température atteint 140 °C, la solution devient incolore, signe du passage de Au^{+III} à Au^{+I}. Lors du palier d'une heure à 140°C, de grosses particules solides marron et de plus petites en suspension apparaissent. Après refroidissement, la solution récupérée est transparente et incolore, et contient des particules de diamètre allant jusqu'à 2 mm. Avant d'utiliser un support, différents paramètres ont été testés pour la réduction de l'or : la quantité de base introduite et donc le pH, l'ordre d'introduction des sels et de la base, la température d'introduction des sels et de la base, la température et le temps du palier, la présence d'un tensioactif. Toutes ces synthèses ont conduit à des particules massives, excepté pour les cas suivants : sans chauffage (solution violette), et avec emploi du surfactant CTAB (solution rouge). Toutefois, même si la couleur rouge de la solution indique une formation de particules sphériques de taille relativement faible, [258] le but de cette synthèse était initialement de ne pas ajouter de tensioactif pour obtenir des particules de surface « propre ». La couleur violette de la solution indique une formation de particules anisotropes de grande taille (> à 30 nm), pouvant être des nanobâtonnets, des plaques hexagonales ou triangulaires. [259, 260]

II.3.2.b Synthèse de nanoparticules supportées

La synthèse des catalyseurs supportés a fait l'objet d'une amélioration en modifiant plusieurs paramètres, cette étude sera présentée dans le paragraphe III.4.1. Le protocole détaillé ci-après constitue la synthèse améliorée. Les sels métalliques H₂PtCl₆, 6H₂O et HAuCl₄, 3H₂O sont au préalable dissous dans 20 mL d'EG. 500 µL de la solution de NaOH citée précédemment est introduit dans le ballon contenant déjà environ 79,5 mL d'EG. Le pH a été contrôlé plusieurs fois à l'aide d'un pH-mètre électronique étalonné et se situe entre 11,5 et 12,5. Le carbone est ajouté en proportion souhaitée. L'ensemble est saturé par de l'argon pendant 15 min sous agitation magnétique à l'aide d'une olive aimantée, puis chauffé à 80 °C. Lorsque cette

température est atteinte et stabilisée, la solution de sels métalliques est ajoutée à la pipette dans le ballon contenant 80 mL d'EG + NaOH par le 5^{ème} col. La concentration en sels métalliques dans le ballon est de 1 mmol.L⁻¹. La réaction est très rapide : 2 min après l'injection des sels métalliques, 500 µL de solution d'HCl aqueux à 2 mol.L⁻¹ est ajouté par le 5^{ème} col pour revenir à un pH acide et stopper la réaction. La température est ramenée par refroidissement naturel à 25 °C en 30 min. La solution réactionnelle est récupérée puis filtrée sur Büchner avec un filtre Millipore de taille de pore 0,22 µm GVWP, lavée 4 fois à l'eau, et une ultime fois à l'acétone. Le solide résiduel constitué du catalyseur métallique supporté sur carbone est séché sur le filtre dans l'étuve à 60 °C pendant 12 h, pesé et récupéré dans un pilulier. Par souci de comparaison avec la méthode BAE, tous les catalyseurs synthétisés par cette méthode sont également à 20 % de charge métallique massique. Pour le GO, le protocole est légèrement différent et il est impossible de ne pas ajouter d'eau au solvant organique. La solution aqueuse de GO est introduite en proportion souhaitée, la concentration massique étant connue, dans un volume d'EG de façon à avoir 80 mL de l'ensemble GO + EG + NaOH. La suite du protocole est identique, mais plusieurs températures ont été testées pour réduire le GO par l'EG dans un second temps, après réduction du métal.

Le rendement de la quarantaine de synthèses polyol réalisées variait entre 90 et 95 %.

II.3.3. Synthèse du catalyseur de cathode Fe/N-rGO

Cette synthèse n'a pas été réalisée dans ce travail de thèse. Le catalyseur a été synthétisé par le laboratoire SyMMES partenaire du projet IMABIC. Ce catalyseur Fe/N-rGO est composé de nanoparticules de Fe réduites sur un substrat rGO dopé à l'azote. Les agrégats de nanoplaquettes de graphène sont des agrégats submicroniques d'un diamètre inférieur à 2 microns et d'une épaisseur de quelques nanomètres, d'une densité apparente de 0,2 à 0,4 g.cm⁻³, d'une teneur en oxygène inférieure à 2 wt. % et d'une teneur en carbone supérieure à 98 wt. %. Le graphène a été acheté chez Strem Chemical sous forme de poudre, puis purifié. L'acide sulfurique (H₂SO₄, >99%) provient de chez Fischer Scientific, le chlorure de fer(III) hexahydraté (FeCl₃.6H₂O, puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., ≥ 99%), et l'eau oxygénée (H₂O₂, conforme aux spécifications analytiques du Ph. Nord, 34,5-36,5%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le graphène commercial a été extra-exfolié par chauffage dans de l'acide sulfurique pur à 180 °C pendant 7 h. Ce procédé a permis d'obtenir du graphène de haute qualité. De plus, le traitement à l'acide permet de solubiliser toute trace d'atomes métalliques dans le graphène commercial. Après le processus de chauffage, le graphène obtenu a été filtré et rincé plusieurs fois avec de

l'eau ultra-pure jusqu'à un pH presque neutre. La porosité du graphène a été créée de manière contrôlée par oxydation du carbone sp^2 de la feuille de graphène par immersion dans 1 L de solution d'un mélange peroxyde d'hydrogène/acide sulfurique 1/1. Après cela, le graphène poreux a été successivement dopé à l'azote et métallisé au fer en une étape : la solution synthétisée de graphène poreux (200 mL, $3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) a été ajoutée à la solution aqueuse du précurseur métallique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de façon à obtenir une charge métallique de 2 wt. %, puis passée aux ultrasons pendant une heure et agitée pendant deux heures pour obtenir une solution homogène et dispersée. Enfin, l'eau a été retirée par lyophilisation. Afin d'éliminer l'excès de fer, le catalyseur Fe/N-rGO obtenu a été lavé avec 1 L de solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le mélange obtenu a été agité pendant 1 heure à 60°C . Enfin, la pâte noire produite a été séparée par filtration et lavée à l'eau jusqu'à pH 5-6.

II.4. Caractérisations électrochimiques

II.4.1. Préparation des encres catalytiques

Pour étudier leur comportement électrochimique, les catalyseurs supportés doivent être immobilisés sur un support conducteur. Pour cela, plusieurs formulations d'encres du même catalyseur ont été réalisées puis comparées en voltammétrie cyclique et celle présentant la densité de courant la plus élevée en oxydation du glucose a été retenue. La composition optimisée de cette encre est la suivante : 4 mg du catalyseur broyé $\text{Au}_x\text{Pt}_y/\text{C}$ 20 wt. %, 500 μL d'eau milli-Q, 100 μL d'isopropanol, 50 μL d'une suspension de Nafion[®] à 5 wt. % dans des alcools aliphatiques. Le mélange est réalisé dans un pilulier, placé aux ultrasons pendant 45 min pour bien homogénéiser l'encre. La concentration massique en métal de cette encre catalytique est de $1,23 \text{ mg}_{\text{metal}}\cdot\text{mL}^{-1}$. Le Nafion[®] est un ionomère conducteur très utilisé pour améliorer la tenue mécanique des dépôts d'encre catalytique. Toutefois sa proportion ne doit pas être trop importante pour ne pas influencer sur le signal électrochimique. Dans cette encre, la suspension de Nafion[®] représente presque 8 vol. % de l'encre. Pour les tests en pile, la formulation de l'encre a été adaptée. Le volume déposé aurait été trop important avec la même concentration métallique, celle-ci a été multipliée par 2 pour avoir $2,46 \text{ mg}_{\text{metal}}\cdot\text{mL}^{-1}$. Cette encre contient 4 mg du catalyseur broyé $\text{Au}_x\text{Pt}_y/\text{C}$ 20 wt. %, 250 μL d'eau milli-Q, 50 μL d'isopropanol, 25 μL de la suspension de Nafion[®] à 5 wt. %.

II.4.2. Préparation des dépôts

Pour les mesures voltammétriques, chronoampérométriques et de CO-stripping, 3,0 μL d'encre est déposé avec une pipette sur un embout de carbone vitreux dont le disque a un diamètre de 3 mm. L'embout est ensuite séché sous flux de N_2 sous rotation à 600 rpm. Le carbone vitreux est utilisé car c'est un très bon conducteur électrique tout en étant inerte chimiquement dans nos conditions opératoires. La charge métallique surfacique obtenue est de $52 \mu\text{g}_{\text{metal}}.\text{cm}^{-2}$. Avant chaque dépôt, l'embout est poli à 2300 rpm sur un disque de polissage abrasif ALD avec deux solutions d'alumine (d'abord de $0,3 \mu\text{m}$ puis de $0,05 \mu\text{m}$ de taille de grains), puis nettoyé aux ultrasons dans l'eau milli-Q puis dans l'éthanol et enfin séché. Pour les électrodes utilisées dans les tests en pile, le support conducteur utilisé est un rectangle de papier carbone Toray (2050-L, FuelCellStore) de $10 \times 5 \text{ mm}$. Plusieurs charges métalliques surfaciques ont été comparées, seul le dépôt optimisé est détaillé. Plus ou moins $23 \mu\text{L}$ (adaptée en fonction de la charge métallique du catalyseur) de l'encre catalytique concentrée sont déposés sur chaque face du papier carbone, sur une surface de $6 \times 5 \text{ mm}$ ($2 \times 0,3 \text{ cm}^2$ recouverts). Une partie du carbone n'est pas recouverte par l'encre pour assurer la connexion avec un fil de Pt sans avoir à mettre ce dernier en contact avec la solution électrolytique. Le dépôt est séché sous flux de N_2 . La charge métallique surfacique obtenue est de $0,20 \text{ mg}_{\text{metal}}.\text{cm}^{-2}$. L'encre et les dépôts sont présentés sur la **Figure 20**.

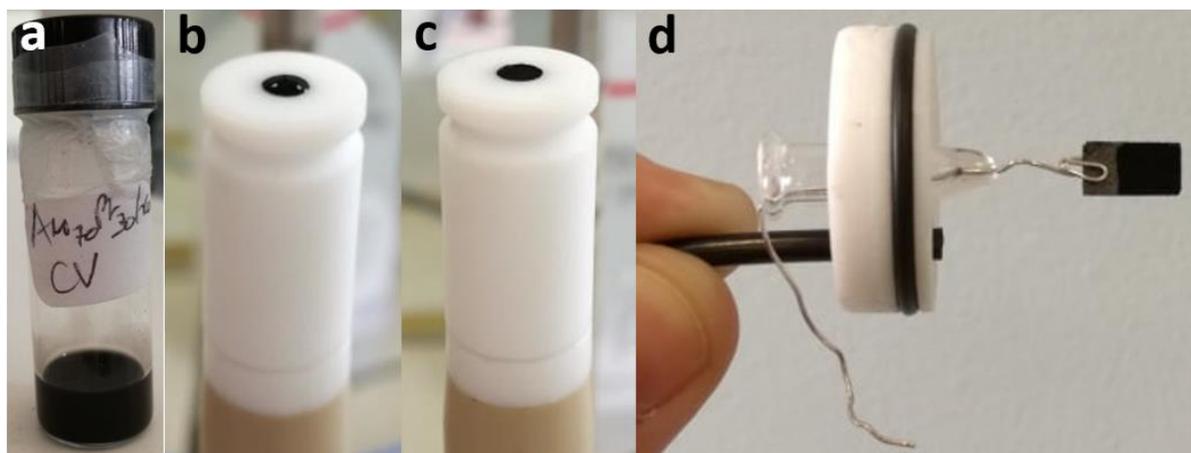


Figure 20. (a) encre catalytique, (b) embout de carbone vitreux et dépôt de l'encre, (c) dépôt séché, (d) électrode pour les tests en pile.

II.4.3. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel (CV)

La voltammétrie ou voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel CV (*Cyclic Voltammetry*) entre deux limites de potentiel est la technique de caractérisation électrochimique la plus utilisée. Elle permet d'observer directement les propriétés oxydantes et/ou réductrices des matériaux étudiés sur une large gamme de potentiel. Les courbes intensité-potential obtenues permettent d'accéder aux paramètres cinétiques et à la (ir)réversibilité des processus électrochimiques mis en jeu.

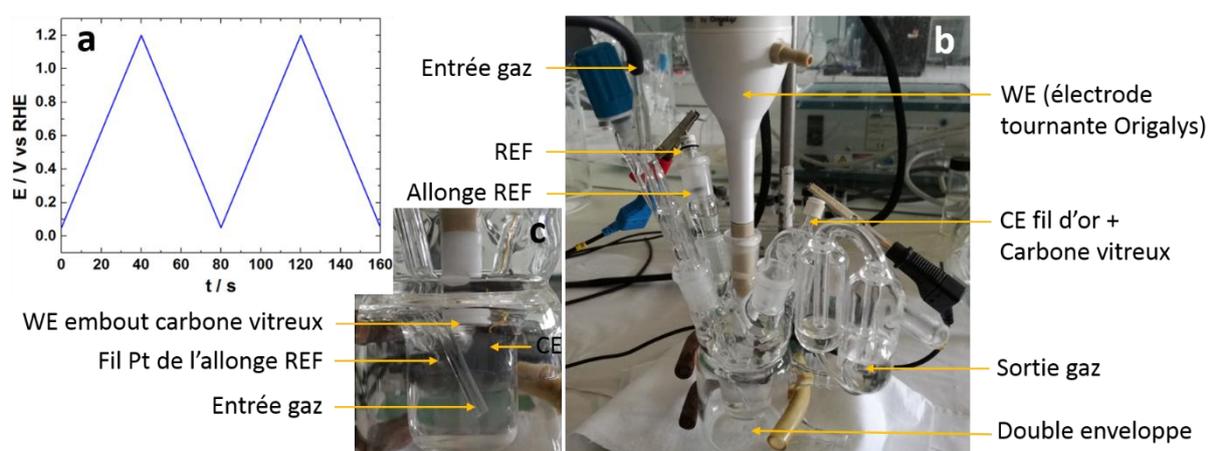


Figure 21. (a) Evolution temporelle du potentiel en CV, (b-c) photos légendées de la cellule à 3 électrodes utilisées en voltammétrie.

Le potentiostat utilisé est l'Autolab PGSTAT 302N en mode analogique grâce au module SCANGEN. Les mesures de CV ont été effectuées à température ambiante (ca. 22 °C) dans une cellule en pyrex à 3 électrodes (**Figure 21.b** et **21.c**) : l'électrode de travail WE à laquelle on applique le potentiel, la contre-électrode CE qui ferme le circuit, et l'électrode de référence REF qui permet d'appliquer précisément et de contrôler le potentiel à la WE. Deux autres cols sont également présents sur la cellule pour insérer un bulleur de gaz (dans ou au-dessus de la solution grâce à un robinet rotaflo) et un témoin de bullage en sortie. La CV a pour principe d'appliquer une variation linéaire de potentiel entre deux bornes à la WE au cours du temps (**Figure 21.a**) et de mesurer la réponse en courant qui s'établit entre la WE et la CE. En s'affranchissant de la variable temps on obtient une courbe représentant l'intensité en fonction du potentiel appelée voltammogramme. La vitesse de variation de potentiel pouvant être choisie par l'opérateur, il faut savoir que certains phénomènes électrochimiques ne sont visibles qu'à de faibles vitesses. Les pics d'intensité positive traduisent les réactions d'oxydation et les pics d'intensité négative sont caractéristiques des réactions de réduction. Comme précisé dans le

paragraphe précédent, la WE est composé d'un embout de carbone vitreux poli sur lequel est déposé et séché 3,0 μL d'une encre catalytique. Cet embout est relié par une connexion électrique jusqu'au potentiostat. Pour vérifier la propreté du carbone vitreux et s'assurer qu'il ne participe pas aux intensités d'oxydation ou de réduction, il est conseillé de faire un « blanc », c'est-à-dire une CV sans aucun dépôt de catalyseur. Un voltammogramme « plat », sans aucun pic est significatif d'un embout propre. La CE utilisée est une plaque de carbone vitreux de surface géométrique de 3,5 cm^2 attachée par un fil d'or. Comme pour la WE, ce matériau a été choisi pour sa conduction électrique et son inertie chimique dans les conditions opératoires. Il est très important que la surface de la CE soit très supérieure à celle de la WE pour ne pas limiter les processus électrochimiques par des phénomènes de surface à la CE. [36] Ici, le rapport des surfaces de CE sur WE est de 50. Trois électrodes de référence (REF) ont été utilisées selon le pH du milieu électrolytique :

- L'électrode réversible à hydrogène (ERH) préparée quotidiennement, utilisée en milieu acide. Elle consiste en un fil de Pt placé dans un capillaire en verre rempli avec de l'électrolyte support. Une bulle d'hydrogène est formée dans le capillaire par électrolyse de la solution électrolytique.
- L'électrode mercure/oxyde mercurique Hg/HgO (EOM) commerciale de chez ALS Co, utilisée en milieu basique. Le compartiment doit être rempli avec l'électrolyte support au moins 24 h avant pour stabiliser l'électrode.
- L'électrode argent/chlorure d'argent Ag/AgCl (ECAS) commerciale achetée chez Basi, utilisée en milieu neutre. Le compartiment de l'électrode est rempli de solution saturée de KCl.

Les produits chimiques utilisés comme électrolyte support sont :

- L'acide sulfurique H_2SO_4 (96 wt. % VWR) à 0,5 mol.L^{-1}
- L'hydroxyde de sodium NaOH (97 wt. % Sigma-Aldrich) à 0,1 mol.L^{-1}
- L'hydroxyde de potassium KOH (90 wt. % Sigma-Aldrich) à 0,1 mol.L^{-1}
- Un mélange de sels de phosphate KH_2PO_4 (99,5 wt. % Sigma-Aldrich) et Na_2HPO_4 (99 wt. % Sigma-Aldrich) à 0,2 mol.L^{-1} au total, respectivement 14 wt. % et 86 wt. % du mélange
- Le tampon phosphate salin PBS 1x (*Phosphate Buffered Saline*, Sigma-Aldrich) composé de 137 mmol.L^{-1} de NaCl, 2,7 mmol.L^{-1} de KCl, 10 mmol.L^{-1} de Na_2HPO_4 et 1,8 mmol.L^{-1} de KH_2PO_4 .

Tous les potentiels seront exprimés en fonction de la référence ERH pour comparer efficacement les résultats obtenus et avec ceux de la littérature. Il est possible de convertir les potentiels mesurés avec l'EOM et l'ECAS par les équations suivantes :

$$E_{ERH} (V) = E_{EOM} (V) + 0,93 \text{ à pH} = 13 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$E_{ERH} (V) = E_{ECAS} (V) + 0,22 + 0,059 \text{ pH} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Pour ne pas polluer l'ER, celle-ci est introduite dans une allonge en pyrex plongeant dans la cellule. La connexion électrique est assurée par un fil de Pt soudée au bout de l'allonge si bien qu'il n'y a aucun échange de liquide. L'allonge est remplie avec de l'électrolyte support. La chute ohmique liée à la résistance de l'électrolyte est mesurée pour s'assurer de la qualité des connexions. Le milieu est saturé en N₂ par bullage direct dans la solution pendant au moins 15 min pour chasser l'oxygène dont la réaction de réduction serait en compétition avec l'oxydation du glucose. Pendant les CV, le bullage se fait au-dessus de la solution. Les mesures de CV sont effectuées entre 0,05 V et 1,20 V vs ERH pour ne pas former les oxydes d'or et ne pas détruire les catalyseurs à base de Pt qui sont stables jusqu'à 1,23 V vs ERH. Dans un premier temps, des cycles à 50 mV.s⁻¹ en milieu électrolyte support permettent de stabiliser la surface du catalyseur. Ensuite, le tracé de voltammétrie cyclique est réalisé à 20 mV.s⁻¹ dans l'électrolyte support puis en présence de glucose. Les catalyseurs n'ont pas tous exactement une charge métallique de 20 wt. %, les voltammogrammes seront donc présentés en densité massique de courant. Le glucose utilisé est le D-glucose (99,9 wt. %) de Sigma-Aldrich.

II.4.4. Voltammétrie linéaire (LSV)

La voltammétrie linéaire LSV (*Linear Sweep Voltammetry*) permet d'étudier l'activité des catalyseurs en ORR en milieu alcalin KOH 0,1 mol.L⁻¹. Elle est réalisée dans la même cellule et dans les mêmes conditions que la CV, à quelques différences près. L'embout de carbone vitreux est fixé sur une électrode à disque tournant RDE (*Rotating Disk Electrode*) de marque Orignalys, qui permet de faire tourner la WE à la vitesse désirée pendant la voltammétrie. Plusieurs cycles de voltammétrie sont réalisés sur le catalyseur dans l'électrolyte saturé en N₂ pour l'activer et le stabiliser, le milieu est ensuite saturé en O₂ pendant 30 min. La LSV est alors enregistrée à faible vitesse de variation de potentiel, typiquement 5 mV.s⁻¹, en partant d'un potentiel légèrement supérieur à l'OCP (*Open Circuit Potential – Potentiel en Circuit Ouvert*), jusqu'à 0,2 ou 0,3 V vs ERH à 4 vitesses de rotation : 400, 900, 1600 et 2500 rpm. Les LSV

obtenus seront exprimés en densité de courant (surface géométrique) en fonction du potentiel d'électrode. La relation qui définit l'intensité du courant limite de diffusion est :

$$I_{lim} = nFAD \frac{c}{\delta} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Entre chaque mesure, un bullage de O₂ est réalisé dans la solution pendant 5 min. Le nombre d'électrons échangés dans la réaction peut être déterminé par l'application de l'équation de Levich (éq 2.4) en régime stationnaire (sur un palier de diffusion) en traçant le courant limite de diffusion I_{lim} (A) en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation ω (rad^{1/2}.s^{-1/2}).

$$I_{lim} = 0,62nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{-1}{6}}c \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Pour les **Eq. 2.3** et **2.4**, les constantes utilisées sont les suivantes :

- A la surface de l'électrode (cm²)
- n le nombre d'électrons échangés dans la réaction
- F la constante de Faraday (C.mol⁻¹)
- D le coefficient de diffusion des espèces dans le milieu (cm².s⁻¹)
- δ l'épaisseur de la double couche (cm)
- ν la viscosité cinématique du milieu (cm².s⁻¹)
- c la concentration de l'espèce électroactive en solution (mol.cm⁻³).

II.4.5. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie CA consiste à mesurer l'évolution de l'intensité au cours du temps à potentiel imposé et constant. Elle est réalisée à température ambiante en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ dans la même cellule que la CV et la LSV, avec la RDE. Le catalyseur est d'abord cyclé sous N₂ par CV à 50 mV.s⁻¹ puis 20 mV.s⁻¹. Le potentiel souhaité est atteint par une LSV à 10 mV.s⁻¹ en partant de l'OCP, puis le courant est enregistré. La vitesse de rotation influe sur la valeur de courant par modification de l'épaisseur de la double couche comme le montre l'**Eq. 2.3**. Deux types d'études chronoampérométriques ont été menés. La première a permis de rendre compte de la stabilité des catalyseurs en oxydation du glucose à plusieurs potentiels, le glucose était présent dans la solution dès le début de l'expérience. La deuxième étude visait une application des catalyseurs en capteur de glucose. Elle consistait en des ajouts de glucose successifs pour déterminer la limite de sensibilité et la gamme de linéarité des

catalyseurs. Pendant ces mesures, une vitesse de rotation de la RDE de 1600 rpm a été appliquée.

II.4.6. CO-stripping

Le CO-stripping est une technique électrochimique puissante permettant de déterminer la surface active des catalyseurs. A partir de CO dissous en solution, une monocouche de monoxyde de carbone est adsorbée à la surface du catalyseur à 0,10 V vs ERH et oxydée ensuite par CV. Le CO est également le plus petit intermédiaire réactionnel issu de la rupture des liaisons C-C lors de l'électrooxydation des molécules organiques. Le CO-stripping permet donc aussi de juger de la tolérance du catalyseur vis-à-vis du CO : la présence du pic d'oxydation en CV montre l'affinité entre le CO et le catalyseur. Ce dernier est alors sujet à l'empoisonnement par le CO, tandis que l'absence de pic traduit une tolérance au CO, effet recherché. D'autre part, il faut noter que plus le potentiel de début d'oxydation est bas, plus la liaison métal-CO_{ads} est faible. La **Figure 22** schématise les étapes du CO-stripping. Concrètement, le catalyseur est dans un premier temps cyclé en CV à 20 mV.s⁻¹ à température ambiante sous atmosphère de N₂ dans la cellule classique jusqu'à stabilisation des voltammogrammes. L'électrode est ensuite polarisée à 0,10 V vs ERH afin d'adsorber le CO par bullage de ce gaz directement dans la solution pendant 5 min, sous hotte aspirante et avec un détecteur de CO à proximité car c'est un gaz toxique. L'évolution de l'intensité du courant est suivie par chronoampérométrie et l'adsorption de CO entraîne un pic d'intensité négative. A l'issue de cette étape, un bullage de N₂ dans la solution pendant 25 min permet d'évacuer le CO libre et d'avoir une monocouche de CO à la surface de la WE, toujours polarisée à 0,10 V vs ERH. Pour terminer et après le bullage de gaz inerte au-dessus de la solution et s'être assuré de l'absence de bulles en surface de la WE, 3 cycles de CV sont appliqués à 10 ou 20 mV.s⁻¹ entre 0,05 et 1,0 ou 1,2 V vs ERH.

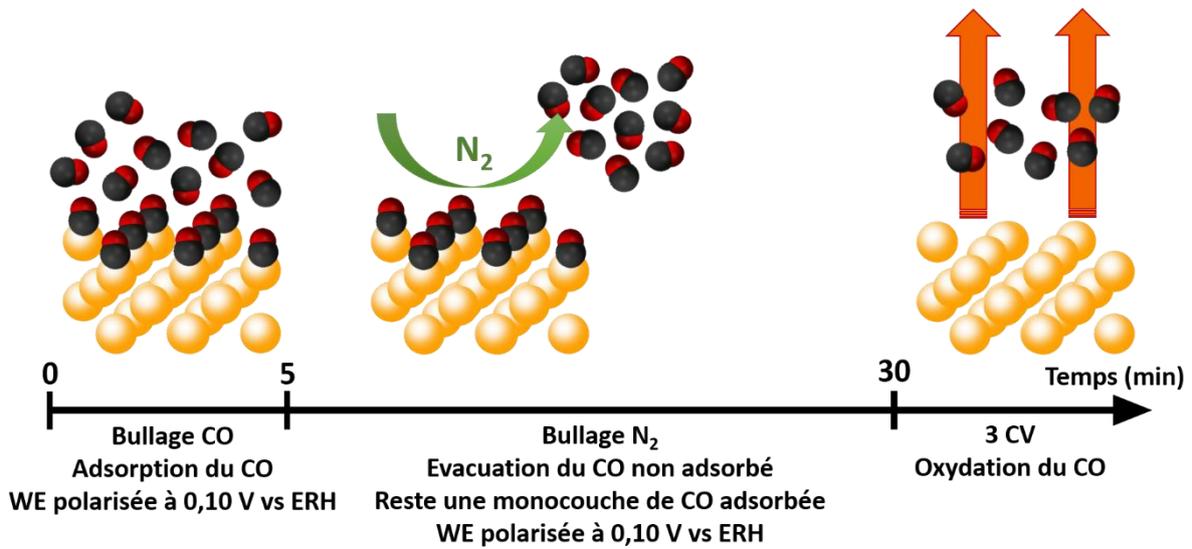
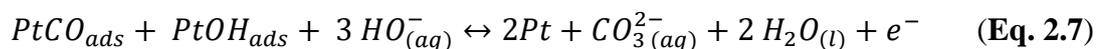
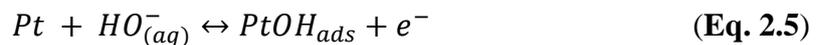


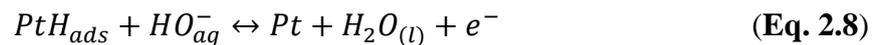
Figure 22. Principe du CO-stripping. Les sphères jaunes représentent les atomes métalliques.

La première variation de potentiel est effectuée dans le sens négatif de 0,10 à 0,05 V vs ERH pour bien définir la ligne de base obtenue lors de la variation positive du potentiel. Le 1^{er} cycle des voltammogrammes fait apparaître un pic d'intensité positive qui correspond à l'oxydation du CO_{ads}, qui n'est plus présent dans les cycles suivants s'il s'agit bien d'une monocouche. La réapparition de la zone hydrogène à bas potentiel pour les catalyseurs contenant du Pt, invisible au 1^{er} cycle, traduit également la libération de la surface métallique. Les analyses de CO-stripping ont été réalisées en milieu H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et KOH 0,1 mol.L⁻¹. Les résultats ne sont pas identiques entre milieu acide et basique car la molécule de CO n'interagit pas de la même façon avec la surface du métal. En milieu acide, le nombre de molécules de CO adsorbées par site actif est très proche de 1 car la liaison entre le site catalytique et le monoxyde de carbone est globalement linéaire. En milieu basique en revanche, cette valeur est inférieure à 1 car le CO peut aussi s'adsorber sur le site catalytique par double pontage (une molécule de CO pour deux sites actifs). Le mécanisme de la réaction d'oxydation du CO_{ads} en milieu basique est reportée ci-dessous (Eq 2.5, 2.6, 2.7).



II.4.7. Détermination de la surface électroactive spécifique

L'électrochimie est une science reposant sur des phénomènes de surface. Les différences de masse de catalyseur ne permettent pas d'expliquer les différences d'activité, il faut tenir compte de la surface disponible pour la réaction. L'intégration de la zone de désorption d'hydrogène (Eq. 2.8) et/ou du pic de désorption du CO sur les voltammogrammes permet de calculer la surface électroactive ECSA grâce aux Eq. 2.9 et 2.10.



$$ECSA (cm^2) = \frac{Q_{ex}}{Q_{mc}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$$\text{avec } Q_{ex} = \frac{1}{v} \left(\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE \right) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Avec :

Q_{ex} : charge expérimentale calculée par l'équation 2.8 (C)

Q_{mc} : densité de charge moyenne associée à la désorption d'une monocouche ($C.cm^{-2}$)

v : vitesse de variation de potentiel ($V.s^{-1}$)

E : potentiel (V)

I : intensité de courant (A).

La densité de charge moyenne Q_{mc} associée à la désorption d'une monocouche d'H à la surface de Pt a été calculée à $210 \mu C.cm^{-2}$ et celle associée à la désorption d'une monocouche de CO est de $420 \mu C.cm^{-2}$ car la réaction fait intervenir 2 électrons (Eq. 2.7 et 2.8). [261]

II.4.8. Tests en pile liquide-liquide (GFC)

Les catalyseurs ont été étudiés dans une pile glucose/O₂ liquide-liquide construite au laboratoire pour comparer leurs performances catalytiques à température ambiante, notamment celles de l'anode. Comme montrée sur la **Figure 23**, la pile comprend deux compartiments en Teflon remplis chacun avec 25 mL de solution d'électrolyte support, séparés par une membrane échangeuse d'anion (AEM) Fumatech, modèle Fumasep FAA non renforcée sur papier PET. Les électrolytes utilisés étaient KOH 0,1 mol.L⁻¹, le mélange de sels de phosphate KH₂PO₄ et Na₂HPO₄ à 0,2 mol.L⁻¹ au total, et la solution tampon PBS 1x. Chaque compartiment est équipé d'un bouchon comportant 4 entrées pour faire passer les électrodes et les gaz. Le glucose est ajouté dans la solution du compartiment anodique (50 mmol.L⁻¹ ou 5 mmol.L⁻¹, selon l'étude).

Tout au long de l'expérience, un bullage de N_2 et de O_2 est réalisé respectivement dans les compartiments anodique et cathodique. Les électrodes constituant l'anode et la cathode (détaillées au paragraphe II.4.2) sont connectées par un fil de Pt passant dans un tube fermé en verre. Un tube sortant du bouchon et plongeant dans un récipient rempli d'eau sert de témoin de bulleur. Le dernier orifice est utilisé pour insérer des petites électrodes de référence ECAS (Basi). De chaque côté de la pile, un voltmètre est installé entre l'anode ou la cathode et une REF pour mesurer séparément le potentiel de chaque électrode au cours des expériences. Les tests ultimes ont été réalisés en milieu PBS + 5 mmol.L⁻¹ de glucose sans aucune membrane séparatrice, ni bullage de gaz.

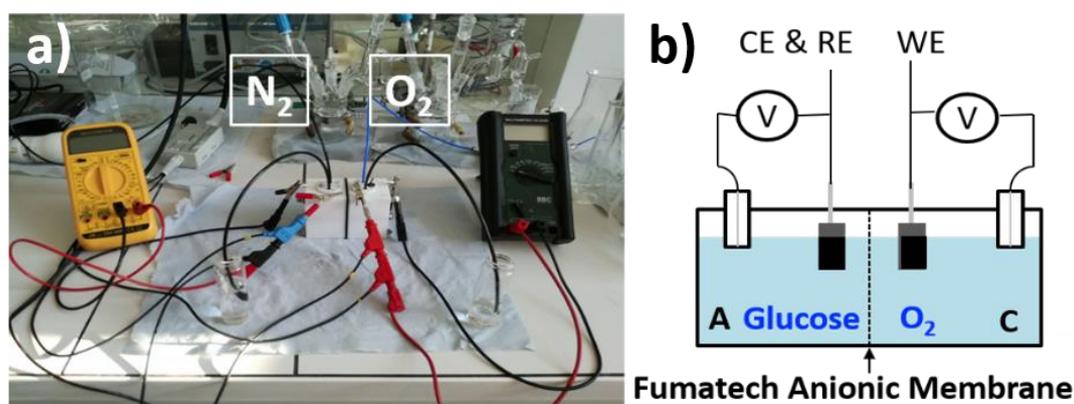


Figure 23. (a) Photo et (b) schéma de la pile.

Les cathodes étudiées ne correspondent qu'à des catalyseurs Pt/C monométalliques et à un catalyseur Fe/N-rGO (oxyde de graphène réduit dopé à l'azote). Pour les anodes, ce sont les catalyseurs Au, AuPt et Pt supportés sur Vulcan, GO et rGO qui ont été étudiés. Deux méthodes ont été mises en œuvre pour caractériser les performances de la pile selon les catalyseurs utilisés : la chronopotentiométrie par paliers (CPP) et la décharge galvanodynamique (DGD). La première méthode, comme son nom l'indique, consiste à appliquer des paliers d'intensité croissante (qui normalisée par la surface donne la densité de courant j) et à mesurer la tension de la pile U entre l'anode et la cathode. Les connectiques CE et REF sont branchées ensemble sur l'anode, et la WE est branchée sur la cathode, l'intensité de courant imposé est donc négative. Pour accepter la valeur de la tension, il faut attendre sa stabilisation sur le palier (entre 30 s et 3 min selon le milieu et l'intensité). La deuxième méthode, la DGD, consiste à appliquer une variation continue et croissante d'intensité à très faible vitesse ($0,1-0,2 \mu A \cdot s^{-1}$) et à mesurer l'évolution de la tension de la pile. Un des avantages de cette technique réside dans la meilleure objectivité des résultats car il n'y a plus à « juger » quand le palier devient stable (conditions quasi-stationnaires), et les valeurs sont continues. Dans les deux cas les potentiels d'électrode

mesurés par les voltmètres sont relevés manuellement. La mesure est terminée lorsque U se met à chuter brutalement et s'approche de 0 V. Avant de démarrer, il est très important de laisser le temps aux OCP de chaque électrode et donc à l'OCV (*Open Circuit Voltage*, tension à circuit ouvert) de se stabiliser. En effet la mise en contact des électrodes et de la solution nécessite un certain temps pour atteindre l'équilibre. Il a été remarqué qu'il est nécessaire d'effectuer des CV sur l'anode et la cathode avant chaque mesure CPP ou DGD pour activer les catalyseurs. De plus, les performances de la pile sont toujours plus élevées à la 2^{ème} ou 3^{ème} mesure, le résultat de la 1^{ère} mesure ne sera donc pas retenu. Les résultats de tests en pile présentés seront toujours ceux de la 3^{ème} mesure, ou de la 2^{ème} mesure si la 3^{ème} donne un résultat identique. Enfin, les performances des catalyseurs en pile seront comparées en traçant les courbes de polarisation : potentiels de chaque électrode et tension de la pile en fonction de la densité de courant. La densité de puissance est calculée par la relation simple $P_j = j \times U$, exprimée en $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sa courbe caractéristique en forme de cloche est tracée. Le sommet de la cloche correspond à la densité de puissance maximale pouvant être délivrée par la pile.

II.4.9. Tests de stabilité en pile et production pour analyse

La stabilité des catalyseurs pour l'oxydation du glucose dans la pile a été étudiée en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ et en milieu PBS. Une densité de courant relativement faible est appliquée, correspondant à des potentiels d'anode peu élevés pour ne pas provoquer d'importantes modifications des catalyseurs (restructuration, oxydation...). L'évolution de la tension de pile et des potentiels d'électrodes est suivie au cours du temps. Plus le potentiel de l'anode augmente rapidement (et donc U diminue), moins le catalyseur est stable. Ces expérimentations ont permis de comparer l'effet de la composition du catalyseur et du support sur la stabilité de l'anode. D'autres analyses ont été réalisées en choisissant d'imposer une densité de courant j plus élevée que précédemment. L'objectif est d'augmenter la quantité de glucose transformée et ainsi obtenir une quantité suffisante de produits d'oxydation qui pourra être déterminée par chromatographie. Les solutions de cette oxydation sont récupérées et conservées au réfrigérateur avant leurs analyses.

II.4.10. Critique de la littérature : étude de la stabilité des anodes par chronoampérométrie

Il est largement admis dans la littérature scientifique spécialisée en électrochimie, que l'incorporation de Au dans le Pt en alliage apporte plus de stabilité au catalyseur lorsqu'il est utilisé en anode de pile glucose/O₂ car le Pt est empoisonné par l'acide gluconique. [27, 54, 79, 109, 262] Cependant, il est à relever qu'une grande majorité de ces études énoncent ce constat en se basant sur des études chronoampérométriques. Dans ces expériences effectuées en cellule à 3 électrodes, l'électrode de travail se voit imposer un potentiel, généralement fixé à une valeur à laquelle le glucose est oxydé d'après le voltammogramme, et l'intensité est mesurée au cours du temps. La pile étant un convertisseur d'énergie, la tension est établie en fonction du courant la traversant. Les tests de stabilité doivent donc être effectués en système galvanodynamique et non pas potentiodynamique afin de ne pas imposer de potentiel aux électrodes. Que conclure alors si les résultats des tests de stabilité sont contradictoires lors de mesures chronoampérométriques et en pile ? Dans cette thèse, ces deux façons de juger la stabilité des catalyseurs seront comparées.

II.5. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

II.5.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)

La thermogravimétrie est une technique fondamentale d'analyse du solide. Elle consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée. Dans notre cas, quelques mg de catalyseur supporté sont placés dans un creuset en alumine qui est déposé sur une micro-balance intégrée dans un four. Sur l'autre partie de la micro-balance est posé un creuset en alumine vide pour servir de référence, ce qui permet de s'affranchir d'une perte de masse de la partie « alumine » de l'échantillon. C'est donc une perte de masse relative qui est mesurée. Lorsque la température augmente, divers phénomènes entraînent des pertes de masse dans des gammes de température spécifiques : évaporation de l'eau aux alentours de 100 °C, dégradation du carbone en 1 ou 2 étapes pour des températures plus élevées... L'analyse thermique différentielle quant à elle compare la différence de température entre le creuset contenant l'échantillon et le creuset de référence grâce à un

thermocouple. Les pics positifs correspondent à une élévation de la température, donc à un dégagement de chaleur caractéristique d'une réaction exothermique. *A contrario*, un pic négatif traduit un caractère endothermique de la réaction. L'appareil d'ATD-ATG utilisé est un TA Instruments SDT Q600. Le programme appliqué consiste en une rampe de température à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous air avec un débit de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'ATD-ATG apporte plusieurs informations importantes : la charge métallique réelle des catalyseurs, car à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ tout le carbone a été pyrolysé et il ne reste plus que le métal, la résistance thermique des supports de carbone ; l'effet des nanoparticules métalliques sur la température de pyrolyse des supports carbonés.

II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'analyser les solides cristallisés, comme par exemple les particules métalliques. Seuls les catalyseurs supportés sur rGO et synthétisés par BAE ont été analysés par la DRX dans le but de comprendre l'association des deux métaux selon la composition. Comme le montre la **Figure 24**, la poudre du matériau synthétisé est exposée aux rayons X dont leur réflexion forme des interférences constructives ou destructives selon l'orientation des familles de plans cristallins (hkl).

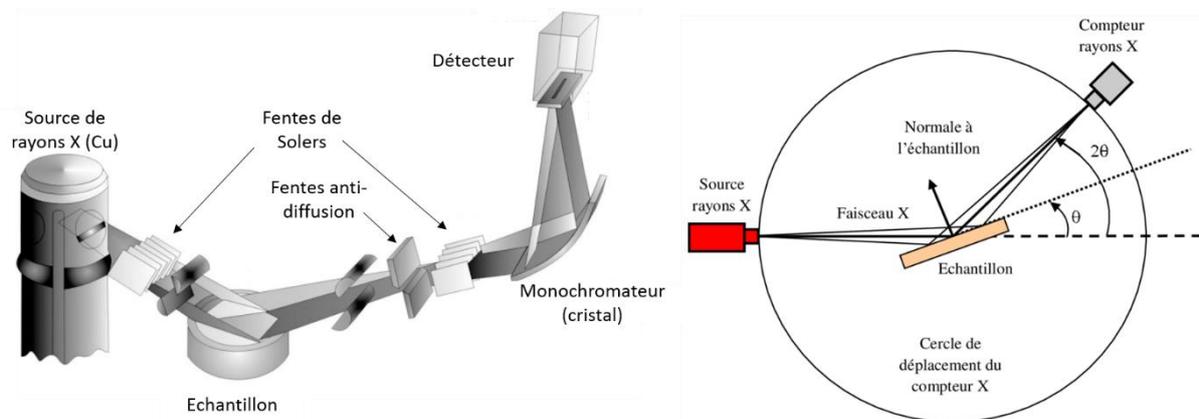


Figure 24. Schéma de principe d'un diffractomètre Bragg-Brentano θ - θ équipé d'un monochromateur arrière. [263, 264]

Le diffractogramme trace l'intensité du faisceau renvoyé selon l'angle 2θ formé entre le faisceau incident et la direction du détecteur. Pour certaines valeurs de 2θ apparaissent des raies intenses, elles correspondent à des familles de plan qui diffractent pour cet angle particulier car les conditions de Laue et de Bragg sont respectées. [265] L'obtention d'un diffractogramme crédible nécessite une préparation d'échantillon adéquate : la surface de la poudre doit être parfaitement alignée avec la surface du porte-échantillon, et elle ne doit présenter aucun relief ;

il faut donc prendre la précaution de ne pas trop la tasser pour ne pas créer d'orientation préférentielle. [266] L'étude des diffractogrammes permet de calculer les paramètres de maille cristalline par la loi de Bragg [267]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Eq. 2.11})$$

avec n le paramètre d'ordre, λ la longueur d'onde du faisceau incident (m), d_{hkl} la distance interplanaire (m), θ l'angle de Bragg ou demi-angle de déviation ($^\circ$).

Grâce à ces informations il est possible de retrouver les familles de plan, et ainsi identifier et quantifier les phases cristallines (composition chimique + structure cristalline). Le diffractomètre utilisé est un Panalytical Empyrean de type Bragg-Brentano (θ - θ). Les rayons X sont produits par bombardement d'une anode de cuivre par des électrons eux-mêmes produits par effet thermo-électrique d'un fil de tungstène soumis à 45 kV et 40 mA. La raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ est isolée grâce à un filtre en nickel installé en optique secondaire avant un détecteur linéaire XCellerator dont la fenêtre d'ouverture est réglée à $0,5^\circ$. Des fentes de Solers installées en optique primaire et secondaire de $0,02 \text{ rad}$ permettent d'éliminer la dissymétrie des pics de diffraction. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre $2\theta = 15^\circ$ et 130° avec un pas de $0,05^\circ / 2\theta$ et un temps d'acquisition de 2 min par pas. Les diffractogrammes ont été analysés avec le logiciel HighScorePlus et modélisés avec une fonction pseudo-Voigt (combinaison d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne). [268] La largeur des raies provient principalement de la fonction de l'appareil (la résolution) qui augmente avec le 2θ , et de la taille des cristallites. En effet, dans la théorie de la diffraction le cristal diffractant est infini, or les effets de bord créant des interférences supplémentaires sont accentués sur un petit cristal.

II.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser la taille, la morphologie des nanoparticules et leur dispersion sur le support ainsi que la morphologie des supports. Par comparaison des tailles moyennes de particules obtenues, la synthèse polyol a été améliorée spécialement pour la réduction de l'or. Les nanocatalyseurs ont été observés à l'aide du MET JEOL 2100 UHR. La source d'électrons est un filament de LaB_6 . La tension d'accélération est de 200 kV et la résolution maximale de 0,19 nm. Le principe du MET repose sur le bombardement d'un échantillon de faible épaisseur (une centaine de nm) par un faisceau

d'électrons accéléré et condensé par des lentilles électromagnétiques dans une colonne soumise à un vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-10} bar). Le faisceau transmis est agrandi par des lentilles intermédiaires équipées d'un diaphragme et une lentille de projection puis projeté sur un écran fluorescent pouvant être remplacé par une caméra Gatan Ultrascan 4k x 4k pour l'acquisition des images. En champ clair, le diaphragme est exactement centré sur le faisceau direct et seuls les électrons secondaires transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Les particules cristallisées apparaissent alors plus sombres que le fond clair. L'observation au MET nécessite une préparation spécifique des échantillons. Ceux-ci sont dispersés dans une solution d'éthanol puis une goutte est déposée et séchée sur une grille de cuivre avec un film carboné. La grille est placée sur un porte-échantillons qui est introduit dans la colonne via un sas pour ne pas casser le vide. Les images ont été traitées à l'aide du logiciel ImageJ. Les histogrammes de distribution de taille de particules ont été réalisés manuellement en mesurant le diamètre d'au moins 300 particules ramenées à une forme sphérique. Ces distributions ont été modélisées par une loi de type LogNormale permettant d'accéder à la taille moyenne arithmétique des particules D_m et à la taille moyenne normée à la surface des particules D_s par les équations suivantes :

$$D_m = (\sum_{i=1}^N n_i d_i) \div (\sum_{i=1}^N n_i) \quad \text{(Eq. 2.12)}$$

$$D_s = (\sum_{i=1}^N n_i d_i^3) \div (\sum_{i=1}^N n_i d_i^2) \quad \text{(Eq. 2.13)}$$

Pour un comptage de N particules et un écart-type s, l'incertitude de la moyenne arithmétique est exprimée par l'écart-type sur la moyenne, élargie par un facteur 2 : $D_m \pm \frac{2s}{\sqrt{N}}$. Le paramètre de dispersion D peut également être quantifiée par la relation : [18]

$$D = \frac{h_s M_w}{\sigma \rho D_s N_A} \quad \text{(Eq. 2.14)}$$

Avec h_s le facteur de forme (6 pour une particule sphérique ou cubique), M_w la masse atomique du métal (g), σ l'aire moyenne occupée par un atome de métal sur la surface ($\text{m}^2 \cdot \text{at}^{-1}$), ρ la masse volumique du métal ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et N_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Le facteur de forme est défini par la relation faisant intervenir le volume V_T et la surface S_g d'une particule :

$$h_s = \frac{D_s S_g}{V_T} \quad \text{(Eq. 2.15)}$$

Pour un paramètre de maille a dans une structure cristalline $cf\bar{c}$, la valeur de σ correspond à la moyenne arithmétique des aires moyennes occupées par un atome sur les surfaces (100), (110) et (111) :

$$\sigma = \frac{\sigma_{(100)} + \sigma_{(110)} + \sigma_{(111)}}{3} = \frac{2 + 2\sqrt{2} + \sqrt{3}}{12} a^2 \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Il est possible de simplifier cette relation en remplaçant ρ par sa définition cristallographique :

$$\rho = \delta \frac{M_W}{\Theta N_A} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

On obtient ainsi l'expression du paramètre de dispersion :

$$D = \frac{h_s \Theta}{\sigma \delta D_s} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Avec Θ le volume de la maille élémentaire (m^3) et δ le nombre d'atomes par maille élémentaire (4 atomes par maille $cf\bar{c}$ pour les métaux).

II.5.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie permet lorsqu'elle est couplée au MET d'analyser la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon à des endroits ciblés. Le faisceau d'électrons incident percute localement l'échantillon, sur une particule par exemple, et provoque une excitation des électrons de celle-ci, entraînant ainsi des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. Lors de la phase de désexcitation qui s'en suit, l'excédent d'énergie libérée par une transition électronique est émis sous forme de photon X. Chaque écart d'énergie entre deux niveaux électroniques étant caractéristique d'un atome, il en est de même pour l'énergie du photon X. L'EDX repose sur l'analyse énergétique semi-quantitative de ce rayonnement X. Cette analyse a été effectuée sur les particules bimétalliques dans le même microscope que celui décrit au paragraphe précédent, équipé d'un détecteur EDX JEOL constitué d'une diode Si(Li). La quantification des éléments par intégration des pics a nécessité une déconvolution par une fonction Pseudo-Voigt.

II.5.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X analyse les interactions électroniques au sein d'un matériau ainsi que l'état d'oxydation des éléments. Elle consiste en l'irradiation de la surface d'un échantillon par un faisceau de rayons X entraînant l'émission d'électrons dont l'énergie cinétique est mesurée (**Figure 25.a**). Seule la surface est analysée car la profondeur de pénétration des rayons X peut aller jusqu'à 10 Å. Or les particules ont une taille moyenne supérieure à cette distance, il faut donc bien garder à l'esprit que dans ce cas tout le volume des particules ne sera pas analysée mais seulement la fraction la plus proche de la surface. L'équation 2.19 établit la relation de dépendance entre l'énergie cinétique de l'électron KE, la fréquence des photons X incidents ν , et l'énergie de liaison de l'électron BE (*Binding Energy*) :

$$KE = h\nu - BE - \Phi \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Avec h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et Φ la fonction de travail du spectromètre. Sur le spectre XPS sont séparés les niveaux d'énergie de liaison des photoélectrons émis. Tous les atomes possèdent un spectre électronique qui leur est propre, chaque spectre XPS est donc spécifique à un élément donné, dans un environnement donné car l'énergie des électrons participant aux liaisons est évidemment affectée. L'éjection du photoélectron n'est possible que si l'énergie incidente $h\nu$ du photon X est suffisante pour l'éjecter, c'est-à-dire supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. L'orbitale est laissée vacante par le départ de l'électron, l'atome est dans un état excité. La désexcitation se produit par la transition d'un électron d'orbitale énergétiquement plus élevée pour occuper l'orbitale vacante. Cette transition électronique crée deux phénomènes possibles, un radiatif et non radiatif : l'émission d'un photon X secondaire (fluorescence X) (**Figure 25.b**), ou l'émission d'un 2^e électron appelé électron Auger (**Figure 25.c**).

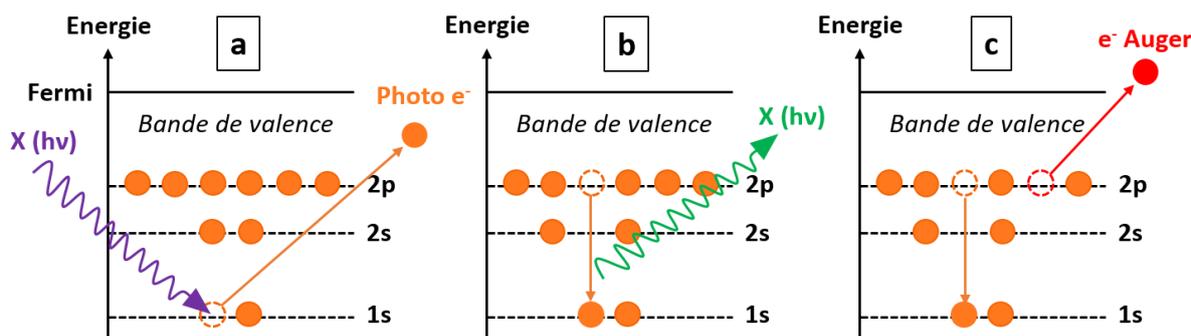


Figure 25. Schéma des phénomènes électroniques internes possibles dans l’XPS : (a) émission du photoélectron analysé ; (b) fluorescence X ; (c) émission d’un électron Auger.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD équipé d’une source de radiation monochromatique Al Mono ($K\alpha(\text{Al})$: 1486,6 eV) opérant à 150 W (15 kV et 10 mA). Les catalyseurs supportés sont disposés sur un support de cuivre et introduits par un sas dans la chambre sous vide poussé (10^{-12} bar). La surface irradiée est de 0,3 mm sur 0,7 mm. La gamme d’énergie est dans un premier temps rapidement balayée avec un pas de 1 eV. Les spectres haute-résolution sont ensuite réalisés avec un pas de 0,1 eV en fonction des informations extraites des spectres grossiers : le niveau d’énergie considéré (s, p, d ou f) et la gamme des KE. Le bruit de fond est soustrait et les valeurs de KE sont systématiquement corrigées par rapport à l’énergie de la bande C 1s qui doit être à 284,2 eV avec cet appareil. Les bandes d’énergie sont déconvoluées et modélisées par la combinaison d’une fonction gaussienne et d’une fonction lorentzienne, modulée par un facteur d’asymétrie.

II.5.6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une puissante technique d’analyse des composés carbonés. Elle a été utilisée pour caractériser les supports carbonés : Vulcan et rGO. Elle consiste à envoyer un rayonnement monochromatique sur l’échantillon et à mesurer la fréquence des vibrations internes au matériau (phonons) par analyse de la lumière diffusée. Le décalage de fréquence appelé déplacement Raman correspond à l’échange d’énergie entre le rayon lumineux et le milieu. La spectroscopie Raman permet de quantifier les défauts structuraux par analyse des bandes vibrationnelles G et D. La bande G correspond à un domaine graphitique tandis que la bande D est associée à un domaine de désordre structural. La quantité de ces domaines étant une différence majeure, cette technique est indispensable pour caractériser les supports et comprendre leur effet sur l’activité électrochimique. Les analyses ont été réalisées avec un microscope confocal HORIBA JOBIN YVON Labram HR800UV équipé d’un détecteur CCD

refroidi par effet Peltier. Le rayonnement primaire d'une puissance de 0,05 mW est produit par un laser Ar⁺ (Melles Griot) de longueur d'onde 514,5 nm. Un filtre de densité optique est utilisé afin de limiter l'irradiation de l'échantillon. Un réseau de diffraction à 600 traits.mm⁻¹ est utilisé et l'ouverture du trou confocal a été fixé à 400 µm. La résolution spectrale est de 1,5 cm⁻¹ et la surface sondée est d'environ 1 µm². Le spectromètre a été préalablement calibré avec un échantillon de silicium. Pour effectuer l'analyse, quelques mg de support carbone sont déposés sur une lame de verre. Trois spectres sont enregistrés dans 3 gammes de fréquence. Une fonction Pseudo-Voigt est utilisée pour déconvoluer les spectres.

II.6. Méthodes analytiques d'identification et de quantification des produits d'oxydation

L'identification des produits d'oxydation est indispensable pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'électrooxydation du glucose. De plus, en vue de l'application de la pile (implantation dans un être vivant), il faut s'assurer de la non-toxicité des produits. Pour ce faire, les solutions de glucose oxydé par plusieurs catalyseurs ont été analysées par deux méthodes : la chromatographie liquide ionique, et la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.

II.6.1. Préparation des échantillons

Pour ne pas détériorer les colonnes chromatographiques, les solutions issues de la production de la pile en KOH ont dû être neutralisées. Pour cela, les solutions basiques ont été passées dans une colonne de résine d'échange cationique DOWEX 50WX8-200 (Sigma-Aldrich). Les solutions neutralisées ont ensuite été congelées puis lyophilisées (Freeze PowerDry LL3000, Thermo scientific) pour être concentrées. Les lyophilisats solides ont été repris dans quelques mL d'eau. Pour les solutions issues de la production en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹, le problème est autre : les ions phosphates présents en grande concentration parasitent la réponse du détecteur chromatographique. Plusieurs cartouches de filtration SPE ont été testées pour éliminer ces phosphates :

- La cartouche Waters Oasis HLB, mais le lyophilisat était constitué d'une grande quantité de sels de phosphate recristallisés visibles à l'œil nu.
- La cartouche Waters Oasis WAX après acidification du milieu. Après lyophilisation, il ne semblait pas y avoir de sels cristallisés. Les chromatogrammes ont bien confirmé l'absence des phosphates, mais également celle des produits.

II.6.2. Chromatographie liquide ionique (IC)

Les solutions issues de la production en pile ont été analysées par chromatographie liquide ionique. L'appareil est un modèle Dionex ICS 5000 équipé d'une colonne IonPac AS15 2 x 250, utilisée en mode isocratique. L'éluant est une solution de NaOH à 0,01 mol.L⁻¹ circulant à un débit de 0,3 mL.min⁻¹. Un volume de solution échantillon est prélevé par un passeur automatique AS50 puis injecté dans la boucle (20 µL) à l'aide d'une seringue, lavée à l'eau entre chaque échantillon. L'appareil est équipé de deux détecteurs : un détecteur conductimétrique (CD-5000) suivi d'un détecteur ampérométrique (ED-5000). Le principe de l'IC repose sur la séparation des composés selon leur affinité avec la phase stationnaire. Au cours de leur passage dans la colonne, les ions organiques subissent des interactions électrostatiques plus ou moins importantes avec la phase stationnaire. Les composés qui sont le plus attirés mettent plus longtemps à traverser la colonne. Dans le cas d'une séparation, chaque composé montre donc un temps de rétention différent. Le détecteur conductimétrique permet la détection des espèces ioniques et dans le cas présent, il est dédié aux composés carboxyliques ionisés par l'éluant basique. Quant au détecteur ampérométrique, il est constitué d'une cellule à deux électrodes d'or et d'une électrode de référence (Ag/AgCl/Cl⁻) ; il permet la détection du glucose ou de toute autre analyte non ionisé issu par exemple d'une éventuelle épimérisation ou interconversion du glucose (exemple, le galactose et le fructose). Pour chaque série de mesure, des étalons des produits attendus sont préparés et passés avant les échantillons afin de les attribuer par comparaison de leur temps de rétention.

II.6.3. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS)

Cette analyse a été réalisée par la société Thermo Fisher Scientific au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) à Pessac. La spectrométrie de masse associée à la chromatographie liquide consiste à séparer les composés en amont dans la colonne pour les

analyser individuellement en spectrométrie de masse. Dans la colonne de chromatographie, les composés sont plus ou moins retenus par exclusion d'ions, selon leur affinité avec la phase stationnaire, par formation de liaisons faibles de type Van der Waals et de liaisons hydrogène. En sortie de la colonne, les composés sont rendus gazeux et ionisés en de nombreux fragments de masse m et de charge z différentes. Ces ions « fils » traversent un analyseur composé de différents éléments qui permettent de sélectionner la gamme m/z d'ions que l'on veut laisser traverser par différents processus (temps de parcours, modification des trajectoires par interactions électromagnétiques...). Enfin les fragments de m/z choisi sont détectés par amplification d'un signal électrique produit à l'impact. La colonne de chromatographie liquide utilisée est la colonne Aminex HPX-87H 30 cm, en mode isocratique. 5 μL de solution échantillon sont injectés avec un éluant eau + acide formique (0,01 wt. %) circulant à 0,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La LC est équipée d'un détecteur UV. L'appareil de MS utilisé est un LTQ XL à trappe linéaire de Thermo Fisher Scientific (**Figure 26**) en mode ionisation négative. L'appareil est équipé d'une source d'ionisation à 300 °C de type electrospray alimenté à 2,8 kV, d'un quadripôle, d'un octapôle et d'un piège ionique. La gamme m/z sélectionnée est de 100 à 600. L'avantage de cet appareil réside dans la possibilité d'effectuer des fragmentations en cascade : l'ion fils MS issu de la fragmentation de la molécule mère peut être fragmenté à son tour en plusieurs fragments MS2, et ainsi de suite. Cette méthode apporte une précision supplémentaire sur l'identification du composé de départ.

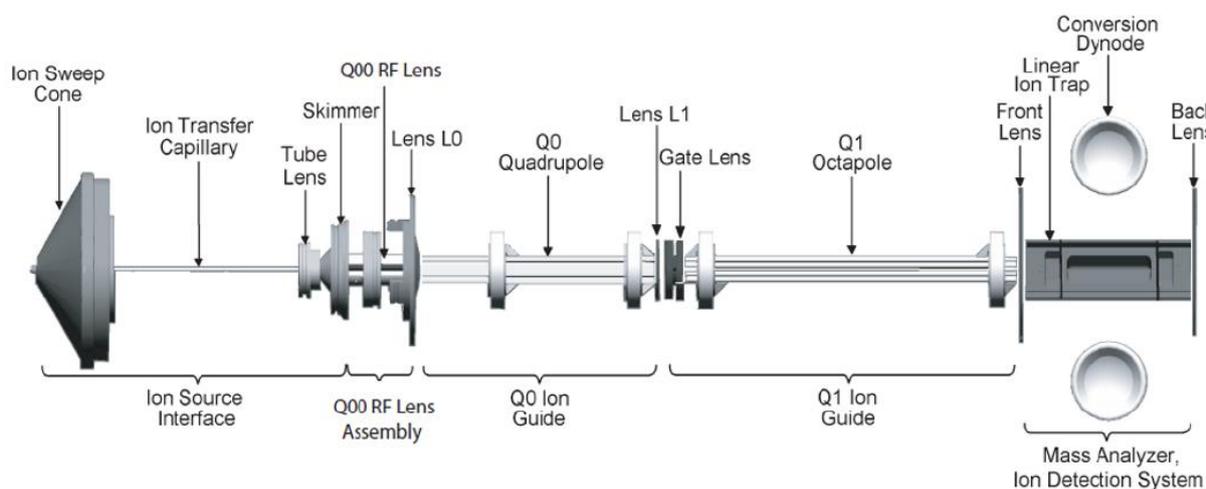


Figure 26. Schéma du spectromètre de masse Thermo Fisher Scientific LTQ XL.

Chapitre III. Caractérisations physico-chimiques des supports et des catalyseurs

Dans ce travail de thèse, de nombreux catalyseurs mono et bimétalliques ont été synthétisés en utilisant deux métaux, l'or et le platine, ainsi que trois supports carbonés, le Vulcan, le rGO et le GO. Pour bien comprendre leur action électrocatalytique sur l'oxydation du glucose, il est nécessaire de caractériser physico-chimiquement les catalyseurs mais aussi les supports carbonés qui jouent un rôle important sur l'activité et la stabilité des catalyseurs. Avant de présenter les résultats des caractérisations, il est important de préciser la difficulté d'analyser le GO de par son état liquide. Sa filtration, compliquée compte tenu de sa viscosité, ou sa centrifugation conduit à une matière pâteuse qu'il est difficile de manipuler, et même sa lyophilisation ne permet pas d'atteindre un état solide « parfait » mais plutôt une sorte de mousse. De plus, au vu des inconvénients apportés par ce support (réduction plus complexe, étape supplémentaire de synthèse, dispersion difficile en encre catalytique) et des performances électrochimiques moyennes présentées plus loin, le GO a été progressivement abandonné au cours de la thèse au profit du rGO. Il n'a donc pas été soumis à toutes les caractérisations.

III.1. Caractérisation des supports et des catalyseurs par ATD-ATG

Les courbes ATG (**Figure 27.a**) des supports Vulcan XC-72 R traité et rGO montrent une perte de masse unique et totale située entre 500 et 700 °C pour le Vulcan et entre 480 et 650 °C pour le rGO. Cette perte de masse correspond à la combustion du carbone caractérisée en ATD (**Figure 27.b**) par un pic exothermique à 655 °C pour le Vulcan et à 615 °C pour le rGO. Avant d'analyser le GO (initialement en solution aqueuse), celui-ci a été lyophilisé pendant 24 h. plusieurs pertes de masse sont observées au cours du chauffage. La première de 6 % intervient entre 40 et 100 °C, il s'agit d'une déshydratation, légèrement endothermique d'après la « vague » orientée vers le bas à peine discernable sur le signal ATD. La deuxième perte de masse de 30 % a lieu entre 160 et 260 °C, créant un pic exothermique à 220 °C. Elle est attribuable au départ des chaînes alkyles et fonctions oxygénées de la surface du GO, plus fragiles que le réseau carboné principal. Enfin la combustion complète du carbone restant dans

le GO se traduit par une ultime perte de masse entre 420 et 580 °C caractérisée par un pic exothermique à 560 °C.

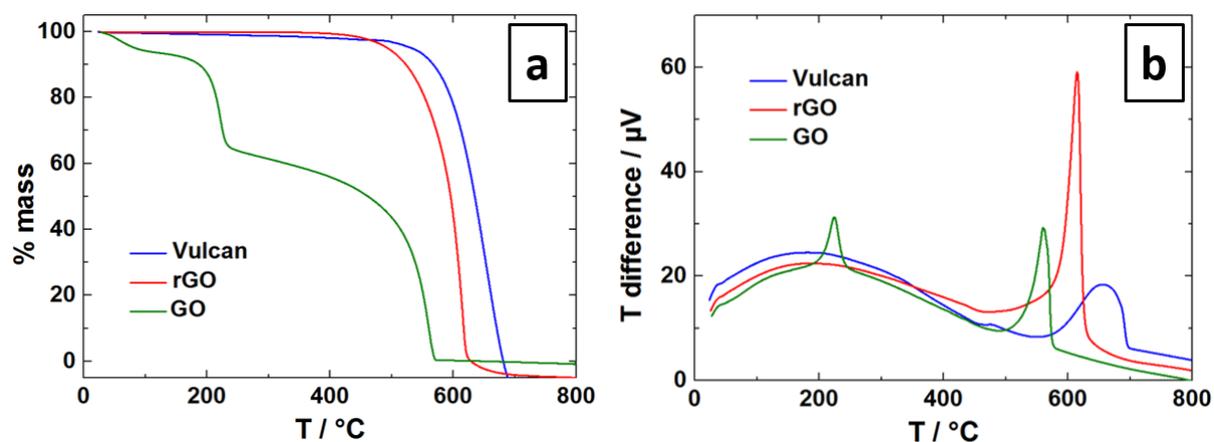
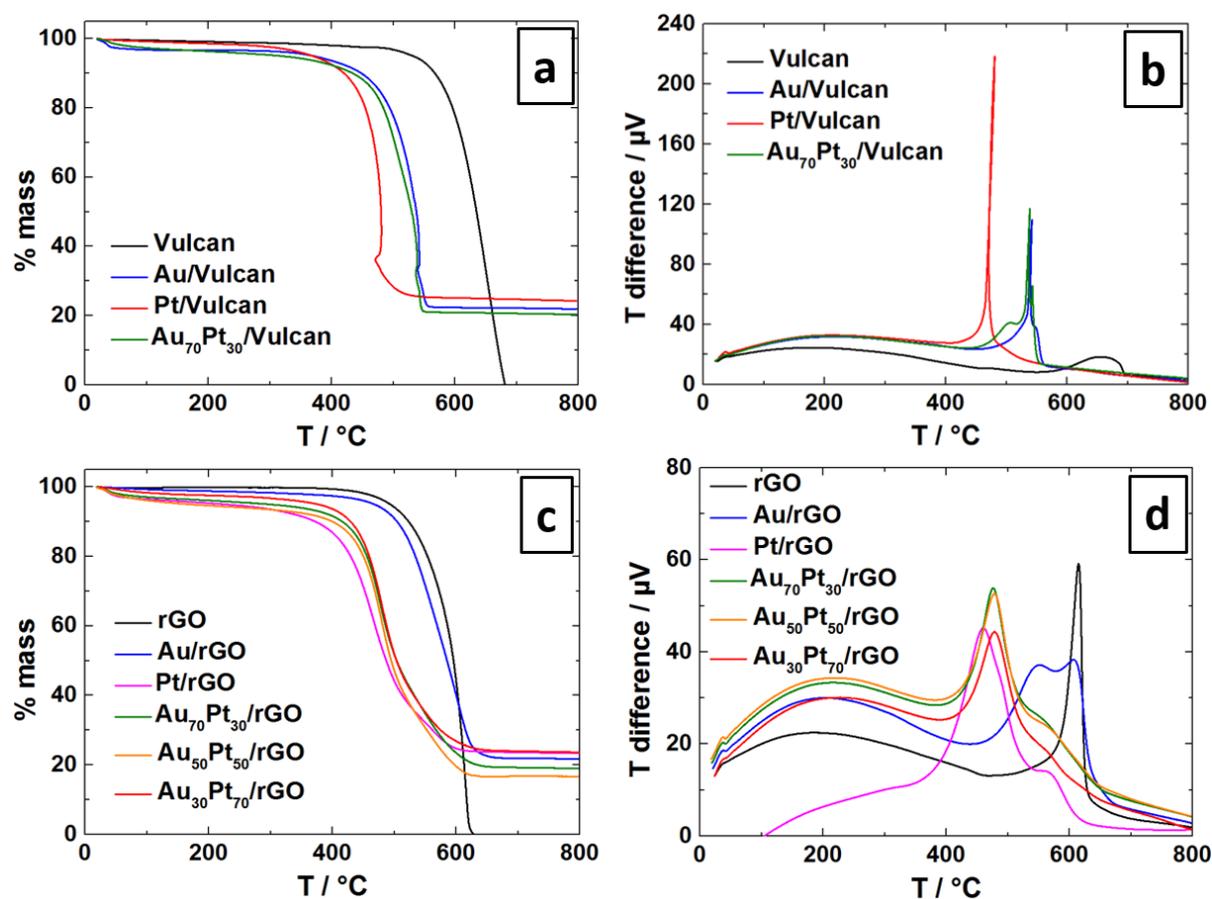


Figure 27. Courbes (a) ATG et (b) ATD des différents supports : Vulcan, rGO et GO.

Les mesures ATD-ATG réalisées sur les catalyseurs synthétisés par les méthodes BAE (**Figure 28**) et polyol (**Figure 29**) révèlent des charges métalliques et les nouvelles températures de dégradation du carbone modifiées par la présence de ces métaux.



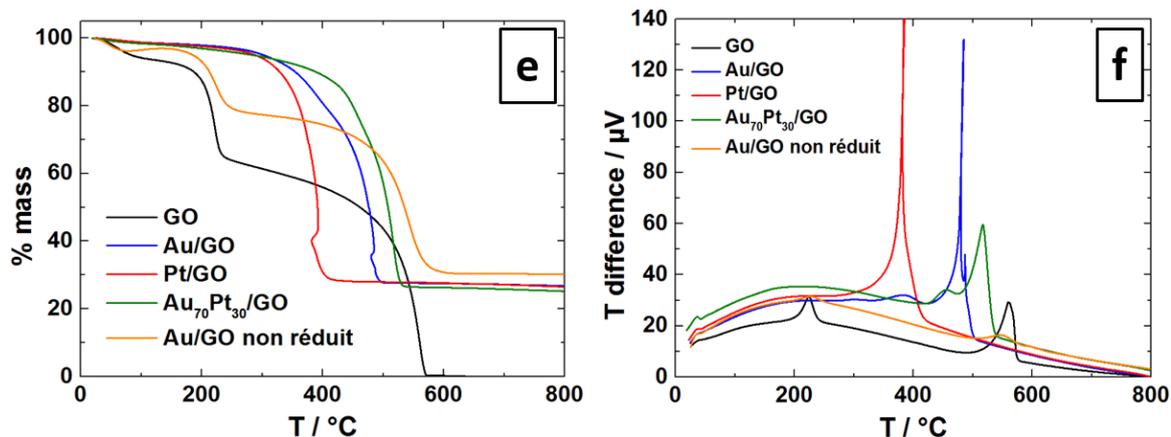


Figure 28. Courbes (a,c,e) ATG et (b,d,f) ATD des catalyseurs synthétisés par BAE.

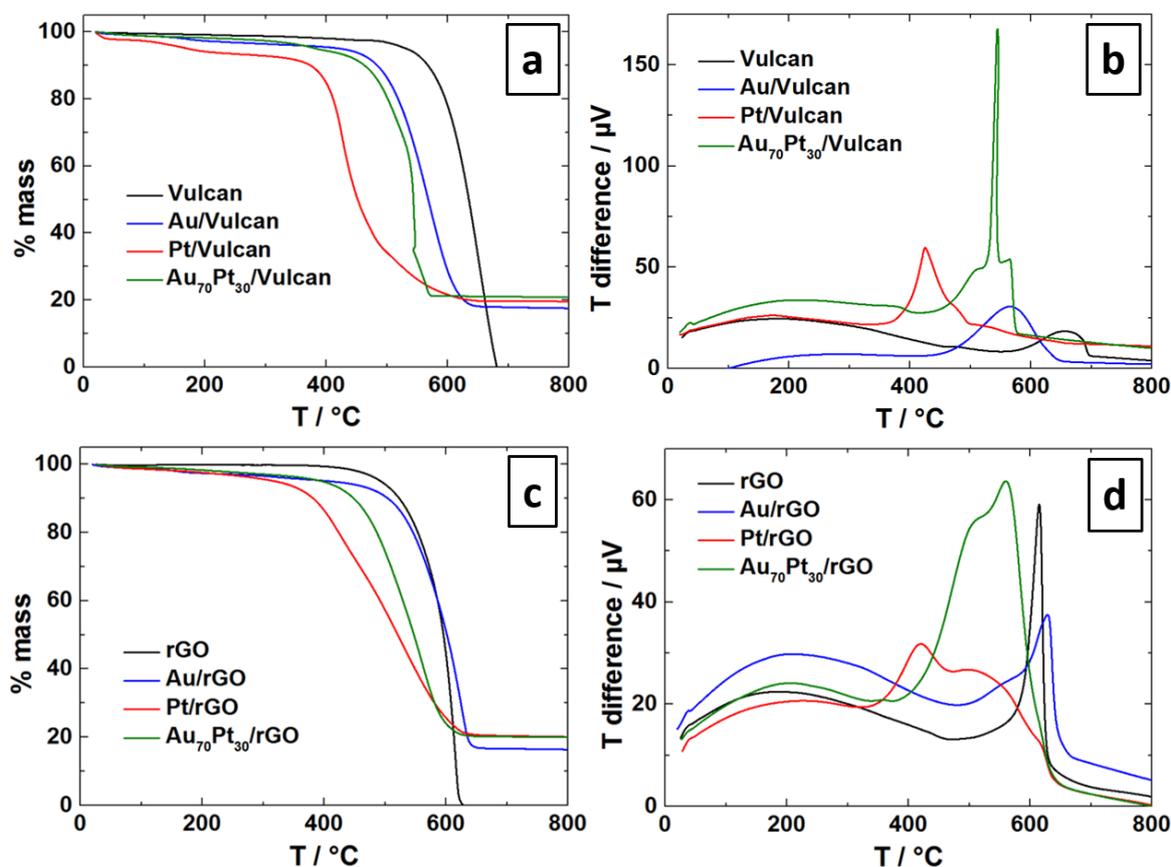


Figure 29. Courbes (a,c) ATG et (b,d) ATD des catalyseurs synthétisés par la méthode polyol.

A 800 °C, tout le carbone est calciné et la masse restante correspond au métal. La charge massique visée était de 20 wt. % pour chaque synthèse ; les charges métalliques expérimentales sont globalement centrées sur cette valeur même si certaines sont légèrement différentes. Par conséquent, lors des mesures voltammétriques, les densités de courant seront normalisées avec le taux de charge métallique, tout comme les volumes des dépôts qui seront adaptés dans les tests en pile pour avoir la même charge sur l'électrode. La présence de nanoparticules catalyse la pyrolyse du carbone et abaisse la température de dégradation. Cet effet catalytique est plus

marqué avec Pt qu'avec Au. Toutefois, la température du pic observé en ATD est identique, quelle que soit la charge de Pt dans les bimétalliques sur rGO. Les catalyseurs de Pt synthétisés par la méthode BAE sont plus résistants en température que ceux synthétisés par polyol, mais c'est le phénomène inverse pour Au : la température de dégradation du carbone n'est pas abaissée pour Au/rGO polyol par rapport à rGO seul, elle est à peu près identique ce qui traduit une absence totale d'effet catalytique sur la combustion du carbone. Pour ce catalyseur, l'interaction entre Au et rGO semble défavorable. Le pic ATD des catalyseurs bimétalliques est toujours logiquement situé soit sur celui de Au (**Figure 28.b**), soit sur celui du Pt (**Figure 28.d**), soit entre les deux (**Figure 29.d**). Néanmoins, dans le cas de Au₇₀Pt₃₀/GO, la température de dégradation de GO est supérieure à celle de Au/GO (**Figure 28.f**). Sur la **Figure 28.e**, la nécessité de réduire le GO avec NaBH₄ lors d'une étape supplémentaire (présentée au paragraphe II.3.1) en BAE est visible : le catalyseur Au/GO non réduit présente deux pertes de masse et deux pics ATD à des températures identiques à celles du GO seul, alors que les catalyseurs ayant subi cette étape supplémentaire montrent bien une seule perte de masse et un seul pic de combustion exothermique du carbone. Tous les résultats des analyses thermiques sont regroupés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Charges métalliques et températures des pics exothermiques des catalyseurs.

Catalyseur	Méthode de synthèse	Taux de charge métallique (wt. %)	Tpic ATD (°C)
Au/Vulcan	BAE	22	540
Au ₇₀ Pt ₃₀ /Vulcan	BAE	20	540
Pt/Vulcan	BAE	24	480
Au/rGO	BAE	22	550 (1 ^{er}) et 605 (2 ^{ème})
Au ₇₀ Pt ₃₀ /rGO	BAE	19	480
Au ₅₀ Pt ₅₀ /rGO	BAE	17	480
Au ₃₀ Pt ₇₀ /rGO	BAE	23	480
Pt/rGO	BAE	23	460
Au/GO	BAE	27	480
Au ₇₀ Pt ₃₀ /GO	BAE	26	515
Pt/GO	BAE	27	390
Au/Vulcan	Polyol	18	570
Au ₇₀ Pt ₃₀ /Vulcan	Polyol	21	545

Pt/Vulcan	Polyol	20	425
Au/rGO	Polyol	17	630
Au ₇₀ Pt ₃₀ /rGO	Polyol	20	560
Pt/rGO	Polyol	20	420

III.2. Caractérisation des supports par spectroscopie

Raman

La force de la liaison entre les particules métalliques et le support module le transfert électronique et a donc un effet sur l'activité des catalyseurs. Cette liaison dépend directement de la surface du support : les domaines sp^2 et sp^3 n'ont pas la même morphologie, la même énergie de surface et ne transfèrent pas les électrons de la même manière. Les fonctions oxygénées sont des sites de nucléation, les nanoparticules s'y déposent différemment selon leur type et leur quantité. La différenciation structurale des supports par spectroscopie Raman est indispensable pour comprendre ces phénomènes. Les spectres Raman enregistrés entre 800 et 2000 cm^{-1} des supports Vulcan XC-72 R traité et rGO sont présentés respectivement sur les **Figures 30.a** et **30.b**. Leur profil et leurs déconvolutions ont été simulés avec une fonction Pseudo-Voigt.

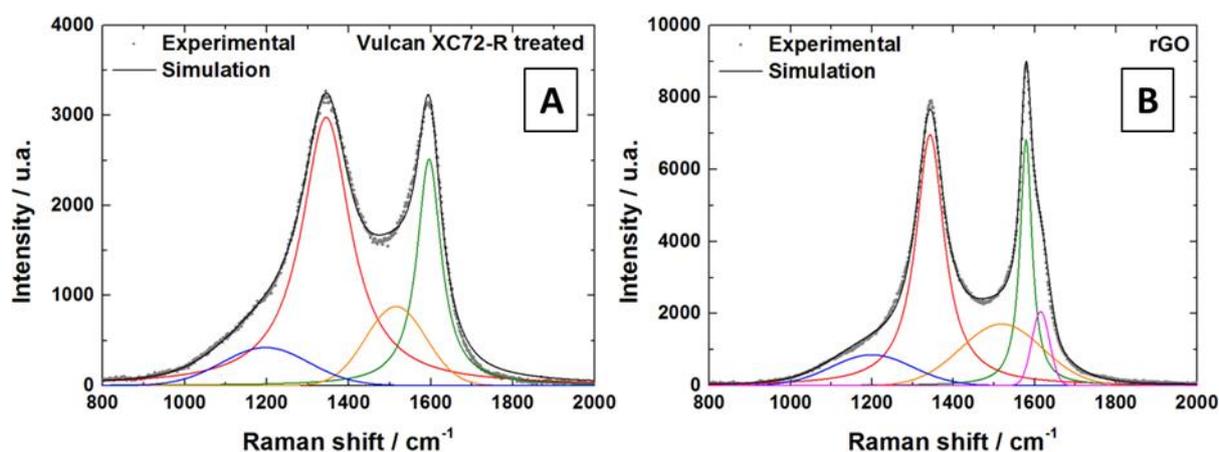


Figure 30. Spectres Raman des supports (a) Vulcan XC-72 R traité et (b) rGO.

Les deux spectres montrent une bande centrée à 1200 cm^{-1} , associée communément à la présence de domaines riches en carbone hybridé sp^3 (structure de type polyène). [269, 270] La bande D centrée à 1345 cm^{-1} , plus fine sur le spectre du rGO, est dans les deux cas caractéristique du désordre interne aux matériaux. [271, 272] La troisième bande centrée à

1515 cm^{-1} et visible pour les deux matériaux traduit la présence de domaines amorphes d'hybridation sp^2 . [273] La bande G, associée à la vibration inter-planaire du réseau carboné sp^2 , [274] est déplacée de 1596 cm^{-1} pour le Vulcan, à 1578 cm^{-1} pour le rGO. Pour ce dernier, la bande G est également plus fine. De plus, une bande supplémentaire centrée à 1615 cm^{-1} apparaît seulement sur le spectre du rGO. Elle correspond au mode vibrationnel D', relié à la présence de domaines graphitiques intercalés. [275] Malgré la présence commune de bandes relatives à des domaines de structure ordonnée et désordonnée sur les spectres Raman, plusieurs observations attestent d'une structure plus ordonnée pour le rGO que pour le Vulcan : la finesse des bandes D et G, le déplacement de la bande G et surtout la présence de la bande D'. [202] De cette simulation ont été extraits des paramètres structuraux : la taille moyenne des domaines graphitiques L_a (nm) et l'indice de graphitisation I_D/I_G correspondant au ratio des intensités intégrées des bandes D et G. Plus ce ratio est faible, plus la structure est ordonnée. Les valeurs de L_a ont été calculées d'après l'équation [276] :

$$L_a = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \frac{I_D}{I_G} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Avec λ_{laser} la longueur d'onde du laser utilisé, et I_D et I_G les intensités intégrées des bandes D et G. Le **Tableau 2** compare les valeurs calculées de L_a et I_D/I_G pour le Vulcan XC-72 R et le rGO. Même si les valeurs indiquent un ordre structural très légèrement supérieur pour le Vulcan, les différences obtenues sont peu significatives. Le Vulcan semble plutôt ordonné pour un carbone amorphe. Cependant, comme nous l'avons vu, ces paramètres ne suffisent pas à expliquer les différences de structure et leur impact ; les différences observées sur les bandes des deux spectres montrent le caractère plus ordonné du rGO.

Tableau 2. Indices de graphitisation et longueur des domaines graphitique calculés.

	Vulcan XC-72 R	rGO
I_D/I_G	2,26	2,31
L_a (nm)	8,5	8,3

III.3. Caractérisation des nanocatalyseurs par DRX

Les diffractogrammes des catalyseurs supportés synthétisés par la méthode BAE sont présentés sur la **Figure 31**. L'indexation des raies de diffraction aux familles de plan repose sur la base de données des fiches JCPDS du logiciel Highscore Plus.

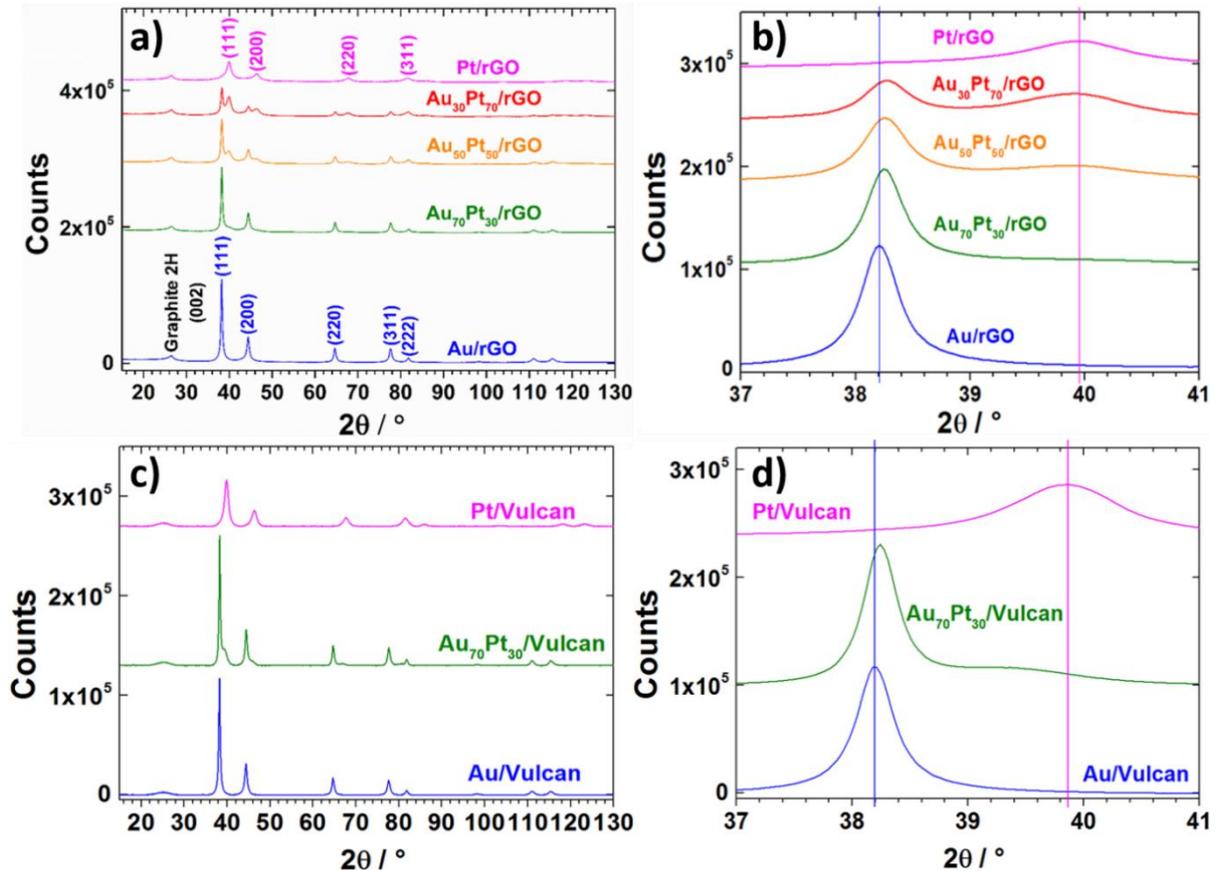


Figure 31. Diffractogrammes des catalyseurs synthétisés par la méthode BAE (a,b) sur rGO et (c,d) sur Vulcan.

Pour chaque catalyseur, la raie de diffraction de faible intensité située aux alentours de $2\theta \approx 26,5^\circ$ correspond au plan graphitique 2H (002) caractéristique des supports carbonés montrant des domaines graphitiques, en l'occurrence le rGO ici. Pour les catalyseurs supportés sur Vulcan, la position de la raie (002) du graphite est légèrement décalée ($25,2^\circ$) et plus large, ce qui indique des domaines graphitiques plus petits. Pour les catalyseurs monométalliques Au/rGO et Pt/rGO, les familles de plan des métaux indexées avec les fiches JCPDS aux raies de diffraction selon l'angle 2θ sont indiquées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Indexation des familles de plan selon la position des raies de diffraction des diffractogrammes (**Figures 31.a et 31.c**) et distances interplanaires calculées associées.

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
2θ Au/rGO (°)	38,204	44,409	64,634	77,610	81,76
2θ Pt/rGO (°)	39,931	46,385	67,746	81,594	
2θ Au/Vulcan (°)	38,196	44,395	64,622	77,598	81,747
2θ Pt/Vulcan (°)	39,852	46,331	67,675	84,484	
d _{hkl} Au (Å)	2,35	2,04	1,44	1,23	1,18
d _{hkl} Pt (Å)	2,26	1,96	1,38	1,15	

Les distances inter-planaires ont été calculées par la formule de Bragg. Pour chacun des catalyseurs monométalliques, l'unique phase métallique attendue de structure *fcc* est retrouvée. Aucun oxyde n'est présent dans l'échantillon. Il est possible de déterminer la taille des cristallites par la relation de Debye-Scherrer :

$$L_v = \frac{k\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Avec L_v la taille moyenne des cristallites (nm), λ la longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ de Cu (0,15406 nm), θ le demi-angle de déviation (rad) de la raie de diffraction, FWHM la largeur à mi-hauteur de la raie considérée, et k un coefficient dépendant de la forme et de la structure des particules. Pour des nanoparticules sphériques de structure cristallographique cubique, $k = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \approx 0,94$. [277] Les tailles de cristallite obtenues à partir de la raie de diffraction (200) pour Au/rGO, Au/Vulcan, Pt/rGO et Pt/Vulcan sont respectivement 14,2, 14,2, 6,6 et 6,5 nm. A partir des positions des raies de diffraction des familles de plan (hkl), il est également possible de déterminer le paramètre de maille de la structure *fcc* avec la relation :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin(\theta)} \quad (\text{Eq 3.3})$$

Pour les matériaux monométalliques, avec la famille de plan (111), $a_{Au} = 4,077 \text{ \AA}$ et $a_{Pt} = 3,905 \text{ \AA}$. Ces valeurs concordent avec la littérature qui indique 4,080 \AA pour Au massif [278] et 4,064-4,076 \AA pour la forme nanoparticulaire [279, 280] ; et 3,915 \AA pour Pt massif [281] et 3,903 \AA pour le nanomatériau. [279] Vogel et al. [282] ont déjà observé et expliqué

cette dépendance entre le paramètre de maille et l'état de division de la matière par la diminution du nombre de proches voisins des atomes de surface et de liaisons métalliques. Par conséquent, la contrainte créée en surface entraîne une compression de la maille. Un agrandissement sur la fenêtre $2\theta = 37$ à 41° permet de s'intéresser à la diffraction des plans (111) des catalyseurs bimétalliques AuPt/rGO (**Figure 31.b**). Pour le catalyseur Au₇₀Pt₃₀, la raie Pt (111) n'est pas visible alors qu'il y a un déplacement de la raie Au (111) vers la droite, signalant une contraction de la maille cristalline. Le paramètre de maille du Pt est plus petit : c'est le signe de la formation d'un alliage entre Au et Pt. Cependant, pour les compositions Au₅₀Pt₅₀, et Au₃₀Pt₇₀, même si la raie Au (111) continue de se déplacer légèrement, indiquant toujours une présence de AuPt allié, la raie Pt (111) apparaît franchement, contredisant l'hypothèse de l'alliage. Son intensité est plus élevée pour Au₃₀Pt₇₀. Cela signifie que pour ces compositions-là, le Pt ne s'est pas totalement incorporé dans Au. Le diffractogramme du catalyseur Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE (**Figures 31.c et 31.d**), quant à lui, montre un épaulement plus franc en défaveur de l'alliage. En revanche, on voit sur le diffractogramme de Au₇₀Pt₃₀/rGO synthétisé par la méthode polyol (**Figures 32.a et 32.b**) une unique raie de diffraction Au (111) assez large à $2\theta = 38,55^\circ$. Ce décalage supérieur à celui de Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE laisse croire à un « meilleur » alliage des métaux par l'emploi de la méthode polyol. La largeur supérieure des raies traduit également la présence de plus petites nanoparticules.

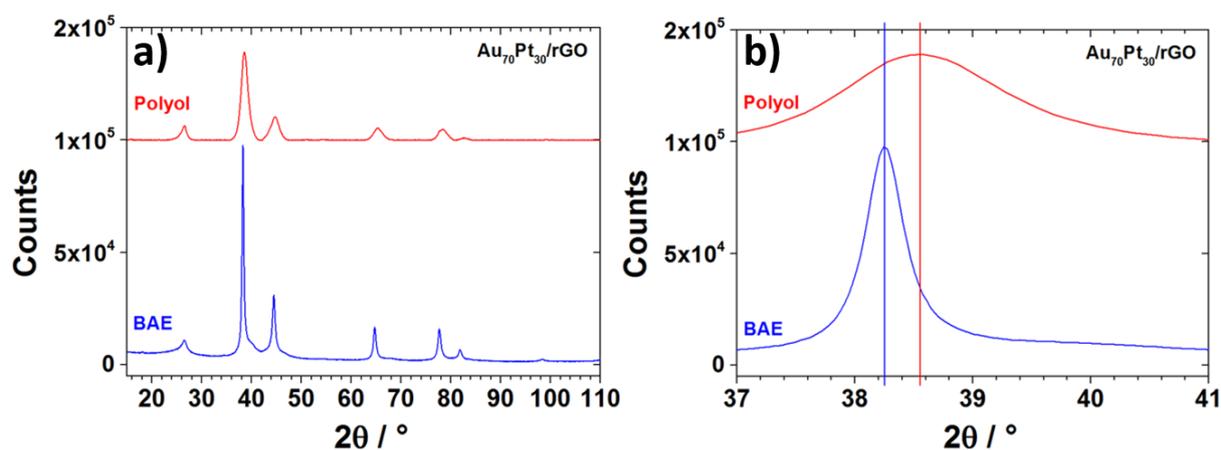


Figure 32. Diffractogrammes comparant les méthodes de synthèse BAE (bleu) et polyol (rouge) sur un catalyseur Au₇₀Pt₃₀/rGO.

Par conséquent, un mélange de particules de Pt monométalliques et de particules alliées AuPt est présent dans les catalyseurs bimétalliques, mais en quelle proportion ? L'application de la loi de Vegard (**Figure 33**) montre qu'il y a très peu d'alliage formé dans les catalyseurs synthétisés par la méthode BAE (moins de 5 wt. %), même pour Au₇₀Pt₃₀ car aucune de ces compositions ne se situe sur la droite tracée entre les paramètres de maille de Au et de Pt. Pour ce dernier, la quantité de Pt alliée peut être estimée à environ 5 % de la masse totale par

projection sur la droite de Vegard, ce qui correspond à la limite de détection de la DRX. C'est probablement la raison pour laquelle on ne constate qu'une seule raie (111) (celle de Au) avec un léger épaulement. La modification du paramètre de maille est minime en comparaison de l'écart entre celui de Au et celui de Pt. Dans le cas du catalyseur Au₇₀Pt₃₀/Vulcan, l'épaulement est déjà plus que visible sur les raies de diffraction (111) et (200) de Au. Ce catalyseur-là n'est pas non plus sur la droite de Vegard. Il faut en conclure que la synthèse BAE n'a pas permis d'obtenir des particules AuPt sous forme d'alliage mais majoritairement des deux métaux séparés, quel que soit le support. En revanche, il semble que la méthode polyol ait permis d'obtenir des particules AuPt alliées car le paramètre de maille calculé pour la composition Au₇₀Pt₃₀ est proche de la droite de Vegard. La projection de ce point sur la droite donne une composition réelle Au₇₈Pt₂₂. La taille des cristallites s'en retrouve également impactée, elle est seulement de 4,8 nm.

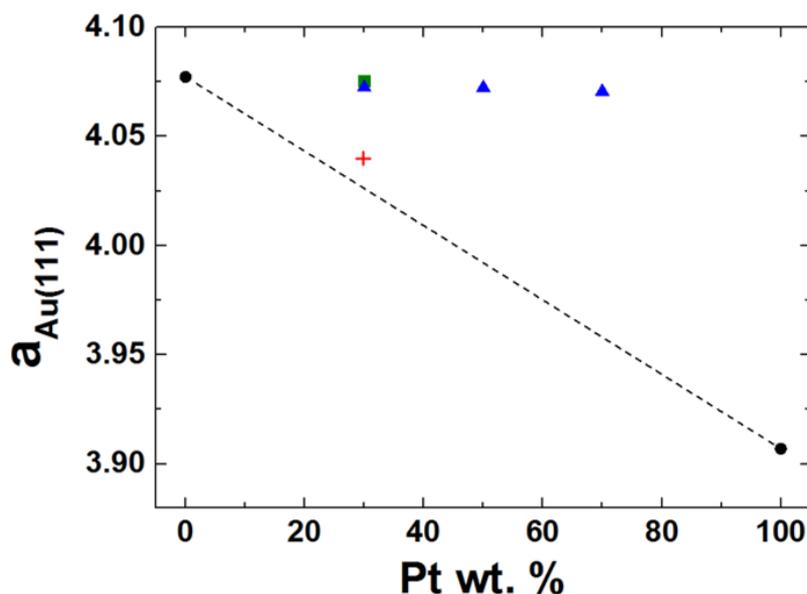


Figure 33. Représentation de la droite de Vegard entre les paramètres de maille de Au/rGO et Pt/rGO. (▲) : AuPt/rGO BAE ; (■) : Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE ; (+) : Au₇₀Pt₃₀/rGO polyol.

Habrioux a obtenu un résultat confirmant l'alliage pour des nanoparticules AuPt supportées sur Vulcan. [279] Il a montré la présence d'alliage pour des compositions allant jusqu'à 50 wt. % en Pt, au-delà une importante déviation à la loi de Vegard était observée. Cependant la méthode de synthèse était différente, il s'agissait de la méthode *water-in-oil* microémulsion. Pour les particules bimétalliques les tailles de cristallites ont été calculées par la relation de Debye-Scherrer (Eq. 3.2) appliquée aux raies de diffraction (200) des deux métaux étant donné qu'il n'y a quasiment pas d'alliage, sauf pour Au₇₀Pt₃₀ pour lequel on ne distingue pas les raies de diffraction des familles de plan du Pt. Les résultats figurent dans le **Tableau 4**.

Tableau 4. Tailles de cristallite calculées par la relation de Debye-Scherrer sur la raie de diffraction (200) de Au ou de Pt pour les catalyseurs bimétalliques.

Catalyseur	L_v par Au (200) (nm)	L_v par Pt (200) (nm)
Au ₇₀ Pt ₃₀ /Vulcan BAE	13,7	
Au ₇₀ Pt ₃₀ /rGO BAE	13,9	
Au ₇₀ Pt ₃₀ /rGO polyol	4,8	
Au ₅₀ Pt ₅₀ /rGO BAE	10,7	5,2
Au ₃₀ Pt ₇₀ /rGO BAE	10,2	7,0

III.4. Observation des catalyseurs au MET

Dans cette partie, de nombreux aspects liés à la synthèse seront abordés. En effet, l'exploitation des clichés MET a permis d'améliorer la synthèse polyol des particules de Au dont la cinétique de réduction était très difficile à contrôler. Cette étude sera présentée en premier lieu.

III.4.1. Amélioration de la synthèse polyol par étude microscopique des catalyseurs Au/Vulcan

La synthèse polyol ne présentant aucun problème pour le Pt, son amélioration est suivie par l'étude de la taille et de la dispersion des nanoparticules de Au pour des catalyseurs Au/Vulcan.

Trois paramètres ont été étudiés :

- La force de l'agitation S (*Stirring*) : moyenne (1) ou forte (2),
- La température d'introduction T du sel métallique et du palier : 25 °C (1), 85 °C (2) et 140 °C (3),
- Le temps de réaction t, c'est-à-dire entre l'introduction du sel métallique et celle de l'acide : 30 s (1), 2 min (2) et 5 min (3).

Afin d'isoler l'effet de chaque paramètre, le plan d'expérience proposé au **Tableau 5** a été mis en place. Les lettres références des synthèses sont associées à celles des images pour plus de facilité de lecture. L'idée de modifier le paramètre de l'agitation vient d'une observation faite en synthèse BAE : le passage à une olive plus grosse et à une vitesse supérieure avait permis de diminuer la taille des particules et l'agglomération. Ici, pendant qu'un paramètre varie, les deux autres sont fixés à leur valeur moyenne (2), sauf pour S qui est fixé à 1 car il ne peut prendre que deux valeurs.

Tableau 5. Plan d'expérience visant à améliorer la synthèse polyol. Zone rouge : variation de l'agitation ; zone verte : variation de la température ; zone bleue : variation du temps de réaction.

Référence synthèse	S	T	t
b	1	1	2
a	1	2	2
d	1	3	2
e	1	2	1
f	1	2	3
c	2	2	2

La **Figure 34** présente des clichés représentatifs des catalyseurs Au/Vulcan synthétisés par la méthode polyol selon le plan d'expérience du **Tableau 5**. Leurs histogrammes respectifs sont affichés à la **Figure 35**.

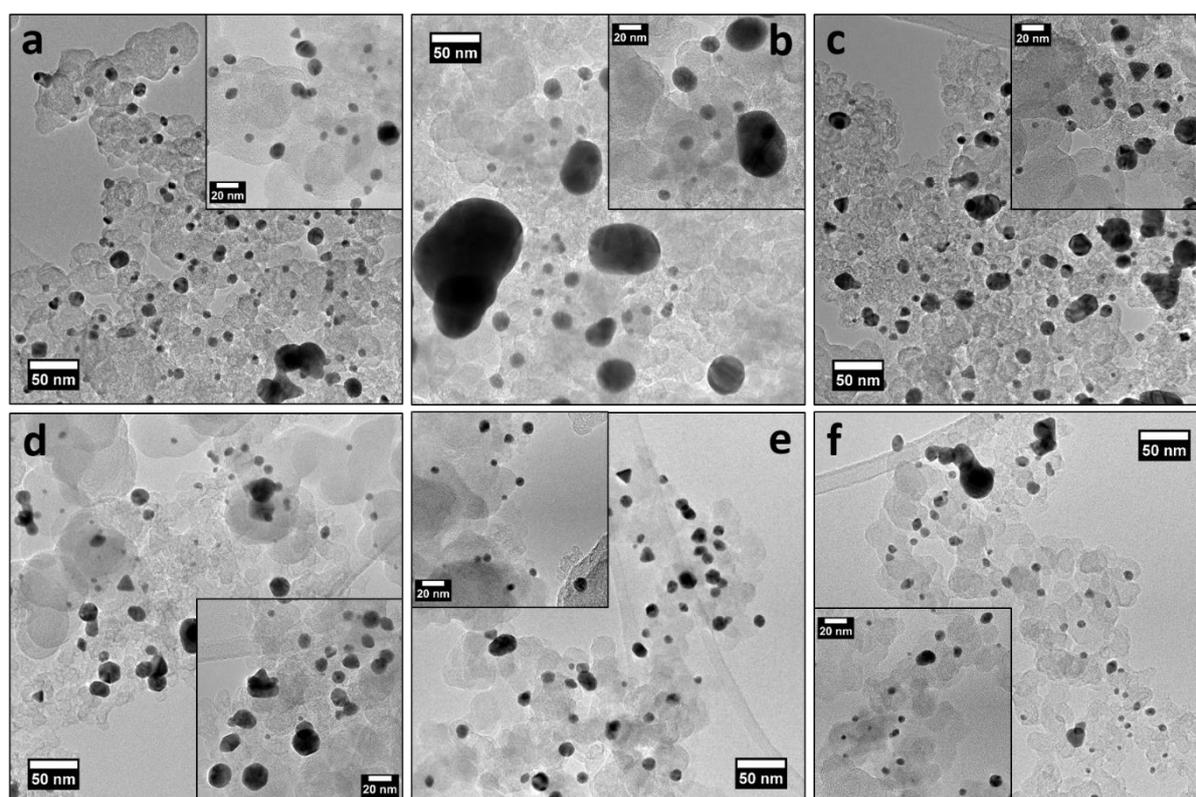


Figure 34. Images obtenues par MET des différents matériaux Au/Vulcan synthétisés en vue de l'amélioration de la méthode polyol.

Les nanoparticules semblent être de petite taille et dispersés pour chacun des cas, excepté pour la synthèse à température ambiante (b) pour laquelle les particules paraissent plus grosses et plus agglomérées (**Figure 34.b**). Cette observation est confirmée sur l'histogramme (**Figure 35.b**) qui met en évidence la taille moyenne de particules plus élevée et une plus large

distribution de taille, reflétée dans la valeur calculée de l'incertitude et le paramètre de dispersion $D = 2 \%$, le plus faible. La comparaison des histogrammes, réalisés par comptage d'au moins 300 particules, montrent que la synthèse f mène à la plus petite taille de particules.

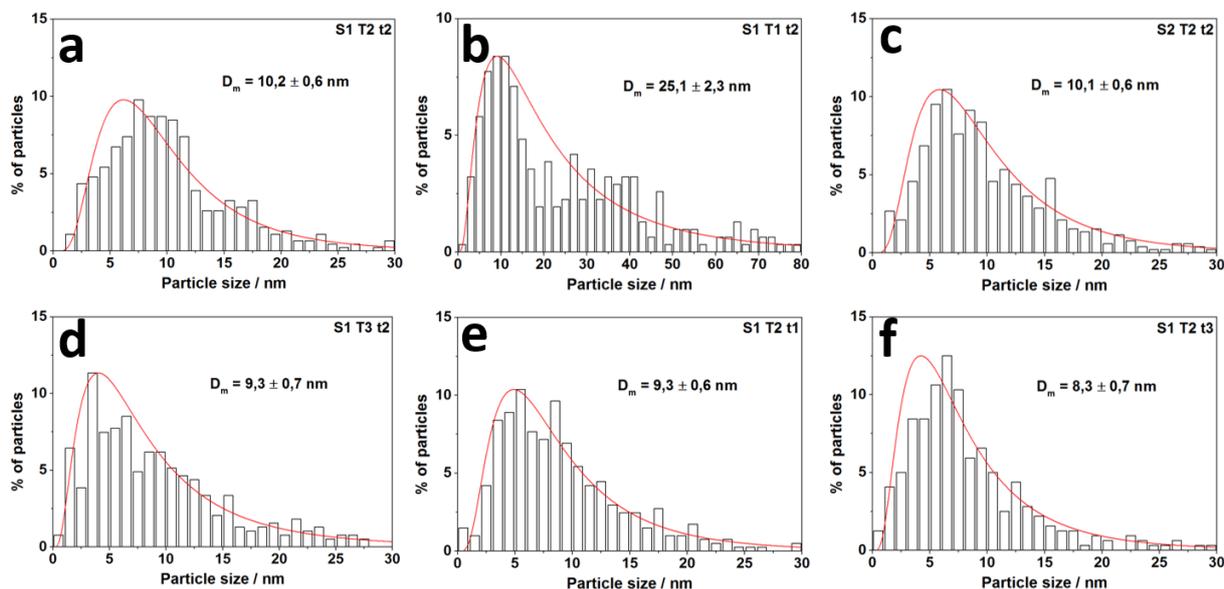


Figure 35. Histogrammes de distribution de taille de particules des différents matériaux Au/Vulcan synthétisés en vue de l'amélioration de la méthode polyol.

L'étude des trois paramètres (agitation, température et temps) a été réalisée en mesurant leurs effets sur la taille moyenne des particules (**Figure 36**). L'agitation semble n'avoir qu'un effet négligeable sur la taille des particules (comparaison des synthèses a et c). Au contraire, la température de la réaction influe énormément sur la taille moyenne des particules obtenues (synthèses a, b et d), passant de 25,1 à 10,2 nm entre 25 et 85 °C, et à 9,3 nm pour $T = 140$ °C. Enfin, le choix du temps de réaction (déterminé par le moment d'introduction de l'acide) montre également un effet sur la distribution de taille des particules : D_m passe de 9,3 nm pour une réaction limitée à 30 s (synthèse a) à 8,3 nm (synthèse f) en allongeant ce temps à 5 min, en passant par un maximum de 10,2 nm pour un temps de 2 min. La combinaison optimale de ces paramètres pour la synthèse polyol est donc S2 T3 t3 (la force d'agitation ayant le moins d'importance), ce qui correspond à une synthèse réalisée sous forte agitation, avec une température d'introduction du sel métallique à 140 °C et un palier de 5 min à cette température avant de stopper la réaction par injection d'acide. Le paramètre de dispersion calculé pour ce catalyseur synthétisé dans ces conditions est le plus élevé, 7 %. Ce protocole a été utilisé pour synthétiser les catalyseurs suivants.

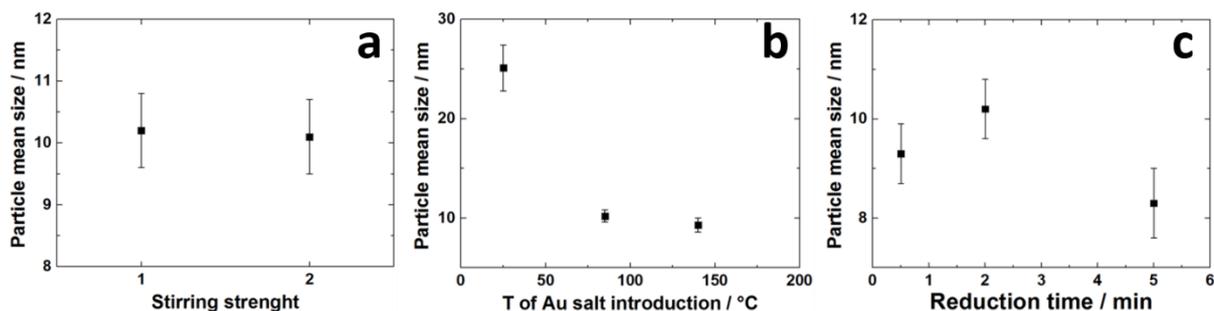


Figure 36. Effets des paramètres de la synthèse polyol isolés sur la taille de particules : (a) agitation (unité arbitraire), (b) température d'introduction du sel d'or, (c) temps de réaction.

III.4.2. Morphologie des supports

La différence de morphologie des supports apparaît nettement sur la **Figure 37**, présentant des catalyseurs supportés. Le carbone Vulcan est sous forme de particules sphériques de quelques dizaines de nanomètres de diamètre tandis que le rGO a une apparence de feuilles, majoritairement empilées qui sont en fait les feuillets de graphène. Le GO quant à lui possède une morphologie de feuilles très nettes et plissées. Elles correspondent à un réseau plan du carbone disposé en une seule couche, séparée des autres grâce à la répulsion des groupements oxygénés empêchant ainsi l'empilement.

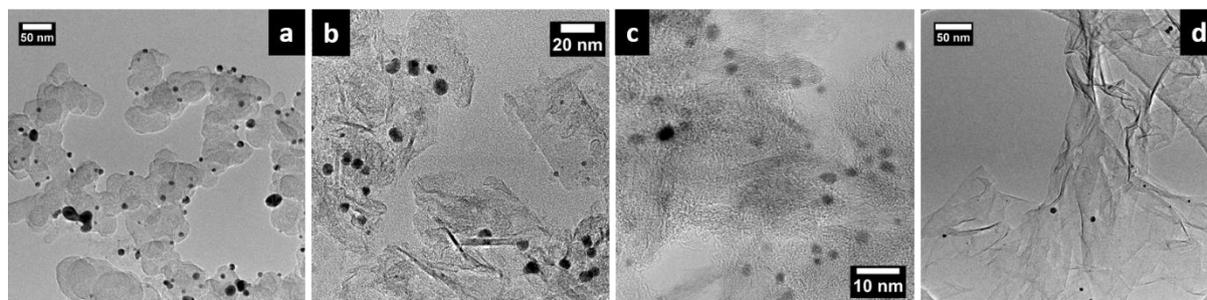


Figure 37. Images MET de catalyseurs supportés permettant de différencier les 3 supports étudiés : (a) Vulcan XC-72 R, (b,c) rGO, (d) GO.

La **Figure 38** montre clairement les feuillets de rGO du catalyseur Pt/rGO synthétisé par BAE. Ces feuillets ne sont jamais isolés parfaitement comme pourrait le laisser croire la définition théorique du graphène, mais bien organisés par couches plus ou moins épaisses. Pour la plupart des feuillets de rGO visibles sur les échantillons, des groupes allant de 2 à 7 feuillets sont observés. On observe parfois un empilement massif d'une vingtaine de feuillets mais cela reste minoritaire. En effet, pendant l'étape de réduction de l'oxyde de graphène dans la synthèse du rGO, le départ des fonctions oxygénées qui assuraient une répulsion des feuillets entraîne un rapprochement de ceux-ci et un inévitable empilement par formation de liaisons de

Van der Waals. [283] Sur plusieurs clichés, les épaisseurs des empilements de rGO ont été mesurées. L'espaceur moyen entre 2 feuillets est de 3,3 Å.

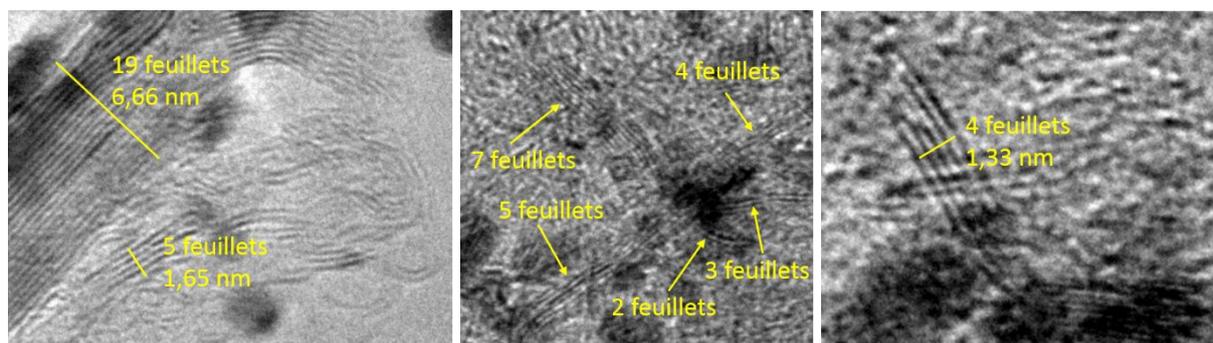
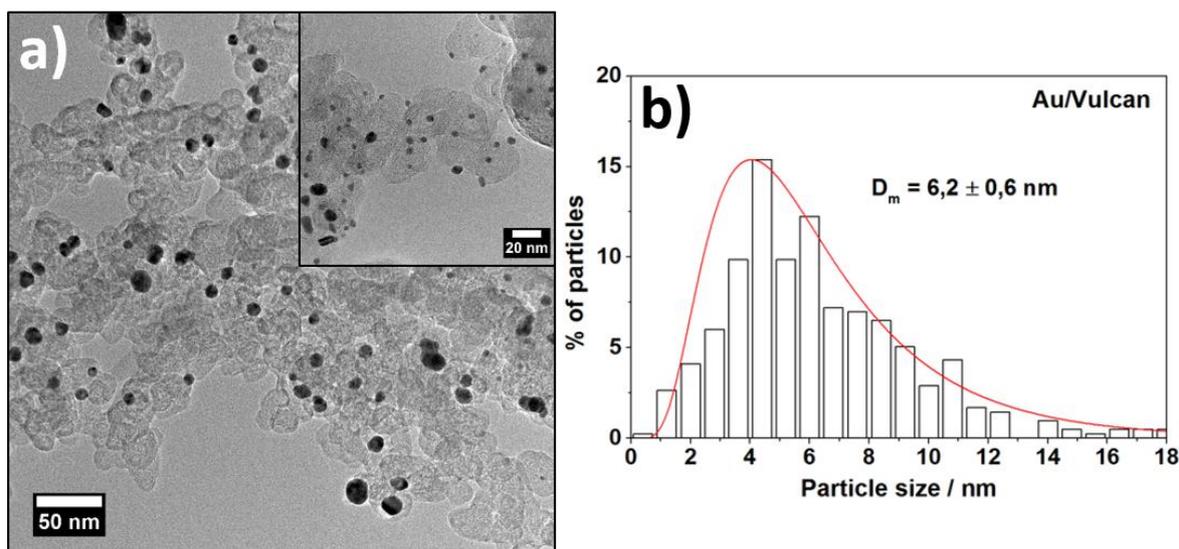
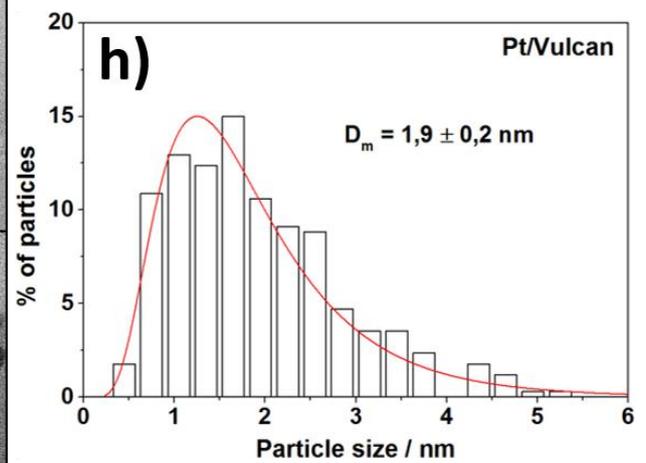
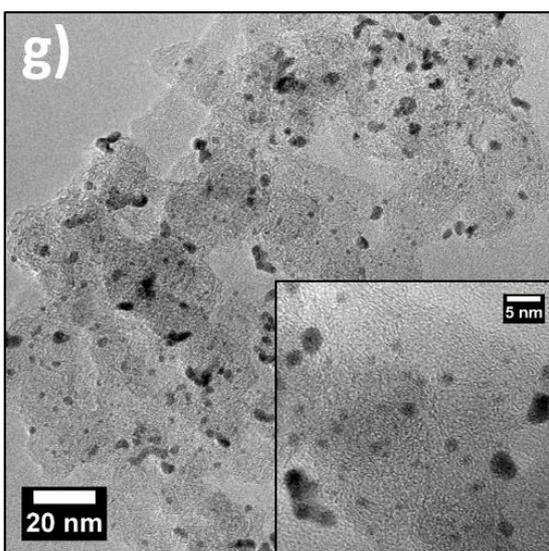
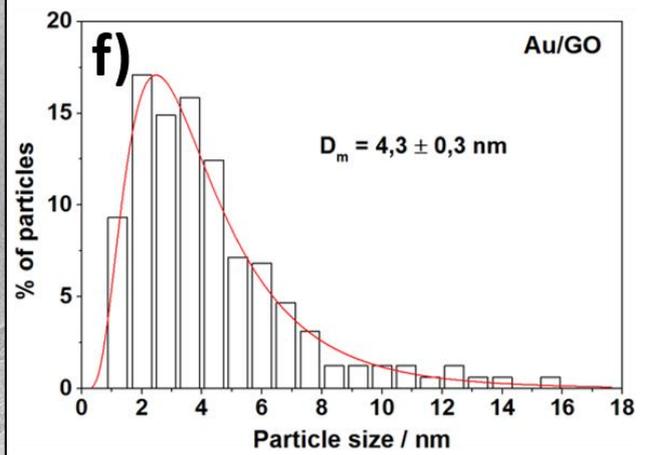
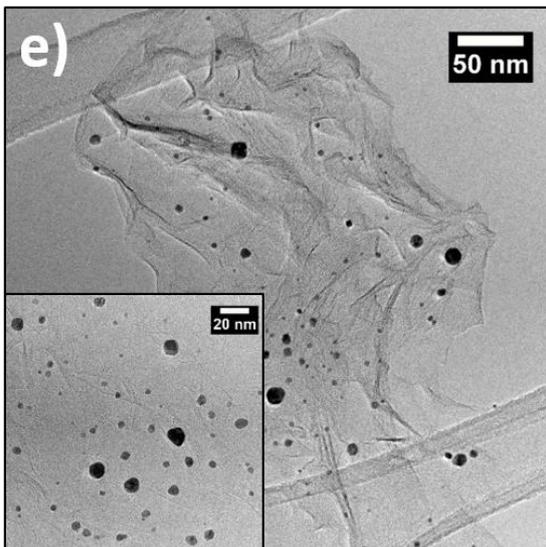
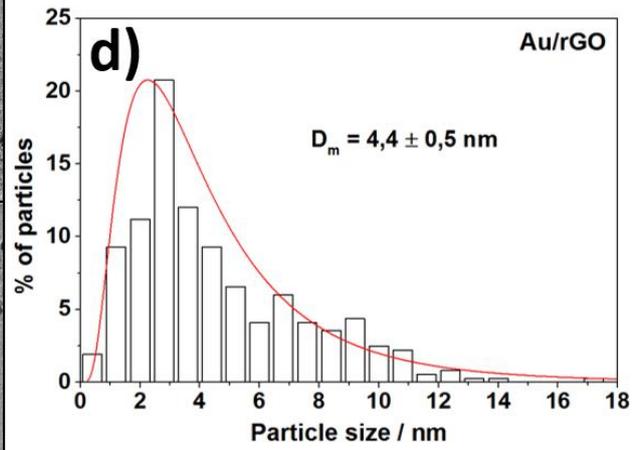
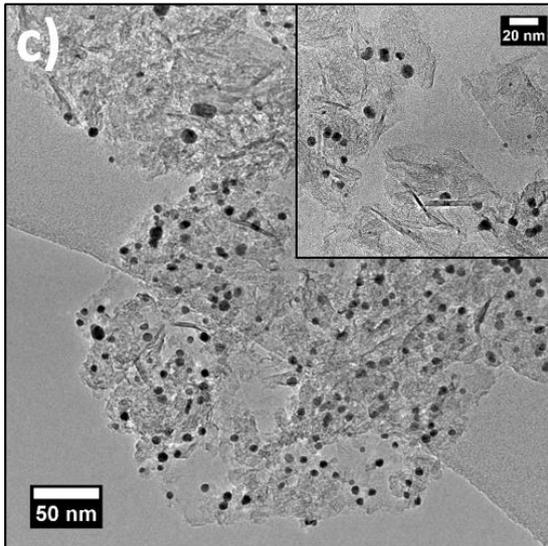


Figure 38. Images MET à fort grossissement des feuillets de rGO du catalyseur Pt/rGO BAE.

III.4.3. Observation des catalyseurs monométalliques : effet du support et de la méthode de synthèse sur la taille, la morphologie et la dispersion des nanoparticules

Les images MET des catalyseurs monométalliques synthétisés par la méthode BAE sur les deux supports, ainsi que leur histogramme de distribution de taille de particules (nombre de particules comptées supérieur à 300) associé sont regroupés sur la **Figure 39**. Ces clichés montrent que la synthèse BAE a permis d'accéder à des nanoparticules globalement sphériques de petite taille et bien dispersées.





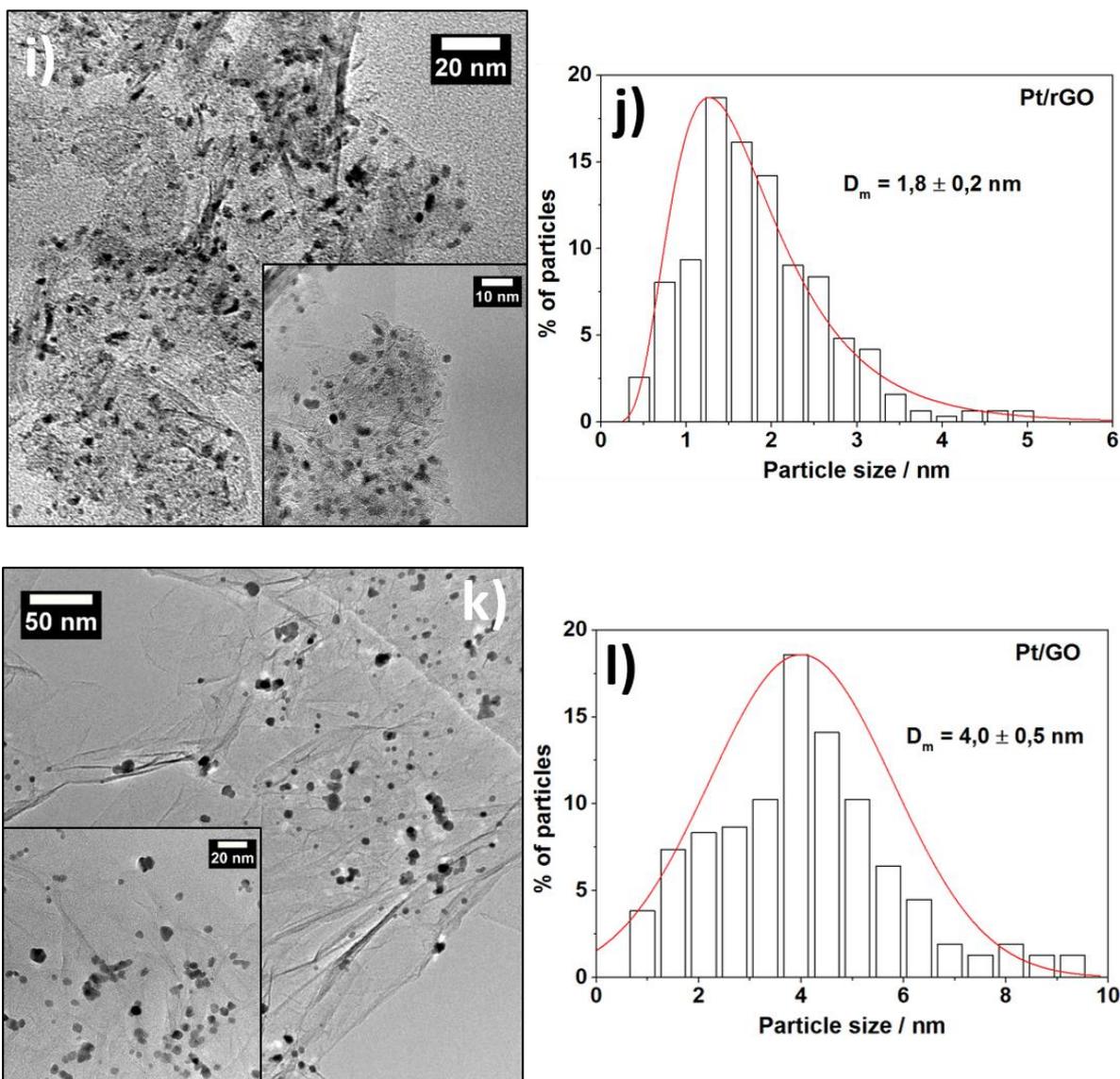


Figure 39. Images MET des catalyseurs monométalliques synthétisés par BAE et histogrammes de distribution de taille de particules associés : (a,b) Au/Vulcan, (c,d) Au/rGO, (e,f) Au/GO, (g,h) Pt/Vulcan, (i,j) Pt/rGO et (k,l) Pt/GO.

Les nanoparticules Au ont un diamètre moyen D_m respectivement de 6,2, 4,4, et 4,3 nm sur les supports Vulcan, rGO et GO. Pour les supports Vulcan et rGO, les nanoparticules Pt sont de très petite taille et montrent un D_m très proche de 1,8 nm sur rGO et 1,9 nm sur Vulcan ; celles supportées sur GO sont en revanche plus grosses, d'un diamètre moyen de 4,0 nm. Les résultats sur les catalyseurs Au auraient tendance à laisser penser que les supports dérivés du graphène permettraient d'obtenir de plus petites particules, mais ceci est contredit par les résultats obtenus avec les catalyseurs Pt. Force de constater que le rGO est le support de petites particules peu agglomérées pour les deux métaux. Par contre, dans le cas du support GO, la taille des particules est très supérieure aux deux autres supports dans le cas de Pt, mais pour Au du même ordre que Au/rGO. L'augmentation de la taille des particules de Pt provient probablement du 2^{ème} ajout

de réducteur (NaBH_4), qui a pu entraîner la coalescence des particules, évitée dans le cas de Au. Comme le montre la **Figure 40**, les particules Au possèdent une morphologie cuboctaédrique, octaédrique tronquée ou cuboctaédrique tronquée, leur donnant cette allure sphérique. Holade a montré leur existence et leur grande quantité issue de la synthèse BAE par MET haute résolution. [18] Elles exposent majoritairement des facettes (100), (110), (111) actives en oxydation du glucose. [70] Quelques particules maclées sont également obtenues avec cette synthèse. Les particules Pt sont ici trop petites pour pouvoir distinguer exactement leur morphologie, mais l'étude de Holade a montré l'obtention des particules de facettes orientées (111) et (200). [18]

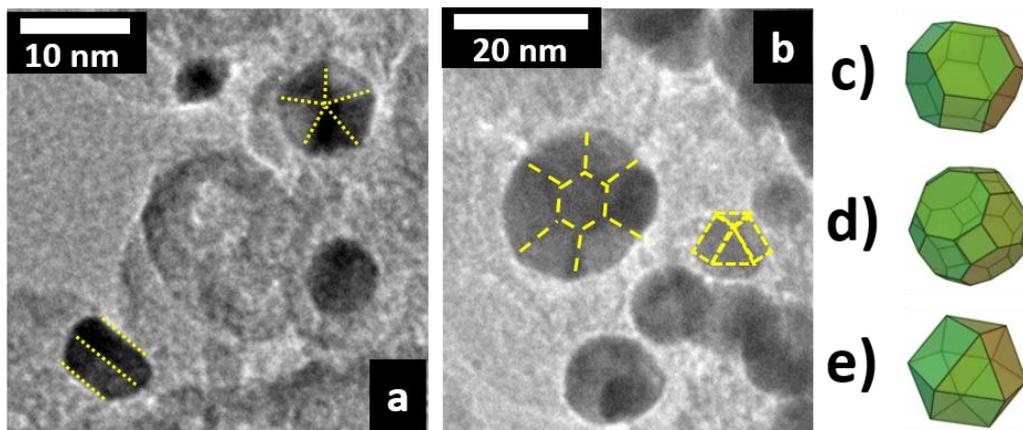
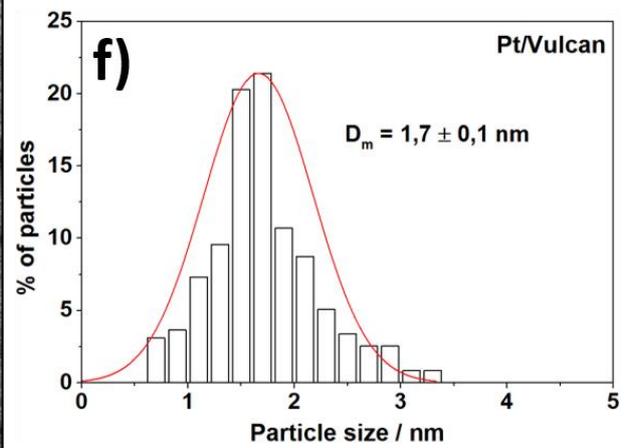
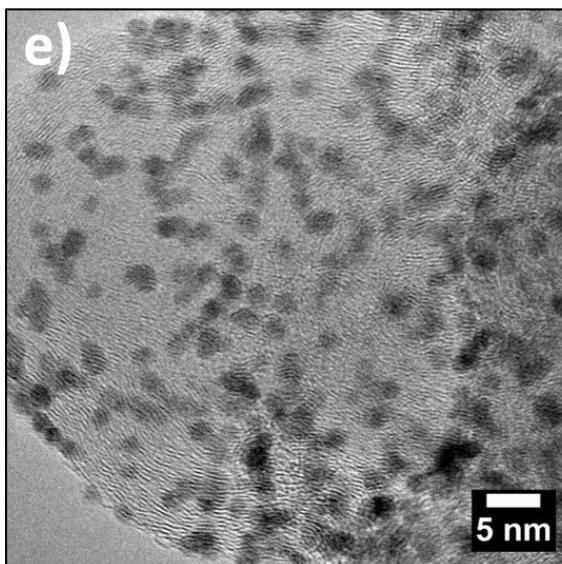
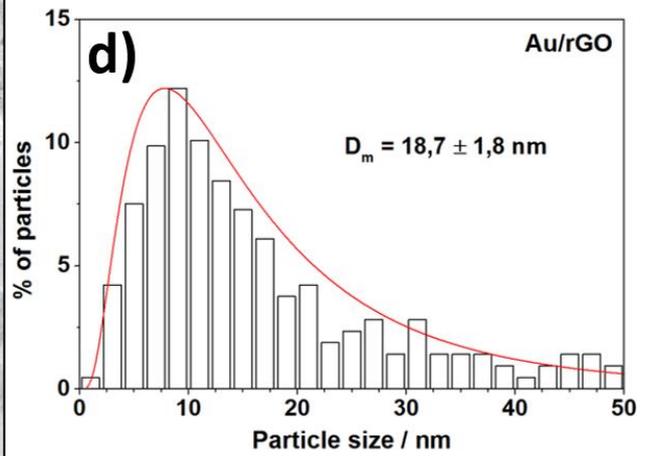
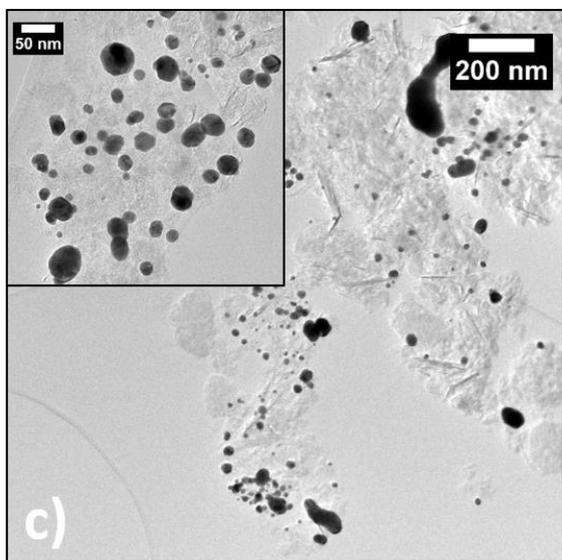
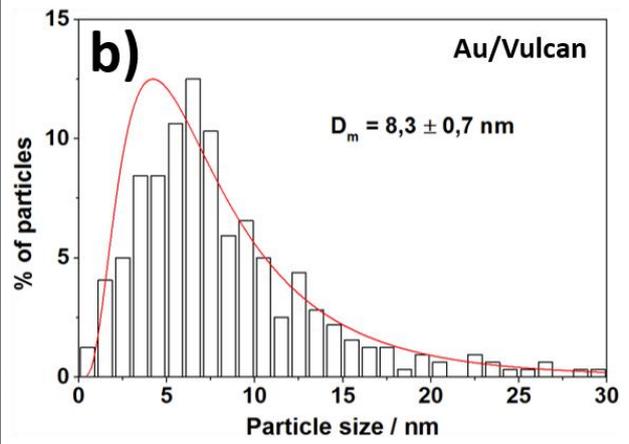
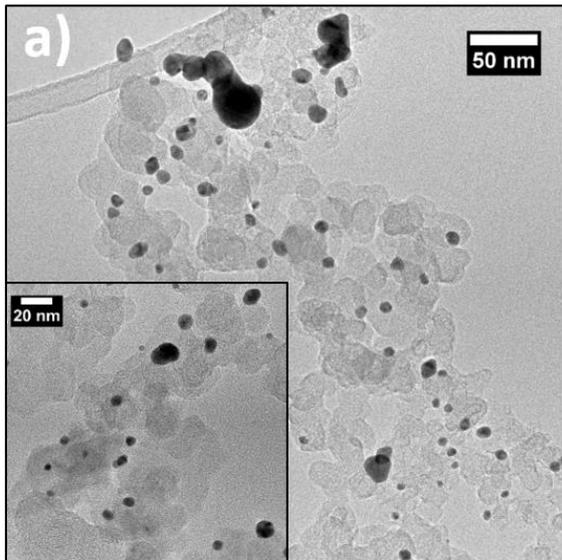


Figure 40. Morphologies des nanoparticules Au obtenues par la méthode BAE : (a) particules maclées, (b) cuboctaèdre et octaèdre tronqué. Schéma de (c) l'octaèdre tronqué, (d) le cuboctaèdre tronqué, et (e) le cuboctaèdre.

Les images MET des catalyseurs monométalliques synthétisés par la méthode polyol ainsi que leur histogramme de distribution de taille sont reportés sur la **Figure 41**. La différence de dispersion et de taille entre les particules Au et Pt est nettement plus nette que précédemment. Autant les particules Pt sont très petites et très dispersées, autant les particules Au montrent une certaine agglomération.



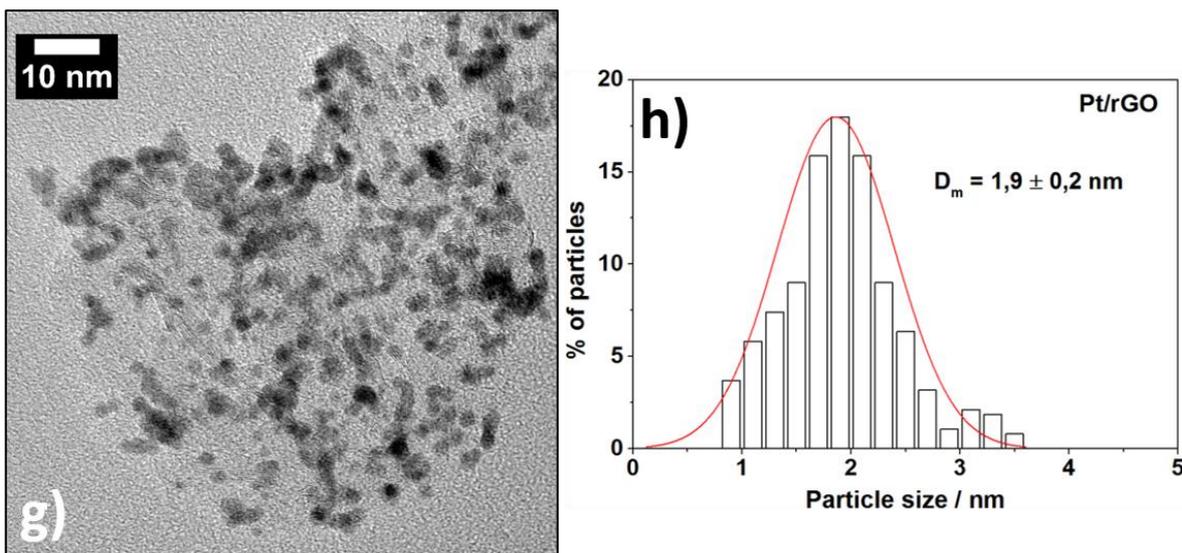


Figure 41. Images MET des catalyseurs monométalliques synthétisés par la méthode polyol et histogrammes de distribution de taille des particules associés : (a,b) Au/Vulcan, (c,d) Au/rGO, (e,f) Pt/Vulcan et (g,h) Pt/rGO.

Les particules Pt montrent un faible D_m , une distribution de taille resserrée (modélisée par une loi normale), et une très bonne dispersion (+ de 50 %). Toutes ces caractéristiques prédisent une très bonne activité électrocatalytique grâce à la grande surface déployée. A l'inverse, les catalyseurs Au présentent une distribution de taille large, un D_m supérieur à ceux obtenus par la méthode BAE, et une mauvaise dispersion (- de 10 %) due à cette taille de particules et à la présence d'agglomérats. De plus, le support rGO semble ici impacter la taille des particules Au, nettement supérieure à celle de Au/Vulcan. Les images MET à plus fort grossissement (**Figure 42**) mettent en évidence la diversité impressionnante de morphologie des particules obtenues en très grande quantité avec la synthèse polyol à température ambiante. [232] De nombreuses particules sont maclées : elles semblent formées par l'association de deux cristaux par un plan cristallographique commun, séparés symétriquement par un plan miroir appelé joint de macle (**Figure 42.i**). [284] Habrioux a déjà remarqué ce genre de morphologie sur des catalyseurs Au et Pt synthétisés par microémulsion [279, 285]. Ces particules maclées exhibent des facettes (111), (110) et (200). [18] Les nombreuses particules maclées à 6 faces de chaque côté du joint de macle pourraient également correspondre à des icosaèdres, [286] des observations haute résolution seraient nécessaires pour se prononcer. En conclusion, la synthèse polyol permet d'obtenir de nombreuses particules triangulaires (**Figure 42.c**), cuboctaédriques tronquées (**Figure 42.g**), octaédriques (**Figure 42.h**) et dodécaédriques (**Figure 42.j**).

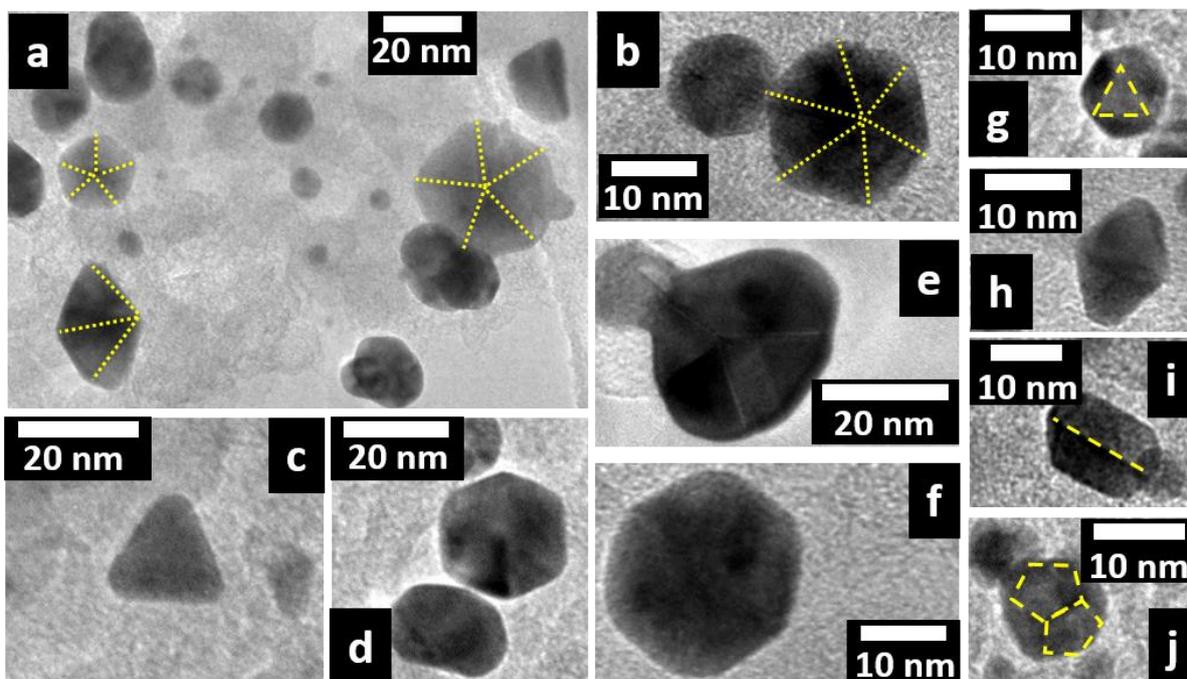


Figure 42. Morphologies particulières de particules Au obtenues en grande quantité par la synthèse polyol sans chauffage : (a, b, d, e, f, i) particules maclées ou (a) icosaédriques, (c) triangulaires, (g) cuboctaédriques tronquées, (h) octaédriques, (j) dodécaédriques.

Le paramètre de dispersion D a été calculé pour chacun des catalyseurs monométalliques. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6. Récapitulatif des diamètres moyens de particules et des paramètres de dispersion pour tous les catalyseurs monométalliques.

Méthode de synthèse	Catalyseur	D_m (nm)	D (%)
BAE	Au/Vulcan	$6,2 \pm 0,6$	12
	Au/rGO	$4,4 \pm 0,5$	14
	Au/GO	$3,3 \pm 0,3$	14
	Pt/Vulcan	$1,8 \pm 0,2$	39
	Pt/rGO	$1,8 \pm 0,2$	42
	Pt/GO	$4,0 \pm 0,5$	20
Polyol	Au/Vulcan	$8,3 \pm 0,7$	7
	Au/rGO	$18,7 \pm 1,8$	2
	Pt/Vulcan	$1,7 \pm 0,1$	54
	Pt/rGO	$1,9 \pm 0,2$	50

Les tailles moyennes obtenues par MET sont inférieures aux tailles des cristallites calculées par la formule de Debye-Scherrer en DRX. Néanmoins, les mêmes tendances sont observées : les particules Pt sont plus petites que les particules Au.

Pour résumer, les catalyseurs Pt sont mieux dispersés que les catalyseurs Au sur chaque support. Le paramètre de dispersion est du même ordre de grandeur pour le même métal sur des supports différents excepté pour Pt/GO. Pour les deux métaux, la dispersion est légèrement plus élevée sur rGO que sur Vulcan, mais elle reste faible pour Au à cause de D_s élevé. La synthèse polyol permet d'obtenir des particules Pt très bien dispersées, à l'inverse de Au ; cela s'explique par la difficulté de contrôler la cinétique de réduction de Au avec la synthèse polyol comme nous l'avons vu pour la synthèse des particules colloïdales, alors qu'elle est parfaitement maîtrisée pour Pt. La distribution de taille des particules Au synthétisées par la méthode polyol est donc large et D_m élevé. Par contre, l'impact du support rGO est important sur la taille des particules Au obtenues avec la synthèse polyol. Il est donc plus facile de synthétiser des petites nanoparticules Au dispersées par la méthode BAE mais la synthèse polyol permet d'obtenir les « meilleures » taille et/ou dispersion de nanoparticules Pt.

III.5. Analyse par EDX des catalyseurs bimétalliques : effet de la méthode de synthèse sur la composition des nanoparticules

Les catalyseurs bimétalliques AuPt ont été également observés au MET et analysés par EDX afin d'étudier l'homogénéité des particules métalliques, et la présence simultanée ou non des deux métaux selon la méthode de synthèse employée. Un premier constat peut être fait en comparant les clichés des catalyseurs Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE (**Figure 43**), Au₅₀Pt₅₀/rGO BAE (**Figure 44**) et Au₃₀Pt₇₀/rGO BAE (**Figure 45**) : la composition métallique a un effet sur l'agglomération des particules. En effet, le catalyseur le mieux dispersé est celui contenant le plus faible taux de Pt (**Figures 43.a et 43.b**), lorsque ce dernier dépasse 50 wt. % du métal les particules montrent une plus forte agglomération (**Figures 44.a et 45.a**). Dans les trois cas, on remarque une distribution trimodale de la taille de particules : les petites particules de diamètre inférieur à 5 nm, les moyennes comprises entre 10 et 20 nm, et les grosses dont la taille varie entre 40 et 100 nm. Il est à noter que les particules de taille moyenne sont toujours agglomérées (**Figures 43.b, 44.b et 45.a**) alors que les petites et les grosses peuvent ne pas l'être. Cette

observation a également été faite sur le catalyseur $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan BAE}$ comme le montre la **Figure 46**, il ne s'agit donc pas d'un effet propre au rGO. Les spectres EDX correspondants à ces trois matériaux indiquent que les plus grosses particules sont composées exclusivement de Au et les moyennes et petites de Pt. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'en synthèse BAE la cinétique de réduction des sels de Au et de Pt est différente : la nucléation de l'or est plus lente, moins de germes se forment ce qui conduit à la formation d'îlots de Au. [287, 288] Il est possible d'obtenir quelques particules alliées comme sur les **Figures 44.b** et **44.d**, sinon aucun décalage ne serait visible en DRX, mais cela reste marginal. Une seule particule montrant la présence simultanée des deux métaux a été trouvée sur la **Figure 45.b** dans l'échantillon $\text{Au}_{30}\text{Pt}_{70}/\text{rGO BAE}$, et son analyse par EDX a été estimée par intégration des raies $L\alpha$ des métaux la composition $\text{Au}_{72}\text{Pt}_{28}$, loin de la composition attendue.

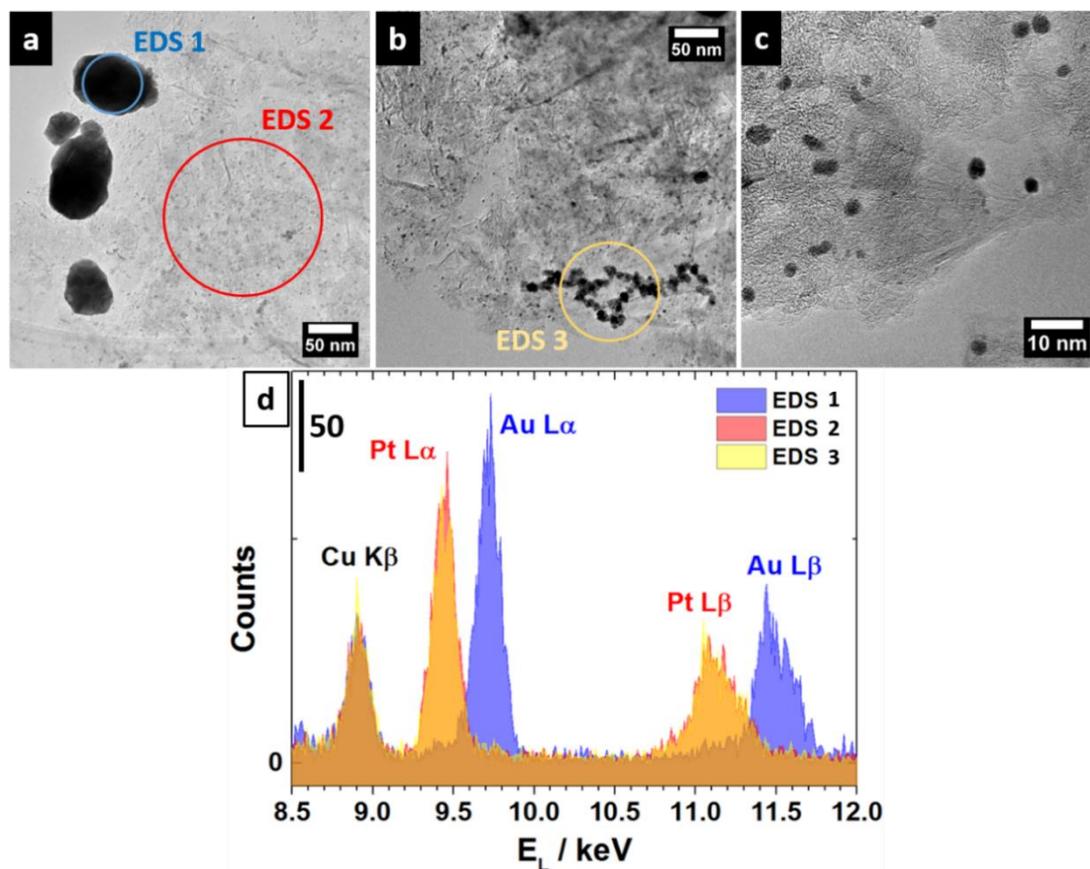


Figure 43. (a-c) Images MET de $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO BAE}$ et (d) spectres EDX associés.

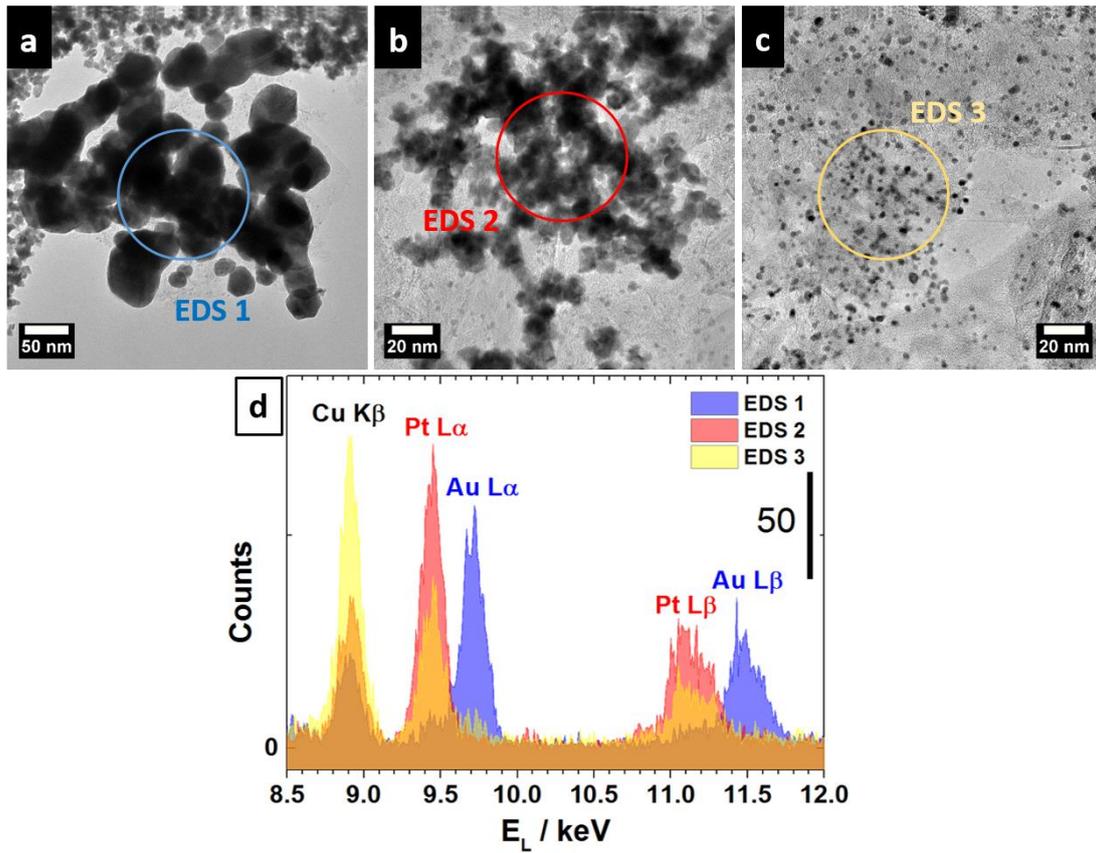


Figure 44. (a-c) Images MET de Au₅₀Pt₅₀/rGO BAE et (d) spectres EDX associés.

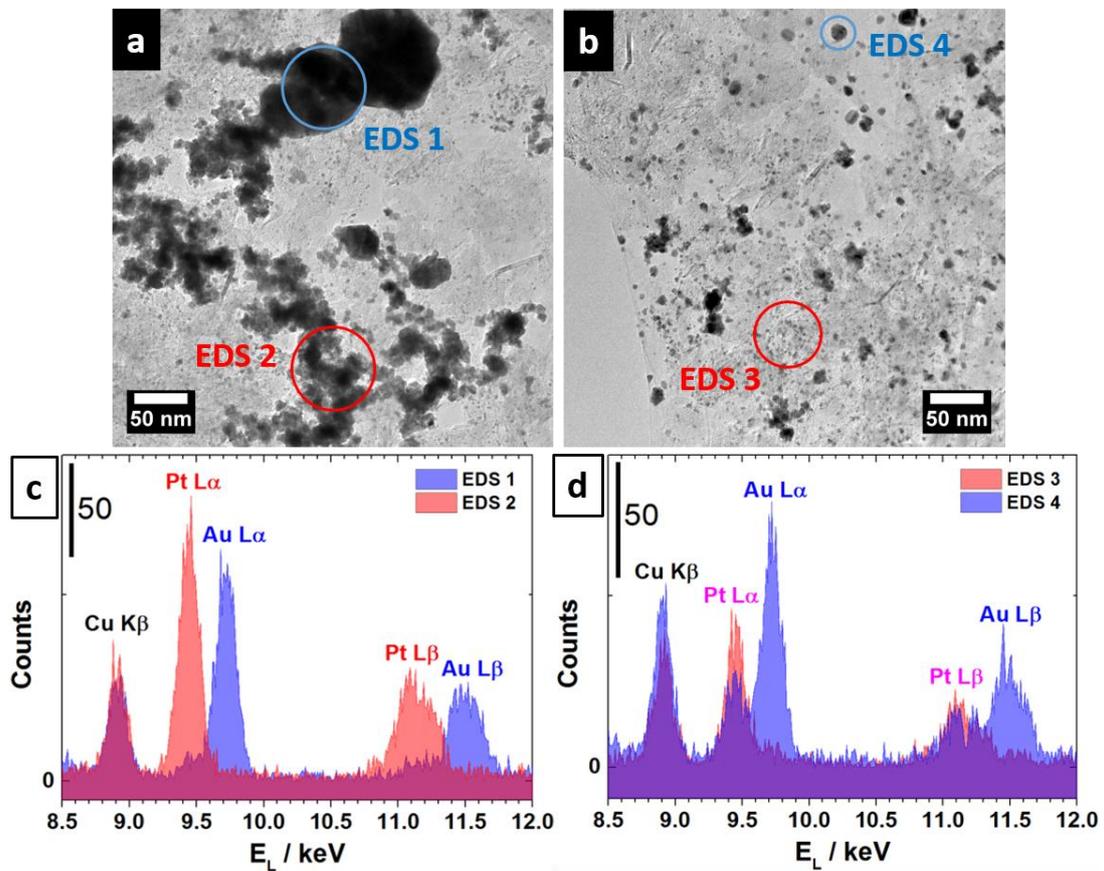


Figure 45. (a,b) Images MET de Au₃₀Pt₇₀/rGO BAE et (c,d) spectres EDX associés.

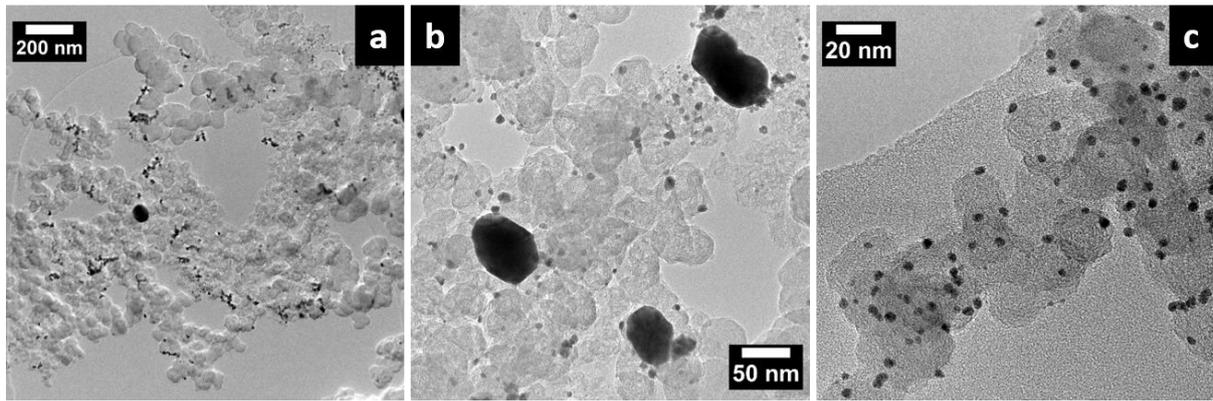


Figure 46. Images MET de Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE.

Les **Figures 47** et **48** montrent que la synthèse polyol a permis d'obtenir des particules de petite et moyenne tailles, légèrement agglomérées mais sans grosses particules à l'inverse de la synthèse BAE. De plus les analyses EDX révèlent systématiquement la présence simultanée de Au et Pt (**Figures 47.c** et **48.d**) dans les particules synthétisées par la méthode polyol. Les compositions estimées grâce à l'intégration des spectres EDX de Au₇₀Pt₃₀/rGO concordent avec la composition visée : Au₇₁Pt₂₉, Au₆₆Pt₃₄, et Au₆₉Pt₃₁. Cependant la composition trouvée par EDX sur Au₅₀Pt₅₀/Vulcan est de Au₆₃Pt₃₇. Les particules présentent une teneur en Au plus élevée, ce qui confirme la déviation à la loi de Vegard en DRX décrite par Habrioux pour les catalyseurs bimétalliques dont le pourcentage massique de Pt dépasse 50 %. [279] La conclusion de ces résultats, en accord avec ceux obtenus par DRX, est que l'obtention de petites particules peu agglomérées et probablement sous forme d'alliage ne dépend *a priori* pas du support utilisé mais bien de la méthode de synthèse employée. Le protocole actuel de la méthode BAE entraîne une ségrégation des phases métalliques Au et Pt tandis que la méthode polyol améliorée semble permettre de favoriser les alliages métalliques.

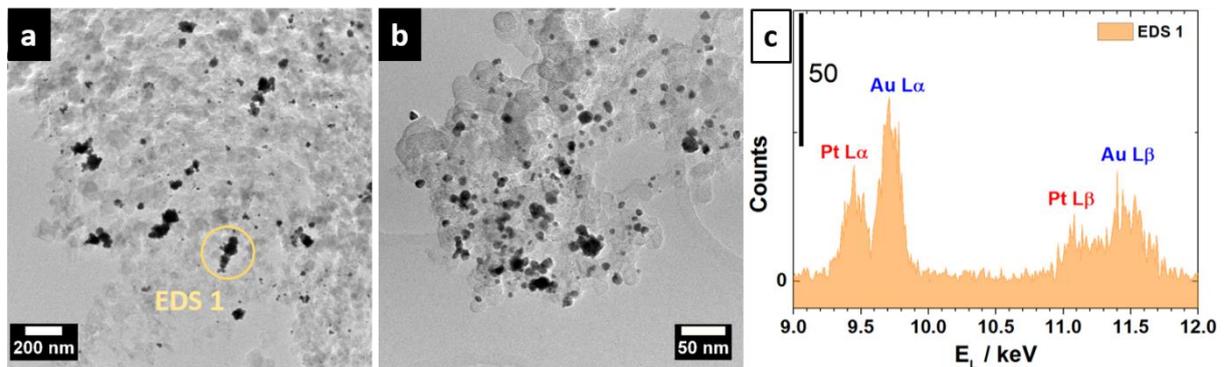


Figure 47. (a,b) Images MET de Au₅₀Pt₅₀/Vulcan polyol et (c) spectre EDX associé.

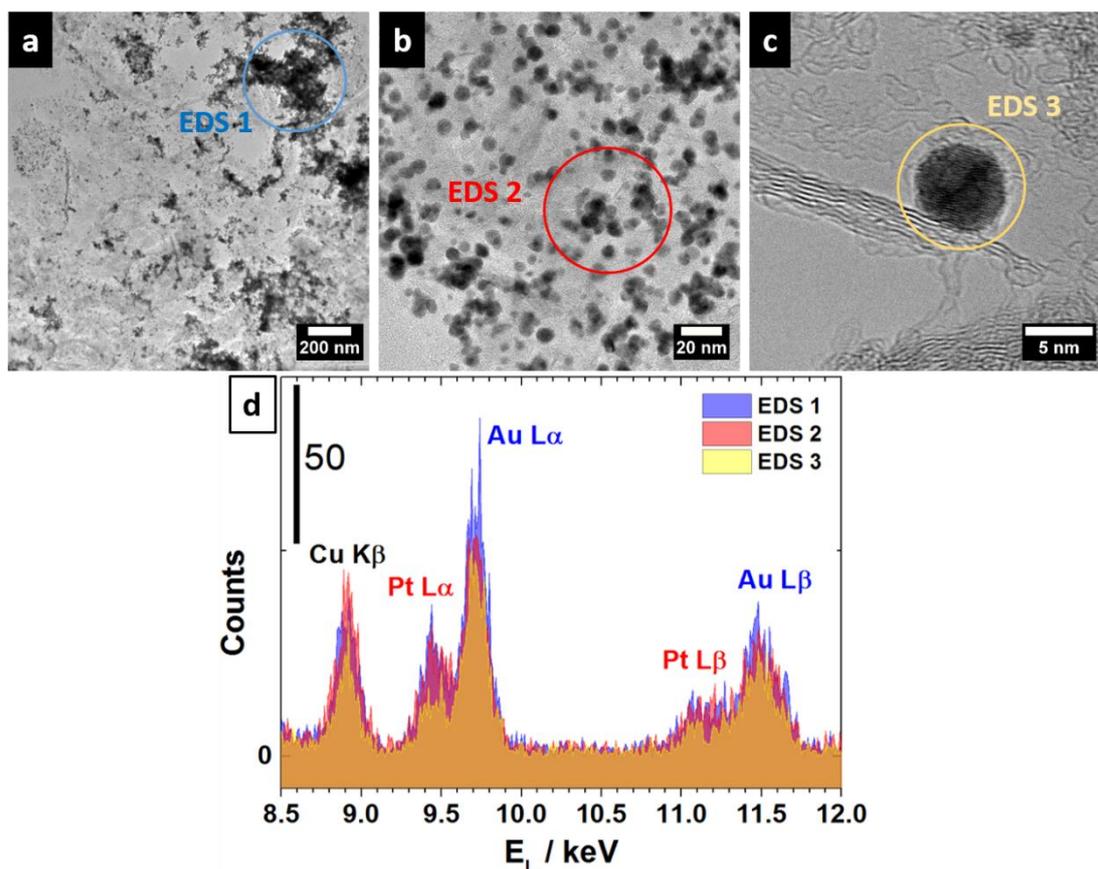


Figure 48. (a-c) Images MET de Au₇₀Pt₃₀/rGO polyol et (d) spectre EDX associé.

Toutefois, la **Figure 49.c** atteste de la présence simultanée de Au et Pt dans les particules synthétisées par la méthode BAE, contrairement aux résultats précédents. Il semblerait donc que l'utilisation du support GO favorise la formation de l'alliage de ces deux métaux pendant la réduction. Cependant, l'hypothèse la plus probable est inspirée du travail de Wanjala et al. [289] : ils ont montré que la ségrégation de phase dépend de la température de synthèse et que l'alliage est favorisé thermodynamiquement. Ce catalyseur Au₅₀Pt₅₀/GO est justement le seul synthétisé avec la méthode BAE et ayant subi un traitement thermique (à 90 °C pendant une nuit lors de la 2^{ème} étape de réduction du GO). Etant donné que la méthode polyol qui aboutit d'après la DRX à des alliages fait également intervenir un traitement thermique, l'hypothèse de la formation de l'alliage par apport d'énergie thermique est très probable. La taille des particules et la dispersion sont également « meilleures » que celles obtenues par Au₅₀Pt₅₀/rGO : il est possible que ce soit en partie un effet du traitement thermique, mais il faut garder à l'esprit que les nombreuses fonctions oxygénées en surface du GO sont des sites préférentiels de nucléation et donc aptes à optimiser la dispersion des particules métalliques et à limiter leur agglomération. Par intégration des raies métalliques *Lα*, les analyses EDX ont révélé des compositions réelles proches de celle attendue : Au₅₄Pt₄₆ et Au₄₅Pt₅₅.

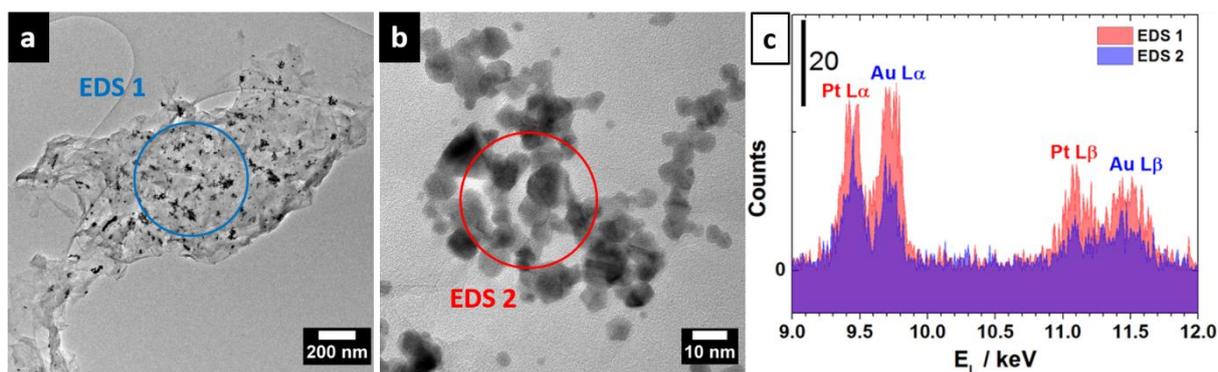


Figure 49. (a,b) Images MET de Au₅₀Pt₅₀/GO BAE et (c) spectre EDX associé.

Les analyses EDX semblent montrer l'intérêt d'un apport d'énergie thermique dans l'obtention de nanoparticules alliées. C'est pour cette raison que seule la méthode polyol a permis d'arriver à ce résultat (dans le cas d'une composition minoritaire en Pt), comme l'a également montré la DRX, à moins qu'un traitement thermique à plus haute température soit appliqué comme dans le cas de Au₅₀Pt₅₀/GO.

III.6. Caractérisation des nanocatalyseurs par XPS

III.6.1. Caractérisation des supports

Les supports Vulcan et rGO ont été caractérisés par XPS. Les spectres focalisés sur le pic de l'orbitale 1s du carbone sont présentés sur la **Figure 50**. Pour les deux supports, le pic est centré à 284,4 eV. La différence notable entre les deux spectres est située entre BE = 288 eV et BE = 292 eV. La forme du spectre du Vulcan dans ce domaine traduit une quantité supérieure d'oxygène. La déconvolution des spectres dans ce domaine, présentée sur la **Figure 51**, indique pour le support Vulcan une plus grande contribution des liaisons de type COOH (bande centrée sur 290,2 eV) et O-C=O (bande centrée sur 288,7 eV) par rapport au support rGO. Ces types de liaisons sont caractéristiques d'une surface carbonée comportant plus de groupements oxygénés dans le cas du Vulcan.

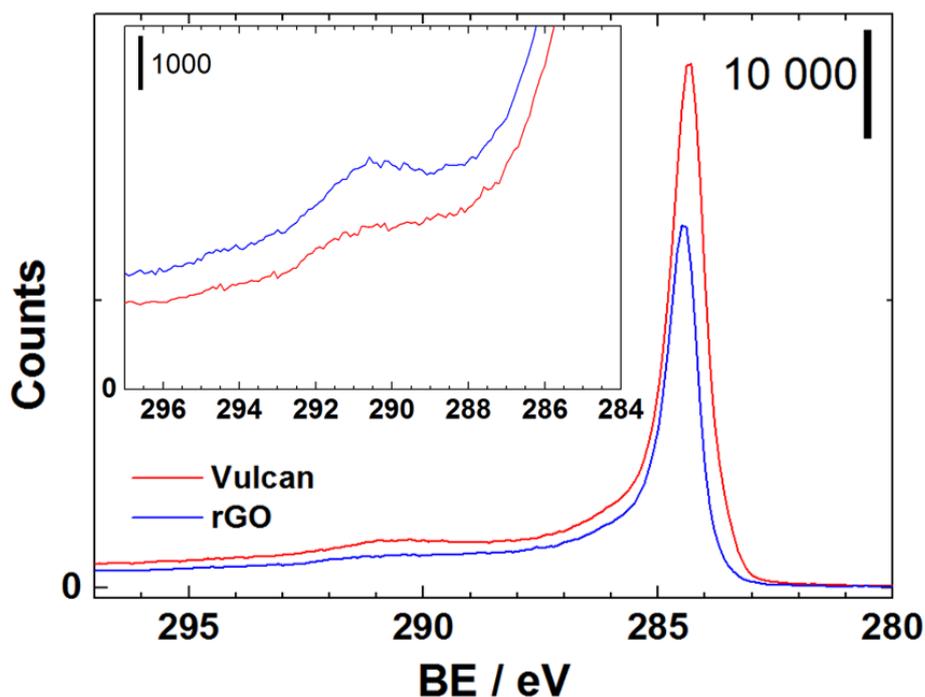


Figure 50. Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone des supports Vulcan et rGO. Insert : agrandissement de la fenêtre d'énergie 284-297 eV.

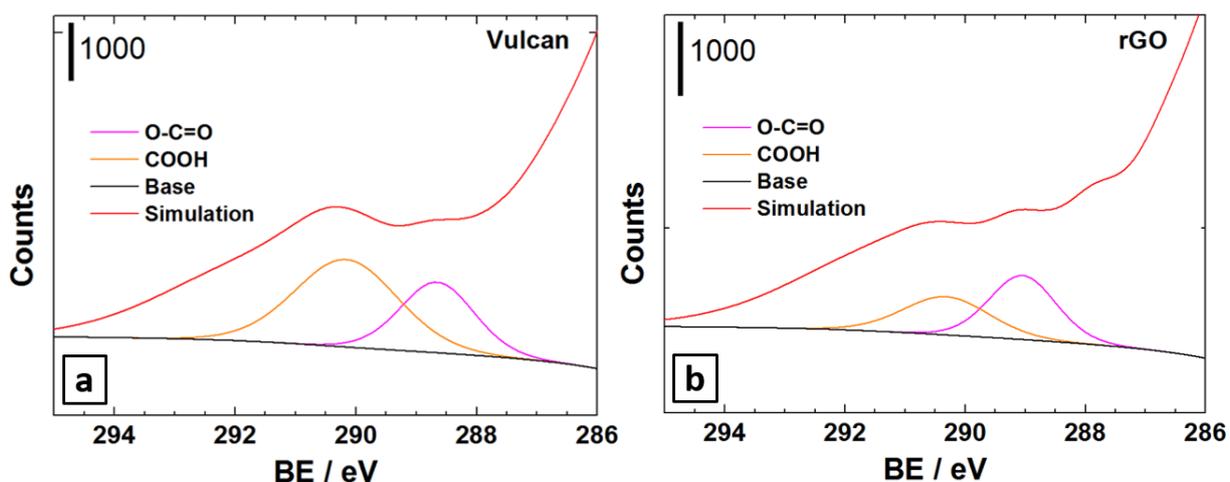


Figure 51. Spectres XPS déconvolués entre BE = 286 et 296 eV de l'orbitale 1s du carbone des supports (a) Vulcan et (b) rGO.

III.6.2. Caractérisation des catalyseurs monométalliques

Les spectres XPS Pt 4f et Au 4f des catalyseurs monométalliques sont présentés sur la **Figure 52**. Un système multiélectronique est caractérisé par un moment angulaire total L et un spin total S , dont le couplage résultant de l'interaction spin-orbite donne un moment angulaire total J . [290, 291] Ainsi, les pics sont dédoublés car le nombre quantique total J peut prendre deux valeurs : $5/2$ ($4f_{5/2}$) et $7/2$ ($4f_{7/2}$). Pour les deux métaux, la position des pics ne diffère pas selon le support du catalyseur et la méthode de synthèse employée : les pics Au $4f_{5/2}$, Au $4f_{7/2}$,

Pt 4f_{5/2} et Pt 4f_{7/2} sont situés respectivement à 87,7 eV, 84,0 eV, 74,6 eV et 71,3 eV. Les oxydes métalliques PtO₂ et PtO_x sont détectés dans Pt/Vulcan et Pt/rGO synthétisés par la méthode BAE, contrairement dans Pt/rGO obtenu par la méthode polyol. La proportion d'oxydes est estimée à 19 wt. % pour Pt/Vulcan BAE et 28% pour Pt/rGO BAE. Dans le cas des catalyseurs Au/Vulcan BAE, Au/rGO BAE, et Au/rGO polyol, la quantité d'oxydes AuO_x formée est extrêmement faible, c'est pourquoi seules les déconvolutions de Au métal apparaissent sur les spectres.

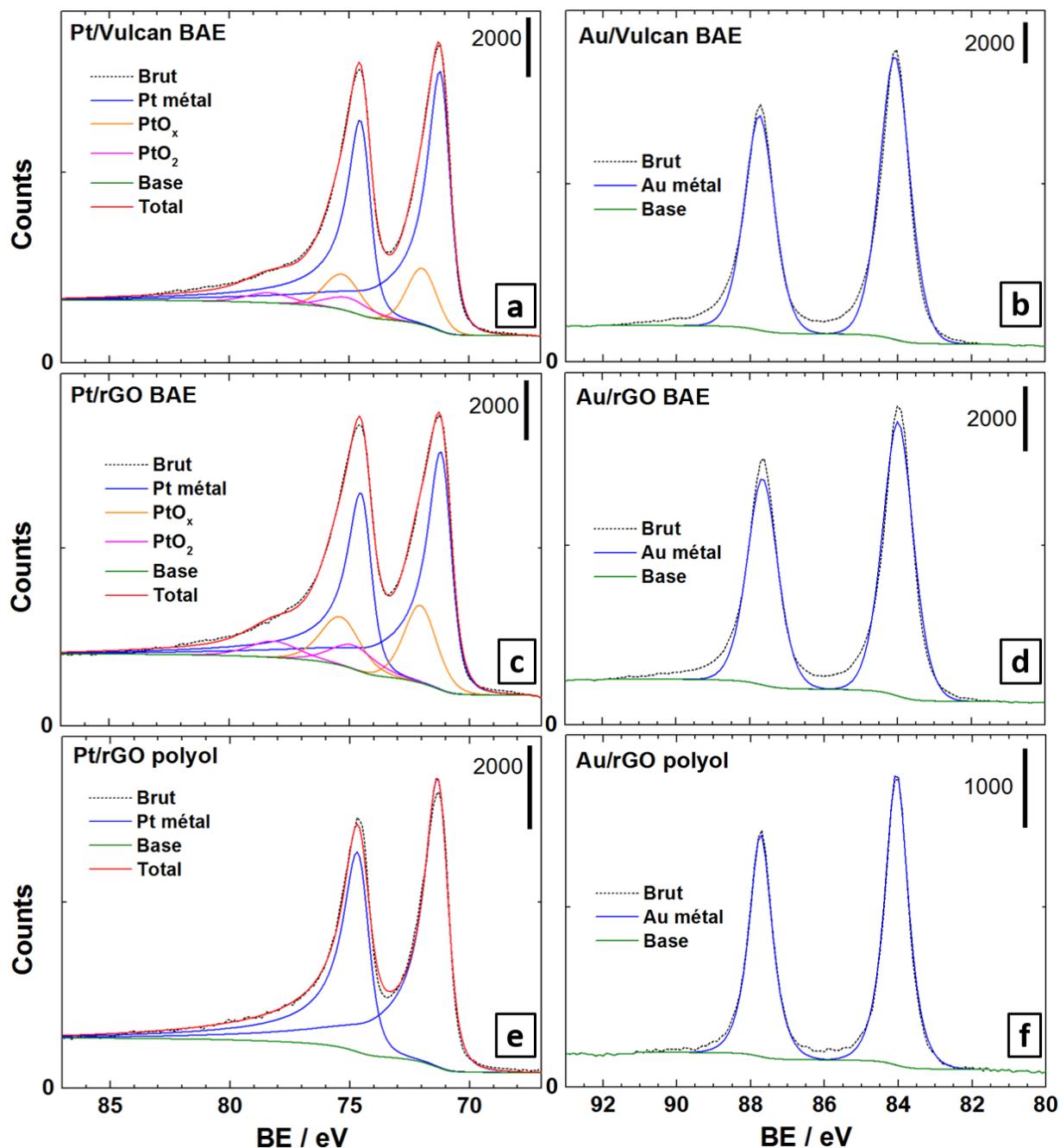


Figure 52. Spectres XPS de l'orbitale 4f du métal des catalyseurs (a) Pt/Vulcan BAE, (b) Au/Vulcan BAE, (c) Pt/rGO BAE, (d) Au/rGO BAE, (e) Pt/rGO polyol et (f) Au/rGO polyol.

III.6.3. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques

La comparaison des spectres XPS des catalyseurs bimétalliques sur la **Figure 53** permet de révéler la présence d'interactions électroniques entre les métaux et leur effet sur l'état d'oxydation. Les **Figures 53.a** et **53.b** montrent que la nature du support et la présence combinée des deux métaux n'ont aucun effet sur la proportion d'oxydes de Pt formés et sur la position des pics. En revanche, la synthèse polyol entraîne un déplacement des pics Pt 4f_{5/2} et Pt 4f_{7/2} de 0,47 eV, et une plus grande oxydation de Pt : la proportion d'oxydes PtO₂ et PtO_x atteint 50 % de la masse totale de Pt (**Figure 53.d**). Ces pourcentages sont respectivement de 12 % et 19 % pour Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE et Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE. De plus les oxydes AuO_x apparaissent pour le catalyseur synthétisé par la méthode polyol. D'après Pedersen et al. [56] le décalage des pics Pt 4f_{5/2} et Pt 4f_{7/2} est causé par un transfert d'électron de la sous-couche 5d¹⁰ de Au vers la sous-couche 5d⁹ de Pt, et atteste de la formation d'une structure métallique alliée. Ceci confirme les conclusions tirées des expériences de DRX, indiquant la formation d'alliage seulement avec la synthèse polyol. La composition métallique n'a quant à elle aucun effet sur la formation des oxydes et la position des pics comme le montre la **Figure 53.c**.

Les pourcentages de Pt dans l'ensemble des métaux ont été calculés : 60 wt. % dans Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE, 66 wt. % dans Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE, et 87 wt. % dans Au₅₀Pt₅₀/rGO BAE. La pénétration des rayons X n'étant que de 10 Å, seule la surface des particules est analysée. Or les images MET/EDX ont montré la ségrégation des métaux et la taille importante des particules Au dans les catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode BAE : la surface de Pt analysée en XPS est donc beaucoup plus grande que celle de Au, ce qui explique la surestimation du pourcentage de Pt. En revanche, la proportion de Pt calculé dans le catalyseur allié Au₇₀Pt₃₀/rGO polyol est de 40 wt. %, proche de la composition attendue. Cela signifie que les deux métaux sont présents en surface des particules et qu'il ne s'agit donc pas d'une structure cœur-coquille.

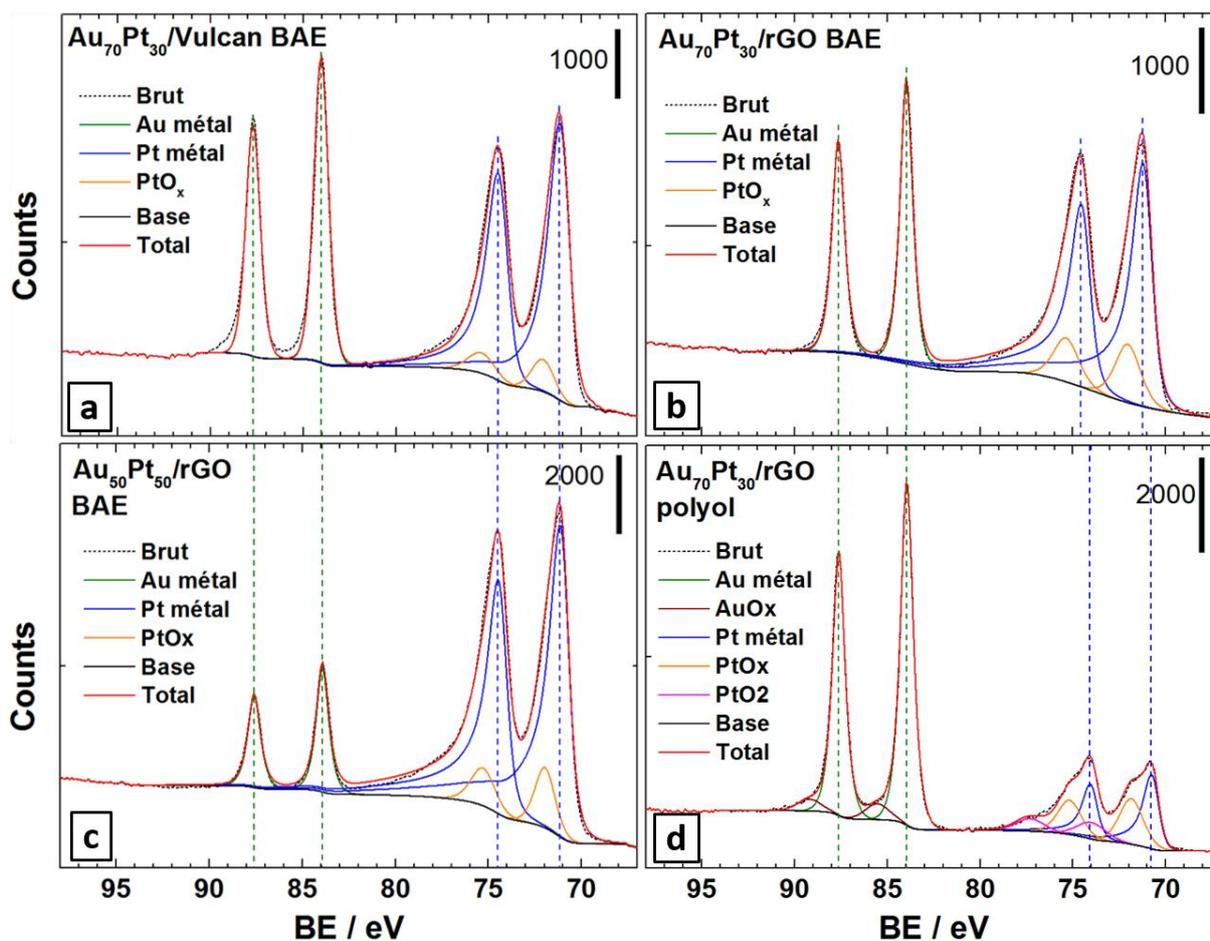


Figure 53. Spectres XPS de l'orbitale 4f des métaux des catalyseurs (a) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan}$ BAE, (b) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ BAE, (c) $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{rGO}$ BAE, (d) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ polyol.

III.7. Conclusion sur les caractérisations physico-chimiques des supports et des catalyseurs

Dans ce chapitre, l'étude des nanocatalyseurs et de leur support a permis de déterminer les différences de structure et de propriétés physico-chimiques, indispensables à l'explication de l'activité électrochimique qui sera étudiée dans le chapitre suivant. L'utilisation des spectroscopies Raman et XPS sur les supports carbonés ont révélé le caractère plus ordonné et moins oxygéné de la surface du support rGO par rapport au Vulcan. La DRX et la spectroscopie XPS ont montré la présence de particules AuPt sous forme d'alliage dans les catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode de synthèse polyol, ce qui n'était pas le cas avec la méthode de synthèse BAE. La microscopie MET a permis de différencier la morphologie des supports, et d'étudier la structure, la morphologie et la distribution de taille des nanoparticules. Les tailles moyennes des catalyseurs Pt (< 2 nm) se sont révélées plus petites que celles des particules Au quelle que soit la méthode de synthèse, avec les supports Vulcan et rGO. Des

particules Au bien dispersées et de tailles moyennes comprises entre 3 et 6 nm ont été obtenues par la synthèse BAE quel que soit le support, mais pas avec la méthode polyol pour laquelle les tailles moyennes étaient élevées et les dispersions faibles. Toutefois, les catalyseurs synthétisés par cette méthode présentaient des morphologies plus variées. L'association MET/EDX, utilisée sur les catalyseurs bimétalliques, a montré des résultats allant dans le sens des conclusions tirées en DRX et XPS concernant les alliages synthétisés par la méthode polyol ; et ont souligné la ségrégation et la différence de taille de particules entre les deux métaux lorsque la synthèse BAE était employée.

Chapitre IV. Etude du comportement électrochimique des catalyseurs

Les techniques classiques de caractérisation électrochimique telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et le CO-stripping permettent d'accéder à de nombreuses informations sur les catalyseurs, comme la surface active électrochimiquement (ECSA), l'état de surface ou bien encore la stabilité. Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu ainsi que les interactions catalyseur-support, les matériaux ont systématiquement été caractérisés en utilisant ces techniques. Dans ce chapitre nous détaillerons les résultats obtenus à partir de ces différentes techniques.

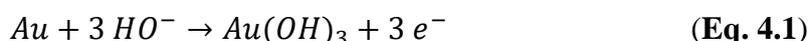
IV.1. Étude voltammétrique des catalyseurs en milieu basique

L'étude voltammétrique sur les catalyseurs a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Dans un premier temps, les catalyseurs ont été étudiés dans un milieu modèle simple KOH 0,1 mol.L⁻¹ saturé en gaz inerte. Dans ce milieu et en utilisant l'électrode à disque tournant constituant l'électrode de travail, une chute ohmique a été mesurée à 95 Ω et 100 kHz autour de l'OCP avec une variation de 10 mV ; cela donne une résistance surfacique de 6,65 Ω .cm² (valeur dans la gamme habituelle). Aucune différence n'a été relevée en introduisant l'électrode de référence directement dans la cellule, en l'absence de pont de Luggin. Les densités de courant ont été normalisées avec la charge métallique contenue dans le dépôt et déterminée en analyse thermogravimétrique (ATG).

IV.1.1. Catalyseurs monométalliques

IV.1.1.a Catalyseurs Au

Le voltammogramme de Au/rGO synthétisé par la méthode polyol, enregistré à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,05 et 1,20 V vs ERH, est présenté sur la **Figure 54.a**. Les bornes de potentiel ont été fixées pour ne pas modifier la surface du métal (oxydation, dissolution à plus haut potentiel) à long-terme et changer son comportement électrochimique lors des caractérisations futures, notamment pendant l'oxydation du glucose. Pour voir justement apparaître les phénomènes d'oxydation et de réduction, les voltammogrammes de Au/rGO BAE (**Figure 54.b**) ont été enregistrés dans les mêmes conditions mais en faisant varier la borne supérieure de potentiel. Avant 1,30 V vs ERH, le voltammogramme ne montre aucun pic d'oxydation ou de réduction lors de la variation positive ou négative de potentiel. Le courant est capacitif et correspond principalement à la double-couche (DL) de l'électrode. Lorsque la borne supérieure dépasse 1,30 V vs ERH (courbe rouge), le pic d'oxydation de Au noté A1 apparaît discrètement à 1,21 V vs ERH, et celui de réduction noté C1 apparaît également à 1,04 V vs ERH. Il s'agit de la formation d'hydroxydes d'or selon la réaction : [292-294]



L'intensité de ces pics augmente avec la borne supérieure, tout comme la valeur du courant capacitif de la double couche. Lorsque la limite anodique de potentiel est fixée à 1,55 V vs ERH (courbe violette), le pic de réduction C1 est clairement visible. Malgré cela, le pic A1 reste difficile à voir et l'intensité du pic C1 est assez faible, empêchant son intégration pour calculer la surface active de l'électrode (ECSA). Ce problème n'est pas lié à une très faible surface spécifique car la taille moyenne de particules trouvée en MET est relativement petite. L'explication réside dans la charge métallique qui est de seulement 20 wt. %, trop faible pour générer des pics d'oxydation et de réduction intenses et bien définis, la réponse ampérométrique étant alors « absorbée » dans celle du substrat de carbone. La densité de courant élevée mesurée à haut potentiel correspond au mur de l'eau, c'est-à-dire le début de l'oxydation de H_2O en O_2 .

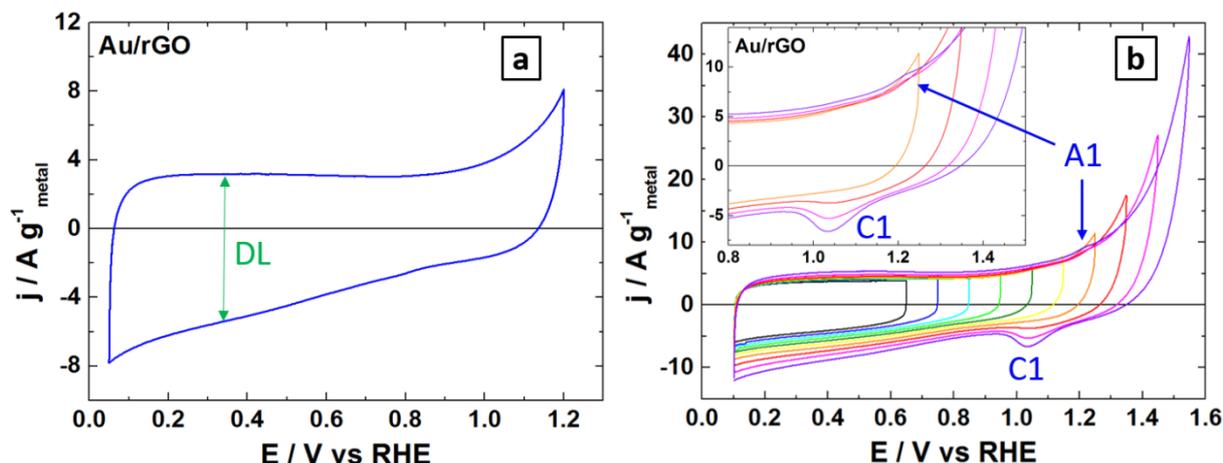


Figure 54. Voltammogrammes de (a) Au/rGO synthétisé par méthode polyol et (b) Au/rGO synthétisé par méthode BAE en augmentant la borne supérieure de potentiel, enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂, à 20 mV.s⁻¹. Insert : zoom sur le domaine de potentiel 0,8 - 1,5 V vs ERH.

Les voltammogrammes des cinq catalyseurs monométalliques d'or réalisés en milieu support sont présentés sur la **Figure 55**. Comme décrit précédemment, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est visible entre ces bornes de potentiel. Cependant, les **Figures 55.a, 55.b** et **55.e** montrent des courants d'oxydation entre 0,20 et 0,80 V vs ERH, lors des variations positive puis négative du potentiel. Elles peuvent correspondre à l'oxydation et à la réduction de fonctions oxygénées présentes en surface du carbone mais surtout à l'oxydation de Au en Au⁺¹ par formation d'hydroxydes (Au-OH_{ads}) à la surface du métal à partir de 0,30 V vs ERH. Comme nous le verrons lors de l'étude de l'oxydation du glucose, la densité de courant induite par ces phénomènes est négligeable. Il est toutefois intéressant de noter que ces courants faradiques sont logiquement plus prononcées pour les supports Vulcan, et surtout pour GO, support *a priori* le plus oxygéné car la réduction de sa surface est partielle lors de la synthèse par voie BAE.

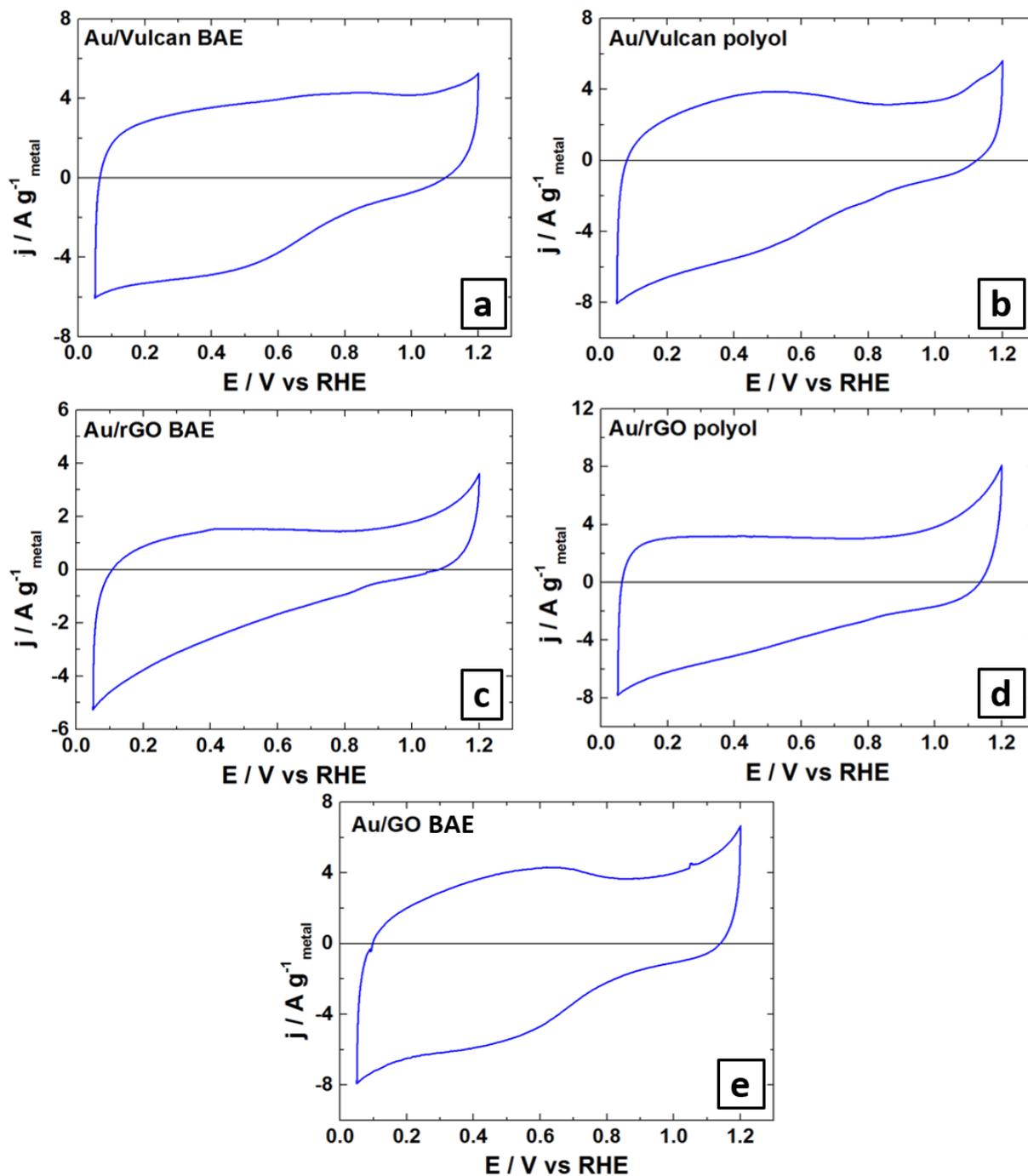
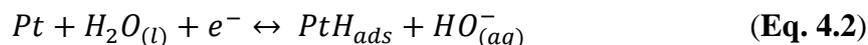


Figure 55. Voltammogrammes de (a) Au/Vulcan BAE, (b) Au/Vulcan polyol, (c) Au/rGO BAE, (d) Au/rGO polyol et (e) Au/GO BAE enregistrés en milieu KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sous N_2 , à 20 mV.s^{-1} .

IV.1.1.b Catalyseurs Pt

La **Figure 56.a** présente le voltammogramme de l'électrode Pt/rGO synthétisée par méthode polyol, enregistré en milieu KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mV.s^{-1} entre 0,05 et 1,20 V vs ERH. La zone comprise entre 0 et 0,45 V vs ERH est appelée « région hydrogène » : les pics C1 et C2 situés

respectivement à 0,24 et 0,28 V vs ERH sont caractéristiques de l'adsorption des atomes H en surface du Pt, et leur désorption est visible avec les pics A1 et A2.



Chacune de ces paires de pics concerne une famille de plan. Les pics A1 et C1 concernent les facettes (110), et les pics A2 et C2 les facettes (100) sur lesquelles l'adsorption de H est plus forte. [295] La zone comprise entre 0,50 et 0,70 V vs ERH correspond à la double couche. En milieu alcalin le domaine de la double couche est plus petit du fait de l'adsorption plus tôt des hydroxydes à la surface de l'électrode ; cela modifie légèrement la valeur du courant à partir de 0,50-0,60 V vs ERH (zone A4). La formation des oxydes de Pt commence à partir de 0,70 V vs ERH et donne le pic A3 à 0,81 V vs ERH. Ces oxydes sont réduits pendant la variation négative du potentiel, donnant le pic C3 autour de 0,70 V vs ERH. La stœchiométrie exacte de ces oxydes étant complexe, il est souvent plus judicieux de parler de PtO_x . Les voltammogrammes de Pt/rGO BAE présentés sur la **Figure 56.b** montrent qu'en augmentant progressivement la limite supérieure de potentiel, la densité de courant du pic de réduction des espèces PtO_x augmente (en valeur relative) à cause de la quantité croissante d'oxydes de Pt formés.

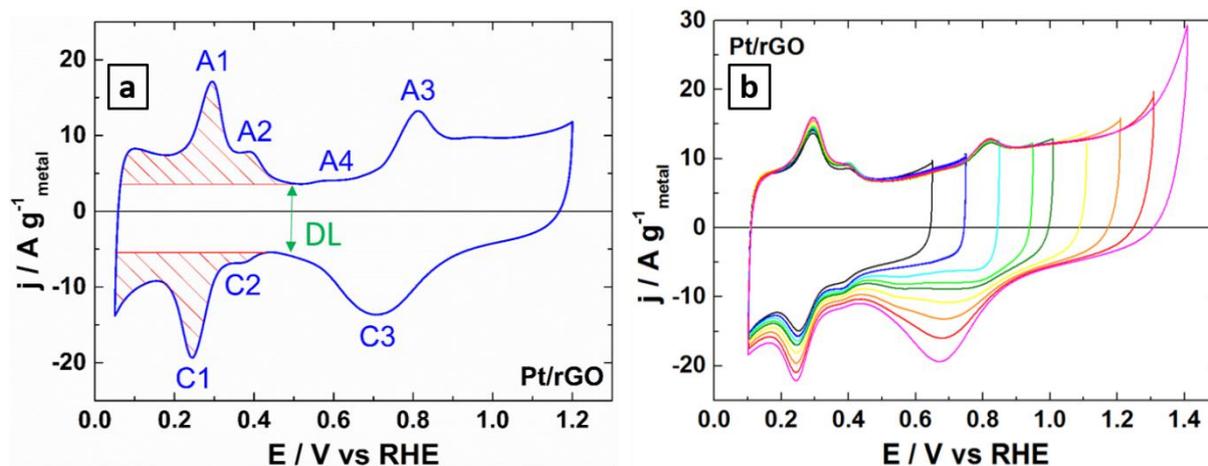


Figure 56. Voltammogrammes de (a) Pt/rGO synthétisé par voie polyol et (b) Pt/rGO synthétisé par méthode BAE en augmentant la borne supérieure de potentiel, enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂, à 20 mV.s⁻¹.

La **Figure 57** présente les voltammogrammes des catalyseurs monométalliques de Pt enregistrés en milieu KOH. Les matériaux d'électrode synthétisés par la méthode polyol ont des voltammogrammes dont le profil est mieux défini, surtout pour l'électrode Pt/rGO (**Figure 57.d**). Le phénomène d'adsorption des hydroxydes (zone A4) est bien visible sur les **Figures 57.b** et **57.c** entre 0,50 et 0,75 V vs ERH. Pour chaque matériau la région hydrogène à bas

potentiel et les pics de formation et de réduction des oxydes apparaissent très clairement. La seule exception concerne le catalyseur Pt/GO (Figure 57.e) dont l'intensité des pics de désorption d'hydrogène est faible, et le pic de réduction des oxydes est peu visible. La position des pics de la région hydrogène est légèrement différente entre Pt/Vulcan BAE et Pt/rGO BAE. Pour Pt/Vulcan (Figure 57.a) le pic d'adsorption est à 0,25 V vs ERH et celui de désorption est à 0,28 V vs ERH, alors que pour Pt/rGO (Figure 57.c) les pics sont à 0,22 V et 0,29 V vs ERH.

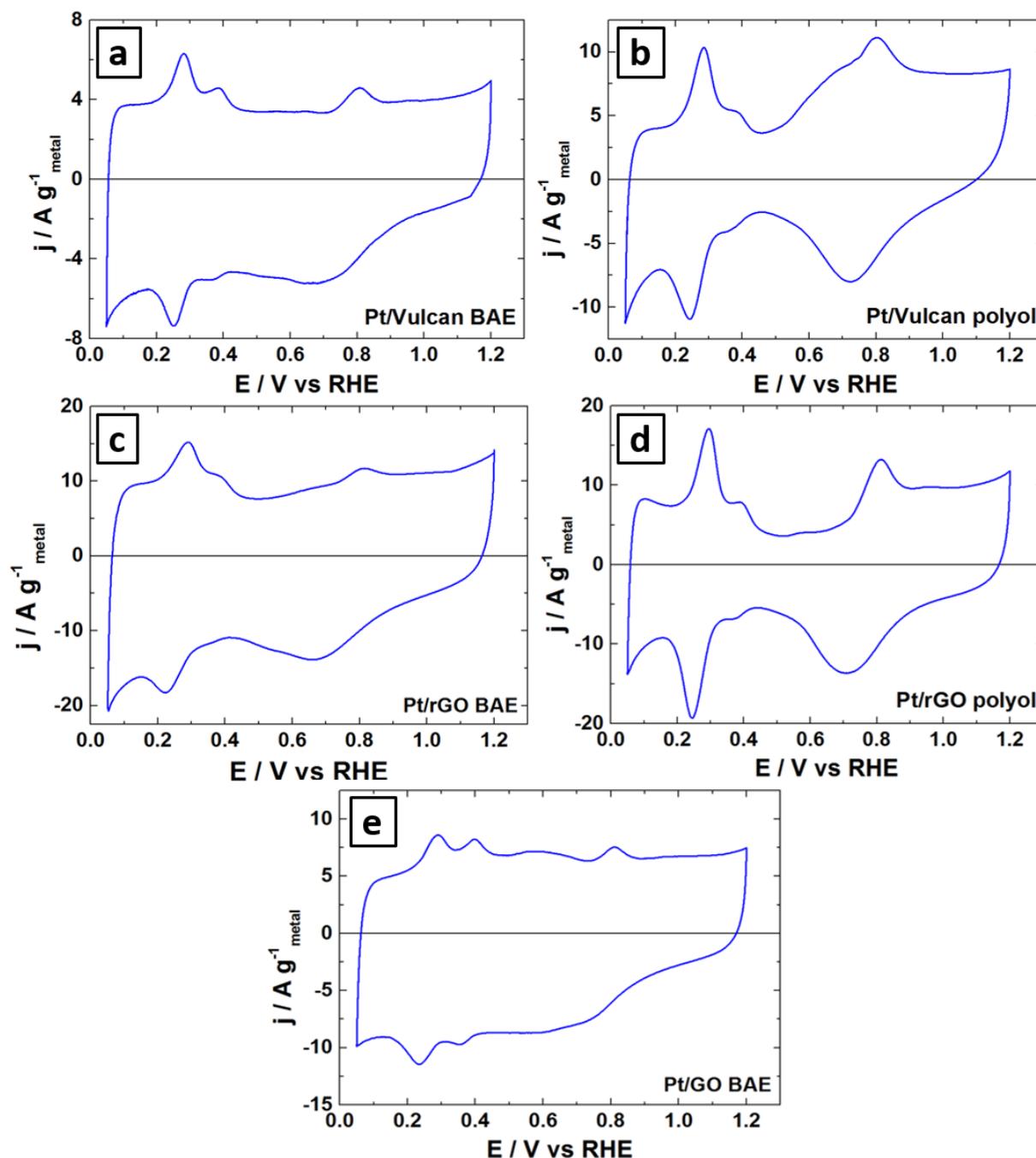


Figure 57. Voltammogrammes de (a) Pt/Vulcan BAE, (b) Pt/Vulcan polyol, (c) Pt /rGO BAE, (d) Pt /rGO polyol et (e) Pt /GO BAE enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹.

Les valeurs ECSA de ces catalyseurs ont été calculées par intégration des pics de désorption d'hydrogène (zone hachurée supérieure sur la **Figure 56.a** et en utilisant les **Equations 2.9** et **2.10**). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 7**.

Tableau 7. ECSA des catalyseurs Pt calculées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ par intégration des pics de désorption d'hydrogène ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Catalyseur	Pt/Vulcan BAE	Pt/Vulcan polyol	Pt/rGO BAE	Pt/rGO polyol	Pt/GO BAE
ECSA (cm²)	0,39	0,60	1,21	1,69	0,24

Les valeurs de ECSA sont les plus élevées pour les catalyseurs de Pt supportés sur rGO. Pour ces deux catalyseurs, ceux synthétisés par la méthode polyol ont la plus grande valeur de ECSA. La méthode polyol conduit donc à des particules de Pt mieux orientées et plus actives. Les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission montraient des tailles de particules et des dispersions proches entre Pt/rGO polyol et Pt/Vulcan polyol mais plus élevées pour ce dernier. Or ce n'est pas ce catalyseur qui présente la plus grande valeur de ECSA. En réalité, les plus nombreux domaines graphitiques du rGO augmentent le caractère oxophilique de la surface et favorisent ainsi l'adsorption des hydroxyles à plus bas potentiel pour retirer les intermédiaires H_{ads} produits à l'étape de Volmer (**Eq. 4.3**). [296, 297]



De plus, l'hybridation des orbitales d de Pt par les domaines sp² du rGO modifie les propriétés électroniques du métal. L'interaction Pt-H_{ads} est modifiée, ce qui entraîne une augmentation de la densité de courant de la région hydrogène et par conséquent une majoration de la ECSA calculée. [219] Dans le cas de Pt/GO, la faible ECSA calculée est cohérente avec la plus grande taille de particules et la moins bonne dispersion observées au MET.

IV.1.2. Catalyseurs bimétalliques

Dans un premier temps, les voltammogrammes des catalyseurs de même composition Au₇₀Pt₃₀ synthétisés par les deux méthodes et sur les différents supports sont comparés sur la **Figure 58**. La région hydrogène caractéristique de Pt est visible sur tous les voltammogrammes. La vague d'oxydation des groupements oxygénés du support est également présente sur tous les voltammogrammes entre 0,50 et 0,90 V vs ERH sauf sur celui de Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE

(Figure 58.c) sur lequel apparait un léger pic d'oxydation du Pt à 0,80 V vs ERH. Il est possible que pour les autres catalyseurs celui-ci soit couvert par l'oxydation des groupements oxygénés. L'intégration de la région hydrogène pour calculer la ECSA n'est pas judicieux compte tenu de sa faible définition.

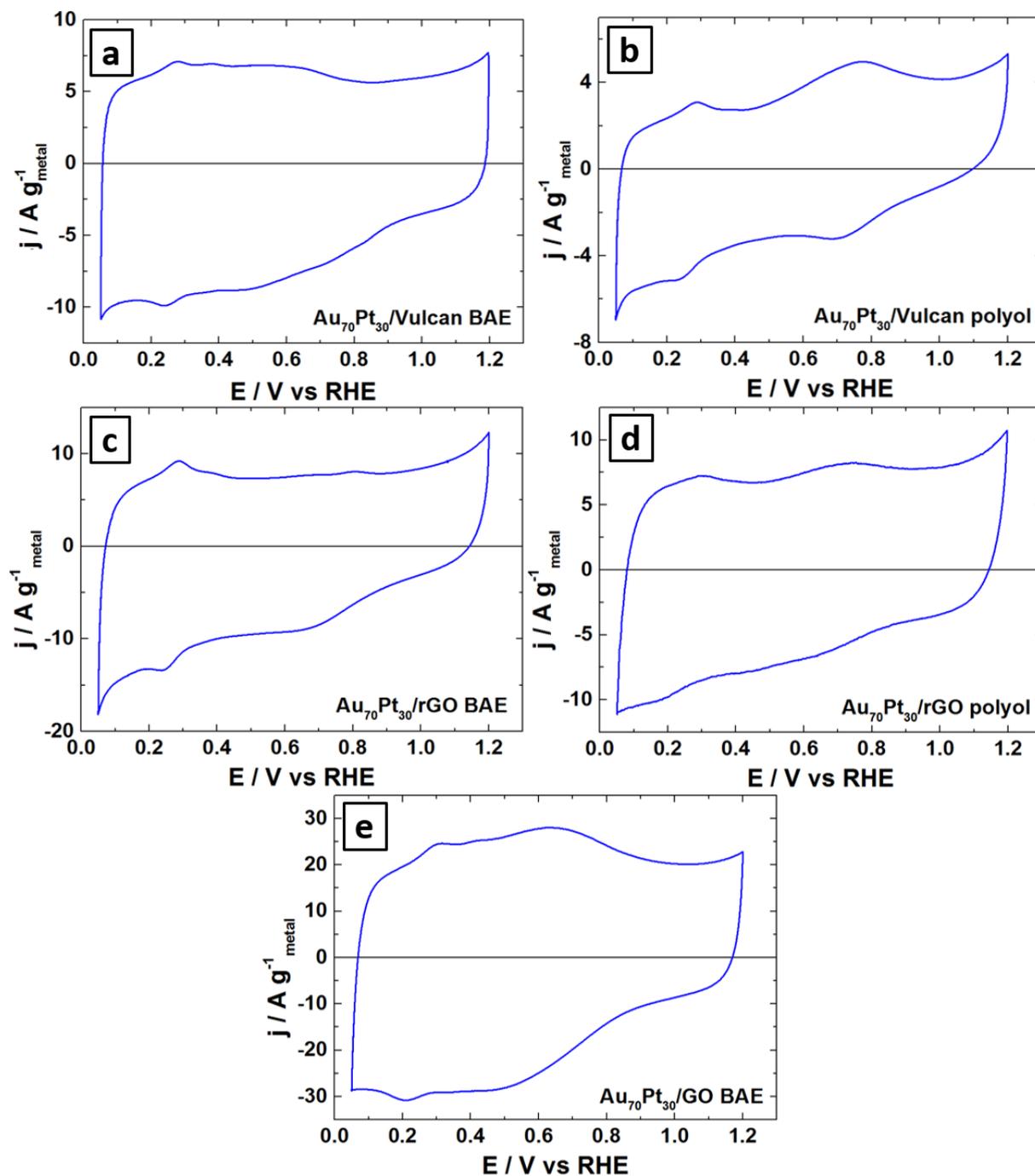


Figure 58. Voltammogrammes de (a) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan BAE}$, (b) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan polyol}$, (c) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO BAE}$, (d) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO polyol}$ et (e) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{GO BAE}$ enregistrés en milieu $\text{KOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sous N_2 à 20 mV.s^{-1}

La **Figure 59** permet de comparer dans un deuxième temps l'effet de la composition métallique sur les voltammogrammes des catalyseurs AuPt/rGO synthétisés par BAE. Les voltammogrammes présentent les caractéristiques du platine monométallique, ce qui confirme la présence de particules séparées de Au et de Pt, déduite des diffractogrammes et des mesures de EDX. La région d'hydrogène et les pics de formation et de réduction des espèces PtOx sont logiquement de plus en plus distincts avec l'augmentation de la teneur massique en Pt.

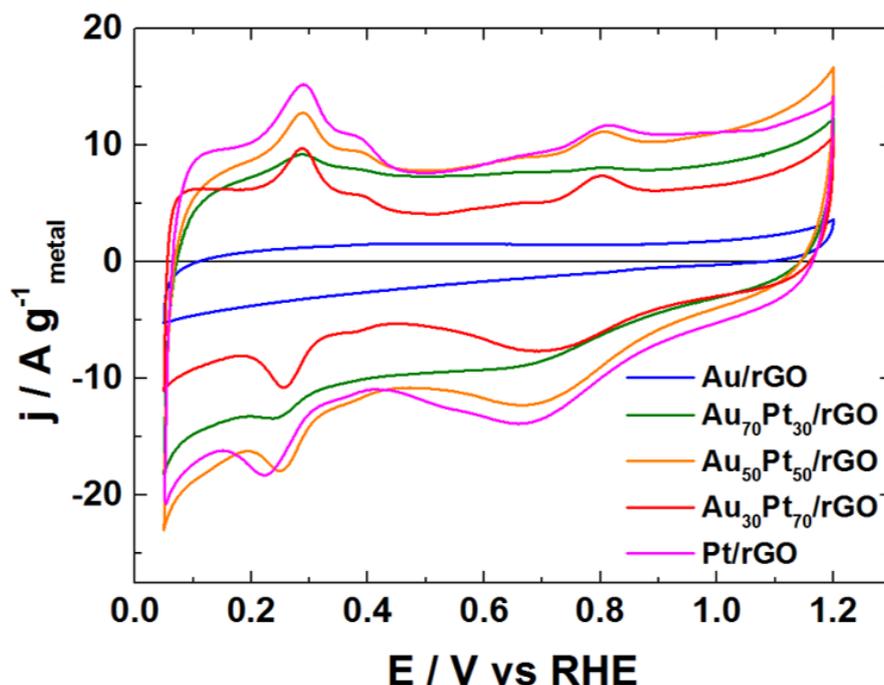


Figure 59. Voltammogrammes des catalyseurs synthétisés par la méthode BAE Au/rGO et Pt/rGO ainsi que des catalyseurs bimétalliques de composition intermédiaire Au₇₀Pt₃₀/rGO, Au₅₀Pt₅₀/rGO et Au₃₀Pt₇₀/rGO enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ à 20 mV.s⁻¹ sous N₂.

Les calculs de ECSA par intégration des pics de désorption de la région hydrogène donnent les résultats suivants : 0,18 cm² pour Au₇₀Pt₃₀/rGO, 0,43 cm² pour Au₅₀Pt₅₀/rGO, et 0,93 cm² pour Au₃₀Pt₇₀/rGO. Le tracé de la valeur de SECSA (ECSA normalisée par la masse de Pt) en fonction du pourcentage massique en Pt (**Figure 60**) révèle une relation linéaire : cela confirme que Pt est bien accessible et actif, et non pas intégré au cœur de particules alliées.

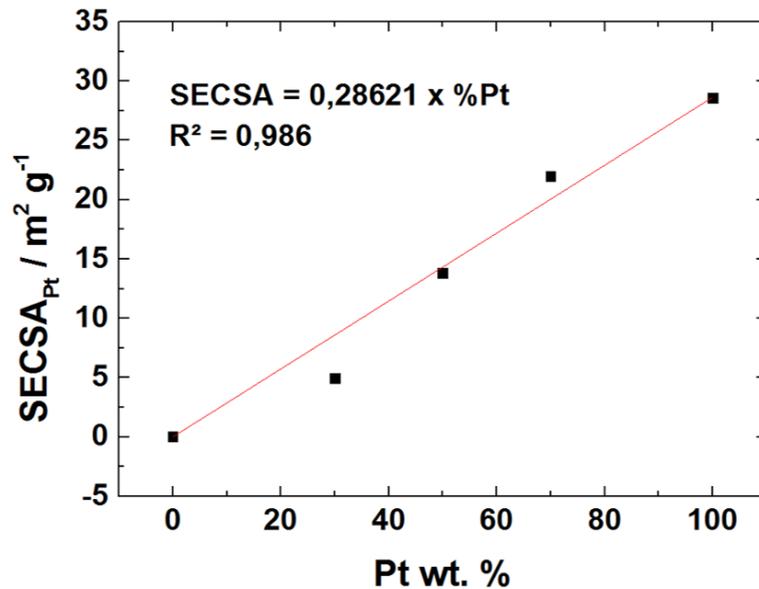


Figure 60. Relation entre la valeur de SECSA obtenue en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ et le pourcentage massique de Pt dans les catalyseurs AuPt/rGO BAE.

IV.2. Effet du support et de la présence d'or : Etudes de CO-stripping

Les expériences de CO-stripping sont utiles pour statuer sur la tolérance du catalyseur à la présence de CO, le plus petit intermédiaire réactionnel qu'il est possible de trouver lors de l'oxydation de composés organiques. La comparaison du potentiel du pic d'oxydation de la monocouche de CO renseigne sur les effets électroniques apportés par le support, le métal étant ici le même. De plus, l'intégration du pic d'oxydation du CO en utilisant le 2^e cycle comme ligne de base permet de calculer la valeur de ECSA de Pt. Dans les catalyseurs bimétalliques, le signal d'oxydation est uniquement dû au Pt en CO-stripping, la **Figure 61** montre que les deux courbes ne sont pas superposées dans le cas de Au monométallique, l'effet est donc négligeable. [298]

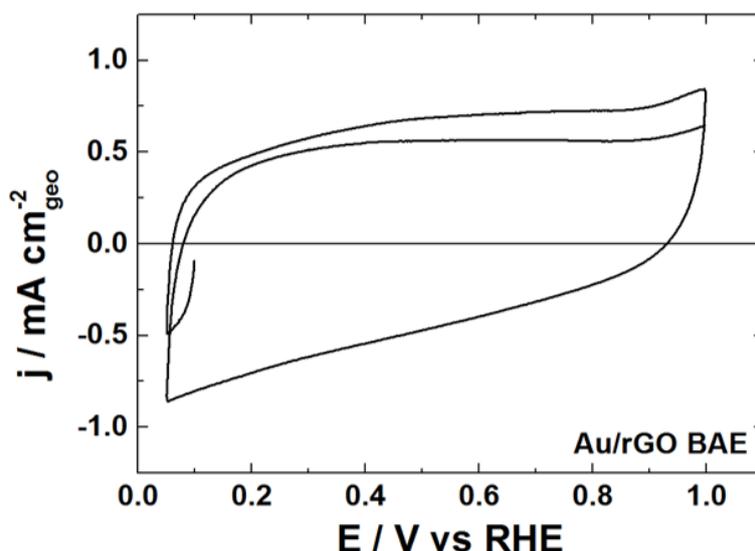


Figure 61. Voltammogramme de CO-stripping pour Au/rGO BAE enregistré en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ à 20 mV.s⁻¹.

La polarisation a été effectuée à 0,10 V vs ERH et un suivi par chronoampérométrie est réalisé (**Figure 62**). Plus précisément, un bullage de CO est réalisé dans la solution pendant 5 min qui conduit à l'adsorption du CO sur les particules métalliques en surface de l'électrode, créant un courant faradique négatif. En moins de 30 s, la surface est saturée : la densité de courant d'adsorption atteint un maximum puis diminue pour tendre vers zéro. Toutefois, elle n'atteint jamais zéro malgré le bullage de N₂ dans les 25 minutes suivantes et se stabilise à $j = -0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$. Ce courant capacitif est celui de la double couche modifiée par la monocouche de molécules de CO adsorbées à cause de leur moment dipolaire.

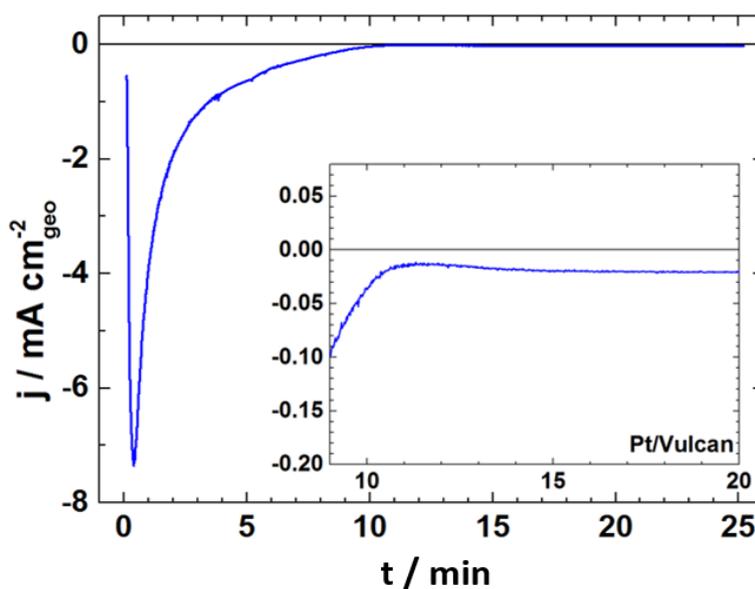


Figure 62. Chronoampérométrie pendant l'adsorption du CO ($0 < t < 5 \text{ min}$) et le dégazage par N₂ ($t > 5 \text{ min}$).

Les voltammogrammes en CO-stripping ont été réalisés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sur les catalyseurs de Pt et Au₇₀Pt₃₀ synthétisés par BAE. Les deux premiers cycles à 20 mV.s⁻¹ sont présentés sur la **Figure 63**. Il apparaît une légère augmentation du potentiel du pic d'oxydation du CO avec le support rGO pour les deux types de matériaux : 0,706 V vs ERH pour Pt/rGO contre 0,681 V vs ERH pour Pt/Vulcan ; et 0,685 V vs ERH pour Au₇₀Pt₃₀/rGO contre 0,656 V vs ERH pour Au₇₀Pt₃₀/Vulcan. De plus, il semblerait que la présence de Au abaisse légèrement le potentiel d'oxydation du CO par rapport aux catalyseurs monométalliques Pt, de 21 mV pour Au₇₀Pt₃₀/rGO et de 25 mV pour Au₇₀Pt₃₀/Vulcan.

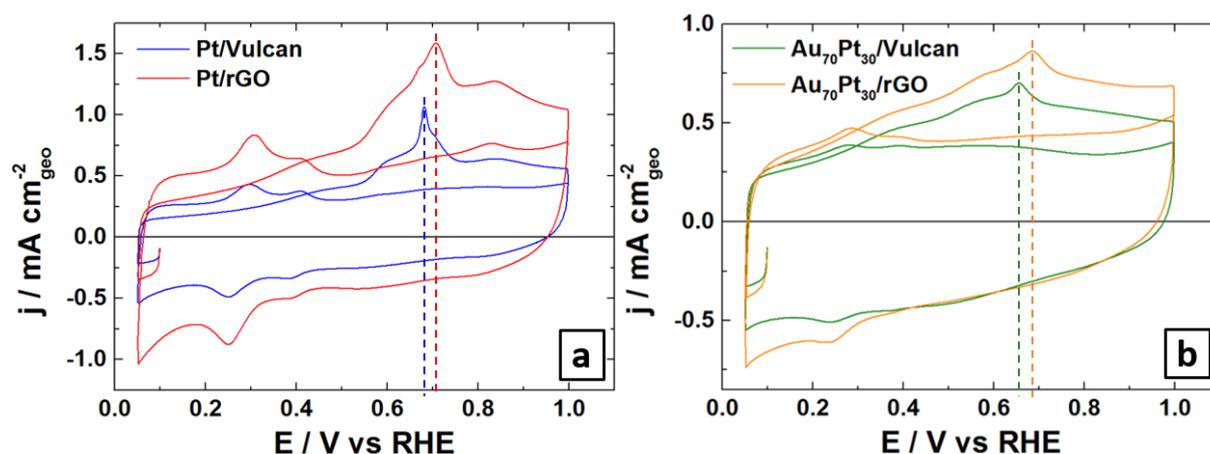


Figure 63. Voltammogrammes de CO-stripping de (a) Pt/Vulcan BAE et Pt/rGO BAE ; (b) de Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE et Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ à 20 mV.s⁻¹.

Les valeurs de ECSA des catalyseurs ont été calculées par intégration du pic d'oxydation du CO. Les résultats figurent dans le **Tableau 8**.

Tableau 8. ECSA des catalyseurs Pt calculées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ par intégration des pics d'oxydation du CO ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Catalyseur	Pt/Vulcan	Pt/rGO	Au ₇₀ Pt ₃₀ /Vulcan	Au ₇₀ Pt ₃₀ /rGO
ECSA (cm ²)	1,05	2,15	1,06	1,43

Les valeurs de ECSA des catalyseurs sur rGO sont plus importantes que celles calculées pour les compositions similaires sur Vulcan, pratiquement du double. Au₇₀Pt₃₀/Vulcan et Pt/Vulcan présentent des valeurs similaires alors que Pt/rGO (2,15 cm²) présente une valeur de ECSA bien plus élevée que celle de Au₇₀Pt₃₀/rGO (1,43 cm²). Il faut toutefois noter que ces catalyseurs bimétalliques n'étaient pas sous forme d'alliage contrairement au catalyseur Au₇₀Pt₃₀/rGO synthétisé par la méthode polyol. Le voltammogramme de CO-stripping de ce dernier montre un pic d'oxydation du CO mal défini à un potentiel élevé de 0,78 V vs ERH (**Figure 64**). Son intégration donne une valeur de ECSA de 1,40 cm² du même ordre de grandeur que celui obtenu

pour Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE (qui n'est pas un alliage), Pt est donc bien présent à la surface des particules alliées. Le décalage provient de la modification de la structure électronique d'une partie du Pt par la présence de Au, en l'occurrence l'hybridation de l'orbitale 5d de Pt. [56] Le comportement électrochimique de Pt et l'énergie des liaisons électroniques qu'il forme en sont donc affectés : ici l'énergie nécessaire pour oxyder le CO est plus élevée. Ce résultat a déjà été observé par Habrioux et al. pour des catalyseurs AuPt/C. [298]

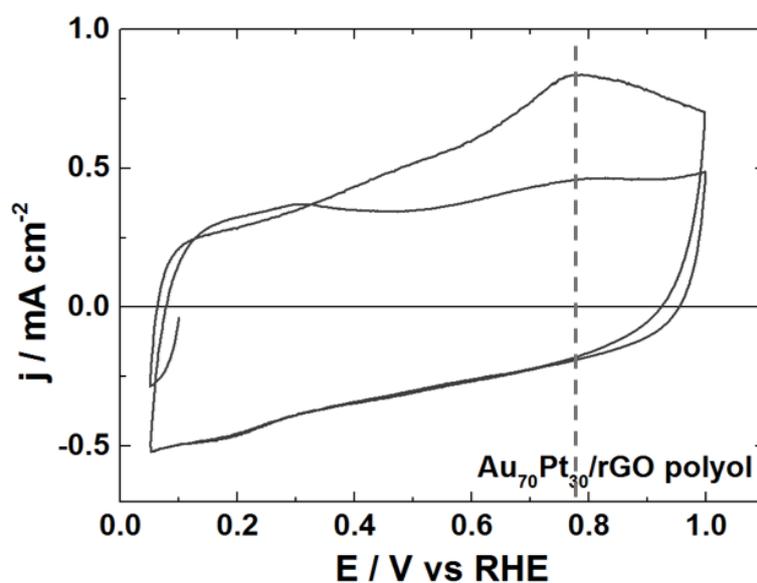


Figure 64. Voltammogramme de CO-stripping Au₇₀Pt₃₀/rGO préparé par méthode polyol enregistré en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ à 20 mV.s⁻¹.

IV.3. Étude voltammétrique des catalyseurs en milieu phosphate

Après avoir étudié les catalyseurs en milieu basique, il était nécessaire de caractériser leur comportement électrochimique dans un milieu plus proche du milieu physiologique en termes de pH et de solutés. Le milieu phosphate de concentration 0,2 mol.L⁻¹ et à pH 7,5, composé de KH₂PO₄ et de Na₂HPO₄ (respectivement 4 g.L⁻¹ et 24 g.L⁻¹) en solution aqueuse, a été utilisé à cet effet. Il n'a pas été possible d'utiliser directement le tampon PBS à cause des ions chlorure qu'il contient car ceux-ci s'adsorbent à la surface du métal, surtout de l'or, et empêchent l'oxydation du glucose. Le comportement électrochimique des catalyseurs en milieu phosphate est en parfait accord avec celui décrit en milieu alcalin pris précédemment comme électrolyte modèle.

IV.3.1. Catalyseurs monométalliques

IV.3.1.a Catalyseurs Au

Les voltammogrammes des catalyseurs Au réalisés en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mV.s^{-1} sont présentés sur la **Figure 65**. Tout comme en milieu KOH, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est visible dans cette gamme de potentiel. Les vagues de courant anodique et cathodique situées entre $0,30$ et $0,70 \text{ V}$ vs ERH peuvent être dues à la formation de Au^{+1} et à l'adsorption des anions HPO_4^{2-} , [299] mais aussi à l'oxydation des chaînes organiques oxygénées des supports. Ce signal est plus prononcé pour les catalyseurs Au/Vulcan BAE (**Figure 65.a**) et Au/GO BAE (**Figure 65.b**), qui ont les supports les plus oxygénés, alors qu'il est très peu visible sur le voltammogramme de Au/rGO polyol.

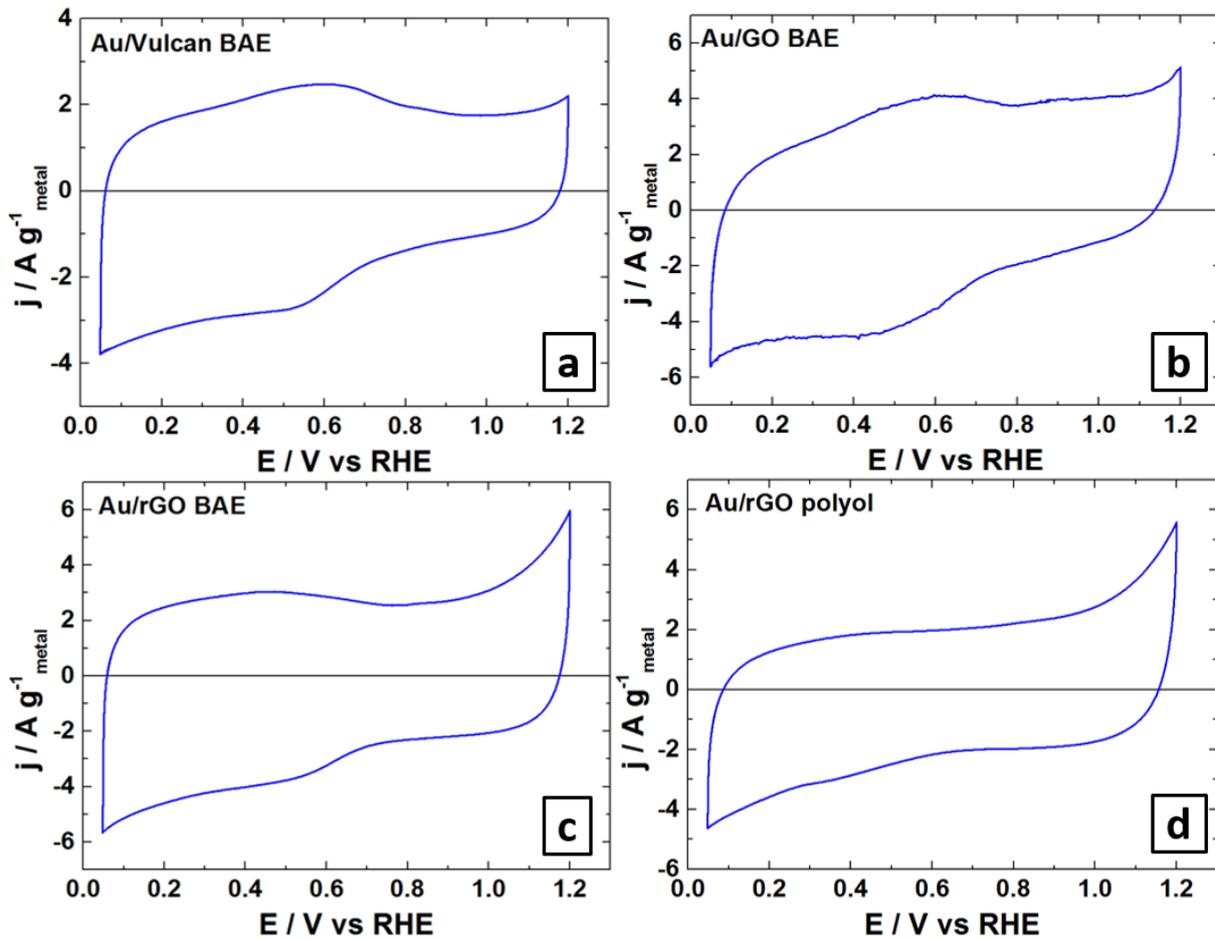


Figure 65. Voltammogrammes de (a) Au/Vulcan BAE, (b) Au/GO BAE, (c) Au/rGO BAE et (d) Au/rGO polyol enregistrés en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sous N_2 à 20 mV.s^{-1} .

IV.3.1.b Catalyseurs Pt

La **Figure 66** montre les voltammogrammes des catalyseurs monométalliques de Pt enregistrés dans les mêmes conditions. Les pics de la région hydrogène et des oxydes sont moins bien définis dans ce milieu comparé à ceux obtenus en milieu KOH. Les ions HPO_4^{2-} sont moins conducteurs et gênent l'adsorption des H en s'adsorbant eux-mêmes à la surface du Pt. Il est connu que les ions HPO_4^{2-} s'adsorbent plus fortement sur les faces (111) des particules de Pt non supportées. [300] Les pics d'adsorption et de désorption d'hydrogène sont décalés vers un plus bas potentiel avec l'abaissement du pH : à 0,28 et 0,25 V vs ERH en milieu KOH et à 0,25 et 0,16 V vs ERH en milieu phosphate. Ces pics ne sont pas visibles pour Pt/GO (**Figure 66.b**), indiquant soit une surface métallique encombrée par l'adsorption des HPO_4^{2-} favorisée par l'état de surface du GO, soit un mauvais transfert électronique. Les deux explications sont justifiées car ce courant faradique est également prononcé pour Pt/Vulcan BAE (**Figure 66.a**), et le GO est difficilement réduit par NaBH_4 et ne devient pas assez conducteur. De plus, il a déjà été mentionné que l'encre catalytique était difficile à disperser à cause de la haute hydrophobicité du GO. La région hydrogène est moins bien définie pour Pt/rGO BAE (**Figure 66.c**) par rapport à Pt/rGO polyol (**Figure 66.d**), ce qui était déjà le cas en milieu KOH. L'état de surface des particules de Pt synthétisées par la méthode polyol est donc bien plus actif que celui obtenu par la méthode BAE. Les phénomènes d'adsorption des ions HPO_4^{2-} et d'oxydation des fonctions oxygénées du carbone sont ici aussi visibles sur la double couche mais sont moins prononcés pour les catalyseurs supportés sur rGO.

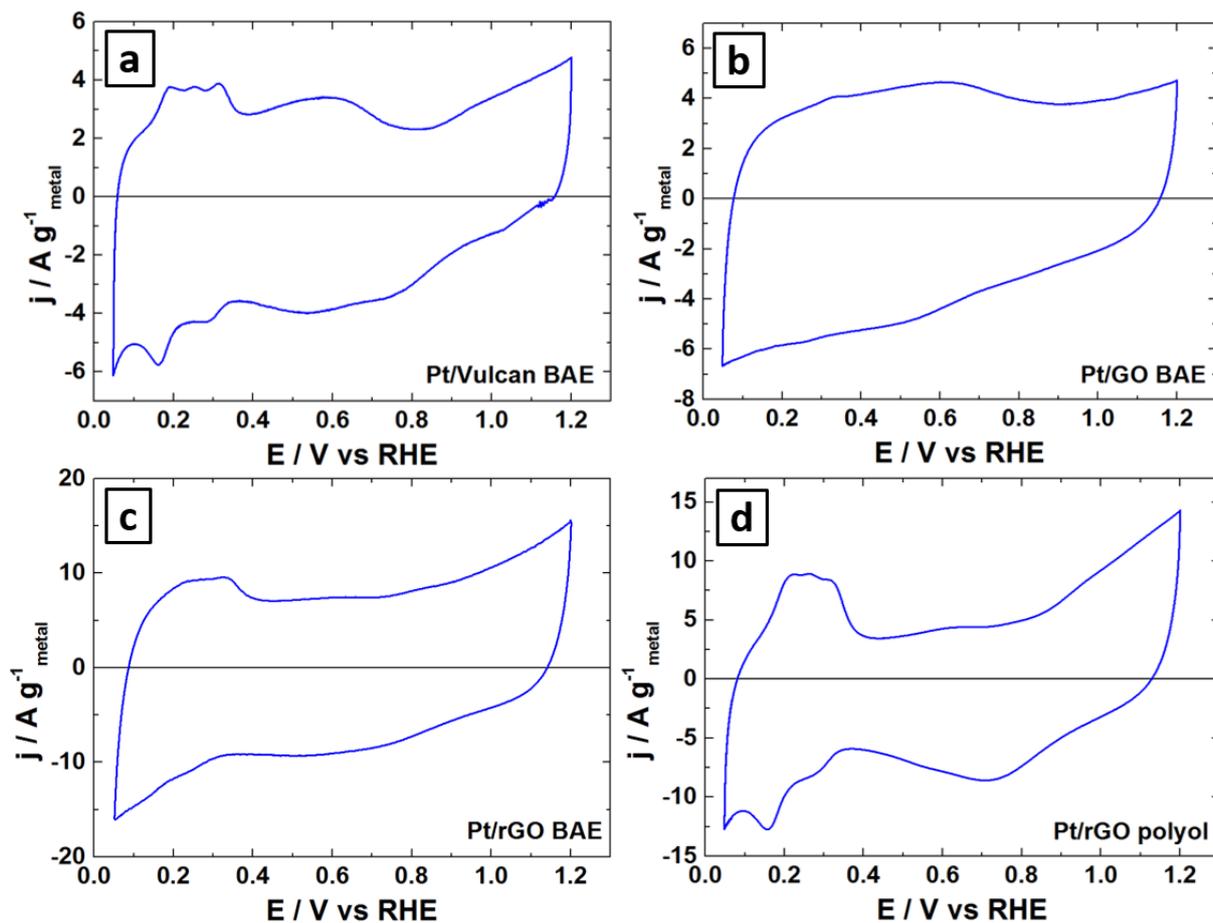


Figure 66. Voltammogrammes de (a) Pt/Vulcan BAE, (b) Pt/GO BAE, (c) Pt/rGO BAE et (d) Pt/rGO polyol enregistrés en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sous N_2 à 20 mV.s^{-1} .

Les nouvelles valeurs de ECSA calculées en milieu phosphate sont regroupées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9. ECSA des catalyseurs Pt calculées en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ par intégration des pics de désorption d'hydrogène ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Catalyseur	Pt/Vulcan BAE	Pt/rGO BAE	Pt/rGO polyol
ECSA (cm^2)	0,16	0,43	0,95

A cause de la forte adsorption des HPO_4^{2-} précédemment décrite, les valeurs de ECSA sont logiquement plus faibles qu'en milieu KOH. Cependant leur classement selon les catalyseurs est respecté : la surface active est plus grande avec le support rGO et avec la synthèse polyol. Les explications de ces résultats sont donc les mêmes qu'en milieu basique.

IV.3.2. Catalyseurs bimétalliques

Les voltammogrammes réalisés en milieu phosphate des catalyseurs bimétalliques $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}$ sont présentés sur la **Figure 67**. Ils montrent que l'adsorption des ions HPO_4^{2-} est plus forte sur les particules métalliques supportés sur Vulcan et GO car la vague de courant anodique entre 0,40 et 0,80 V vs ERH est plus intense (**Figures 67.a** et **67.b**), et la région hydrogène caractéristique de Pt est totalement bloquée. Au contraire, l'adsorption de l'hydrogène est visible sur les voltammogrammes de $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ BAE et polyol (**Figures 67.c** et **67.d**). Il est donc possible de comparer la surface active de Pt dans $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ pour les deux méthodes de synthèse. Les valeurs de ECSA calculées sont respectivement de 0,05 et 0,02 cm^2 pour $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ BAE et $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ polyol. L'ECSA du catalyseur synthétisé par la méthode polyol apporte une preuve supplémentaire de l'alliage : une partie du Pt est contenue dans le volume des nanoparticules alliées et ne peut donc pas participer aux réactions de surface telles que l'adsorption-désorption d'hydrogène. La méthode de calcul ne dépend que de Pt, l'ECSA est alors plus faible.

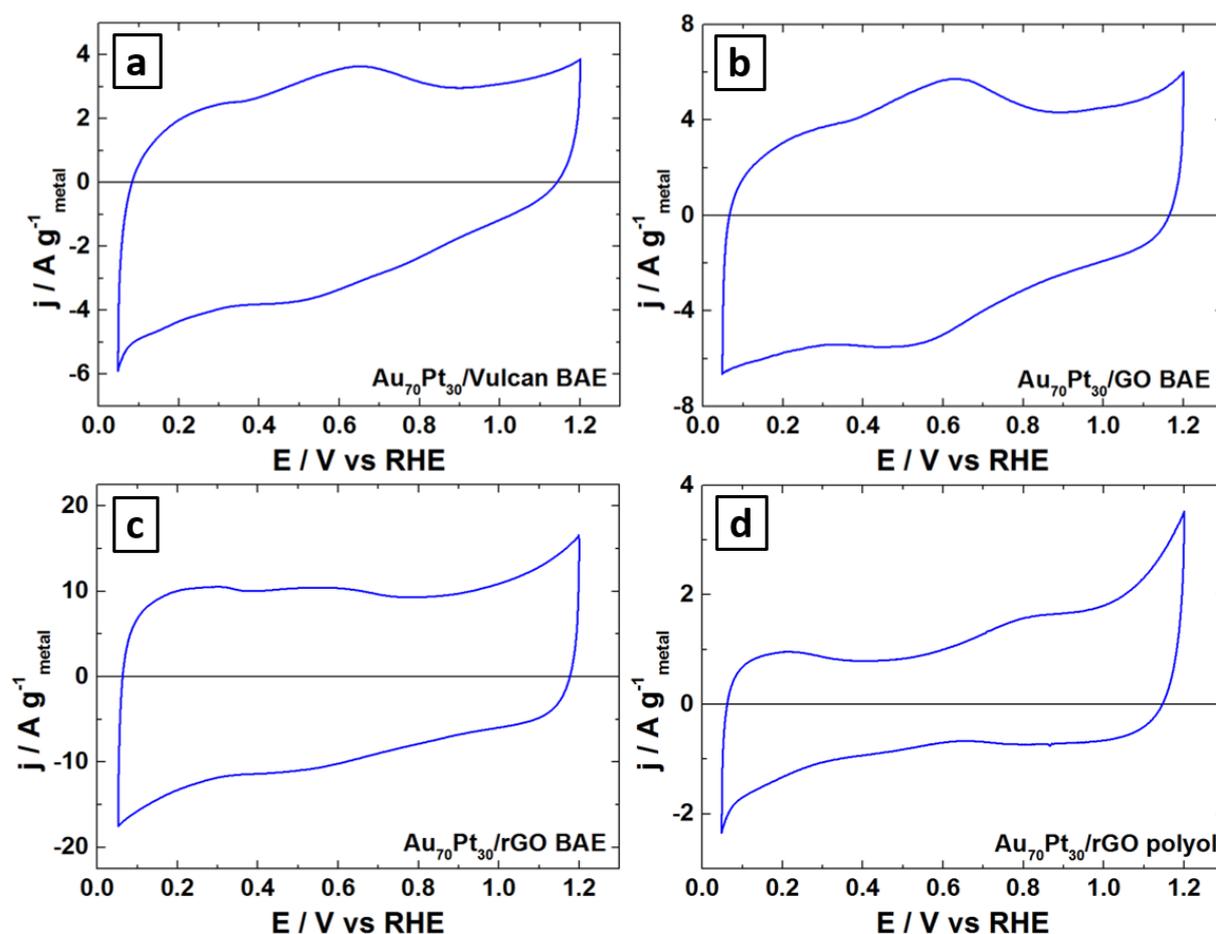


Figure 67. Voltammogrammes de (a) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan}$ BAE, (b) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{GO}$ BAE, (c) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ BAE et (d) $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ polyol enregistrés en milieu phosphate 0,2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sous N_2 à 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les voltammogrammes regroupés sur la **Figure 68** montrent que la définition de la région hydrogène augmente avec la teneur de Pt dans les catalyseurs bimétalliques synthétisés sur rGO par la méthode BAE. Toutefois elle est moins visible pour Pt/rGO que pour Au₃₀Pt₇₀/rGO mais comme il a été souligné précédemment, il est difficile d'obtenir une région hydrogène « parfaite » et en milieu phosphate. A partir de ces voltammogrammes, l'ECDSA de Pt de chaque catalyseur a été calculée par intégration de la région hydrogène.

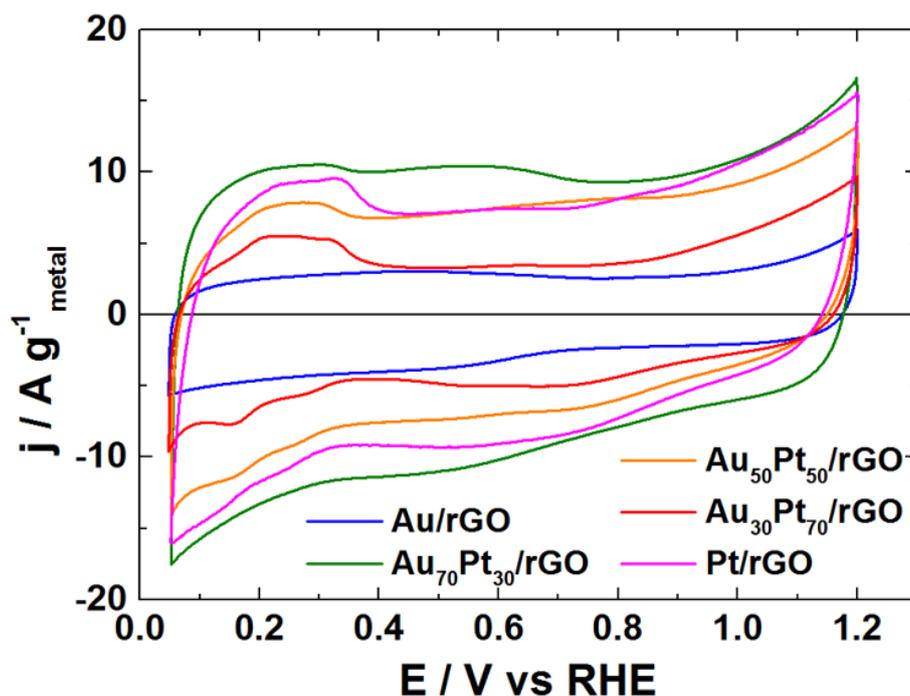


Figure 68. Voltammogrammes des catalyseurs synthétisés par BAE Au/rGO et Pt/rGO ainsi que des catalyseurs bimétalliques de composition intermédiaire Au₇₀Pt₃₀/rGO, Au₅₀Pt₅₀/rGO et Au₃₀Pt₇₀/rGO enregistrés en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹.

Les résultats sont : 0,05 cm² pour Au₇₀Pt₃₀/rGO, 0,10 cm² pour Au₅₀Pt₅₀/rGO, et 0,42 cm² pour Au₃₀Pt₇₀/rGO. La relation entre la SECSA en fonction du pourcentage massique en Pt (**Figure 69**) évolue dans le sens attendu mais n'est pas linéaire. Ce dernier point n'est pas surprenant et s'explique par la difficulté de déterminer de manière précise la région hydrogène en milieu phosphate.

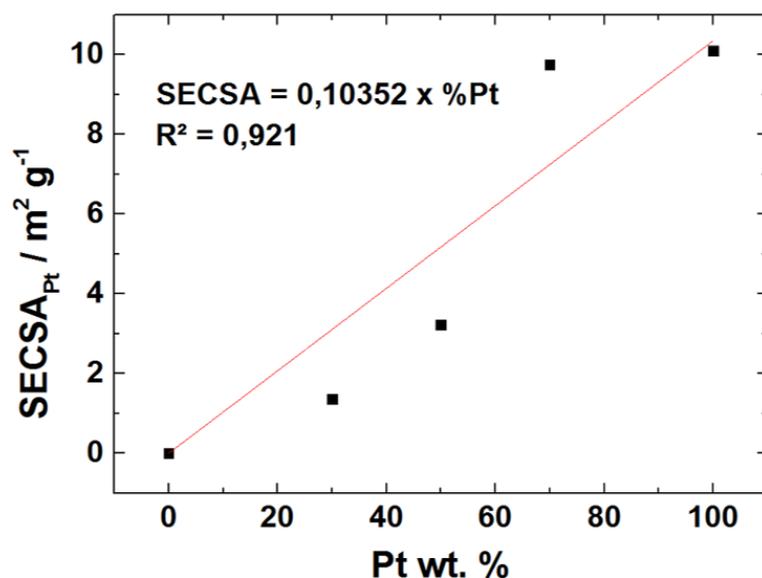


Figure 69. Tracé de la SECSA en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ en fonction du pourcentage de Pt dans les catalyseurs AuPt/rGO BAE.

IV.4. Corrosion des supports et stabilité des catalyseurs

IV.4.1. Corrosion des supports à haut potentiel

Afin d'étudier la stabilité des supports Vulcan et rGO, ceux-ci ont subi des cycles de voltammétrie cyclique en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ entre 0,60 et 1,80 V vs ERH. La corrosion du carbone est quasi-inexistante avant 1,00 V vs ERH, la borne supérieure a donc été fixée à très haut potentiel pour accentuer la corrosion (domaine de la réaction d'oxydation de l'eau). [301] Il est possible d'avoir une idée de la stabilité des supports en comparant la différence de courant à haut potentiel des deux dépôts d'encre non métallique au cours du cyclage. La **Figure 70** montre que l'allure de la 1^{ère} polarisation anodique des deux supports est proche. Après 10 cycles à 20 mV.s⁻¹, la chute du courant est plus importante pour le Vulcan (95 μA) que pour le rGO (40 μA). Cela représente des pertes respectives de 15 % et 40 %. Le support rGO est donc plus résistant à la corrosion que le support Vulcan.

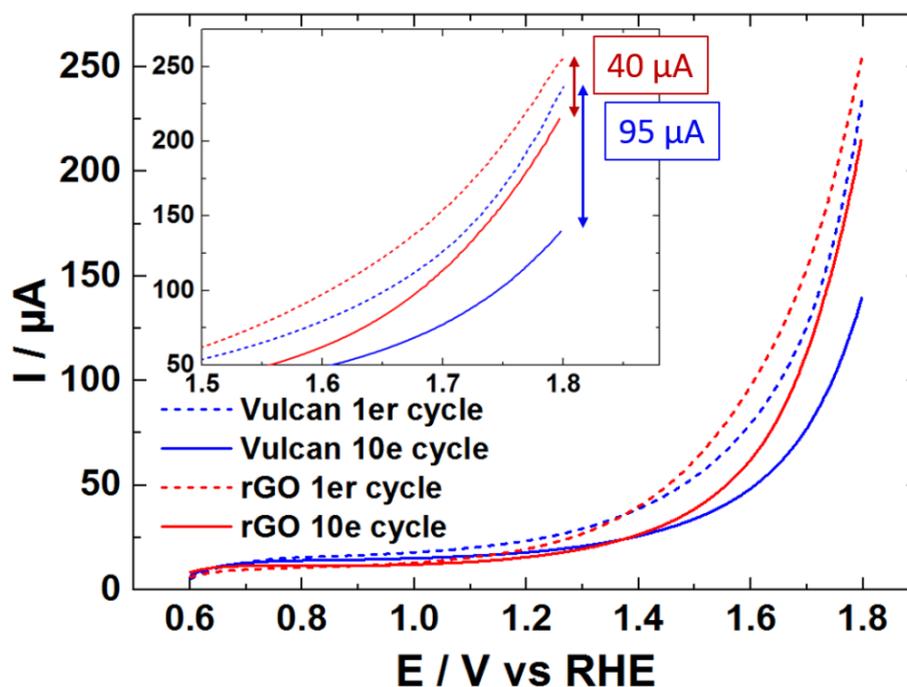


Figure 70. Premiers et dixièmes tracés anodiques des voltammogrammes d'encres ne comprenant que le support carboné, soit le carbone Vulcan, soit le rGO, enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹. Insert : zoom sur la domaine de potentiel 1,50 - 1,95 V vs ERH.

Il est toutefois nécessaire de caractériser la stabilité du catalyseur dans un domaine de potentiel plus réaliste et dans lequel la perte de ECSA n'est pas due à la corrosion du carbone mais à l'agglomération des particules.

IV.4.2. Stabilité des catalyseurs Pt/C

Une étude de stabilité des catalyseurs Pt/Vulcan BAE et Pt/rGO BAE a été réalisée entre 0,05 V et 1,20 V vs ERH sous atmosphères inerte puis oxydante en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹. L'expérience consistait à réaliser 1000 cycles à 50 mV.s⁻¹ sous N₂ pour suivre l'évolution de la valeur de ECSA, puis 500 cycles entre 0,60 et 1,20 V vs ERH sous O₂, et enfin 20 derniers cycles sous N₂ pour comparer l'ECSA avant et après les cycles sous O₂. Les voltammogrammes de Pt/Vulcan sont donnés sur la **Figure 71** et ceux de Pt/rGO sur la **Figure 72**.

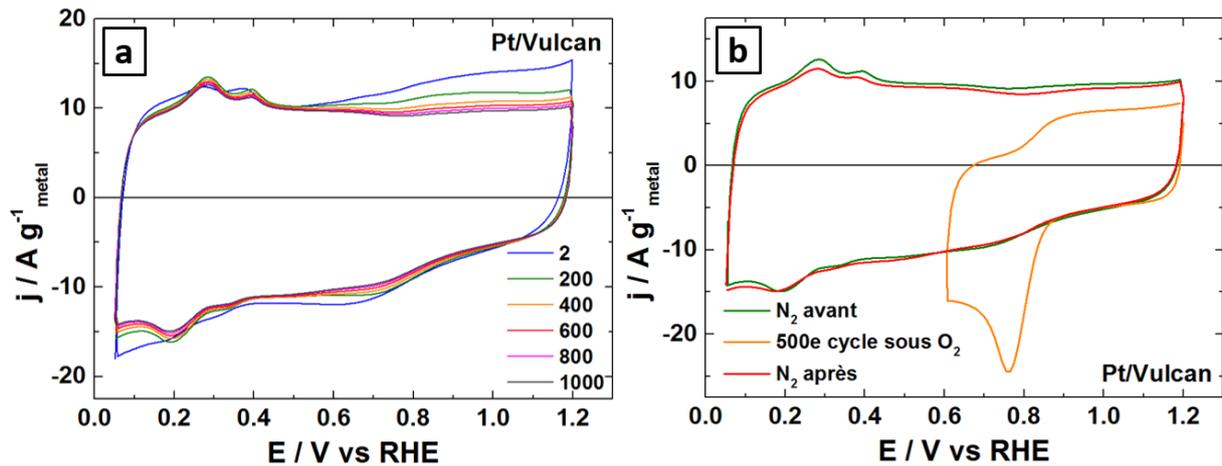


Figure 71. Voltammogrammes de Pt/Vulcan BAE (a) à différents moments du cycle sous N_2 et (b) avant, à la fin et après les cycles sous O_2 enregistrés en milieu $KOH\ 0,1\ mol.L^{-1}$ à $50\ mV.s^{-1}$.

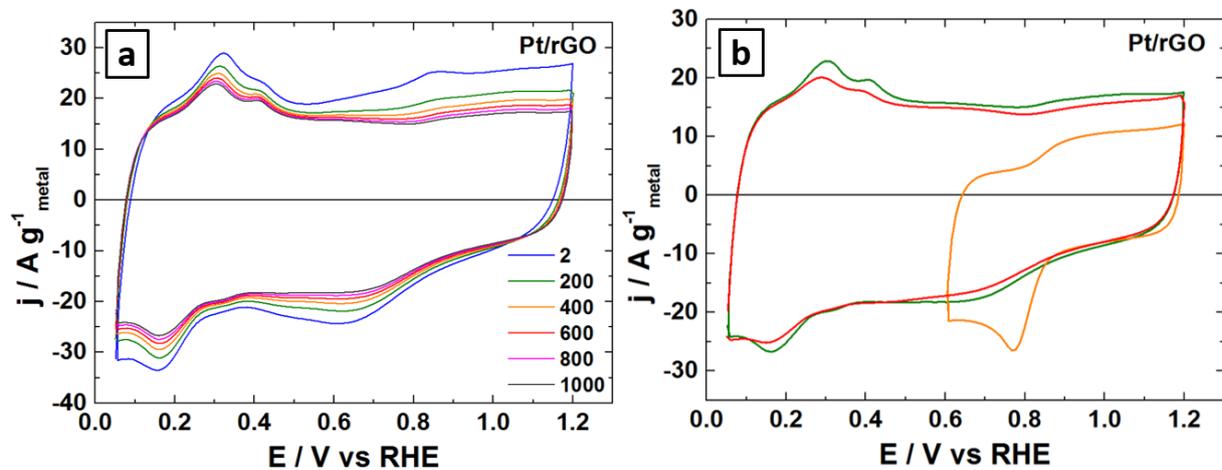


Figure 72. Voltammogrammes de Pt/rGO BAE (a) à différents moments du cycle sous N_2 et (b) avant, à la fin et après les cycles sous O_2 enregistrés en $KOH\ 0,1\ mol.L^{-1}$ à $50\ mV.s^{-1}$.

Sous atmosphère de N_2 (**Figures 71.a** et **72.a**) et dans ce domaine de potentiel, la corrosion des supports n'est pas responsable de la modification de l'allure des voltammogrammes au cours des cycles ; c'est l'agglomération des particules le principal phénomène. [182] Pour les deux supports, une diminution de la densité de courant de la région hydrogène est observé au cours des cycles, à l'exception de Pt/Vulcan qui n'était en réalité pas encore stable avant 200 cycles mais qui montre le même comportement par la suite. L'atmosphère de O_2 provoque une diminution des surfaces actives (de 40 % et de 25 % respectivement pour rGO et Vulcan) indiquant une probable corrosion de ces supports. Sur les **Figures 71.b** et **72.b** le pic de réduction de O_2 apparaît à $0,77\ V$ vs ERH. Les voltammogrammes enregistrés sous gaz inerte juste avant et après les cycles sous O_2 permettent de constater que la modification de la région hydrogène est plus importante pour le Pt/rGO que pour le Pt/Vulcan. Les valeurs d'ECSA sont calculées de façon approximative car la vitesse de variation de potentiel est assez élevée

(50 mV.s⁻¹). Elles sont tracées en fonction du nombre de cycles appliqués aux catalyseurs sur la **Figure 73**.

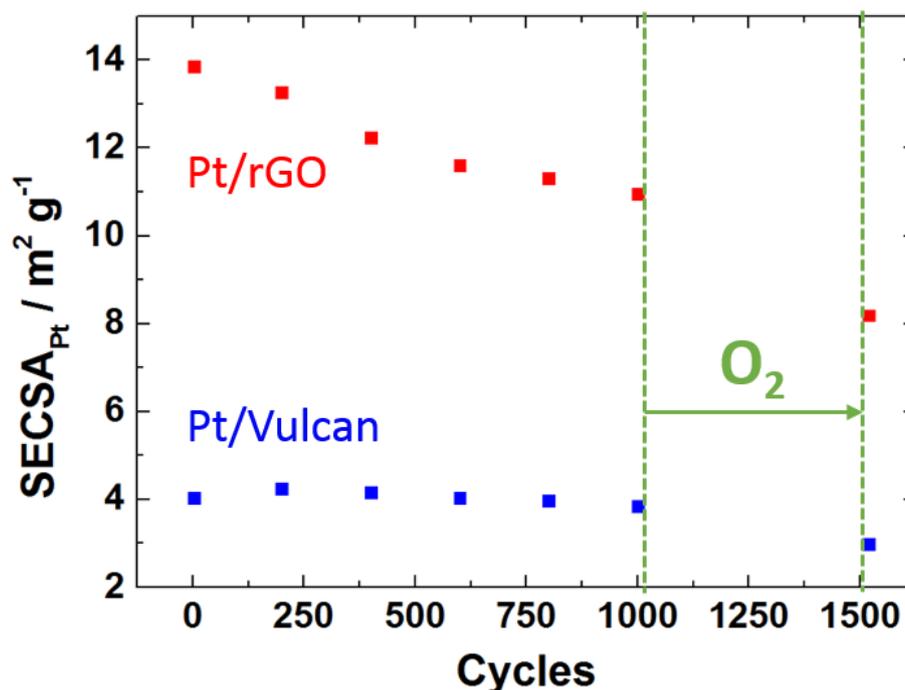


Figure 73. Évolution de la SECSA de Pt/Vulcan BAE et Pt/rGO BAE au cours des différents cycles de voltammétrie.

La diminution de l'ECSA au cours des différents cycles sous N₂ est plus importante pour Pt/rGO (18 %) que pour Pt/Vulcan (10 %). Sous atmosphère de O₂, la perte de ECSA est respectivement de 25% pour Pt/rGO et 22% pour Pt/Vulcan. Ces résultats indiquent une meilleure tenue de Pt/Vulcan, mais l'ECSA du Pt/rGO reste toujours largement supérieure après 1000 cycles sous N₂ et 500 cycles sous O₂. Le mécanisme conduisant à cette perte de surface est en fait différent selon la nature du support. Grâce à la technique IL-TEM (*Identical Local Transmission Electron Microscopy*) Kabir et al. [302] ont pu observer l'évolution des particules ciblées localement sur l'échantillon, avant et après des cycles de voltammétrie. Ils en ont conclu que sur les supports carbonés amorphes, le détachement des particules est le mécanisme prépondérant, tandis que la perte de surface active est plutôt liée à l'agglomération par dissolution-précipitation du métal sur les substrats graphitiques. L'observation par MET des catalyseurs après leur utilisation permettrait de vérifier cette hypothèse, mais elle n'a pas été réalisée.

IV.5. Conclusion sur le comportement électrochimique des catalyseurs

Les propriétés électrochimiques des différents catalyseurs ont été étudiées dans ce chapitre. Les observations faites en milieu alcalin, milieu simple utilisé pour exacerber les différences entre catalyseurs, et le milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ dont le pH est beaucoup plus adapté à l'application visée, convergent vers les mêmes conclusions. Le support rGO est plus résistant à la corrosion et permet d'obtenir des surfaces électroactives spécifiques de Pt plus développées malgré le fait que le Pt/Vulcan en perd un pourcentage moins important. La méthode de synthèse polyol permet d'obtenir des alliages AuPt qui modifient la structure électronique de Pt et son activité vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone lors du CO-stripping, contrairement à la méthode BAE qui amène à des particules non alliées. Une réactivité et une stabilité différentes sont à attendre de ces catalyseurs étant donné la différence de structure des nanoparticules. Ces caractéristiques seront précisément étudiées en oxydation du glucose dans le chapitre suivant.

Chapitre V. Etude de l'activité des catalyseurs pour l'électro-oxydation du glucose

Ce chapitre est principalement dédié à la caractérisation électrochimique du glucose dans les milieux électrolytiques et sur les matériaux d'électrode qui ont fait l'objet des études précédentes. L'oxydation électrocatalytique est une réaction complexe dont la vitesse de réaction est limitée par plusieurs phénomènes : l'adsorption, la diffusion et le transfert de charge. [18] La différence des nouveaux voltammogrammes présentés dans ce chapitre avec les précédents correspond à cette réaction électrochimique car seul le glucose a été ajouté à l'électrolyte support. Le D-glucose utilisé peut se retrouver sous 5 conformations différentes lorsqu'il est mis en solution aqueuse. [303] Celles-ci sont présentées sur la **Figure 74**. La molécule est dextrogyre (D) lorsque le groupement OH du C₄ est à droite en projection de Fisher, sinon elle est lévogyre (L). Le D-glucose se présente très majoritairement sous forme de D-glucopyranose, pour lequel le ratio entre les deux diastéréoisomères est d'environ 2 :1 en faveur du β -D-glucopyranose, ce dernier constituant au total presque 62 %. [304] La forme la plus stable est la conformation « chaise » car elle minimise les répulsions entre groupements. La différence entre les diastéréoisomères α et β réside dans la position du groupement OH rattaché au C1 : il est en position axiale dans la forme α et équatoriale dans la β . Le diastéréoisomère β est le plus stable thermodynamiquement, c'est pourquoi il est majoritaire. [305] Le présent chapitre détaillera dans un premier temps l'électroactivité de chaque catalyseur pour l'oxydation du D-glucose en milieu basique, puis en milieu neutre. Dans un second temps, la chronoampérométrie servira à comparer leur stabilité en milieu alcalin. Enfin, l'électrocatalyse de la réaction de réduction d'oxygène par un catalyseur modèle et par celui fourni pour le projet, sera présentée pour compléter l'étude.

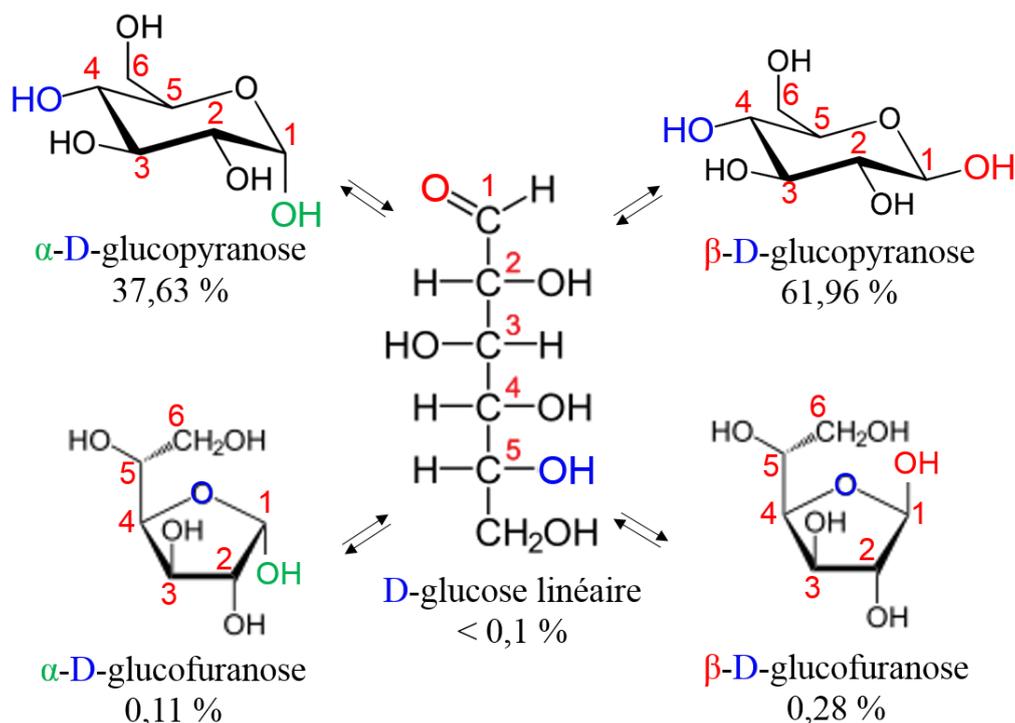


Figure 74. Conformations du D-glucose en solution aqueuse à 25 °C. Les pourcentages exprimés sont tirés de la référence. [304]

V.1. Electroactivité des catalyseurs pour l'oxydation du glucose

V.1.1. Effet de la méthode de synthèse et du support sur l'électroactivité des catalyseurs monométalliques

V.1.1.a Catalyseurs Au

La **Figure 75** présente un voltammogramme classique obtenu lors de l'oxydation du glucose à 10 mmol.L^{-1} en milieu alcalin ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sur un nanocatalyseur d'or supporté sur Vulcan (Au/C). Cette réaction se déroule en plusieurs étapes. La première étape de déshydrogénation du glucose commence entre 0,25 et 0,30 V vs ERH comme le montre la différence d'évolution de la densité de courant par rapport au voltammogramme en milieu support seul, et produit le pic A1 à 0,60 V vs ERH. Contrôlée par l'adsorption, ce mécanisme d'oxydation à 2 électrons forme l'intermédiaire gluconolactone, qui se transforme rapidement en gluconate par perte d'une molécule d'eau. [51] D'après Aoun et al., [60] cette déshydrogénation du carbone anomérique C_1 nécessite la formation préalable des espèces

Au-OH_{ads} à la surface de l'électrode ; c'est la raison pour laquelle le potentiel de début de déshydrogénation du glucose est légèrement supérieure à celui de la formation des hydroxydes (Au-OH_{ads}). La deuxième augmentation de la densité de courant qui mène au pic A2 à 1,14 V vs ERH n'est encore aujourd'hui que partiellement comprise mais elle est généralement attribuée soit à l'oxydation des intermédiaires organiques adsorbés, soit à l'oxydation du glucose sur un autre état de surface de l'or à cette région de potentiel. [173]. Ce pic d'oxydation est immédiatement suivi par l'épaulement A3 autour de 1,25 V vs ERH. Il faut remarquer qu'il s'agit également du potentiel de formation des hydroxydes Au(OH)₃ sur le voltammogramme en l'absence du glucose : la diminution de l'activité électrocatalytique est liée à la présence des espèces Au(OH)₃ tout juste apparues qui passivent la surface. [58] Les voltammogrammes d'oxydation du glucose par des catalyseurs abiotiques présentent une particularité : un pic d'oxydation supplémentaire A4 de forte intensité est observé pendant la variation négative du potentiel à 1,10 V vs ERH. D'après les travaux de Pasta et al. [306], la réduction des oxydes de Au permet de retrouver une surface électroactive et donc de ré-oxyder le glucose. Cette proposition fait sens car la position du pic A4 est justement très proche de celle du pic de réduction des oxydes en milieu support.

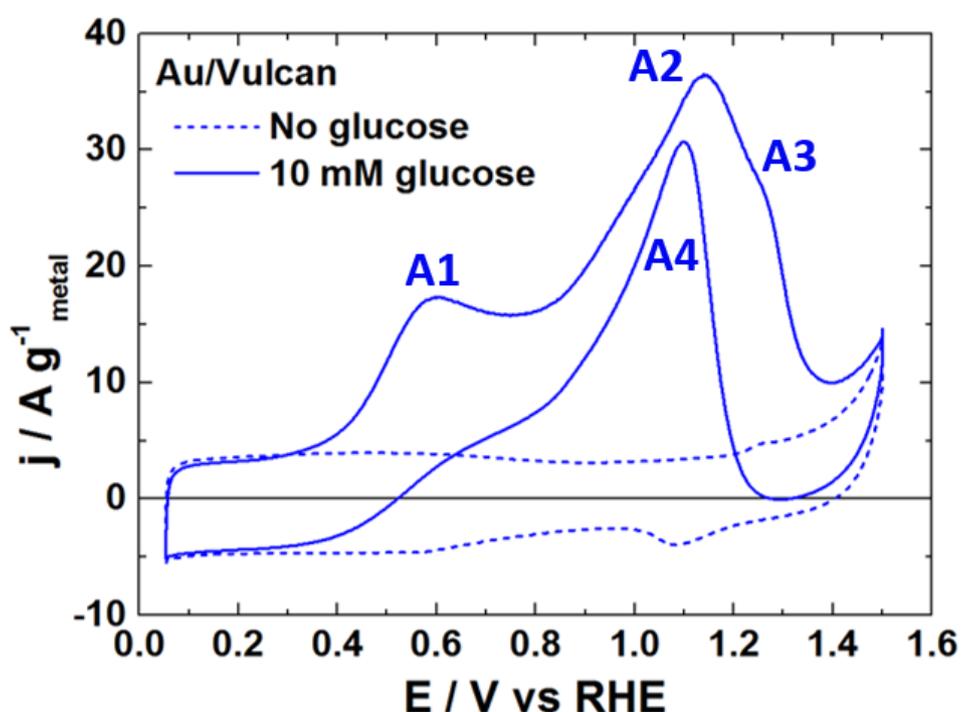


Figure 75. Voltammogrammes de Au/Vulcan BAE enregistés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹, en l'absence (-----) et en présence (—) de glucose 10 mmol.L⁻¹.

Les courbes de polarisation des différents catalyseurs Au/C en présence de 50 mmol.L⁻¹ de glucose sont comparées sur la **Figure 76**. La borne supérieure de potentiel a été

fixée à 1,20 V vs ERH pour ne pas former d'oxydes métalliques et ainsi éviter une modification trop importante de l'état de surface des catalyseurs. La densité de courant représentée sur les voltammogrammes provient exclusivement de l'oxydation du glucose car le signal mesuré en présence d'électrolyte support avec le même dépôt y a été soustrait. Le zoom sur la **Figure 76.b** permet de voir que sur les catalyseurs Au/Vulcan BAE, Au/rGO BAE et Au/Vulcan polyol, la réaction d'oxydation débute à environ 0,25 V vs ERH. Parmi ceux-là, le catalyseur entraînant la plus grande densité de courant de déshydrogénation ($90 \text{ A.g}^{-1}_{\text{metal}}$) est Au/Vulcan polyol. Ce résultat est étonnant car c'est le catalyseur ayant la plus grande taille de particules donc la plus petite surface déployée. L'explication réside probablement dans la variété de morphologie des particules menant à une plus grande quantité de facettes très actives (bas indices,...). [307] La densité de courant produite avec Au/GO est faible malgré la grande surface métallique mais l'oxydation semble commencer légèrement plus tôt, à 0,20 V vs ERH. L'effet électronique au niveau du décalage du potentiel pourrait être dû à une forte interaction métal-support, et à une faible conduction électronique à travers le support dû à une réduction incomplète. En outre, il est possible que la charge métallique plus élevée (27 wt. %) entraîne plus d'agglomération de particules au cours du cyclage. Le constat et l'explication sont opposés pour Au/rGO polyol : la déshydrogénation commence à 0,45-0,50 V vs ERH, mais la densité de courant augmente rapidement. Le transfert électronique entre la particule et le support est donc défavorisé mais le support conduit très bien le courant. Les densités de courant d'oxydation du glucose sont moins importantes avec les catalyseurs synthétisés par la méthode BAE.

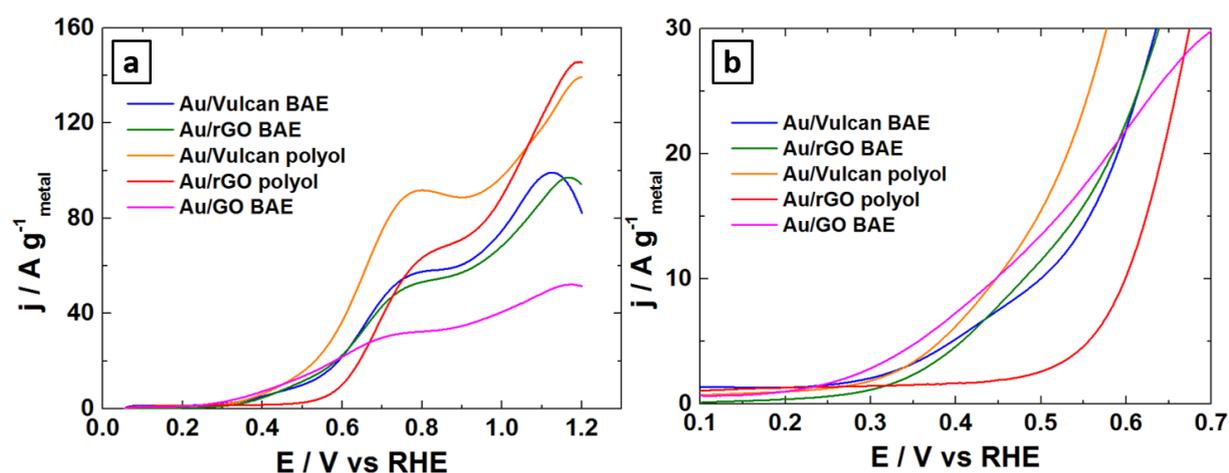


Figure 76. (a) Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs Au enregistrées en milieu KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + glucose 50 mmol.L^{-1} à 20 mV.s^{-1} , après soustraction du signal de l'électrolyte support. (b) zoom sur la gamme de potentiel 0,1 - 0,7 V vs ERH.

La synthèse polyol permet d'obtenir un catalyseur Au/Vulcan plus actif qu'avec la méthode BAE mais l'interaction métal-support dans Au/rGO est faible, même si pour ces deux catalyseurs la densité de courant d'oxydation atteint $140 \text{ A.g}^{-1}_{\text{metal}}$ à haut potentiel. Les catalyseurs obtenus par la synthèse BAE Au/Vulcan et Au/rGO montrent quant à eux une activité similaire, produisant un courant d'oxydation de $100 \text{ A.g}^{-1}_{\text{metal}}$ à haut potentiel. Une valeur plus faible du courant d'oxydation est obtenue pour le catalyseur Au/GO qui s'explique par un support non totalement réduit et par la difficulté de dispersion du GO à cause de son hydrophobicité.

V.1.1.b Catalyseurs Pt

Le voltammogramme du catalyseur Pt/rGO lors de l'oxydation de glucose 50 mmol.L^{-1} en milieu alcalin est présenté sur la **Figure 77**. La déshydrogénation du glucose sur Pt commence à un potentiel très inférieur à celui mesuré avec Au, à environ $0,09 \text{ V}$ vs ERH. Le Pt est connu pour son exceptionnelle capacité à déshydrogéner les sucres à très bas potentiel. [308] Le pic de déshydrogénation atteint son maximum à $0,32 \text{ V}$ vs ERH. Le mécanisme est identique à celui détaillé précédemment pour l'or : le glucose se déshydrogène en gluconolactone qui subit une hydrolyse pour former du gluconate. [309] Les $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ formés dans le domaine de la double couche (à partir de $0,50 \text{ V}$ vs ERH d'après le voltammogramme en milieu support) sont très actifs pour oxyder le glucose, c'est pourquoi la densité de courant d'oxydation augmente à partir de cette valeur jusqu'au pic B2 à $0,80 \text{ V}$ vs ERH qui correspond à l'oxydation des espèces organiques adsorbées. [31] Le pic B3 autour de $0,90 \text{ V}$ vs ERH est causé par le changement d'état d'oxydation du Pt et donc de l'activité catalytique car à ces potentiels les PtO_x sont formés. La réduction de ces oxydes pendant la variation négative de potentiel permet de retrouver la forme métallique du Pt, responsable du pic d'oxydation B5. Toutefois, contrairement à Au, le pic supplémentaire B4 à $1,17 \text{ V}$ vs ERH indique que les oxydes de Pt sont actifs vis-à-vis de l'oxydation du glucose car la densité de courant du pic d'oxydation augmente de nouveau à partir de $1,00 \text{ V}$ vs ERH. Cette caractéristique est intrinsèque au Pt.

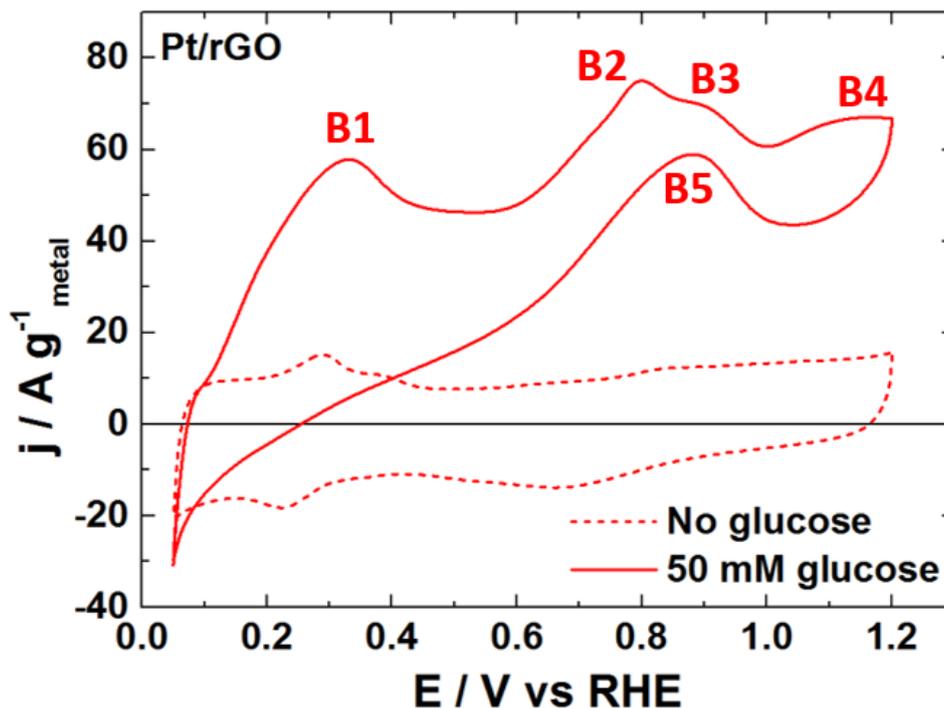


Figure 77. Voltammogrammes de Pt/rGO BAE enregistrés en milieu basique KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹, en l'absence (-----) et en présence (—) de glucose 50 mmol.L⁻¹.

La comparaison des courbes de polarisation correspondant à l'oxydation du glucose (**Figure 78**), auxquelles la contribution du signal de l'électrolyte support a été soustraite, montre que la méthode de synthèse et la nature de l'électrode support n'influencent pas le potentiel de début d'oxydation, situé entre 0,07 et 0,10 V vs ERH pour tous les catalyseurs Pt. La densité de courant d'oxydation obtenue est la plus élevée pour les catalyseurs Pt/rGO BAE, Pt/Vulcan polyol et Pt/rGO polyol, autour de 50 A.g⁻¹_{metal} en déshydrogénation et 60 A.g⁻¹_{metal} pour le 2^{ème} pic. Elle est presque deux fois plus faible pour Pt/Vulcan BAE pour lequel la valeur de ECSA calculée sur la région hydrogène est inférieure à celle des autres catalyseurs. Pour Pt/GO, le courant d'oxydation est très faible (< 20 A.g⁻¹_{metal}), ce qui est en accord avec la plus grande taille des particules, la faible valeur de ECSA et la moins bonne conduction du support. La densité de courant avec Pt/Vulcan polyol paraît très élevée compte tenu du fait que sa valeur de ECSA est presque trois fois inférieure à celle de Pt/rGO polyol. Par ailleurs, les catalyseurs Pt/rGO présentent un léger décalage des pics. Le pic de déshydrogénation est à 0,34, 0,36, 0,32 et 0,33 V vs ERH respectivement pour Pt/rGO BAE, Pt/rGO polyol, Pt/Vulcan BAE et Pt/Vulcan polyol. De la même façon, le pic situé à 0,76 V vs ERH pour Pt/Vulcan BAE et 0,77 V vs ERH pour Pt/Vulcan polyol passe à 0,80 V vs ERH pour Pt/rGO BAE. Dans le cas de Pt/rGO polyol, ce pic semble également décalé à plus haut potentiel.

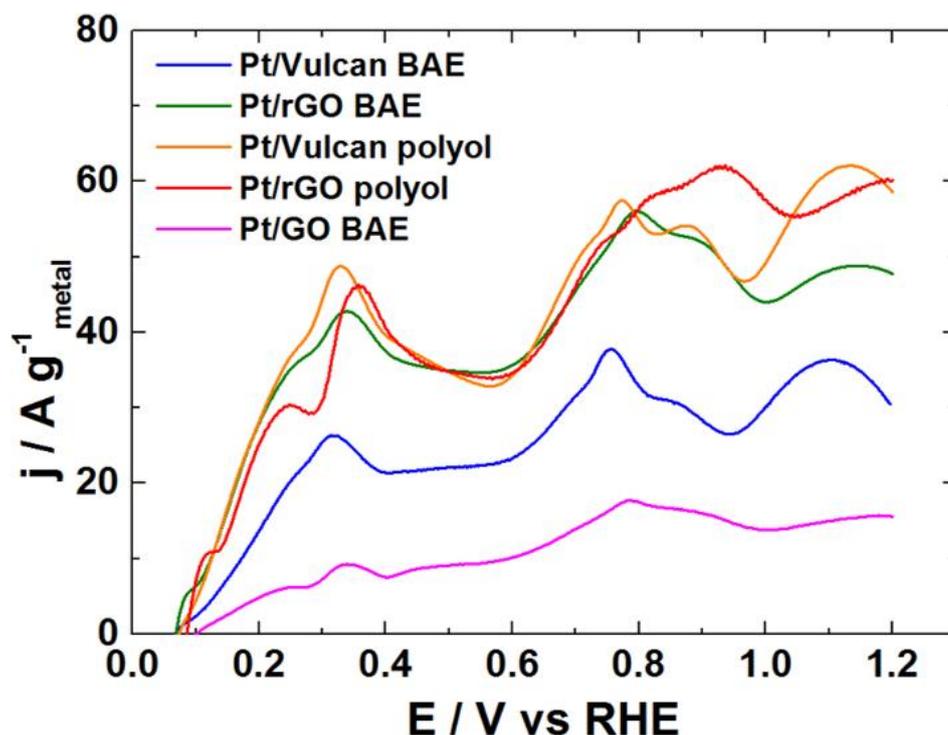


Figure 78. Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs Pt enregistrées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹, en présence de glucose 50 mmol.L⁻¹ après soustraction du signal de l'électrolyte support.

Le décalage de potentiel ne peut être une erreur technique et/ou de mesure, car sur les voltammogrammes précédemment réalisés en milieu support avec le même dépôt, la position des pics de la région hydrogène présentent aussi un léger décalage selon le support, mais pas le pic de formation des PtO_x. De plus, un effet similaire dépendant du support a déjà été observé en CO-stripping. Il est à noter que les densités de courant mesurées sur les Pt/C sont inférieures à celles mesurées sur les Au/C à partir d'un certain potentiel, soulignant la plus faible électroactivité de Au en déshydrogénation mais plus forte en oxydation du glucose à proprement parler. La méthode polyol, contrôlée et fiable pour le Pt, amène à des catalyseurs Pt/C actifs quel que soit le support. L'activité des catalyseurs Pt synthétisés par la méthode BAE quant à elle dépend clairement du support.

La comparaison des courbes de polarisation obtenues lors de l'oxydation du glucose a indiscutablement révélé l'influence de la synthèse et du support carboné sur l'électroactivité des catalyseurs monométalliques. Les matériaux d'électrode synthétisés par la méthode polyol sont très actifs, mais le substrat rGO provoque un décalage vers les potentiels positifs du signal d'oxydation du glucose de manière très importante pour Au/rGO polyol. Ce décalage est également visible sur Au/Vulcan BAE (1,10 V vs ERH) et Au/rGO BAE (1,20 V vs ERH). Ces derniers catalyseurs présentent une activité similaire, contrairement à Pt/rGO BAE qui est plus

actif que Pt/Vulcan BAE. Pour les deux métaux, le catalyseur supporté sur GO est bien moins actif à cause de la faible valeur de ECSA et de la mauvaise conduction électronique du support.

V.1.2. Réactivité du glucose sur les catalyseurs bimétalliques

Les voltammogrammes de Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE enregistrés en l'absence et en présence de glucose 50 mmol.L⁻¹ sont reportés sur la **Figure 79**. Ils montrent que l'évolution du signal d'oxydation du glucose est très similaire à celle observée sur un catalyseur monométallique de Pt. Pourtant, le platine ne représente ici que 30 wt. % du métal. Les caractérisations physico-chimiques ont montré que les deux métaux étaient sous forme de particules non alliées dans ce catalyseur. L'oxydation du glucose est donc majoritairement catalysée par les particules de Pt, donnant les pics caractéristiques B1, B2, B3 et B5 déjà identifiés sur le voltammogramme du Pt (**Figure 77**).

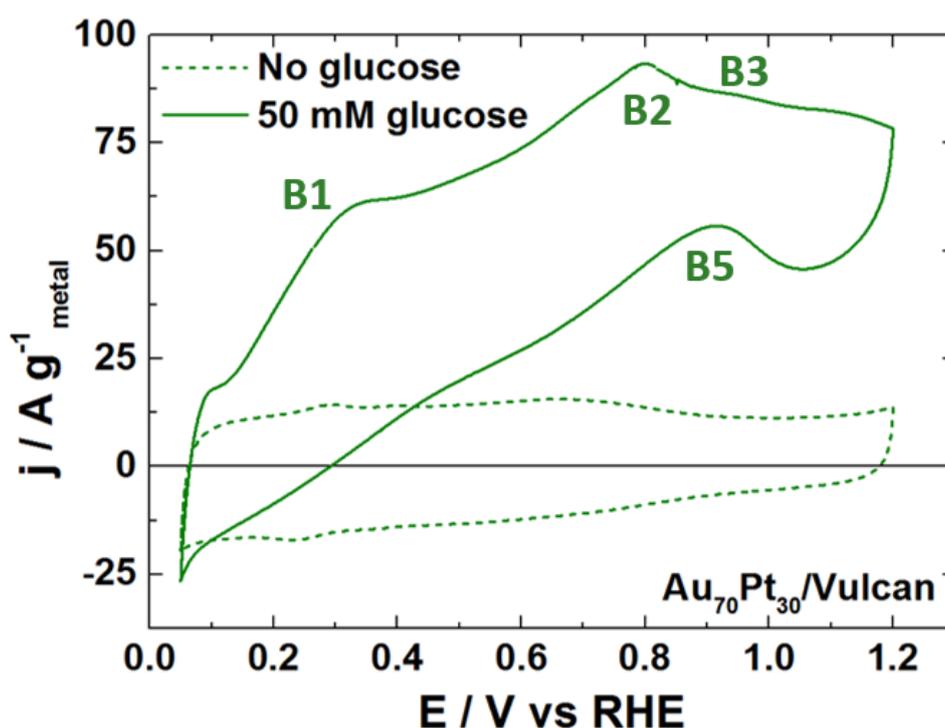


Figure 79. Voltammogrammes de Au₇₀Pt₃₀/Vulcan BAE enregistrés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹, en l'absence (----) et en présence (—) de glucose 50 mmol.L⁻¹.

La juxtaposition des voltammogrammes d'oxydation du glucose (avec le signal de l'électrolyte support soustrait) des catalyseurs synthésés par la méthode BAE (**Figure 80**) permet de constater la principale différence entre l'activité de Pt/rGO et celles des catalyseurs bimétalliques. Même si l'allure des courbes de polarisation est très proche, la densité de courant

est plus élevée pour les catalyseurs bimétalliques. Cette différence est de plus en plus marquée avec l'augmentation du potentiel. L'étude des voltammogrammes des catalyseurs monométalliques a montré que la densité de courant produite à haut potentiel est supérieure dans le cas de Au. Cela signifie que Pt est l'acteur principal de la réaction catalytique mais que la présence de Au permet d'augmenter cette activité. Le rapport des densités de courant des pics j_{B1}/j_{B2} donne les résultats suivants : 0,77 pour Pt/rGO, 0,72 pour Au₃₀Pt₇₀/rGO, et 0,65 pour Au₅₀Pt₅₀/rGO et Au₇₀Pt₃₀/rGO. On voit bien que la teneur croissante en Au modifie l'activité vis-à-vis la déshydrogénation mais aussi et surtout lors de l'oxydation du glucose à plus haut potentiel (0,80-0,90 V vs ERH). De plus, la position des pics de déshydrogénation et d'oxydation dus au Pt dans les compositions bimétalliques est légèrement décalée en présence de Au, en comparaison du Pt monométallique. En outre, les valeurs des densités de courant obtenues avec les catalyseurs bimétalliques sont proches. Finalement, l'association des deux métaux se révèle bénéfique car elle tire parti de l'excellente capacité de déshydrogénation à bas potentiel de Pt, et de la forte activité de Au lors de l'oxydation du glucose.

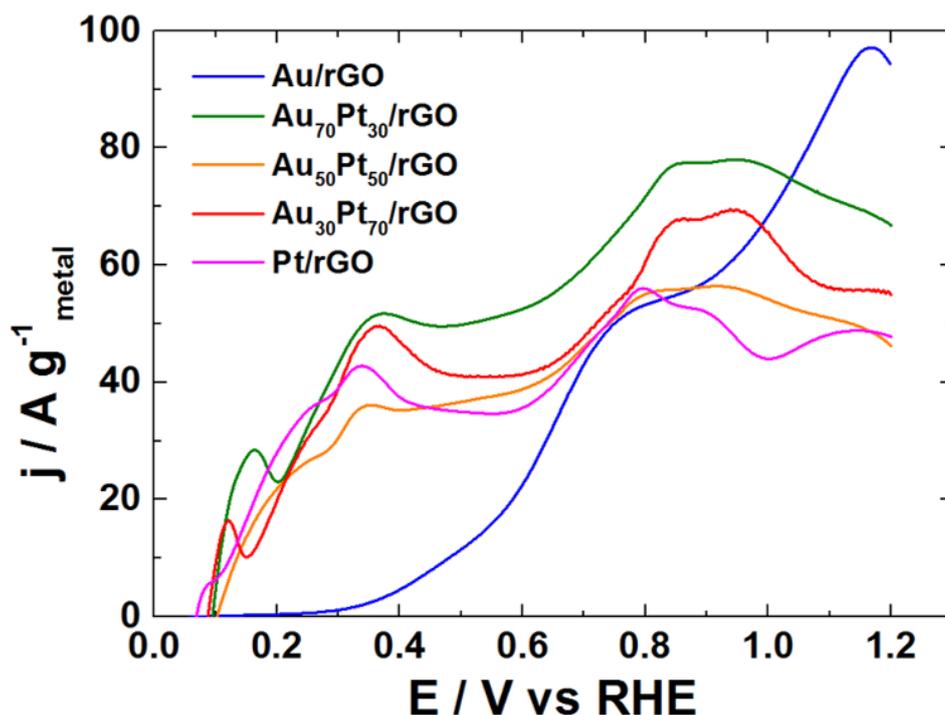


Figure 80. Voltammogrammes des catalyseurs Au/rGO, Pt/rGO et AuPt/rGO BAE enregistés en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹ et en présence de glucose 50 mmol.L⁻¹, après soustraction du signal de l'électrolyte support.

L'effet du substrat carboné et de la méthode de synthèse sur le signal d'oxydation du glucose est étudié avec les catalyseurs bimétalliques de composition Au₇₀Pt₃₀ (**Figure 81**). Le support utilisé influe surtout sur la position des pics d'oxydation, alors que la densité de courant semble quant à elle dépendre de la méthode de synthèse. Les catalyseurs Au₇₀Pt₃₀/Vulcan et

$Au_{70}Pt_{30}/rGO$ synthétisés par la méthode BAE sont les plus actifs ; ils montrent des densités de courant similaires et supérieures à celles obtenues sur des catalyseurs de mêmes compositions synthétisés par la voie polyol. De la même façon que pour les catalyseurs monométalliques, $Au_{70}Pt_{30}/GO$ BAE présente une densité de courant inférieure aux autres catalyseurs obtenus par la méthode BAE qui s'explique par la réduction incomplète du support. Les analyses DRX et EDX présentées dans le chapitre 3 ont montré que la synthèse polyol permet d'obtenir des particules alliées, mais c'est également le cas pour le catalyseur $Au_{70}Pt_{30}/GO$ préparé par la méthode BAE. Il semble donc que dans le cas de particules alliées, Pt participe moins à l'oxydation, il y en a moins en surface du catalyseur en comparaison de Pt non-allié. Le courant de déshydrogénation généré est plus faible pour les alliages. Ce point sera approfondi dans l'étude voltammétrique en milieu phosphate (paragraphe V.3.2).

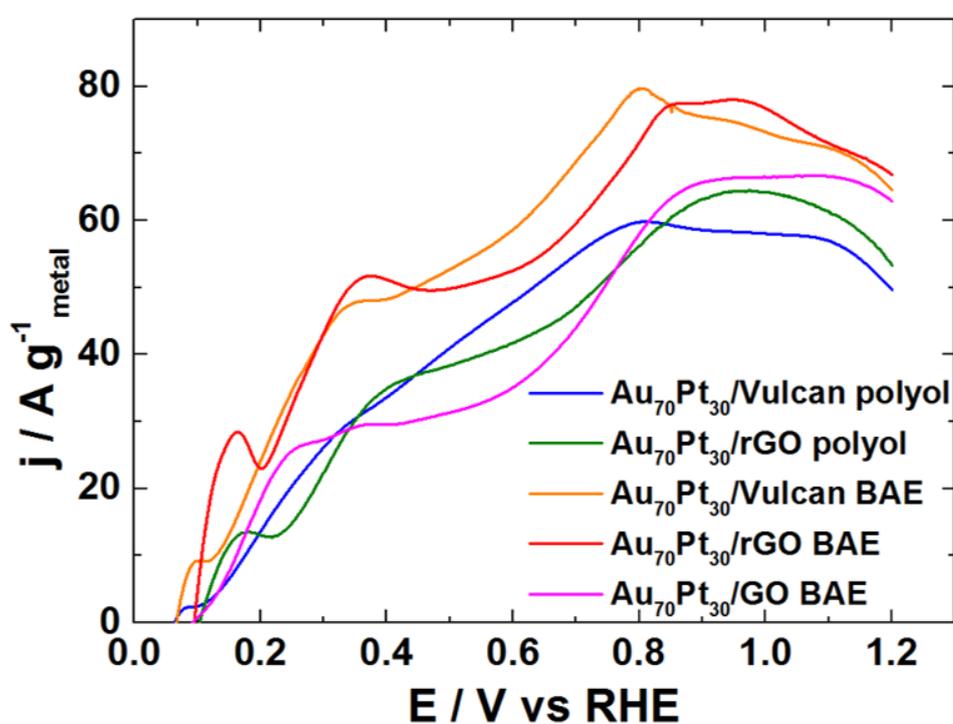


Figure 81. Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs $Au_{70}Pt_{30}$ enregistrés en milieu KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mV.s^{-1} et en présence de glucose 50 mmol.L^{-1} , après soustraction du signal de l'électrolyte support.

V.2. Etude de la stabilité des catalyseurs par chronoampérométrie

La voltammétrie cyclique est un outil très utile pour caractériser l'activité électrochimique des catalyseurs en oxydation du glucose. Cependant, ces résultats sont issus de mesures rapides et ne renseignent pas sur leur comportement à long terme. Afin d'accéder à cette information,

plusieurs chronoampérométries en milieu alcalin ont été effectuées sur différents catalyseurs en présence de glucose et à différents potentiels. Il faut garder à l'esprit que l'objectif est d'étudier la stabilité de ces catalyseurs anodiques pour une application en pile. Par conséquent, les potentiels appliqués doivent permettre d'atteindre une densité de courant d'oxydation relativement élevée à un potentiel le plus faible possible. Le potentiel fixé est atteint par une voltammétrie linéaire en partant du potentiel d'abandon. La rotation de l'électrode tournante est fixée à 1600 rpm et permet de forcer la convection du réactif vers l'électrode et de ne plus limiter la réaction par la diffusion. Des exemples de courbes chronoampérométriques enregistrées à $E = 0,50 \text{ V}$ vs ERH sont présentés sur la **Figure 82**. Au départ, la densité de courant est élevée ; elle diminue très rapidement pendant les premières secondes à cause de la consommation du réactif et sans doute à cause d'espèces fortement adsorbées sur des sites actifs du catalyseur. La densité de courant se stabilise avec le temps grâce à la convection forcée par la RDE : l'état stationnaire est atteint en 10 min environ car l'équilibre s'établit entre la quantité de glucose acheminé et celle des produits évacués. La différence de densité de courant initiale est très grande entre les différents catalyseurs selon la composition et le support : plus élevée pour les catalyseurs comportant du Pt et plus faible pour Au. Les catalyseurs supportés sur rGO ont une densité de courant initiale élevée.

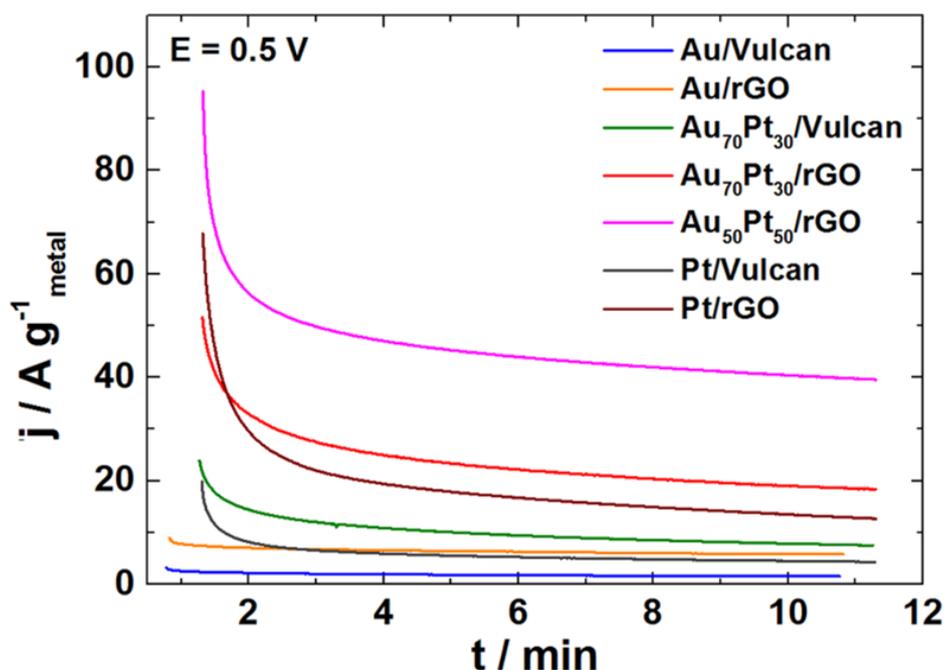


Figure 82. Chronoampérométries de différents catalyseurs en milieu KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et en présence de glucose 50 mmol.L^{-1} , à $E = 0,5 \text{ V}$ vs ERH et à 1600 rpm.

Pour comparer la stabilité des catalyseurs, deux paramètres sont à prendre en compte : la densité de courant à l'état stationnaire, et le rapport entre cette densité de courant et la valeur initiale. Ce calcul traduit en fait la « part d'activité » que perd le catalyseur au cours des dix premières minutes. Les rapports j_{10}/j_0 et les valeurs de j_{10} sont présentés respectivement sur les **Figures 83** et **84**, pour chaque catalyseur et chaque potentiel testés. La **Figure 83** montre que les rapports j_{10}/j_0 des catalyseurs Au/rGO et Au₇₀Pt₃₀/rGO sont plus élevés que pour les mêmes catalyseurs supportés sur Vulcan, et ce, à n'importe quel potentiel. Ce n'est pas le cas des catalyseurs Pt pour lesquels la stabilité de Pt/Vulcan est légèrement supérieure à celle de Pt/rGO. Cependant, on peut voir sur la **Figure 84** que la densité de courant à $t = 10$ min (j_{10}) est quand même plus élevée pour Pt/rGO. C'est également le cas pour tous les autres catalyseurs supportés sur rGO qui possèdent un j_{10} supérieur à celui des catalyseurs supportés sur Vulcan. Cela démontre que le substrat rGO permet d'atteindre une densité de courant supérieure, et globalement une meilleure conservation de celle-ci au cours du temps (sur 10 min), à l'exception des catalyseurs Pt monométalliques pour ce dernier point. D'ailleurs, la stabilité est la plus faible pour les catalyseurs Pt et la plus forte pour les catalyseurs Au : cela s'explique par la très bonne activité et sélectivité de Au sur l'oxydation des aldéhydes alors que la surface du Pt est rapidement empoisonné par les produits d'oxydation, en l'occurrence le gluconate. [52] Les catalyseurs monométalliques Pt ne sont donc pas adaptés pour une utilisation en anode de pile glucose/O₂. De plus, le j_{10} des catalyseurs bimétalliques est supérieur à celui des catalyseurs monométalliques en considérant le même support (**Figure 84**). Leur stabilité exprimée par j_{10}/j_0 est intermédiaire entre Pt et Au (**Figure 83**), étant maximale pour l'or monométallique (> 50 % pour $E > 0,50$ V vs ERH). L'association des deux métaux tire le meilleur parti des caractéristiques de chaque métal : l'activité du Pt, observée au début de la chronoampérométrie sur la **Figure 82** est complétée par la stabilité de Au, démontrée à la **Figure 83**. Enfin, le j_{10} maximal est obtenu avec le catalyseur Au₅₀Pt₅₀/rGO quel que soit le potentiel appliqué. Il est intéressant de noter que l'activité de Au₅₀Pt₅₀/rGO est beaucoup plus élevée que celle de Pt/rGO à 0,20 V vs ERH, or il s'agit d'un potentiel auquel Au n'est pas encore actif pour l'oxydation du glucose. Cela signifie que même si Au ne participe pas à la déshydrogénation, il la favorise. De plus, l'activité de Au₅₀Pt₅₀/rGO très élevée au départ est préservée grâce à la présence de Au, qui apporte une grande stabilité aux catalyseurs bimétalliques. Toutefois, il est surprenant de constater une plus grande stabilité pour Au₅₀Pt₅₀/rGO que pour Au₇₀Pt₃₀/rGO.

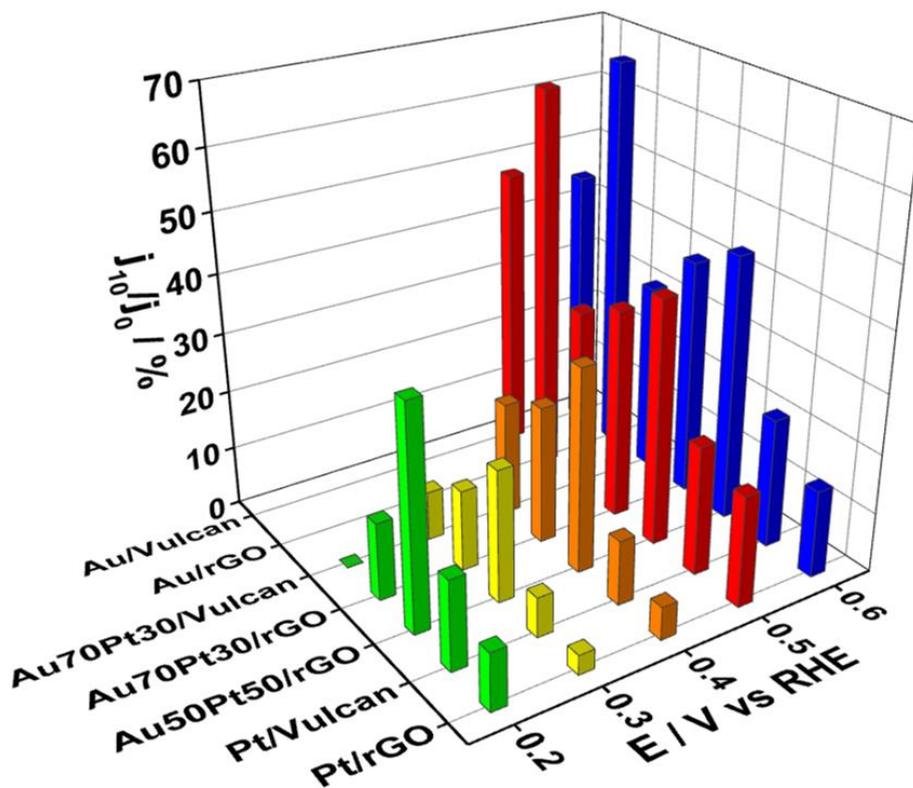


Figure 83. Représentation 3D des rapports j_{10}/j_0 calculés à partir des chronoampérogrammes en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ lors l'oxydation du glucose 50 mmol.L⁻¹ sur différents catalyseurs à chaque potentiel testé.

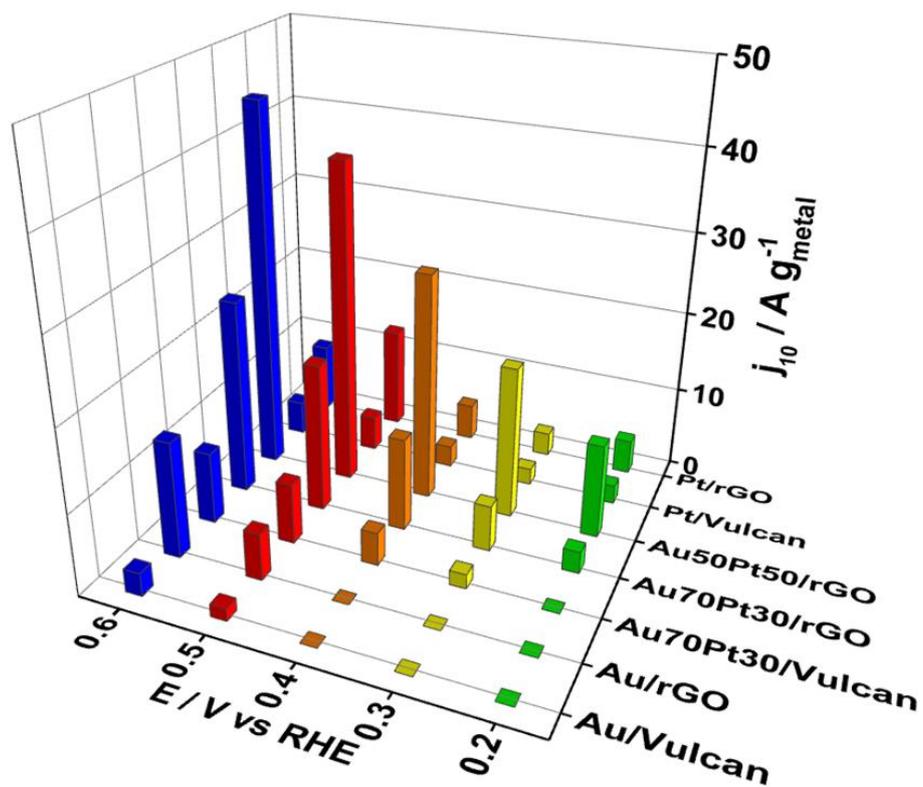


Figure 84. Représentation 3D des densités de courant mesurées en chronoampérométrie au bout de 10 min en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ lors l'oxydation du glucose 50 mmol.L⁻¹ sur différents catalyseurs à chaque potentiel testé.

Cette étude chronoampérométrique a permis d'attester de la forte activité initiale des catalyseurs Pt très rapidement inhibée à cause de l'empoisonnement par le gluconate, et de l'excellente stabilité des catalyseurs Au malgré la faible densité de courant produite à bas potentiel. L'intérêt des catalyseurs bimétalliques a été prouvé, profitant de chacune de ces deux propriétés intrinsèques. Les résultats ont mis en lumière l'effet du support rGO qui augmente l'activité et la stabilité des catalyseurs. Le catalyseur le plus actif et le plus stable s'est révélé être Au₅₀Pt₅₀/rGO, présentant les résultats suivants après 10 min à E = 0,60 V vs ERH : $j_{10}/j_0 = 45 \%$ et $j_{10} = 45 \text{ A.g}^{-1}_{\text{metal}}$. Les catalyseurs bimétalliques supportés sur rGO et plus particulièrement Au₅₀Pt₅₀/rGO sont les meilleurs candidats pour une anode de pile glucose/O₂.

V.3. Electro-oxydation du glucose en milieu phosphate

V.3.1. Réactivité du glucose sur les catalyseurs monométalliques

Le voltammogramme de Au/rGO enregistré lors de l'oxydation du glucose en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ (pH = 7,5) (**Figure 85.a**) présente les trois étapes déjà observées en milieu alcalin : la déshydrogénation (A1) qui commence à 0,30 V vs ERH, soit l'oxydation des intermédiaires organiques adsorbés, soit celle du glucose sur un autre état de surface de l'électrode, donnant le pic A2, et enfin le pic d'oxydation A4 pendant la variation négative du potentiel. L'épaule A3 n'est pas visible à ce pH car la concentration en HO⁻ est beaucoup trop faible pour former une quantité significative de Au(OH)₃. Par rapport au milieu alcalin, les pics A2 et A4 sont décalés à des potentiels plus faibles : respectivement 0,88 et 0,90 V vs ERH. Le même phénomène est observé sur la **Figure 85.b**, l'oxydation du glucose par Pt/rGO en milieu phosphate présente les mêmes pics qu'en milieu alcalin mais certains sont décalés. Le pseudo-pic de déshydrogénation B1 apparaît à un potentiel légèrement plus faible : à 0,25 V vs ERH. Le pic d'oxydation principal B2 est situé à 0,53 V vs ERH (contre 0,80 V vs ERH en KOH) et le pic B3 d'oxydation du glucose par les PtO_x est à 0,85 V vs ERH. Tout comme en milieu basique le glucose est réoxydé au retour par la forme réduite du Pt à 0,60 V vs ERH (pic B5). Les oxydes de Pt (PtO_x) sont toujours actifs à haut potentiel comme le montre l'augmentation de j dans la région B4.

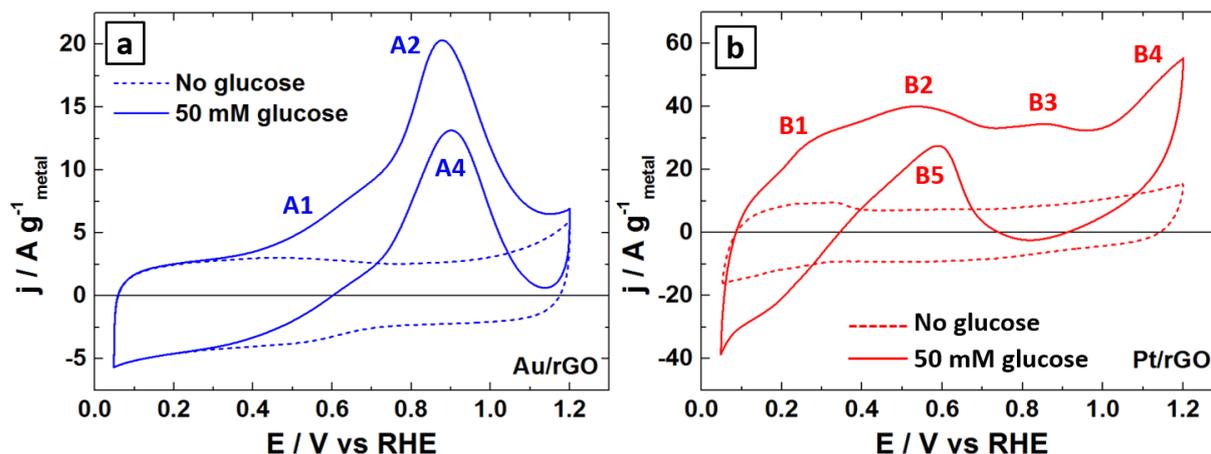


Figure 85. Voltammogrammes de (a) Au/rGO BAE et (b) Pt/rGO enregistrés en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sous N_2 à 20 mV.s^{-1} , en l'absence (----) et en présence (—) de glucose 50 mmol.L^{-1} .

Les courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs Au et Pt ont été enregistrées lors de la variation positive du potentiel et présentées respectivement sur les **Figures 86.a** et **86.b**. L'oxydation du glucose commence à $0,30 \text{ V}$ vs ERH sur tous les catalyseurs Au sauf Au/rGO polyol, pour lequel le potentiel de début de déshydrogénation est décalé à $0,60 \text{ V}$ vs ERH. Ce décalage avait déjà été observé en milieu alcalin pour ce catalyseur. Ici, la densité de courant maximale obtenue avec Au/rGO BAE à $0,88 \text{ V}$ vs ERH est le double de celle obtenue soit avec Au/Vulcan BAE, soit avec Au/GO BAE. Au/rGO synthétisé par la méthode BAE semble plus actif que les autres catalyseurs monométalliques Au. Les courbes de polarisation enregistrées avec les catalyseurs monométalliques Pt en milieu phosphate suivent la même tendance qu'en milieu alcalin : l'activité dépend beaucoup plus du support que de la méthode de synthèse. En effet, les densités de courant générées sur Pt/rGO BAE et Pt/rGO polyol sont très proches, et largement supérieures à celle obtenue sur Pt/Vulcan BAE, elle-même plus élevée que celle sur Pt/GO BAE, à cause de la mauvaise dispersion de l'encre due à l'hydrophobicité du GO réduit comme dans l'étude en milieu alcalin. Cette différence observée selon le support ne peut pas s'expliquer seulement par la différence de taille de particules et de ECSA car la taille moyenne de particules est beaucoup plus grande pour Au/rGO polyol que pour Au/Vulcan BAE, et la valeur de ECSA calculée pour Pt/rGO polyol vaut presque le double de celle de Pt/rGO BAE alors que les signaux d'oxydation du glucose sont très proches. Les densités de courant obtenues sont très inférieures en milieu phosphate par rapport au milieu basique. Ce constat paraît logique car il a été montré que la réaction d'oxydation du glucose nécessitait la formation d'espèces métal- OH_{ads} . Or à ce pH, les hydroxyles sont bien moins présents, ce qui affecte la réactivité du glucose.

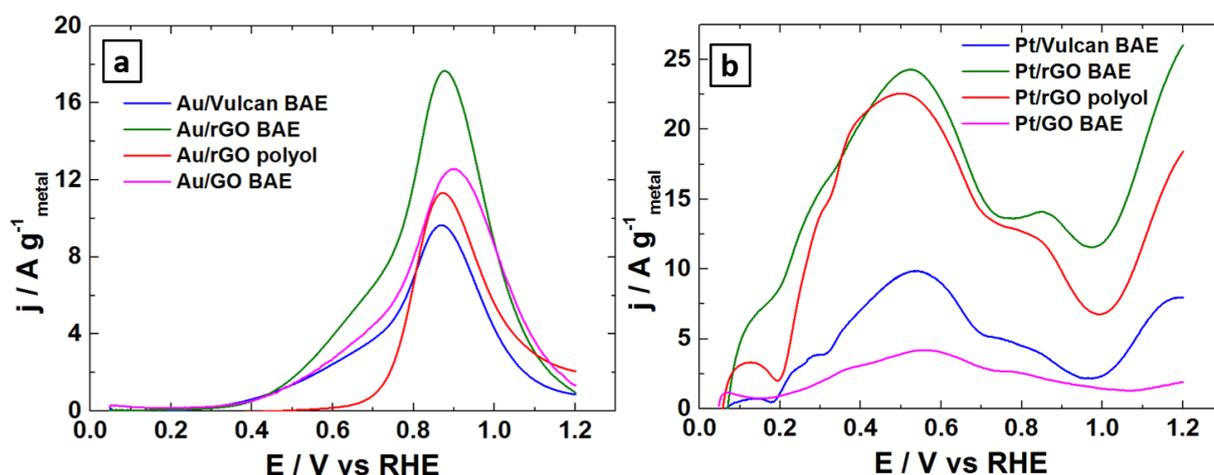


Figure 86. Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs (a) Au et (b) Pt enregistrées en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sous N_2 et en présence de glucose 50 mmol.L^{-1} à 20 mV.s^{-1} , après soustraction du signal de l'électrolyte support.

Les caractérisations électrochimiques des catalyseurs monométalliques en milieu phosphate a souligné une activité plus élevée des catalyseurs supportés sur rGO, à part celle observée sur l'électrode Au/rGO polyol pour laquelle un effet électronique défavorable est encore une fois observé. Les résultats obtenus en milieu phosphate sont cohérents avec les phénomènes observés en milieu alcalin.

V.3.2. Réactivité du glucose sur les catalyseurs bimétalliques

La **Figure 87.a** permet de comparer l'évolution du signal d'oxydation du glucose en fonction de la composition métallique du catalyseur à pH neutre. A la différence du milieu alcalin, c'est Pt/rGO qui semble le plus actif, avec une densité de courant maximale de $25 \text{ A.g}^{-1}_{\text{metal}}$ à $0,53 \text{ V vs ERH}$. Lorsque la quantité de Au augmente pour former les catalyseurs bimétalliques Au_xPt_y , la densité de courant de ce pic de déshydrogénation diminue, alors que le pic d'oxydation entre $0,80$ et $0,90 \text{ V vs ERH}$ augmente. Le catalyseur $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$, catalyseur bimétallique le plus chargé en Au, montre la densité de courant la plus élevée à $0,82 \text{ V vs ERH}$. Ce pic correspond à l'action de Au comme le montre la courbe de polarisation en présence de glucose avec Au/rGO affichant un pic à $0,88 \text{ V vs ERH}$. L'effet synergétique du bimétallique observé en milieu KOH n'est pas suffisant ici pour avoir une densité de courant plus élevée que celle obtenue avec Pt/rGO. La **Figure 87.b** compare les signaux d'oxydation du glucose par différents catalyseurs bimétalliques de même composition. Les catalyseurs $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan BAE}$ et $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO BAE}$, pour lesquels il n'y a pas d'alliage (chapitre 3), montrent un pic de

déshydrogénation bien défini respectivement à 0,50 et 0,60 V vs ERH. Ce pic traduit l'activité du Pt vis-à-vis de l'oxydation du glucose. A l'inverse, sur les courbes de voltammétrie d'Au₇₀Pt₃₀/rGO polyol et Au₇₀Pt₃₀/GO BAE, catalyseurs sous forme d'alliage, le pic de déshydrogénation est inexistant et le courant augmente faiblement à bas potentiel. Cette différence provient du fait que la quantité de Pt disponible en surface pour la réaction est plus faible que dans le cas des alliages. Dans les particules alliées, une partie du Pt n'est pas accessible en surface de la particule et ne réagit donc pas, alors que dans les catalyseurs non alliés, les observations au MET ont montré que la totalité du Pt se trouve sous forme de très petites particules peu agglomérées. La surface catalytique de Pt disponible est donc maximale et permet la déshydrogénation à bas potentiel. Dans une application en anode de pile, il est plus intéressant d'avoir une densité de courant plus élevée à bas potentiel : c'est donc le catalyseur Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE qui présente les meilleures caractéristiques avec une densité de puissance maximale de l'ordre de 15 A.g⁻¹_{metal}. La densité de courant mesurée avec Au₇₀Pt₃₀/rGO polyol semble toutefois faible comparée aux résultats obtenus en milieu alcalin.

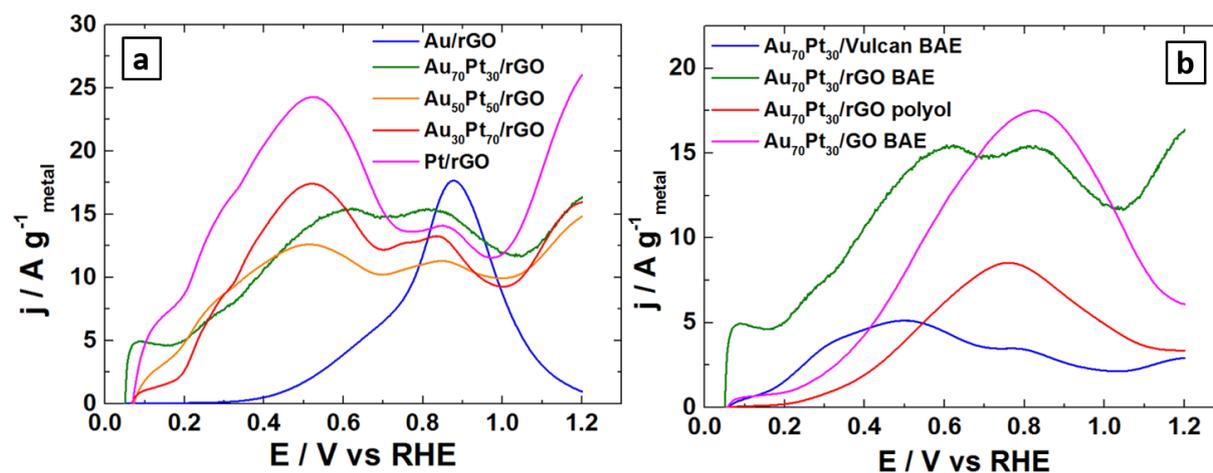


Figure 87. Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs (a) Au/rGO, Pt/rGO, AuPt/rGO BAE et (b) Au₇₀Pt₃₀, enregistrées en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ en présence de glucose 50 mmol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹, après soustraction du signal de l'électrolyte support.

V.3.3. Effet de la température

L'ensemble des caractérisations électrochimiques réalisées jusqu'à présent ont été effectuées à température ambiante, à environ 20 °C. Or, la température corporelle normale se situe aux alentours de 37 °C, il est donc nécessaire de savoir comment se comportent les catalyseurs en fonction de la température en vue de l'implantation future. Les courbes de polarisation des électrodes Au/rGO et Pt/rGO en milieu phosphate et en présence de glucose (**Figures 88.a** et **88.c**), ont été enregistrés en faisant varier la température entre 5 et 40 °C, le glucose se dégradant

au-delà. Avec Au/rGO, la densité de courant d'oxydation augmente avec la température, la réaction est exothermique. Le comportement de Pt est différent : les deux étapes du mécanisme d'oxydation du glucose évoluent différemment. La densité de courant du pic d'oxydation entre 0,60 et 0,70 V vs ERH augmente avec la température mais la déshydrogénation à bas potentiel est à l'inverse favorisée à basse température. Cette évolution traduit le caractère endothermique de la déshydrogénation. Ce phénomène avait déjà été constaté par Essis Yei et al. [310] qui l'avait expliqué par l'interconversion de plus en plus importante du glucose en fructose, moins réactif en déshydrogénation car il ne possède pas d'atome hydrogène lié à son carbone hémiacétalique, lorsque la température augmente. Largeaud a montré par des mesures polarimétriques que 81 % du D-glucopyranose était sous la forme anomérique β en solution aqueuse basique. [311] Or l'anomère α , moins réactif en déshydrogénation à cause de la position axiale du groupement OH sur le carbone C1, est favorisé avec l'augmentation de température, raison pour laquelle l'intensité du pic de déshydrogénation diminue. [30] A partir des tracés et à un potentiel d'électrode donné, on peut estimer l'énergie d'activation E_a de la réaction d'oxydation du glucose à partir de la loi d'Arrhenius (**Eq. 5.1**) :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

avec k, la constante de vitesse, A la constante pré-exponentielle ou facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

La formulation électrochimique de la loi d'Arrhenius, à potentiel et concentration de l'espèce électroactive fixes, est donnée par l'**Eq. 5.2**. [36, 312]

$$\left(\frac{d \log(j)}{d(1/T)}\right)_{E, c_i} = -\frac{E_a}{2,3R} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

avec j la densité de courant. L'enthalpie d'activation électrochimique a été définie par Gileadi [37] et correspond précisément à l'énergie d'activation E_a qui peut être calculée par l'**Eq. 5.2** en traçant $\log(j)$ en fonction de $1/T$ (**Figures 88.b** et **88.d**).

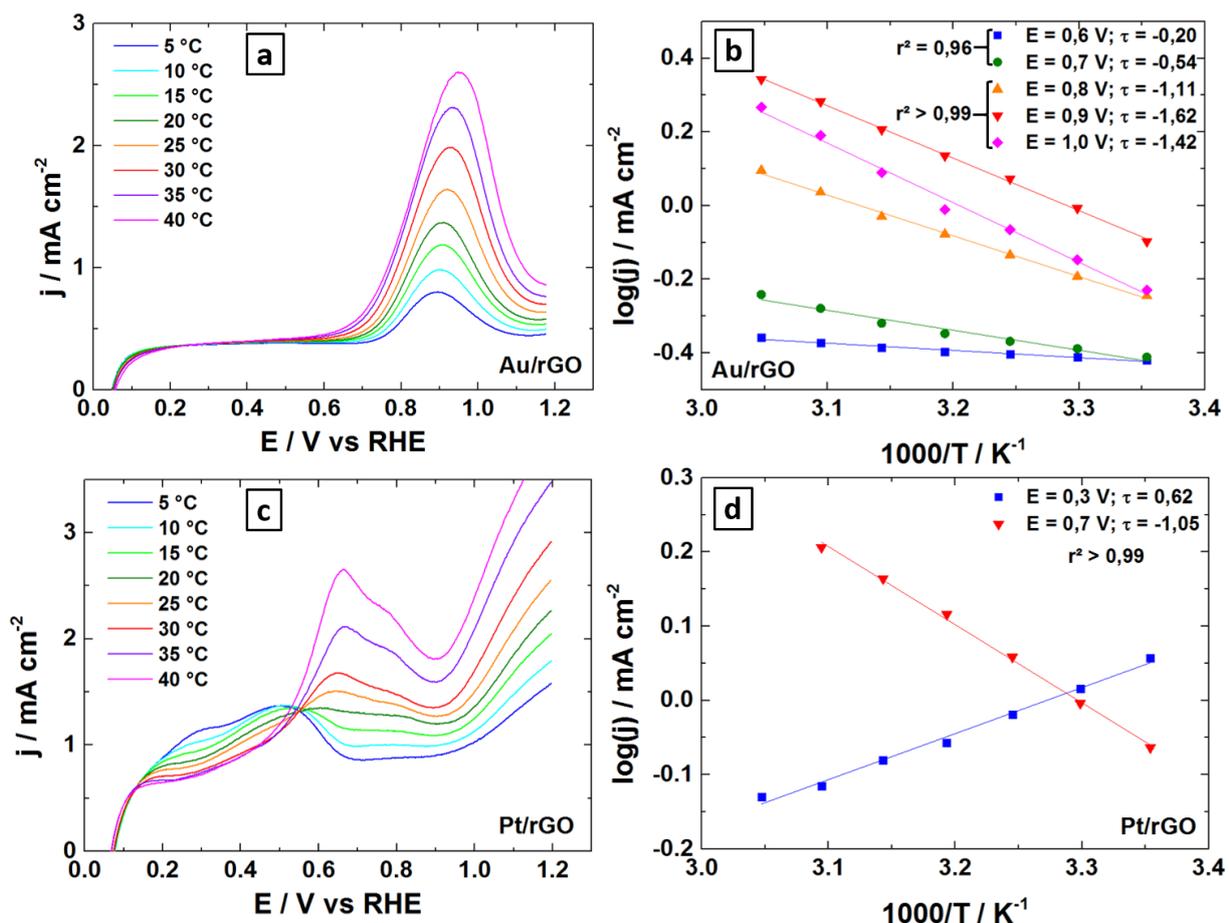


Figure 88. Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs (a) Au/rGO et (c) Pt/rGO enregistrées en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ en présence de glucose 50 mmol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹ et à différentes températures. Représentation de log(j) en fonction de 1000/T et droites d'Arrhenius pour (b) Au/rGO et (d) Pt/rGO.

Les énergies d'activation E_a calculées pour Au/rGO sont présentées dans le **Tableau 10** :

Tableau 10. Energies d'activation pour l'électro-oxydation du glucose sur Au/rGO en milieu phosphate, calculées à partir de la **Figure 88.b**.

E (V vs ERH)	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
E_a (kJ.mol ⁻¹)	3,8	10,3	21,2	31,0	27,2

E_a est très dépendante du potentiel considéré. Trois domaines d'énergie sont distingués : [313]

- $E_a < 25$ kJ.mol⁻¹ : la réaction est régie par la diffusion des espèces,
- $E_a > 50$ kJ.mol⁻¹ : la réaction est régie par l'adsorption des espèces,
- 25 kJ.mol⁻¹ < E_a < 50 kJ.mol⁻¹ : le régime de la réaction est mixte.

Sur Au, la cinétique de la réaction électrochimique est donc plutôt limitée par la diffusion. Pour le Pt, les valeurs de E_a calculées à 0,30 V correspondant à la région de déshydrogénation et à

0,70 V sont respectivement de -12 et 20 kJ.mol⁻¹. L'énergie d'activation négative confirme le caractère endothermique de la réaction de déshydrogénation.

Pour conclure, l'électro-oxydation du glucose sur les catalyseurs abiotiques Au et Pt requièrent une relativement faible énergie d'activation. La cinétique de réaction est principalement limitée par la diffusion des espèces. Toutefois, Pt perd un peu d'activité à bas potentiel lorsque la température est plus élevée, comme dans le cas de la future pile implantée.

V.3.4. Influence de la présence d'anions chlorures

Les mesures électrochimiques ont été jusque-là réalisées en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ dépourvu de chlorures car ceux-ci inhibent l'activité catalytique des métaux en s'adsorbant de manière irréversible à leur surface. [63-65] Nonobstant, la pile une fois son développement terminé sera implanté dans un milieu biologique riche en anions Cl⁻, dans lequel aucun pic d'oxydation du glucose n'a été détecté en CV. Il est par conséquent nécessaire de caractériser l'influence de la présence et de la concentration des chlorures sur l'oxydation du glucose avec ces catalyseurs, pour déterminer une concentration « limite acceptable ». Dans cette optique, des chronoampérométries ont été menées sur certains catalyseurs avec des injections successives de glucose et de KCl. La **Figure 89.a** montre qu'à 0,60 V vs ERH, la densité de courant augmente après injection de 5 mmol.L⁻¹ de glucose, correspondant à la réaction d'oxydation catalysée par Au₇₀Pt₃₀/rGO. Une fois le régime stationnaire atteint, 1 mmol.L⁻¹ de KCl est introduit : le courant chute et devient négatif, indiquant que les Cl⁻ se sont adsorbés et que le glucose n'est plus oxydé, tous les sites actifs métalliques sont bloqués. La même expérience sur Pt/rGO (**Figure 89.b**) atteste d'une meilleure résistance à l'adsorption des Cl⁻ de Pt seul, pour lequel il faut 3 mmol.L⁻¹ de KCl pour annuler le courant d'oxydation.

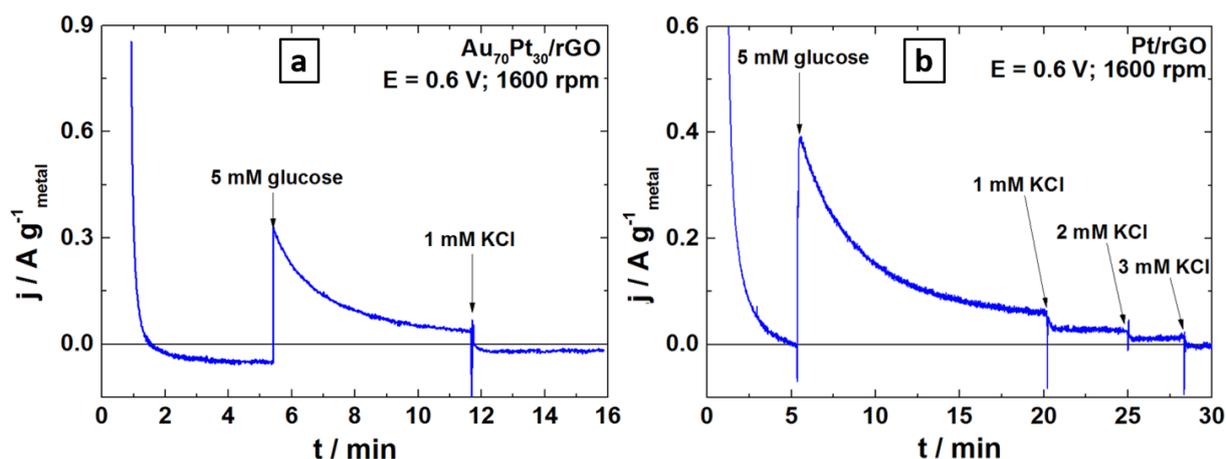


Figure 89. Chronoampérogrammes des catalyseurs (a) Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE et (b) Pt/rGO BAE enregistrés en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ sous N₂ avec des ajouts de glucose et de KCl, à E = 0,6 V vs ERH et à 1600 rpm.

Pour confirmer cette différence de résistance à l'adsorption des chlorures, des courbes de polarisation ont été réalisées dans une solution de phosphate contenant du glucose 50 mmol.L⁻¹ en faisant varier la concentration de Cl⁻ (**Figure 90**). Ces courbes de polarisation montrent que le catalyseur Au/rGO est beaucoup plus affecté par la quantité croissante de chlorures que les électrodes Au₇₀Pt₃₀/rGO et Pt/rGO. A 160 mmol.L⁻¹ de Cl⁻, le voltammogramme est presque superposé à celui réalisé en milieu support, le glucose n'est quasiment plus oxydé. En revanche, la diminution de la densité de courant est moins forte pour Pt/rGO lorsque la concentration en Cl⁻ augmente. La densité de courant du pic d'oxydation du glucose à 0,58 V vs ERH est passée de 80 A.g⁻¹_{metal} à 60 A.g⁻¹_{metal} lorsque la concentration de Cl⁻ varie de 0 à 160 mmol.L⁻¹. Le comportement d'Au₇₀Pt₃₀/rGO est pratiquement identique : la présence de seulement 30 wt. % de Pt améliore remarquablement la résistance du catalyseur bimétallique (majoritaire en Au) à l'adsorption des chlorures.

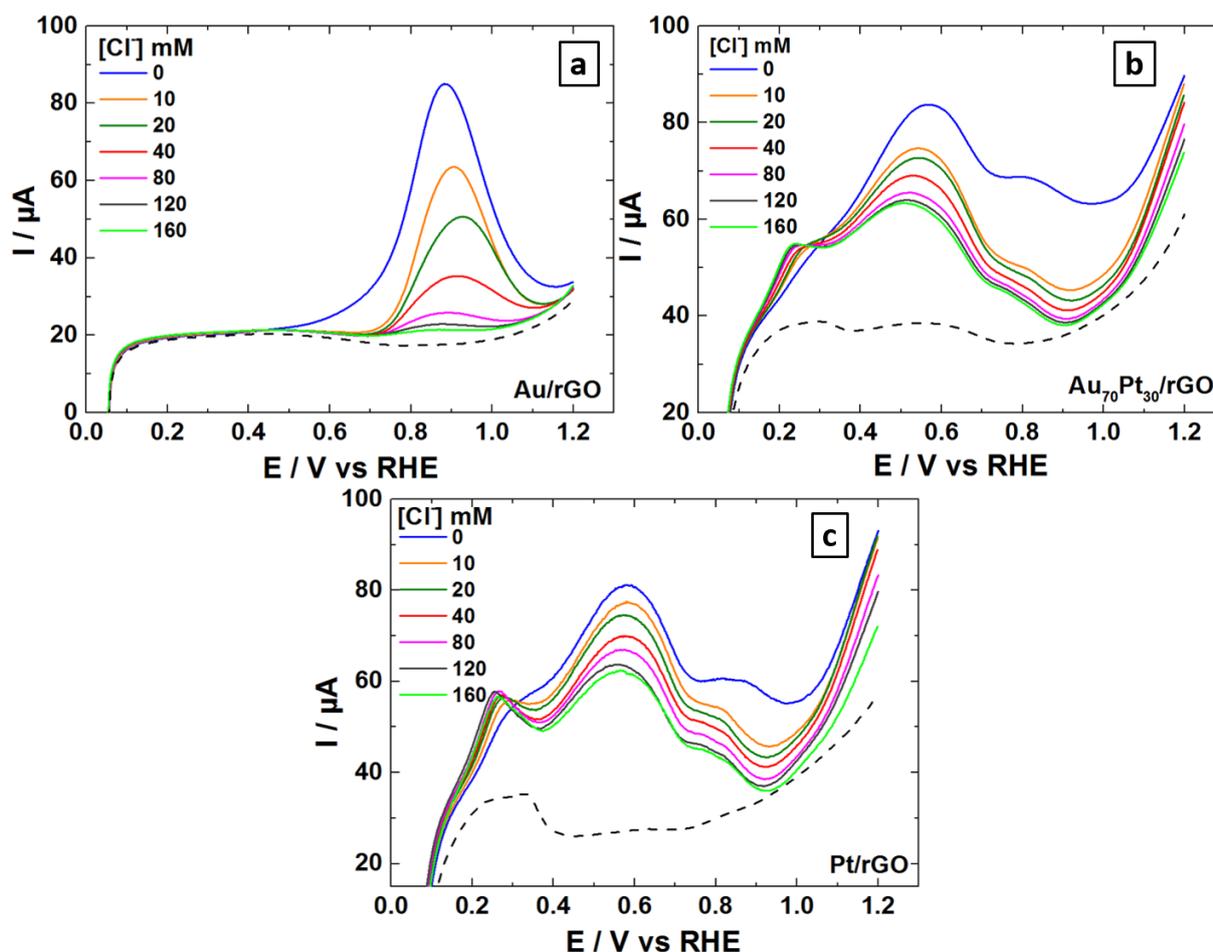


Figure 90. Courbes de voltammétrie linéaire des catalyseurs (a) Au/rGO BAE, (b) Au₇₀Pt₃₀/rGO BAE et (c) Pt/rGO BAE enregistrées en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ sous N₂ à 20 mV.s⁻¹ en présence de glucose 50 mmol.L⁻¹ à différentes concentrations de Cl⁻. Courbes pointillées : courbe de polarisation en l'absence de glucose.

Attention cependant, il faut garder à l'esprit dans cette étude que la surface de l'électrode de travail est extrêmement petite (7 mm²). Pour une concentration de 160 mmol.L⁻¹ de Cl⁻, la saturation et le blocage de la surface est beaucoup plus rapide que pour une anode de pile de plus grande surface (de l'ordre du cm²).

V.4. Etude de la réaction de réduction d'oxygène (ORR) sur Pt/Vulcan et Fe/N-rGO

La pile étant constituée d'une anode et d'une cathode, la réaction de réduction d'oxygène (ORR) a été brièvement étudiée. N'étant pas le cœur du sujet, cette étude a pour but de valider l'activité en ORR d'un catalyseur modèle Pt/Vulcan utilisé tout au long de la thèse, et de Fe/N-rGO, catalyseur destiné à la pile développée, et fourni par un laboratoire partenaire du projet. Les courbes de réduction d'oxygène en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ saturé en O₂ et à

différentes vitesses de rotation de l'électrode sont présentées sur la **Figure 91.a** pour l'électrode Pt/Vulcan et **91.c**, pour Fe/N-rGO. A partir des données extraites de ces courbes de polarisation, le nombre d'électrons transférés pendant la réaction a été calculé par application de la loi de Levich (**Figures 91.b** et **91.d**) sur les paliers de diffusion. [43] Les courbes d'ORR se divisent en trois parties : le régime d'activation à haut potentiel (I proche de 0), le régime cinétique pendant l'augmentation du courant de réduction, et le palier de courant limité par la diffusion. [314] Le nombre d'électrons transférés calculé par la loi de Levich est de 3,7 pour Pt/Vulcan et 3,5 pour Fe/N-rGO, ce qui laisse plutôt supposer un mécanisme de réduction à 4 électrons de O_2 en H_2O .

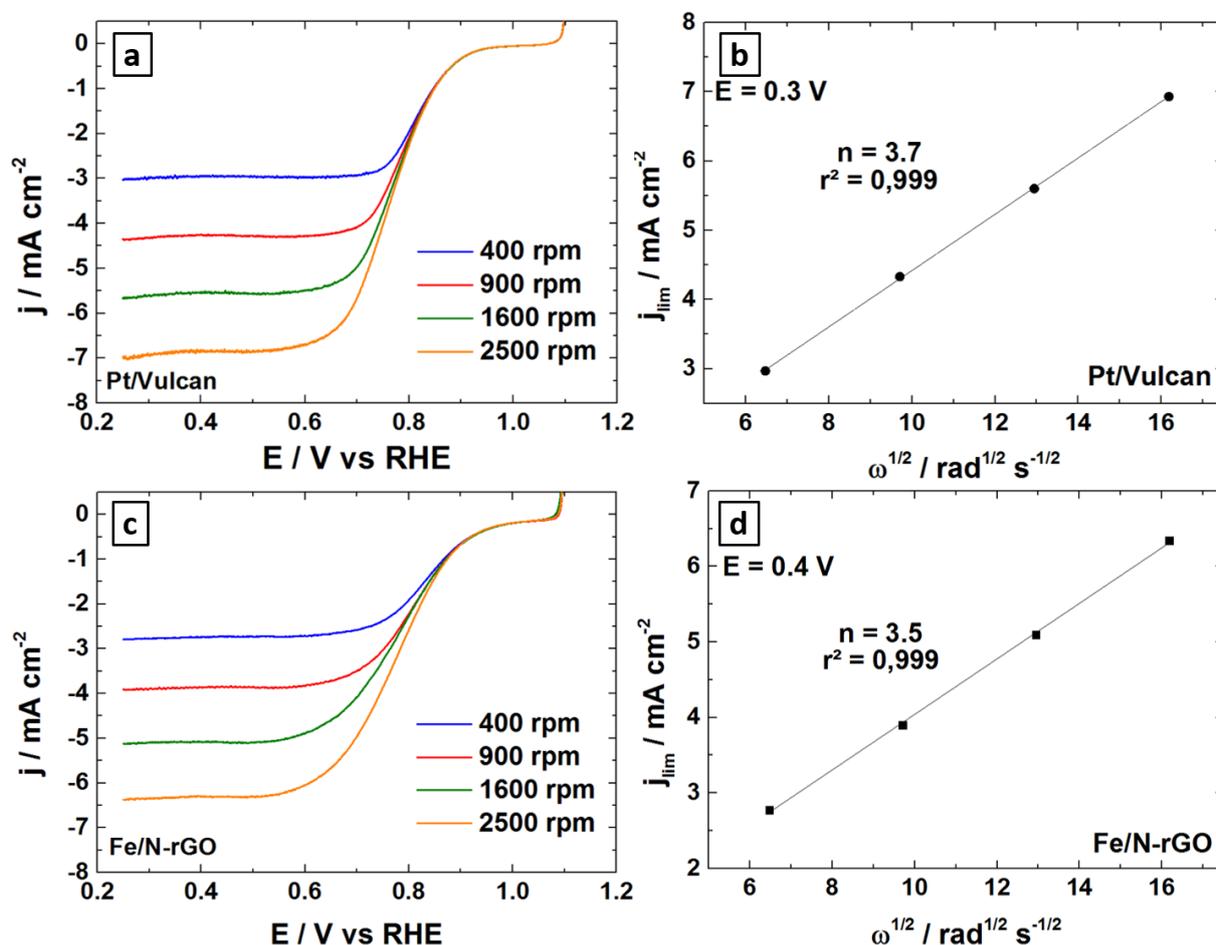


Figure 91. Courbes de polarisation des catalyseurs (a) Pt/Vulcan et (c) Fe/N-rGO enregistrées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ saturé en O_2 à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à différentes vitesses de rotation de RDE. Représentation graphique de la loi de Levich pour (b) Pt/Vulcan et (d) Fe/N-rGO.

Les deux catalyseurs sont bien actifs en ORR, mais un autre paramètre est également important dans le cas d'une pile sans membrane séparatrice (dans laquelle les réactifs sont mélangés) : c'est la sélectivité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en présence de glucose. Ce dernier doit interférer le moins possible dans la réaction ORR ; c'est la raison pour laquelle la tolérance au glucose en ORR a été testée pour les deux catalyseurs. Pour ce faire, des voltammétries linéaires

ont été effectuées dans l'électrolyte basique saturé en O_2 contenant différentes concentrations de glucose. Ces courbes de polarisation sont présentées sur la **Figure 92**. Pour le catalyseur Pt/Vulcan, l'introduction de 5 et 10 $mmol.L^{-1}$ de glucose fait diminuer l'OCV et le courant de réduction observé sur le palier. Le catalyseur Fe/N-rGO montre quant à lui une meilleure tolérance à la présence de glucose car la valeur de l'OCV n'est pratiquement pas affectée lorsque la concentration du sucre augmente, et le courant de réduction diminue légèrement pour 10 $mmol.L^{-1}$ introduit. Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ mesurés à 900 rpm sont : 0,798 V vs ERH pour Pt/Vulcan et 0,814 V vs ERH pour Fe/N-rGO.

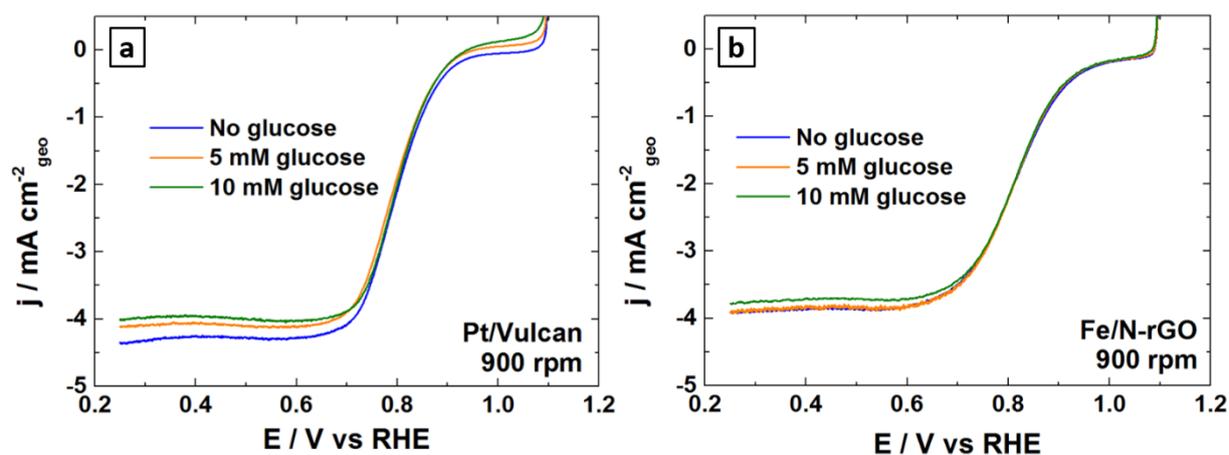


Figure 92. Courbes de polarisation de (a) Pt/Vulcan et (b) Fe/N-rGO enregistrées en milieu KOH 0,1 $mol.L^{-1}$ saturé en O_2 à $5 mV.s^{-1}$, à 900 rpm et à différentes concentrations de glucose.

Les résultats des expériences de ORR sont résumés dans le **Tableau 11**. Les deux catalyseurs testés sont actifs pour réduire O_2 en H_2O . Pt/Vulcan est un très bon catalyseur cathodique, mais seulement à deux conditions : il doit être utilisé dans une pile équipée d'une membrane séparatrice, où les réactifs ne sont pas en contact, et son utilisation doit être limitée à court terme car le Pt est progressivement empoisonné par les produits d'oxydation. Fe/N-rGO montre une plus grande tolérance au glucose lors de la réaction de réduction d'oxygène. Par conséquent, son utilisation en cathode d'une pile à combustible sans membrane peut être envisagée.

Tableau 11. Paramètres extraits des courbes d'ORR de la **Figure 92** selon la concentration de glucose.

900 rpm	Pt/Vulcan 20 wt. %			Fe/N-rGO 2 wt. %			
	[glucose]	$E_{1/2}$ / V vs ERH	OCV / V vs ERH	j à 0,30 V vs ERH / $mA.cm^{-2}$	$E_{1/2}$ / V vs ERH	OCV / V vs ERH	j à 0,30 V vs ERH / $mA.cm^{-2}$
0		0,797	1,067	4,33	0,814	1,089	3,89
5 mM		0,793	0,953	4,10	0,815	1,088	3,88
10 mM		0,800	0,938	3,99	0,818	1,085	3,75

V.5. Conclusions sur l'activité des catalyseurs pour l'électro-oxydation du glucose

L'électroactivité des catalyseurs pour l'oxydation du glucose a été étudié par des mesures voltammétriques et chronoampérométriques. Les catalyseurs monométalliques de Pt se sont révélés être particulièrement actifs à bas potentiel pour la déshydrogénation du glucose. La réactivité du glucose est plus forte en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ car elle est croissante avec le pH, c'est pourquoi les densités de courant obtenues en milieu phosphate sont moins élevées. Les différences d'électroactivité constatées entre les catalyseurs sont cohérentes entre les deux milieux : elles dépendent du support, de la composition métallique et de la méthode de synthèse utilisée. Le support rGO améliore globalement les performances électrocatalytiques notamment avec les catalyseurs contenant de Pt. Pour ces derniers, la synthèse polyol est préconisée, mais cette méthode est peu adaptée dans le cas de Au, la cinétique de réduction étant difficilement contrôlable. De plus, ces catalyseurs bimétalliques alliés synthétisés par la méthode polyol sont moins actifs en déshydrogénation à bas potentiel, car l'électrode de Pt est moins accessible en surface des nanoparticules. La synthèse BAE sera donc préférée pour les catalyseurs Au et AuPt. Le support GO quant à lui ne permet pas d'atteindre des performances catalytiques comparables aux catalyseurs supportés sur Vulcan et rGO ; son utilisation n'est donc pas envisagée dans ce projet. Les tests chronoampérométriques ont mis en lumière la meilleure stabilité de Au et du support rGO. Ils ont également révélé les limites des catalyseurs monométalliques Pt : leur faible stabilité due à l'empoisonnement de la surface par les produits de réaction. De plus, l'augmentation de la température diminue l'activité de Pt à bas potentiel. En outre, la présence de chlorures, inévitable dans le milieu biologique auquel est destinée la future pile glucose/O₂, constitue un des principaux problèmes à surmonter car ils s'adsorbent fortement sur les métaux, particulièrement sur Au. Compte tenu de cela, les catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode BAE et supportés sur rGO, les plus actifs, sont les meilleurs candidats pour être utilisés en anode de pile. Ils tirent parti de l'activité du Pt à bas potentiel et de l'activité et la stabilité de Au à plus haut potentiel, toutes améliorées et stabilisées par le rGO. Les tests en pile, présentés dans le chapitre suivant, permettront de trancher sur la véritable activité et stabilité des catalyseurs dans un système galvanodynamique et non plus potentiodynamique.

Chapitre VI. Performances des catalyseurs en anode de pile à combustible

L'étude des performances a été réalisée dans une pile glucose/O₂ présentée au paragraphe II.4.8. Seront détaillées dans ce chapitre les données obtenues dans différentes configurations : en milieu alcalin, en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ avec membrane, puis en tampon phosphate contenant des ions chlorure (tampon phosphate salin PBS) avec membrane et enfin en tampon PBS sans membrane en vue de l'implantation. Les résultats répondront aux multiples objectifs suivants : déterminer l'effet du support et l'influence de la composition métallique sur l'oxydation du glucose à l'anode et de statuer sur les performances et la stabilité des catalyseurs dans les différentes conditions. A la fin de ce chapitre, le ou les catalyseurs les plus adaptés à l'utilisation en pile implantée seront déterminés.

VI.1. Définition des conditions expérimentales

VI.1.1. Validation de la méthode

La chronoampérométrie par paliers (CPP) est une méthode couramment utilisée dans les tests en pile. L'interprétation et la comparaison des résultats sont toutefois très compliquées car elles dépendent fortement de la durée de chaque palier de courant. [38] Ces informations ne sont parfois pas indiquées dans les publications scientifiques. [106, 107] Pourtant en CPP, les tensions doivent être relevées lorsqu'elles sont stables car dans le cas contraire elles sont surestimées. [116] Afin de s'affranchir de cette subjectivité de mesure, il a été choisi d'utiliser une décharge galvanodynamique (DGD) qui permet d'appliquer une variation continue et régulière de courant. La **Figure 93** montre que l'évolution de la tension de pile mesurée dépend de la vitesse de variation du courant. Les courbes de polarisation et de puissance obtenues avec une variation de 0,2 $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$ sont les plus proches de celles obtenues par la méthode CPP, c'est donc cette vitesse qui a été retenue. Avec 0,4 $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$ la chute ohmique est sous-estimée jusqu'à 350 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

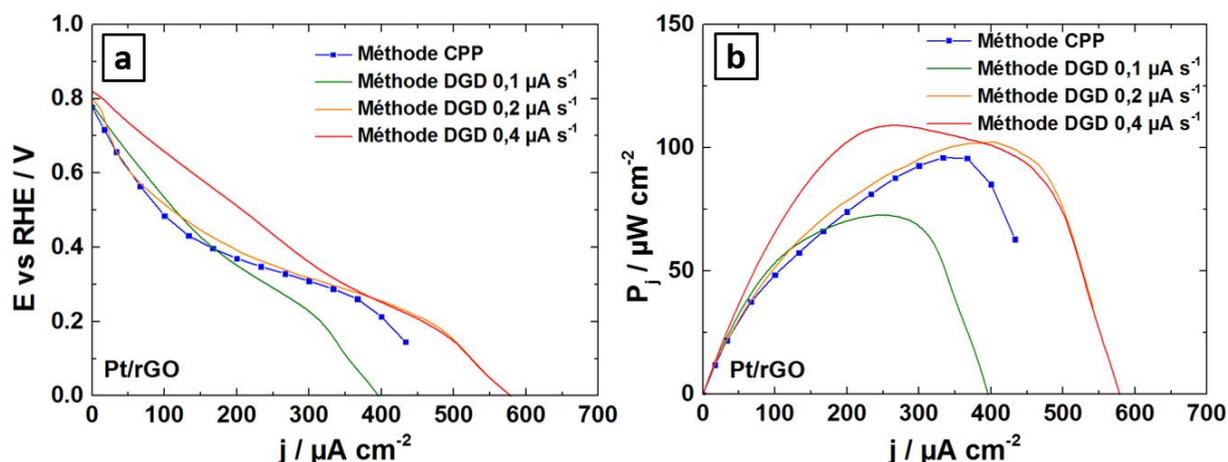


Figure 93. (a) Courbes de polarisation et (b) courbes de densité de puissance enregistrées avec les différentes méthodes en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + glucose 50 mmol.L^{-1} . Anode Pt/rGO, cathode Pt/Vulcan.

VI.1.2. Optimisation du taux de charge métallique des électrodes

L'optimisation des performances d'une pile est notamment conditionnée par la valeur du potentiel anodique qui doit être le plus faible possible. Avant de comparer les comportements des catalyseurs anodiques entre eux, il est primordial de définir la charge métallique amenant au plus bas potentiel d'anode. La **Figure 94** montre l'effet de cette charge métallique sur l'évolution du potentiel anodique au cours des mesures en milieu alcalin. Les tests réalisés sur le catalyseur monométallique Au/Vulcan (**Figure 94.a**) et bimétallique $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}$ /Vulcan (**Figure 94.b**) ont révélé que le potentiel reste le moins élevé sur toute la gamme de densité de courant respectivement pour une charge optimale de $0,20 \text{ mg}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$ et $0,19 \text{ mg}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$. La charge métallique de $0,24 \text{ mg}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$ est légèrement défavorable car la quantité déposée de catalyseur devient trop importante : le nombre de sites actifs pour l'oxydation du glucose n'est pas plus élevé mais la contribution capacitive du courant augmente à cause de l'ajout d'une épaisseur supplémentaire de la couche d'encre. La charge métallique de $0,20 \text{ mg}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$ est donc retenue pour la fabrication des électrodes de la pile. Le volume d'encre correspondant est adapté à chaque catalyseur selon les résultats obtenus en ATG.

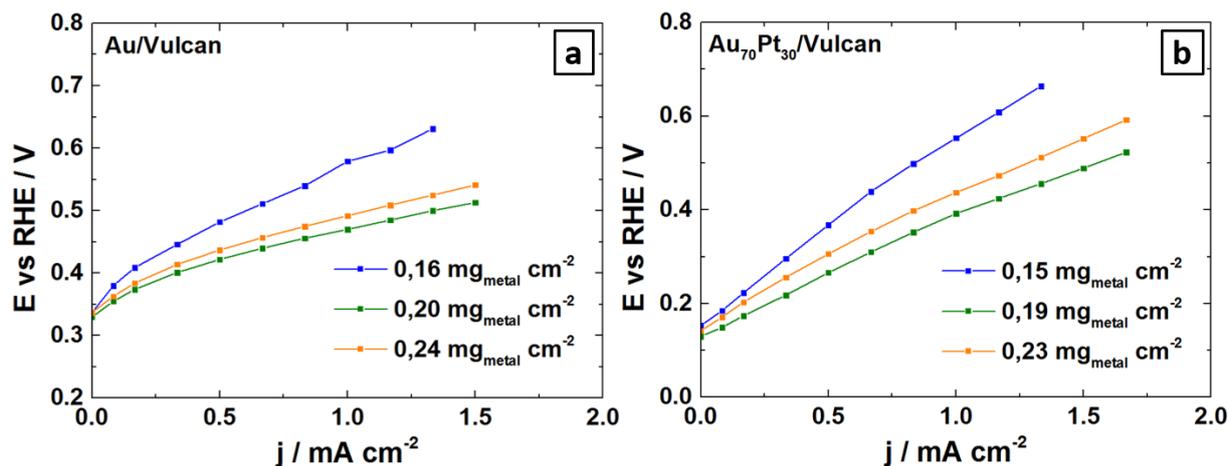


Figure 94. Évolution du potentiel E_{an} mesuré selon la charge métallique de l'anode en milieu KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + glucose 50 mmol.L^{-1} . (a) Anode Au/Vulcan et (b) Anode $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}$ /Vulcan.

VI.1.3. Réaction limitante dans la pile

La tension de la pile U est définie comme la différence entre les potentiels de la cathode et de l'anode $E_{cat} - E_{an}$, à laquelle sont soustraites les surtensions et la chute ohmique éventuelles. Le catalyseur limitant peut être identifié comme celui montrant la plus grande variation de potentiel par rapport à son OCP. L'évolution des E_{cat} et E_{an} pour deux catalyseurs Au/rGO et Pt/rGO en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un bullage de O_2 dans le compartiment cathodique (**Figure 95.a**) indique une variation plus importante des potentiels anodiques : $\Delta E_{an} = 0,32 \text{ V}$ contre $\Delta E_{cat} = 0,12 \text{ V}$ pour Au, et $\Delta E_{an} = 0,35 \text{ V}$ contre $\Delta E_{cat} = 0,24 \text{ V}$ pour Pt. La concentration de saturation de O_2 dissous dans le milieu phosphate à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ est estimée à $0,88 \text{ mmol.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, valeur donnée par la littérature pour le milieu phosphate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. [315] Le même phénomène est observé sur la **Figure 95.b**, où ΔE_{cat} du catalyseur Fe/N-rGO est inférieur à ΔE_{an} pour Au et Pt. Dans cette expérience, la pile ne comporte pas de membrane séparatrice et est ouverte à l'air libre. Par conséquent la concentration de O_2 dissous est plus faible. Dans les deux cas de figure, la comparaison des potentiels montrent que le fonctionnement de la pile est limité par l'oxydation du glucose à l'anode.

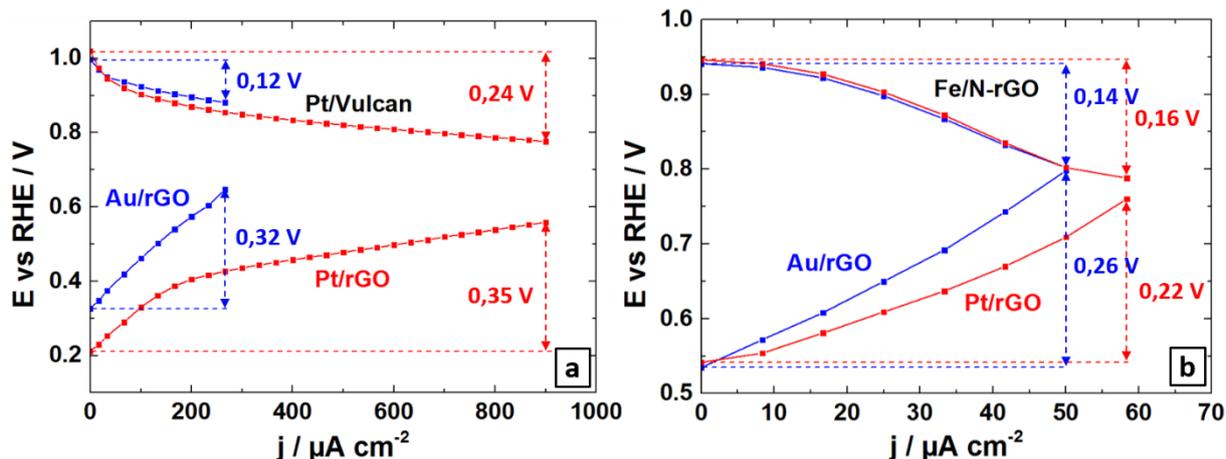


Figure 95. Évolution des potentiels E_{an} et E_{cat} mesurés en milieu (a) phosphate 0,2 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹ et (b) PBS + glucose 5 mmol.L⁻¹ sans membrane et sous air.

VI.2. Performances de la pile en milieu alcalin et phosphate

Les résultats des tests en pile sont représentés par les courbes de polarisation et de densité de puissance. Toutefois, il est également important de visualiser séparément l'évolution de E_{an} et E_{cat} afin d'expliquer précisément l'origine de la modification de la tension de pile. Pour rappel, dans chacun des tests abordés dans ce chapitre, un bullage d'azote et d'oxygène est réalisé respectivement dans les compartiments anodique et cathodique.

VI.2.1. Effet du support de catalyseur et de la méthode de synthèse sur les performances

La **Figure 96.a** représente les courbes de polarisation et de densité de puissance en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹ des catalyseurs Au et Au₇₀Pt₃₀ synthétisés par la méthode BAE. L'évolution des potentiels E_{an} et E_{cat} est présentée sur la **Figure 96.b**. La valeur de l'OCV est de 0,79 V pour les deux catalyseurs bimétalliques indépendamment du support, et supérieure à celle du catalyseur Au grâce à la présence de Pt. Cette différence d'OCV est uniquement due à l'anode car l'OCP de la cathode est le même pour chacun des 4 tests. La différence des E_{an} des catalyseurs bimétalliques apparaît dès qu'un courant non nul est appliqué, et s'accroît à mesure que la densité de courant augmente. La limitation de la réaction par le transport de matière (visible par l'accélération de la chute de la tension) débute à une densité de courant plus faible pour Au₇₀Pt₃₀/Vulcan (270 $\mu A.cm^{-2}$) que pour Au₇₀Pt₃₀/rGO

($460 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Pour ce dernier catalyseur, la tension étant plus élevée à j identique, la densité de puissance maximale atteinte est de $120 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, contre $80 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan}$. Ces résultats sont en accord avec les courbes de polarisation qui montraient un potentiel de début d'oxydation du glucose identique (traduit par E_{an} identique) mais une densité de courant d'oxydation du glucose supérieure pour le catalyseur supporté sur rGO. Dans le cas du catalyseur monométallique Au, une légère différence d'OCP (80 mV) est observée entre Au/Vulcan et Au/rGO, contrairement aux résultats obtenus par les courbes de polarisation où l'oxydation du glucose commençait à 0,30-0,35 V vs ERH. L'OCP supérieur mais également l'augmentation de E_{an} moins rapide pour Au/rGO se traduisent par la chute de tension moins prononcée. En conséquence, la densité de puissance P_j max ($54 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) est deux fois plus élevée qu'avec Au/Vulcan.

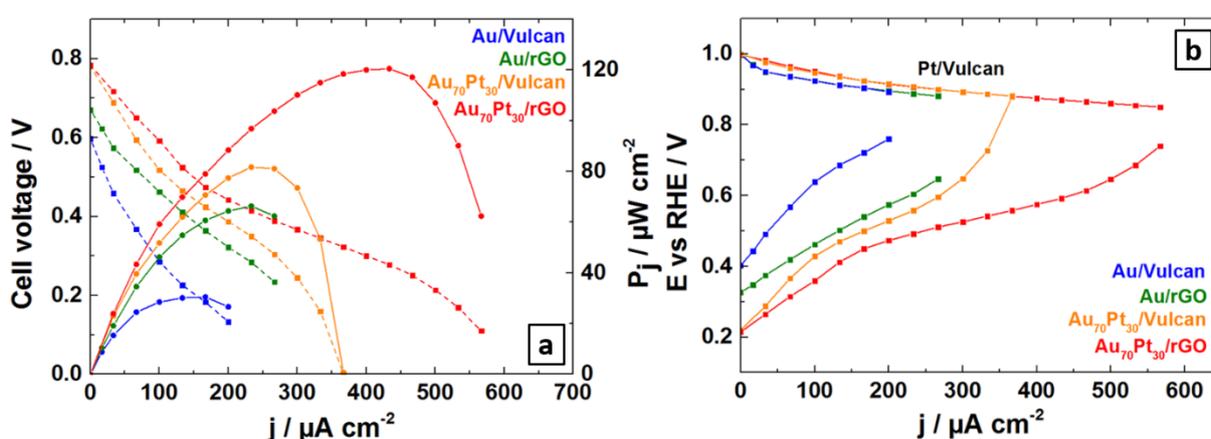


Figure 96. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de densité de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu phosphate $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ + glucose $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Pt/Vulcan.

Comme précédemment, la tension et la densité de courant atteintes par les catalyseurs Pt/rGO sont plus élevées que celles obtenues avec Pt/Vulcan, quelle que soit la méthode de synthèse. Les courbes de densité de puissance de la **Figure 97.a** montrent la différence de P_j max entre les catalyseurs Pt/rGO ($160\text{-}180 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) et Pt/Vulcan ($90\text{-}105 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). L'évolution des potentiels sur la **Figure 97.b** montre que pour les deux supports, la synthèse polyol favorise l'activité électrochimique de Pt en oxydation du glucose. La caractérisation électrochimique présentée au chapitre 5 avait déjà montré cette différence entre les catalyseurs Pt/Vulcan et Pt/rGO à l'exception de Pt/Vulcan polyol dont le signal d'oxydation du glucose était comparable à celui de Pt/rGO. Ce n'est pas le cas dans la pile. De plus, il est intéressant de remarquer que la limitation de la réaction anodique par le transport de matière correspond toujours au même potentiel d'anode, autour de $0,60 \text{ V}$ vs ERH. Cela signifie que la performance de l'anode se joue avant ce potentiel par la réduction de la chute ohmique (responsable de

l'augmentation de E_{an} après l'activation électrochimique), les OCP étant tous très proches à 0,20 V vs ERH. En outre, l'allure des courbes E_{an} des catalyseurs bimétalliques (**Figure 96.b**) et Pt monométalliques (**Figure 97.b**) est identique, notamment par l'apparition du régime d'activation avant $150 \mu A \cdot cm^{-2}$.

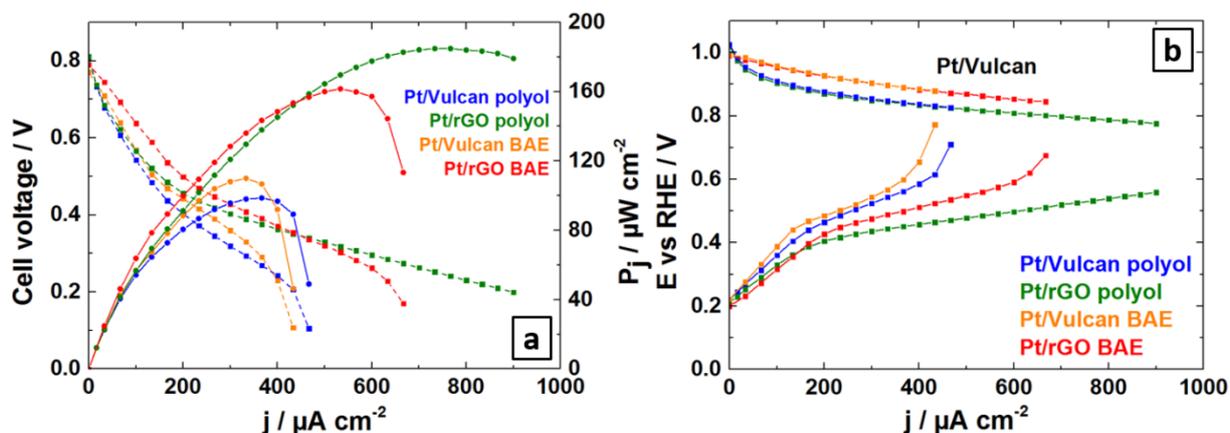


Figure 97. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de densité de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu phosphate $0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ + glucose $50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Pt/Vulcan.

L'influence de la méthode de synthèse sur le comportement des anodes Au et $Au_{70}Pt_{30}$ a également été étudiée en milieu KOH. Les résultats figurant en **Figure 98** et **99** confirment les conclusions précédentes (Chapitre 5) : la chute ohmique la plus faible concerne Au/Vulcan polyol qui est plus actif que Au/Vulcan BAE. De plus, l'OCP de Au/rGO polyol est supérieur de 130 mV à celui de Au/rGO BAE ; cela concorde avec le potentiel de début d'oxydation du glucose plus élevé de Au/rGO polyol, relevé sur les courbes de polarisation. Les catalyseurs $Au_{70}Pt_{30}$ synthétisés par voie polyol présentent une activité moins élevée en anode que celle obtenue sur $Au_{70}Pt_{30}/rGO$ BAE. La présence simultanée des deux métaux séparés semblerait donc avantageuse pour abaisser l'OCP des anodes bimétalliques. Les P_j obtenues avec les catalyseurs $Au_{70}Pt_{30}$ polyol sont plus faibles que celles obtenues avec les mêmes catalyseurs préparés par la méthode BAE. Ces résultats et les précédents obtenus pour Au/rGO polyol permettent d'affirmer que le support rGO n'est pas du tout adapté à la synthèse polyol de nanoparticules Au actives ou de nanoparticules alliées à faible taux de Pt, mais convient tout-à-fait pour le Pt monométallique.

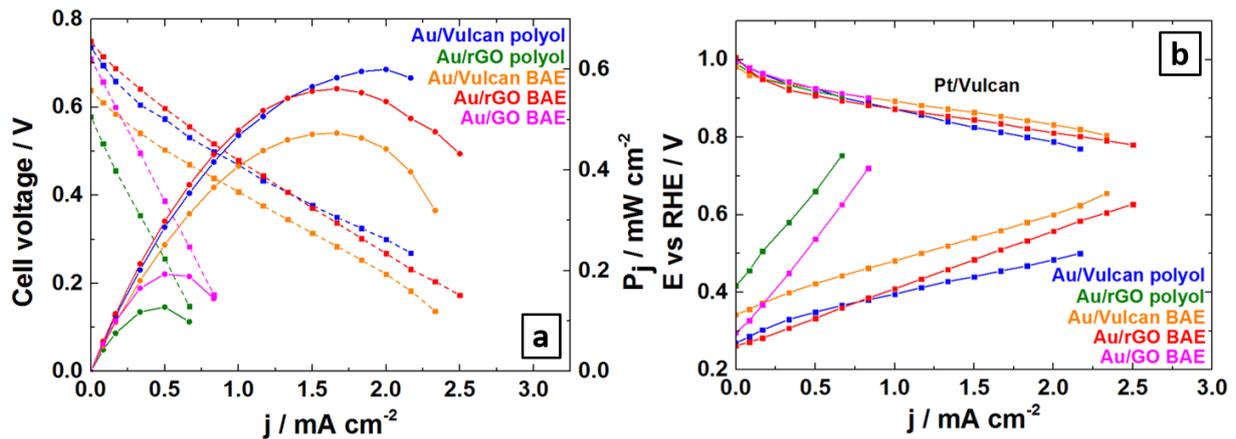


Figure 98. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de densité de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Pt/Vulcan.

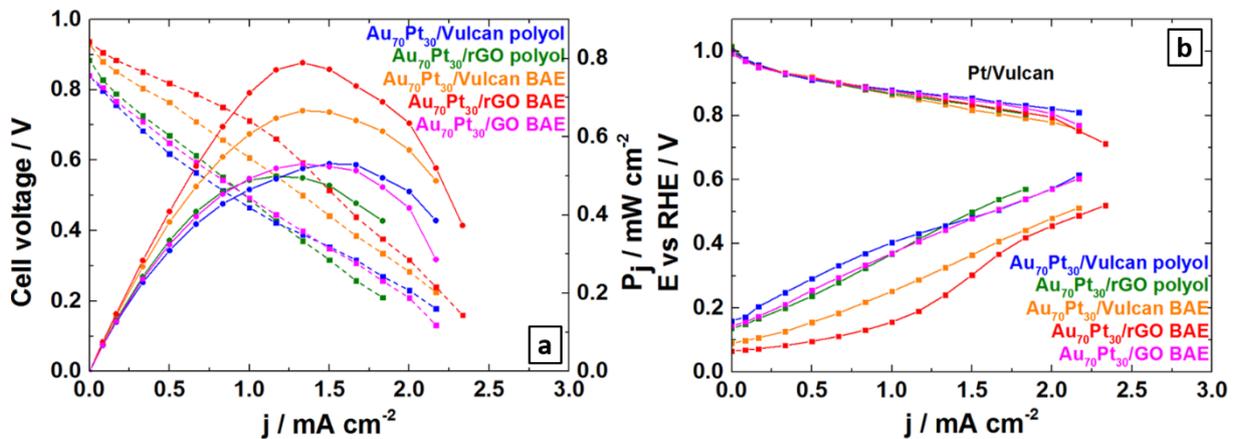


Figure 99. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Pt/Vulcan.

La différence d'activité des catalyseurs Pt pourrait s'expliquer par la différence de ECSA (paragraphe IV.1.1.b). En revanche nous avons déjà émis l'hypothèse de l'influence du support sur la force de la liaison Pt-H_{ads} et donc sur la mesure de l'ECSA en CV (**Tableau 12**).

Tableau 12. ECSA des catalyseurs Pt calculées en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ par intégration des pics de désorption d'hydrogène ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Catalyseur	Pt/Vulcan BAE	Pt/Vulcan polyol	Pt/rGO BAE	Pt/rGO polyol
ECSA (cm ²)	0,39	0,60	1,21	1,69

Pour Au et Au₇₀Pt₃₀ en revanche, l'ordre des E_{an} ne correspond pas à l'ordre des tailles de particules estimées au MET. La surface active ne permet donc pas seule d'expliquer les différences d'activité des catalyseurs anodiques. Le support en est au moins en partie responsable, que ce soit de façon désavantageuse pour les catalyseurs contenant de l'or

synthétisés par la méthode polyol, ou de façon avantageuse pour les autres en améliorant l'activité électrocatalytique.

VI.2.2. Influence de la composition métallique

Les résultats des tests en piles effectués avec les catalyseurs Au, Pt et bimétalliques synthétisés sur rGO par la méthode BAE sont superposés sur la **Figure 100** afin d'étudier l'influence de la composition métallique sur les performances de l'anode. Les OCV (**Figure 100.a**) et les OCP des anodes (**Figure 100.b**) sont identiques entre tous les catalyseurs bimétalliques et Pt. De plus, la densité de puissance (P_j max) est croissante avec la teneur en Pt. Ces deux informations indiquent que dans cette configuration de pile (milieu phosphate avec membrane) c'est le Pt qui est majoritairement responsable de l'activité électrocatalytique en oxydation du glucose dans les catalyseurs bimétalliques. Comme précédemment (**Figure 97.b**), une nette augmentation de E_{anodique} est observée pour les catalyseurs AuPt et Pt à partir de 0,60 V vs ERH.

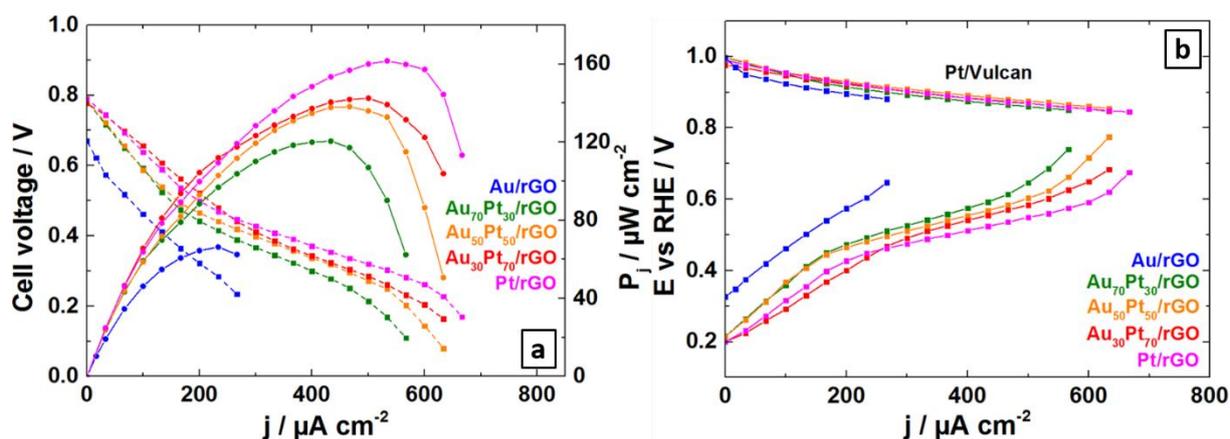


Figure 100. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de densité de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹ avec anodes Au, AuPt et Pt, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Pt/Vulcan.

Ces résultats soulèvent une question primordiale : quel est l'avantage d'incorporer de l'or au platine dans les anodes ? Pour savoir si la présence de Au permettrait d'améliorer la stabilité de l'anode et donc les performances à long terme, il est nécessaire de réaliser des tests de stabilité en pile.

VI.3. Stabilité des anodes selon le support et la composition métallique

Comme le montre la **Figure 101**, les tests de stabilité consistent à appliquer une densité de courant au système et suivre l'évolution de la tension de la pile au cours du temps (chronopotentiométrie). La densité de courant appliquée a été fixée à $133 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un potentiel d'anode relativement faible (0,32 à 0,45 V vs ERH selon les catalyseurs testés) et permet ainsi de se situer dans un domaine de potentiel dans lequel la réaction est limitée par le transport de matière ($E_{\text{an}} > 0,55 \text{ V vs ERH}$). La tension diminue rapidement au début de la mesure, sans doute à cause de la consommation des réactifs, des espèces adsorbées à la surface des catalyseurs empêchant ainsi le renouvellement des sites actifs. Cette « pseudo-stabilisation » est presque inexistante pour les deux catalyseurs $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan}$ et Pt/Vulcan : la tension tend vers 0 V respectivement après 40 minutes et 1 heure. A l'inverse, les catalyseurs supportés sur rGO maintiennent encore une tension supérieure à 0,3 V après 1 h 30. La substitution du support Vulcan par le rGO permet donc d'améliorer la stabilité des catalyseurs anodiques. L'effet de la composition métallique sur la stabilité des anodes est moins important. La tension mesurée avec Pt/rGO est plus stable qu'avec $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ et presque autant qu'avec $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{rGO}$. Ce constat contredit les résultats obtenus en chronoampérométrie (paragraphe V.2) qui montraient une très faible stabilité du Pt monométallique, expliquée par l'adsorption du gluconate produit par l'oxydation du glucose sur les sites actifs métalliques. Ce point est très important car il focalise le problème commun à une partie de la littérature qui consiste à prédire la stabilité d'une électrode en pile par des mesures chronoampérométriques dans une cellule à 3 électrodes. Les résultats ne peuvent être admis indépendamment du mode de contrôle du système, qu'il soit potentiométrique ou galvanométrique. Ce phénomène est également observé entre $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Vulcan}$ et Pt/Vulcan , il n'est pas exclusif au rGO. Le catalyseur le plus stable est $\text{Au}_{30}\text{Pt}_{70}/\text{rGO}$, pour lequel la tension est passée de 0,80 à 0,43 V en 1 h 30. On remarque donc un accroissement de la stabilité de la tension dans le temps avec la teneur en Pt dans les catalyseurs bimétalliques, sans que cela soit valable pour le Pt monométallique. Il semble donc que l'or ait un effet stabilisant mais a priori seulement lorsque sa teneur est faible, il y a donc un compromis existant entre l'électroactivité apportée majoritairement par le Pt et une partie de la stabilité qui semble être liée à la présence de Au. Le support rGO quant à lui apporte indéniablement une stabilité aux catalyseurs.

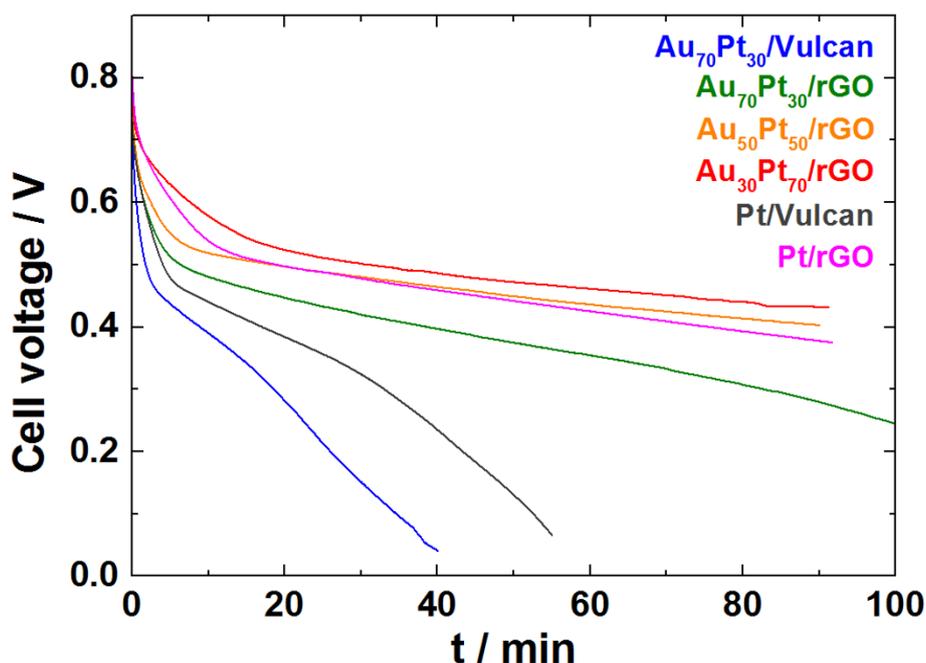


Figure 101. (a) Evolution de la tension de pile au cours du temps à $j = 133 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en milieu phosphate $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ + glucose $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cathode Pt/Vulcan.

Les résultats obtenus en milieu phosphate $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une concentration élevée en glucose ($50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a permis de mettre en exergue les différences d'activité des catalyseurs. Afin de s'approcher progressivement des conditions physiologiques, un milieu tampon phosphate contenant des ions chlorure a été envisagé pour la suite du travail.

VI.4. Influence de la présence de chlorures

Dans le chapitre précédent, l'étude consacrée à l'oxydation du glucose a démontré l'inhibition de l'activité catalytique par l'adsorption irréversible des anions chlorures sur les sites actifs des métaux (paragraphe V.3.4). Cette baisse d'activité est notamment prononcée avec les catalyseurs constitués majoritairement de Au : avec Au/rGO, le courant d'oxydation était proche de zéro pour une concentration en Cl^- de $160 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Toutefois dans cette étude, le nombre de sites métalliques actifs était très faible en comparaison de la concentration en Cl^- , car la charge métallique surfacique de l'électrode était de $52 \mu\text{g}_{\text{metal}}\cdot\text{cm}^{-2}$. A contrario, sur l'électrode de la pile, la charge surfacique est 4 fois supérieure et la surface de dépôt est 8 fois plus grande. Pour savoir si dans ce cas l'activité des anodes est fortement affectée par la présence de chlorures, les tests en pile ont été effectués en milieu phosphate $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose, une faible concentration située dans la gamme de concentration sanguine, en l'absence et en présence de $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- (**Figure 102**). La divergence de la chute de tension de pile obtenue en l'absence et en présence de chlorures

n'apparaît pas au début du test mais à partir d'une certaine densité de courant (**Figures 102.a** et **102.b**). Cette différence provient très majoritairement de l'anode, le potentiel de la cathode n'étant que très peu affecté par les chlorures (courbes non montrées ici). Les courbes de densité de puissance (**Figures 102.c** et **102.d**) montrent qu'en réalité la densité de puissance maximale n'est que peu modifiée par la présence des chlorures, voire presque pas dans le cas de Pt/rGO. La comparaison des trois catalyseurs supportés sur rGO semble indiquer une « résistance » croissante aux chlorures avec la teneur en Pt. Dans le cas du Vulcan, les courbes de puissances obtenues en l'absence et en présence de chlorures traduisent une bonne résistance de ce catalyseur.

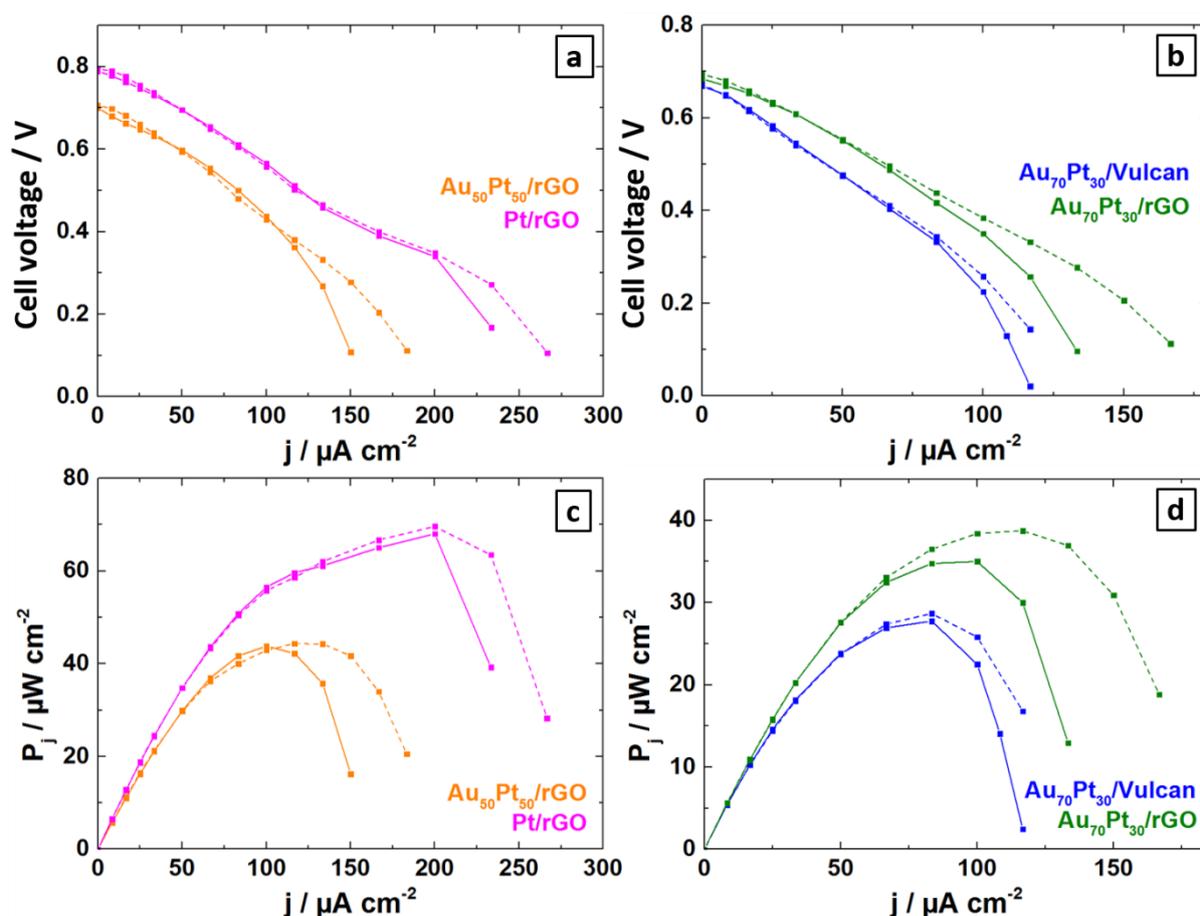


Figure 102. (a-b) Courbes de polarisation et (c-d) de densité de puissance enregistrées en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ + glucose 5 mmol.L⁻¹, en l'absence (traits pointillés) et en présence (traits pleins) de 100 mmol.L⁻¹ de chlorures. Cathode Pt/Vulcan.

La **Figure 103** montre l'évolution des potentiels d'anode en milieu phosphate 0,2 mol.L⁻¹ + glucose 5 mmol.L⁻¹ et indique les densités de courant à partir desquelles est observée une divergence des courbes de polarisation en l'absence et en présence de Cl⁻. Les valeurs de E_{an} qui correspondent à celles de j sont toutes situées entre 0,50 et 0,60 V vs ERH. L'effet des chlorures n'intervient donc qu'à partir d'un certain potentiel. Les travaux de Finkelstein et al.

permettent de l'expliquer par la dissolution de Au en AuCl_4^- . [62] D'après le diagramme de Pourbaix inclus dans cette publication, AuCl_4^- existe à partir de 0,9 V vs ESH dans le domaine de pH 5-9. La dissolution de la surface métallique n'arriverait donc que dans des milieux de pH proches du neutre, comme dans les milieux d'application de la pile, et à partir d'un potentiel d'anode supérieur à 0,50 V vs ERH. Cependant, la faible diminution de la tension et de la densité de puissance valident l'hypothèse émise au chapitre précédent : le nombre de sites actifs métalliques par rapport à la quantité de chlorures est un paramètre important. Si celui-ci est élevé, l'anode continuera de fonctionner car les chlorures bloqueront seulement une petite fraction de sites métalliques.

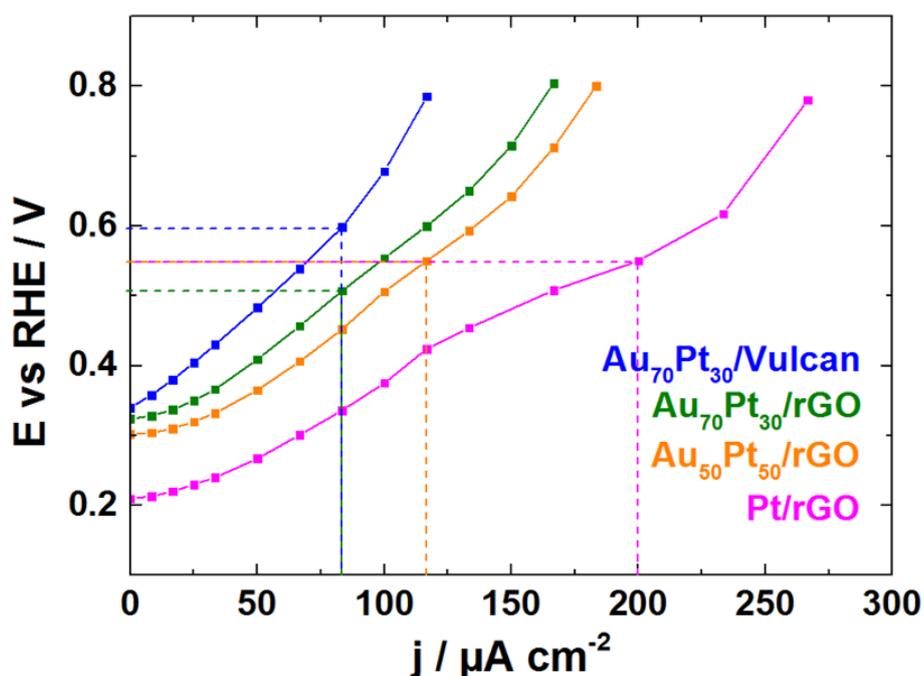


Figure 103. Courbes de polarisation anodique enregistrées en milieu phosphate $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + glucose 5 mmol.L^{-1} . Les intersections correspondent aux points de divergence entre les courbes obtenues en présence et en l'absence de chlorures. Cathode Pt/Vulcan.

VI.5. Performances de pile en tampon PBS

Maintenant que la concentration de glucose a été réduite et que les chlorures ont été introduits, la concentration de l'électrolyte a été diminuée et le comportement des catalyseurs dans le milieu quasi-physiologique (le tampon PBS) a été étudié. Les concentrations des phosphates et des chlorures sont respectivement de 12 mmol.L^{-1} et 140 mmol.L^{-1} . La principale espèce ionique conductrice du courant devient le Cl^- , qui est de manière concomitante l'espèce la plus inhibitrice de l'oxydation du glucose sur Au et Pt. Pour la suite des études, le catalyseur utilisé à la cathode est le Fe/N-rGO fourni par le laboratoire SyMMES, et seuls les catalyseurs

anodiques supportés sur rGO seront comparés car leur activité et leur stabilité supérieures ont été démontrées. La **Figure 104.a** présente les courbes de polarisation et de puissance de pile obtenues en milieu PBS + glucose 5 mmol.L⁻¹, avec les anodes AuPt/rGO BAE et Pt/rGO BAE. En premier lieu, la similarité des potentiels cathodiques entre chaque expérience atteste de la stabilité de la cathode Fe/N-rGO (**Figure 104.b**). Pour l'anode, l'OCP de Pt/rGO augmente légèrement (100 mV) par rapport au milieu phosphate à la même concentration de glucose (**Figure 103 et 104.b**). Pour les catalyseurs bimétalliques, seul l'OCP d'Au₇₀Pt₃₀/rGO augmente de façon significative (de 0,23 V à 0,40 V vs ERH). Par conséquent, l'OCV correspondant est de 0,6 V, inférieur à celui des trois autres catalyseurs Au₅₀Pt₅₀/rGO, Au₃₀Pt₇₀/rGO et Pt/rGO. Ces derniers présentent d'ailleurs des courbes de polarisation très proches, avec un OCV de 0,7 V et une forte chute ohmique d'environ 7 kΩ.cm². Les densités de puissance maximales atteintes dans ces conditions sont proches entre 25 et 28 μW.cm⁻² pour $j = 67 \mu\text{A.cm}^{-2}$, contre 15 μW.cm⁻² avec Au₇₀Pt₃₀/rGO. Cette faible densité de puissance obtenue pour Au₇₀Pt₃₀/rGO est certainement due à un dépôt non homogène. Pour conclure, les tests en milieu PBS ont montré des densités de puissance similaires pour les catalyseurs bimétalliques majoritaires en Pt et le catalyseur monométallique Pt contrairement au milieu phosphate.

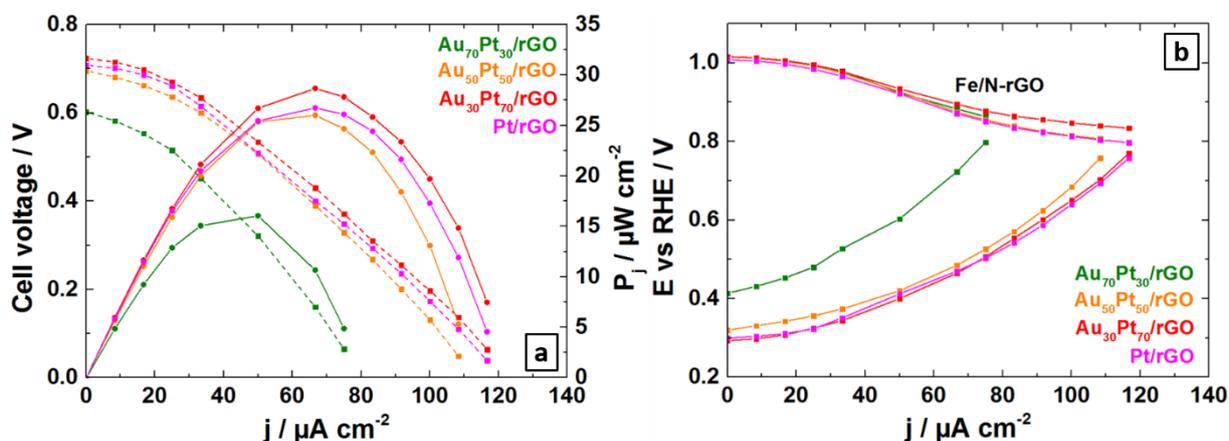


Figure 104. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de densité de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu PBS + glucose 5 mmol.L⁻¹, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Fe/N-rGO.

VI.6. Absence de membrane séparatrice : réactifs mélangés en tampon PBS

VI.6.1. Performances de pile

En prévision d'une implantation de pile sans membrane séparatrice, c'est-à-dire une pile dans laquelle les deux réactifs : glucose et O_2 sont mélangés, les derniers tests ont été réalisés dans des conditions plus sévères. La membrane d'échange anionique et le bullage des gaz O_2 et N_2 ont été supprimés. Les OCV sont identiques pour toute la gamme de composition métallique des catalyseurs et ont été grandement abaissées par la suppression de la membrane en passant de 0,7 V à 0,4 V (**Figure 105**). Cette diminution est principalement causée par l'augmentation des OCP des anodes autour de 0,53 V vs ERH (+ 0,23 V par rapport aux tests avec membrane), alors que l'OCP de la cathode diminue de seulement 60 mV pour atteindre 0,94 V vs ERH. Le décalage des OCP anodiques s'explique par la présence de O_2 dans le milieu comme le montrent les voltammogrammes des anodes de pile (**Figure 106**) enregistrés en milieu PBS + glucose 5 mmol.L⁻¹, sous atmosphère de N_2 et O_2 . Les OCP mesurés au début des tests en pile correspondent à ceux observés en CV. L'OCV identique obtenue pour Au/rGO et Pt/rGO est un résultat très important. En effet, la plus grande sensibilité du Pt à O_2 est compensée par son activité plus élevée à bas potentiel pour l'oxydation du glucose, démontrée précédemment. Au contraire, Au est plus sélectif vis-à-vis de l'oxydation du glucose plutôt que de l'ORR. Toutefois, la chute ohmique enregistrée avec l'anode Pt/rGO est très légèrement inférieure. Les densités de puissance produites sont très proches, comprises entre 6 $\mu W.cm^{-2}$ pour Au₇₀Pt₃₀/rGO, et 8 $\mu W.cm^{-2}$ pour Pt/rGO.

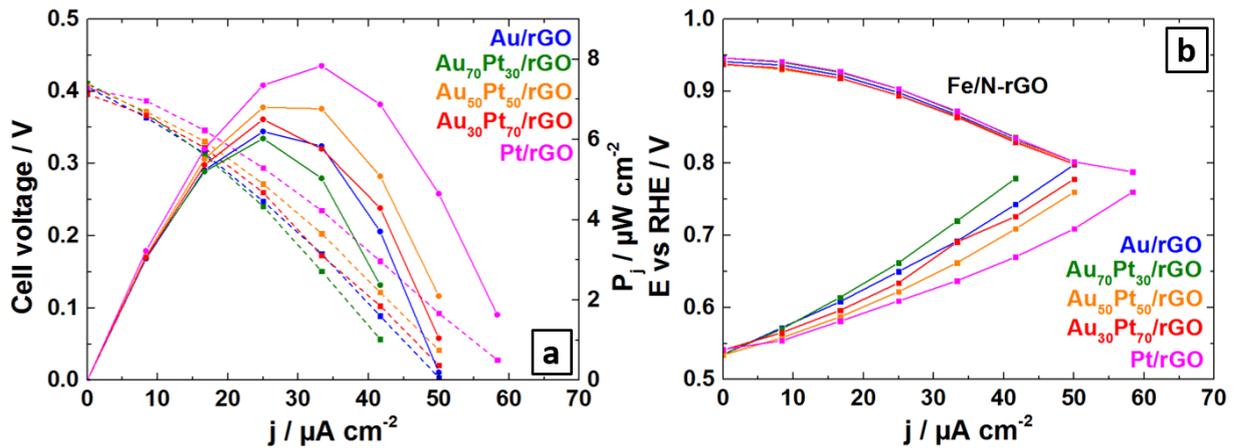


Figure 105. (a) Courbes de polarisation (traits pointillés) et de densité de puissance (traits pleins) enregistrées en milieu PBS + glucose 5 mmol.L⁻¹ sans membrane et sous air, et (b) évolution des potentiels d'électrodes. Cathode Fe/N-rGO.

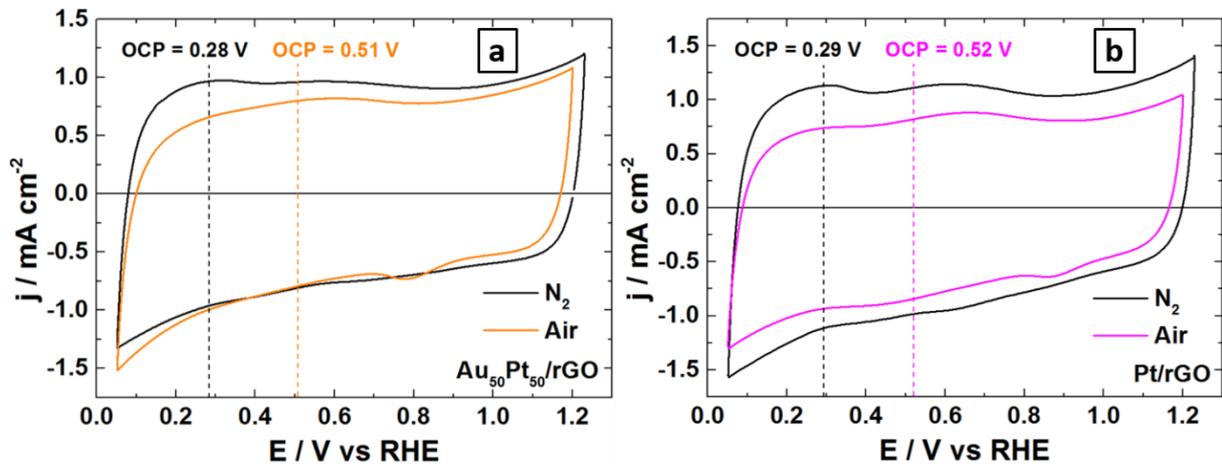


Figure 106. Voltammogrammes (a) de Au₅₀Pt₅₀/rGO et (b) de Pt/rGO enregistrés à 20 mV.s⁻¹ en milieu PBS + 5 mmol.L⁻¹ de glucose sous azote et sous air.

Comme précédemment, ces résultats de tests en pile sans membrane ne permettent pas de montrer l'intérêt de l'or dans les catalyseurs bimétalliques. Des tests de stabilité sont entrepris dans le paragraphe suivant.

VI.6.2. Stabilité des anodes

Dans ces conditions où les réactifs sont mélangés, la sélectivité des catalyseurs pour la réaction anodique est un paramètre extrêmement important. Comme il a déjà été mentionné plusieurs fois, l'activité electrocatalytique de Au est plus spécifique à l'oxydation des composés hémiacétaliques comme le glucose, alors que le platine présente une électroactivité en oxydation du glucose supérieure aux bas potentiels. Le test de stabilité consiste à faire débiter la pile à une densité de courant fixée à 17 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, ce qui correspond au domaine de la chute ohmique et à un potentiel E_{an} proche de 0,60 V vs ERH pour les cinq catalyseurs. L'évolution

de la tension au cours du temps est présentée sur la **Figure 107**. Les temps de fonctionnement de la pile sont courts mais il faut rappeler que le système est statique, le glucose n'est pas renouvelé et les produits d'oxydation ne sont pas évacués. Avec l'anode Pt/rGO, la tension devient nulle après 160 s, alors qu'elle tend vers 0,05 V avec Au/rGO au bout de 10 min. Cette chute de tension est causée par l'anode car le potentiel de la cathode reste stable au cours du test. En réactifs mélangés, Au est donc plus stable que Pt en oxydation du glucose. Le comportement d'Au₅₀Pt₅₀/rGO confirme cette conclusion car il présente une stabilité intermédiaire : la tension est plus élevée qu'avec Au/rGO pendant les cinq premières minutes mais atteint 0 V à environ 8 min.

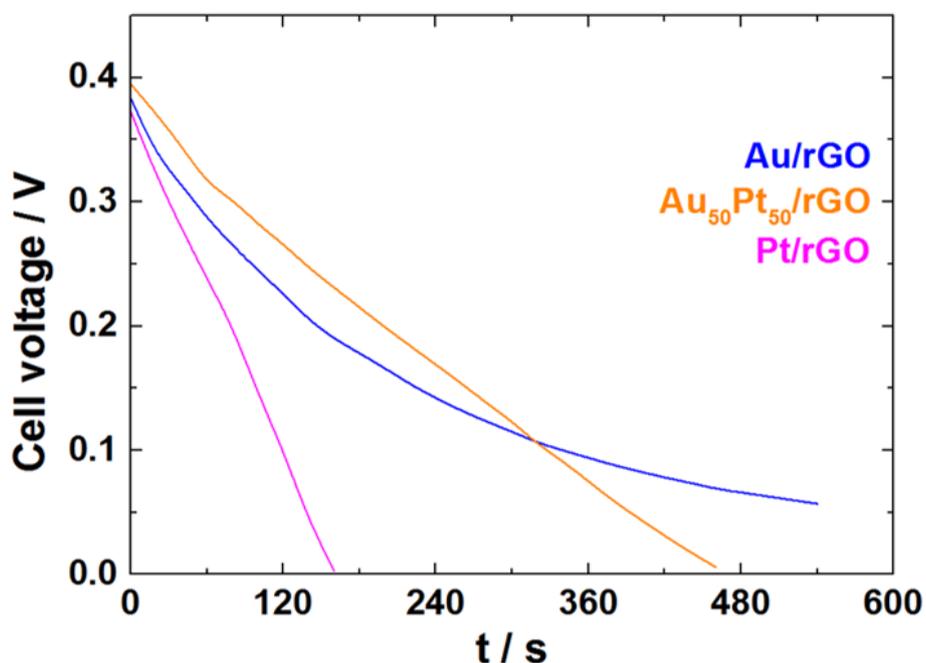


Figure 107. Evolution de la tension de pile au cours du temps à $j = 17 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en milieu PBS + glucose $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sans membrane et sous air. Cathode Fe/N-rGO.

Ces derniers résultats prouvent que la stabilité des catalyseurs destinés à l'utilisation en tant qu'anode de pile implantable glucose/O₂ sans membrane séparatrice est fortement améliorée par l'incorporation de Au. Il s'agit bien de la spécificité de ce métal à oxyder le glucose tout en étant moins affecté par la présence de O₂ que le Pt, alors que le catalyseur Pt/rGO a montré une très bonne stabilité, supérieure à celle de Au₇₀Pt₃₀/rGO en milieu PBS contenant $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glucose mais avec une membrane séparatrice (paragraphe VI.3).

VI.7. Conclusion sur les performances des catalyseurs en anode de pile

La détermination de l'influence du support sur l'électroactivité des catalyseurs est un des objectifs principaux de cette thèse. L'étude réalisée dans la pile glucose/O₂ liquide-liquide a apporté de nombreuses informations sur le comportement électrochimique des catalyseurs anodiques, responsables de la limitation de la réaction. Les performances de la pile sont caractérisées par l'OCV, l'évolution de la tension et la densité de puissance maximale. Le milieu phosphate concentré en glucose a permis d'exacerber les différences d'activité et de les expliquer par le suivi individuel des potentiels d'électrodes. Le remplacement du support carbone Vulcan par le rGO permet une augmentation des densités de puissance maximales, à l'exception de Au/rGO polyol, sans influencer particulièrement sur les valeurs des OCV. Ces résultats confirment les phénomènes observés dans l'étude voltammétrique. Les potentiels anodiques à courant nul correspondent aux potentiels de début d'oxydation déterminés sur les courbes de polarisation. La présence de Pt non-allié est traduite par la similarité des valeurs des OCP anodiques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode BAE et de celui du Pt monométallique, concordant ainsi avec la similarité des voltammogrammes AuPt et Pt. A l'opposé, les OCP des anodes constituées de particules alliées (méthode polyol et GO) sont légèrement supérieures. Toutefois, les tests en pile ont révélé le fait que l'électroactivité des anodes en oxydation du glucose augmente avec la teneur en Pt des catalyseurs, ce qui n'avait pas été observé en CV. Lorsque les réactifs sont séparés par une membrane d'échange anionique, l'amélioration de la stabilité des catalyseurs par Au est faible, voire inexistante si ce métal est majoritaire. Ce constat est en désaccord avec l'étude chronoampérométrique du chapitre 5 : les conclusions établies en système contrôlé par le potentiel ne sont pas forcément valables pour un système galvanodynamique. Cependant, la présence de Au améliore considérablement la stabilité des catalyseurs lorsque les réactifs sont mélangés, car il est moins sensible à la présence d'oxygène que Pt, et plus spécifiquement actif pour l'oxydation du glucose. La présence des chlorures n'empêche pas l'oxydation du glucose car de nombreux sites actifs métalliques restent libres. En milieu PBS, les différences d'activité entre les catalyseurs sont réduites. Les densités de puissance atteignent respectivement 28 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec membrane et 8 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ sans membrane et les OCV 0,7 V et 0,4 V, dans les conditions quasi-physiologiques (PBS + glucose 5 mmol.L⁻¹). Le choix du meilleur catalyseur réside dans un

compromis entre activité et stabilité : c'est la raison pour laquelle Au₅₀Pt₅₀/rGO BAE est proposé comme catalyseur d'anode de pile glucose/O₂ implantable.

Chapitre VII. Etude analytique des produits d'oxydation du glucose en pile

Ce chapitre est consacré à l'identification des produits d'oxydation du glucose afin de comprendre les phénomènes électrochimiques mis en jeu à l'anode, et pour s'assurer de la non-toxicité des produits, condition préalable à l'implantation de la pile. La chromatographie ionique (IC) et la chromatographie liquide associée à la spectrométrie de masse (LC-MS) ont été utilisées à cet effet.

VII.1. Formation des produits

La pile a été maintenue en fonctionnement par chronopotentiométrie en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ contenant du glucose 50 mmol.L⁻¹. Pour chaque catalyseur, la densité de courant a été fixée à une valeur correspondant à une densité de puissance légèrement plus faible que son maximum pour être dans des conditions quasi-optimales d'oxydation du glucose, et ainsi obtenir une quantité suffisante de produits à analyser. Le cas de Au₇₀Pt₃₀/rGO est pris en exemple et présenté sur la **Figure 108.a**. L'évolution des densités de puissance délivrées pendant la chronopotentiométrie est reportée sur la **Figure 108.b**. La densité de puissance diminue avec le temps. Cela résulte des effets conjugués de la consommation des réactifs aux électrodes et de l'empoisonnement de celles-ci par les espèces non désorbées de leurs sites actifs. Les catalyseurs testés ont été sélectionnés pour comparer différentes compositions métalliques et différents supports. Les densités de courant choisies étaient : 1,17 mA.cm⁻² pour Au/Vulcan, 1,5 mA.cm⁻² pour Au/rGO, 0,83 mA.cm⁻² pour Au₇₀Pt₃₀/Vulcan, 1,0 mA.cm⁻² pour Au₇₀Pt₃₀/rGO, 1,5 mA.cm⁻² pour Pt/rGO. La **Figure 108.b** montre que pour les piles au glucose dont l'anode métallique est supportée sur Vulcan, leur densité de puissance diminue très rapidement; par contre celles dont les matériaux catalytiques sont déposés sur rGO continuent de débiter du courant après 1,5 h de fonctionnement. Les solutions d'oxydation du glucose du compartiment anodique ont été récupérées, neutralisées sur résine d'échange cationique, puis lyophilisées pour en déterminer les produits de réaction. La réaction d'échange cationique ayant lieu dans la résine est détaillée à l'**Eq. 7.1** :



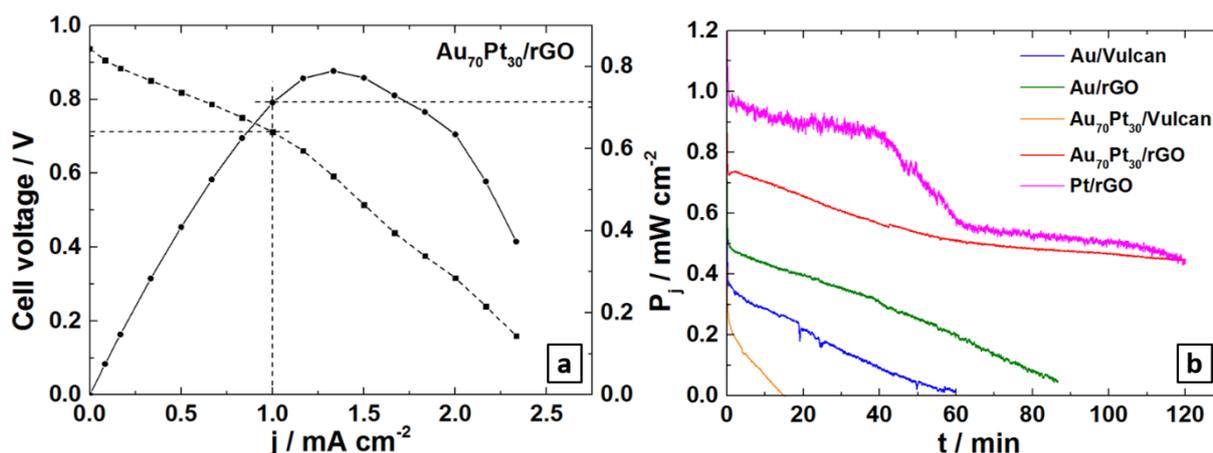


Figure 108. (a) Courbes de polarisation et de densité de puissance de la pile en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹ ; anode : Au₇₀Pt₃₀/rGO et cathode : Pt/Vulcan. (b) Évolution de la densité de puissance P_j de la pile pour chaque anode en milieu KOH 0,1 mol.L⁻¹ + glucose 50 mmol.L⁻¹ ; cathode utilisée dans chaque pile : Pt/Vulcan.

VII.2. Chromatographie ionique

VII.2.1. Détermination des temps de rétention des composés standards

Des solutions aqueuses de référence contenant les produits susceptibles d'être formés lors du fonctionnement de la pile ont été préparées à partir de composés commerciaux. Les acides gluconique, glucuronique et glucarique ont été privilégiés dans cette analyse chromatographique car ils sont les produits potentiels d'oxydation, respectivement à 2, 4 et 6 électrons et sans dégradation du squelette de la molécule initiale (**Figure 109**). Ces standards existant commercialement, il a été procédé à un étalonnage externe, ce qui permet la détermination des analytes par comparaison des temps de rétention et si possible, leur quantification par proportionnalité au facteur de réponse associé, soit à la surface, soit à la hauteur de pic chromatographique.

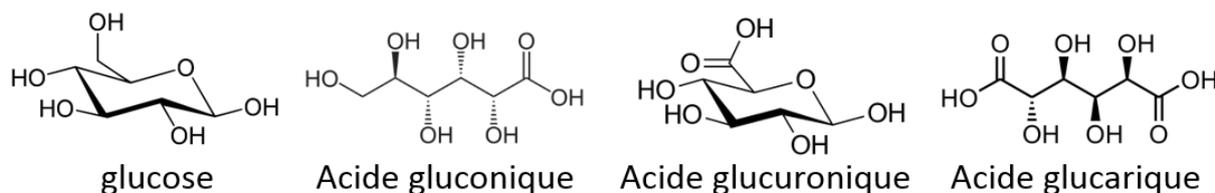


Figure 109. Glucose et d'éventuels produits de son électrooxydation sur des catalyseurs à base de Pt et Au.

Le principe de détection qui a été adopté est tel que la phase mobile, basique, déprotone les acides carboxyliques pour permettre leur détection sous forme carboxylate par conductimétrie (CD) (**Figure 110.a**). Le glucose non ionisé, est très vite élué, sans presque aucune interaction avec la phase stationnaire de la colonne. Il est donc détecté en début de chromatogramme sur l'ampéromètre (ED), c'est-à-dire avant les autres analytes retenus par la colonne et déjà détectés par le conductimètre (**Figure 110.b**).

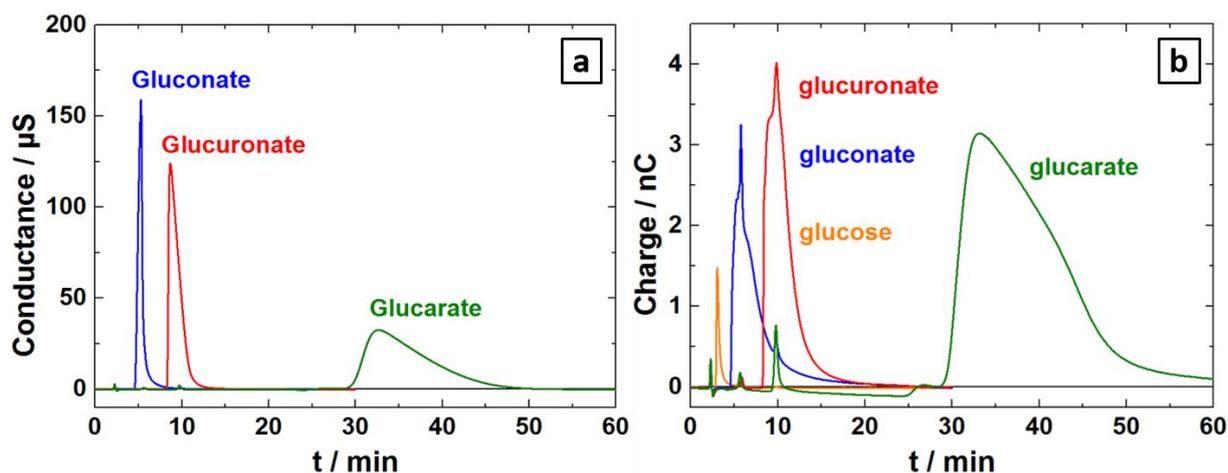
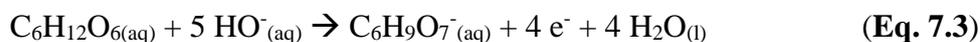
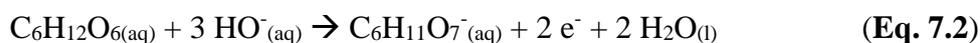


Figure 110. Chromatogrammes IC des composés standards à 10 mmol.L⁻¹, (a) détection conductimétrique (CD) et (b) détection ampérométrique (ED). Eluant : NaOH 10 mmol.L⁻¹.

VII.2.2. Identification des produits d'oxydation du glucose

Les **Figures 111.a** et **111.b** présentent les chromatogrammes des solutions d'oxydation du glucose en pile, enregistrés respectivement avec les détecteurs conductimétrique et ampérométrique. Les comparaisons des temps de rétention confirment la formation de gluconate (5,3 min < t_R < 6,6 min en CD ; 5,9 min < t_R < 7,1 min en ED) et de glucuronate (9,9 min < t_R < 10,4 min en CD ; 10,0 min < t_R < 10,5 min en ED) avec tous les catalyseurs testés. Le glucose qui n'a pas été consommé est également détecté comme correspondant au 1^{er} pic en ED (3,0 min < t_R < 3,1 min). Un pic supplémentaire de faible intensité apparaît sur chaque chromatogramme aux alentours de t_R = 50 min. Il ne peut pas être identifié comme le glucarate car les temps de rétention pour les échantillons sont trop éloignés de celui du standard, il s'agit donc d'un composé inconnu. Les réactions d'oxydation du glucose amenant à la formation du gluconate (**Eq. 7.2**) et du glucuronate (**Eq. 7.3**) à pH basique sont les suivantes :



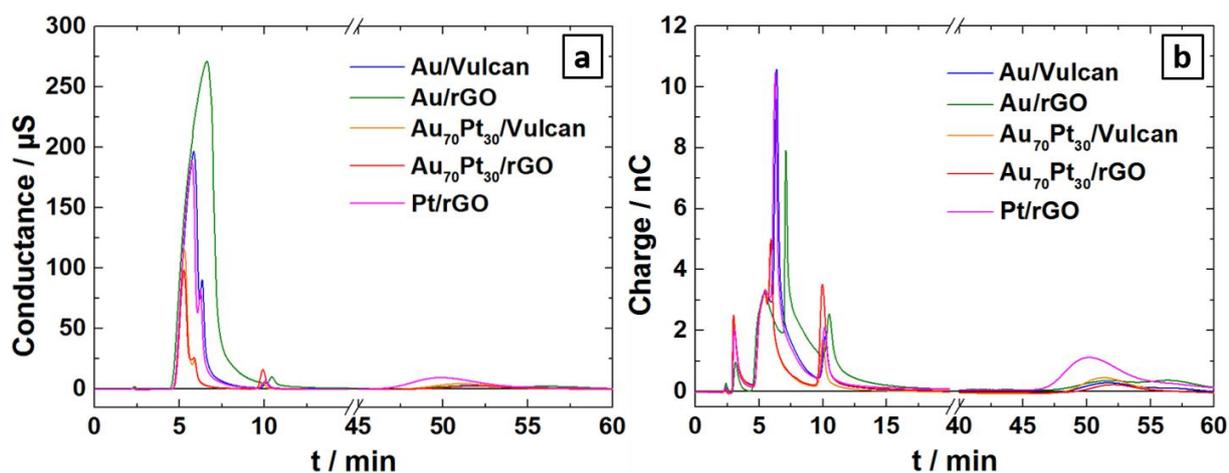


Figure 111. Chromatogrammes IC des solutions d'oxydation du glucose en pile sur différentes anodes, enregistrés avec le détecteur (a) CD et (b) ED. Eluant : NaOH 10 mmol.L⁻¹ à 0,3 mL.min⁻¹.

VII.3. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

VII.3.1. Séparation et identification des composés standards

Les solutions standards préparées précédemment ont également été utilisés comme référence en LC-MS. Les chromatogrammes des quatre composés injectés en LC (5 µL) sont regroupés sur la **Figure 112**, sur laquelle sont affichés les temps de rétention des pics détectés. L'éluant est composé d'eau et d'acide formique à 0,01 wt. % dont le débit est fixé à 0,6 mL.min⁻¹. Il est à noter que dans ces conditions expérimentales, les temps de rétention de l'acide glucuronique et de l'acide glucarique sont très proches. Le couplage LC-MS permettra d'établir le spectre de masse du ou des composés identifiés à ce temps de rétention.

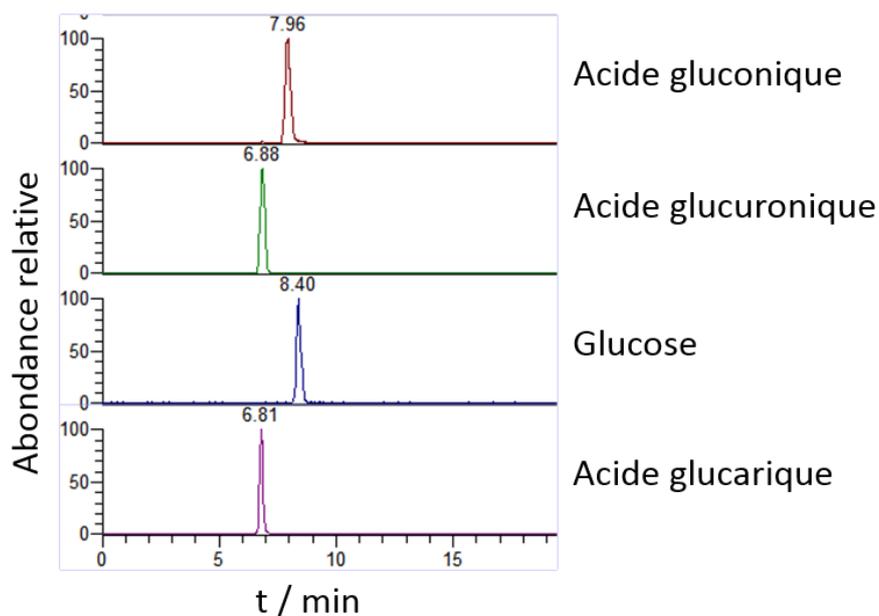


Figure 112. Chromatogrammes des composés standards à 10 mmol.L⁻¹. Eluant : eau ultra-pure + acide formique 0,01 wt. % à 0,6 mL.min⁻¹.

Les spectres de masse du glucose réalisés grâce au mode de fragmentation en cascade, jusqu'aux ions de quatrième génération MS₄, sont présentés sur la **Figure 113**. Le spectromètre fonctionne en mode ionisation négative, ce qui signifie que pour $z = 1$, le rapport m/z est égal à la masse molaire du composé moins un. L'ion parent fragmenté qui est à l'origine de la génération suivante est systématiquement encadré. Par souci de simplicité, les rapports m/z seront arrondis à l'unité dans le texte. Le fragment le plus abondant, associé au temps de rétention du glucose $t_R = 8,40$ min, possède un $m/z = 225$, alors que le fragment $m/z = 179$ ($M(\text{glucose}) - 1$) a une abondance relative de seulement 20 %. A la génération MS₂ issue de la fragmentation de l'ion $m/z = 225$, le fragment $m/z = 179$ correspondant au glucose déprotoné devient majoritaire. De ce fait, on en déduit que le fragment $m/z = 225$ correspond à l'association du glucose et de l'acide formique déprotoné : $M(\text{glucose}) + M(\text{HCOOH}) - 1 = 180 + 46 - 1 = 225$. Les spectres de masse de générations MS₃ et MS₄ complètent la signature du glucose ; des exemples d'ions formés par la fragmentation de cette molécule sont présentés sur la **Figure 114**.

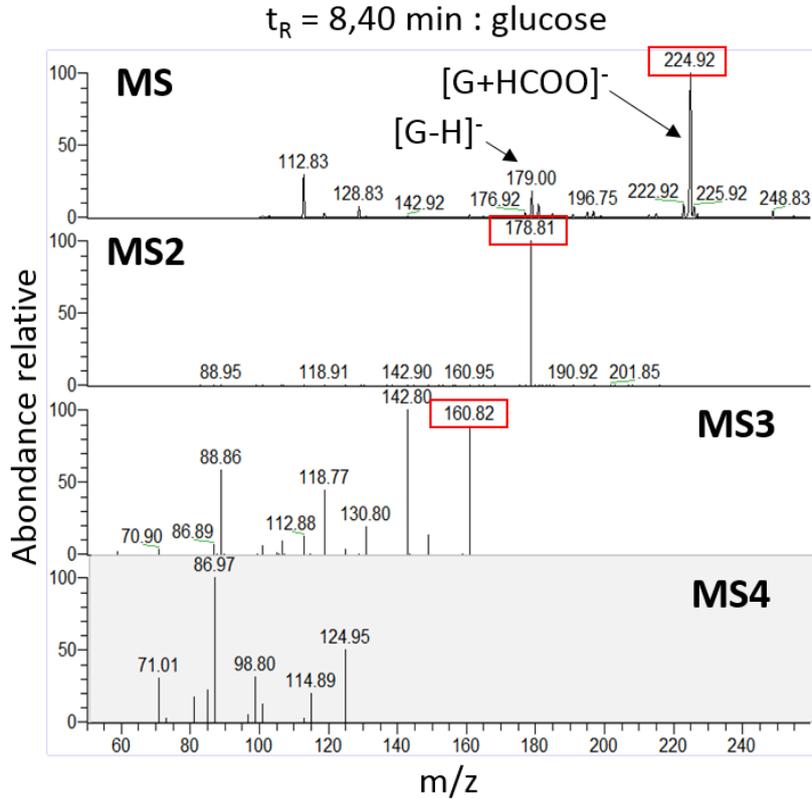


Figure 113. Spectres de masse (MS à MS4) du glucose en mode ionisation négative.

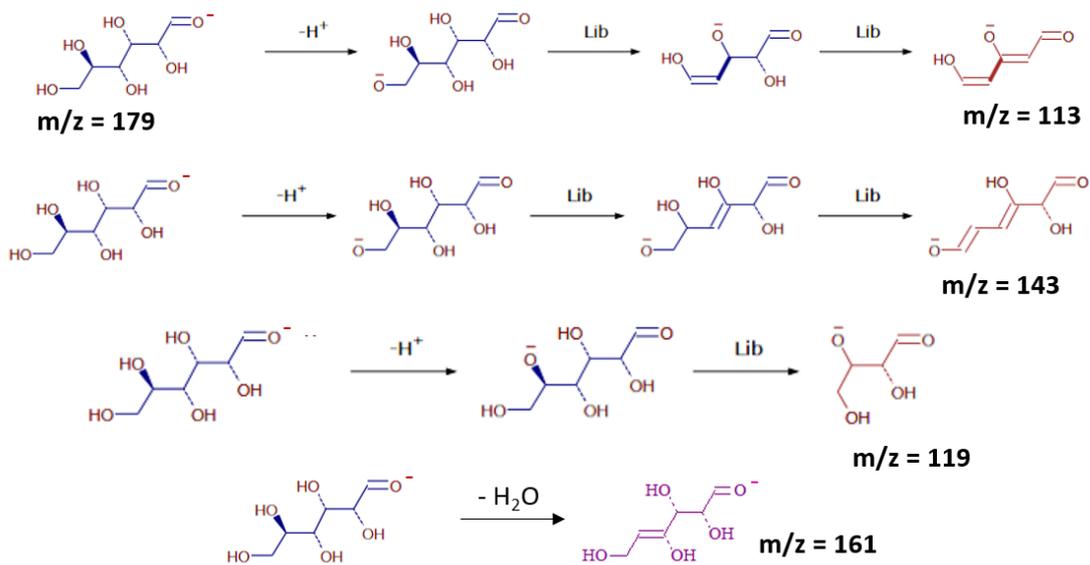


Figure 114. Exemples d'ions obtenus en MS3 par fragmentation du glucose.

La **Figure 115** présente les spectres de masse des générations MS et MS2 des trois produits d'oxydation envisagés : l'acide gluconique ($M = 196 \text{ g.mol}^{-1}$), l'acide glucuronique ($M = 194 \text{ g.mol}^{-1}$), et l'acide glucarique ($M = 210 \text{ g.mol}^{-1}$). Le spectre MS1 de l'acide gluconique (**Figure 115.a**) montre un pic de forte intensité à $m/z = 195$, ce qui correspond

exactement à la masse molaire du composé déprotoné. Les spectres MS de l'acide gluconique (**Figure 115.b**) et de l'acide glucarique (**Figure 115.c**) montrent des fragments majoritaires similaires de $m/z = 209$ et 193 . Pour l'acide glucarique, ces pics correspondent respectivement à l'ion parent et à une perte d'un atome O pendant la fragmentation. En revanche, pour l'acide gluconique, c'est le fragment de $m/z = 193$ qui correspond à l'ion parent. Le pic de $m/z = 225$ peut traduire une association de l'acide avec un atome O ou un groupement CH_4 , issu d'une autre fragmentation. La différenciation entre ces deux acides apparaît clairement sur les spectres MS2 : la fragmentation de l'acide gluconique donne une multitude de fragments (dont l'intensité est la plus élevée pour $m/z = 131$ et 175) tandis que la fragmentation de l'acide glucarique donne un fragment très majoritaire de $m/z = 191$.

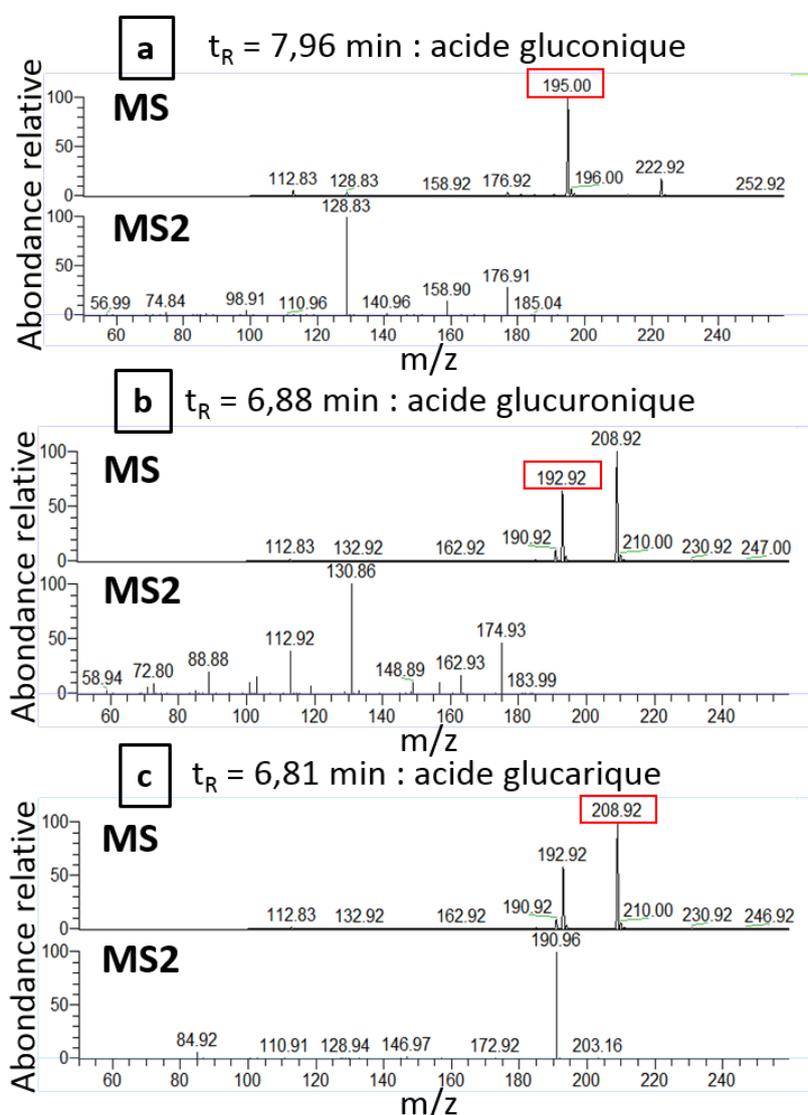


Figure 115. Spectres de masse (MS et MS2) de l'acide (a) gluconique, (b) glucuronique et (c) glucarique en mode ionisation négative.

VII.3.2. Identification des produits d'oxydation du glucose

La **Figure 116** présente le chromatogramme brut de la solution neutralisée dans le cas de l'oxydation du glucose en pile obtenue avec l'anode $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$ en milieu $\text{KOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + glucose 50 mmol.L^{-1} . L'interprétation des résultats sera étendue aux autres catalyseurs car les tendances observées sont identiques. Le composé détecté à $t_R = 8,43 \text{ min}$ est identifié comme le glucose par comparaison avec les temps de rétention des standards. Par la même méthode, le pic à $t_R = 7,92 \text{ min}$ est associé à l'acide gluconique. En revanche, le pic à $t_R = 6,90 \text{ min}$ peut correspondre soit à l'acide glucuronique, soit à l'acide glucarique. Deux pics non identifiés par les standards apparaissent à $t_R = 9,19 \text{ min}$ et $t_R = 9,85 \text{ min}$.

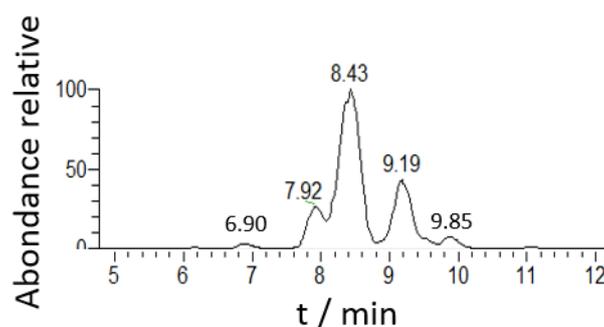


Figure 116. Chromatogramme de la solution de pile (anode $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$). Eluant : eau ultra-pure + acide formique 0,01 wt. % à $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$.

En isolant les chromatogrammes des composés correspondants aux fragments détectés uniquement à $m/z = 225$ (**Figure 117.a**) et 179 (**Figure 117.b**), c'est-à-dire au glucose, il apparaît un dédoublement du pic chromatographique. Les spectres de masse MS, MS2 et MS3 du premier pic détecté autour de $t_R = 8,43 \text{ min}$ (**Figure 117.c**) sont très similaires aux spectres de masse du standard glucose ; il s'agit donc bien de ce composé. Le spectre de masse MS du deuxième pic à $t_R = 9,19 \text{ min}$ (**Figure 117.d**) est très proche du spectre MS du pic précédent, mais ce n'est pas le cas pour le spectre MS2. Or, il se trouve que les spectres MS3 et MS4 du composé détecté à $t_R = 8,43 \text{ min}$ sont respectivement quasi-identiques aux spectres MS2 et MS3 du composé détecté à $t_R = 9,19 \text{ min}$. Ce dernier a donc une structure très proche du glucose : il est possible qu'il s'agisse du galactose, forme épimérique du glucose dans laquelle le groupement OH en C4 est en position axiale.

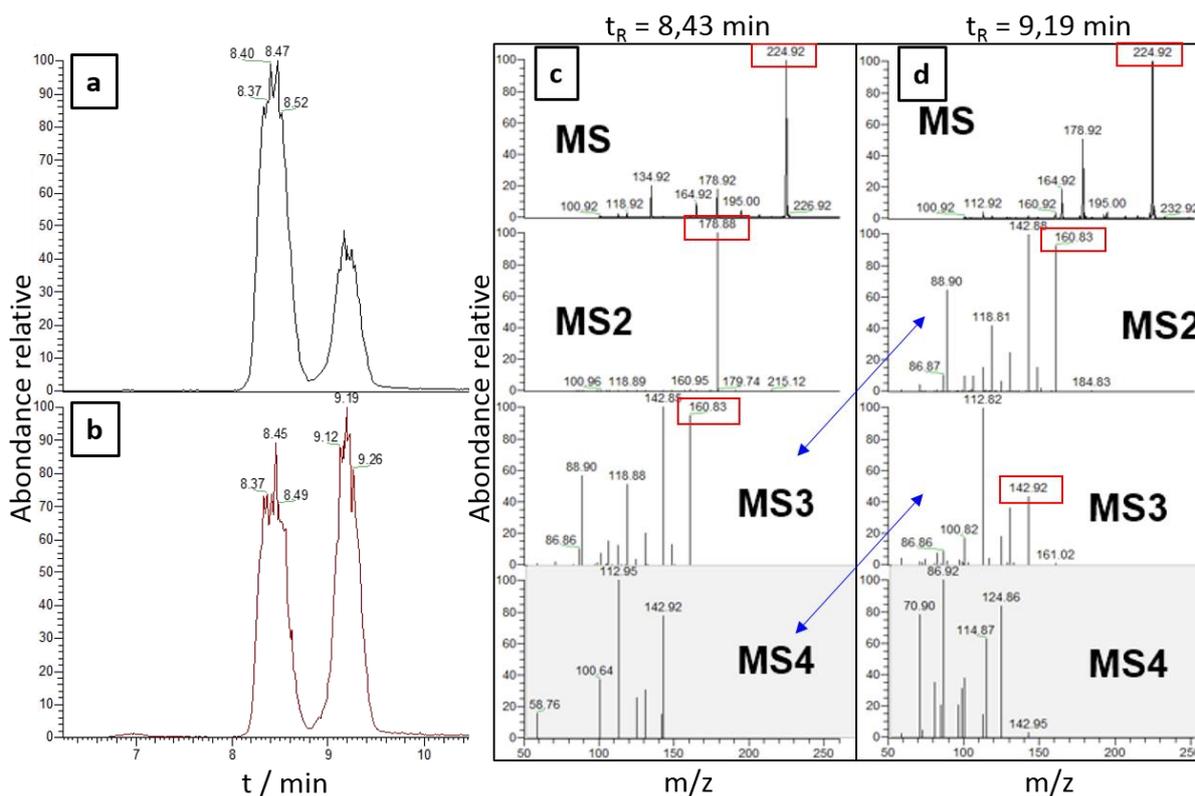


Figure 117. Chromatogrammes isolés des composés de $m/z =$ (a) 225 et (b) 179, issus de la solution de pile (anode $\text{Au}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{rGO}$). Spectres de masse (MS à MS4) des composés détectés à (a) $t_R = 8,43$ min et (b) $t_R = 9,19$ min, en mode ionisation négative. Eluant : eau ultra-pure + acide formique 0,01 wt. % à $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les spectres de masse réalisés sur le composé détecté à $t_R = 6,90$ min sont représentés sur la **Figure 118**. Les spectre MS et MS2 montrent un pic majoritaire pour $m/z = 387$ et $m/z = 341$, la différence est de 46 : il s'agit de la masse molaire de l'acide formique. L'exemple du glucose a mis en lumière la possibilité pour l'acide formique de se lier à un fragment de produit d'oxydation. Or la masse molaire du lactose, molécule formée par la dimérisation entre le glucose et le galactose, est de $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est donc possible que les composés majoritaires détectés soient : le lactose + acide formique ($m/z = 387$) en MS, le lactose ($m/z = 341$) en MS2, et le glucose ($m/z = 179$) en MS3.

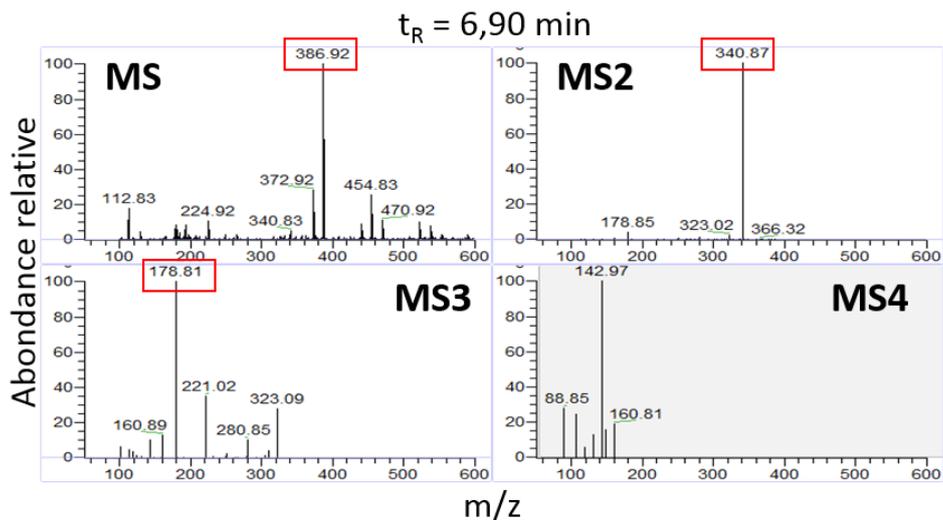


Figure 118. Spectres de masse (MS à MS4) du composé détecté à $t_R = 6,90$ min, en mode ionisation négative.

La **Figure 119** présente les spectres de masse MS et MS2 associés aux pics chromatographiques détectés à $t_R = 7,92$ min (**Figure 119.a**), $t_R = 6,90$ min (**Figure 119.b**) et $t_R = 9,85$ min (**Figure 119.c**). Le composé détecté à $t_R = 7,92$ min entraîne un pic majoritaire à $m/z = 195$ en MS, il s'agit donc de l'acide gluconique. Les spectres MS et MS2 associés au pic chromatographique situé à $t_R = 6,90$ min correspondent quant à eux aux spectres du standard d'acide glucarique. Enfin, pour le pic chromatographique à $t_R = 9,85$ min, le pic majoritaire en MS est situé à $m/z = 193$, rapport associé à l'acide glucuronique. Cependant, le spectre MS2 est différent de celui obtenu avec le standard. Le composé détecté est néanmoins défini comme l'acide glucuronique.

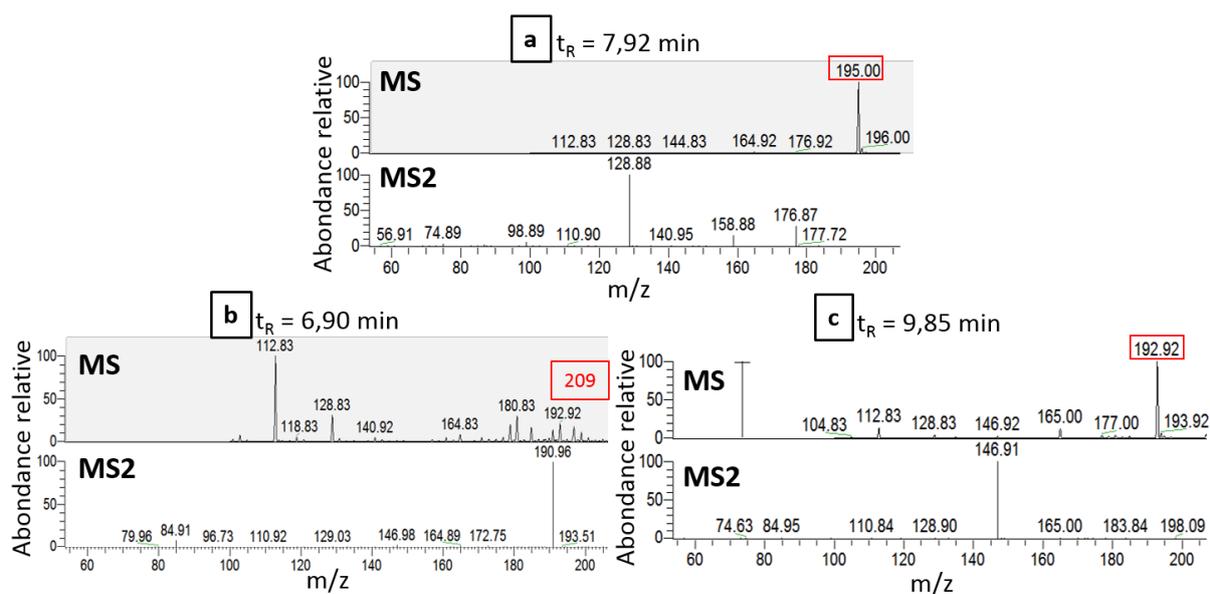


Figure 119. Spectres de masse (MS à MS4) des composés détectés à (a) $t_R = 7,92$ min, (b) $t_R = 6,90$ min, et $t_R = 9,85$ min en mode ionisation négative.

Ainsi, les chromatogrammes isolés pour les fragments identifiés de m/z précis indiquent alors sur la **Figure 120** à quel temps de rétention les composés sont détectés en LC, ainsi que le nombre de coups correspondant à l'abondance relative de 100 %. Ces chromatogrammes montrent que l'intensité de la détection de l'acide glucarique est 60 fois plus faible que pour l'acide gluconique, et 200 fois plus faible que pour l'acide gluconique.

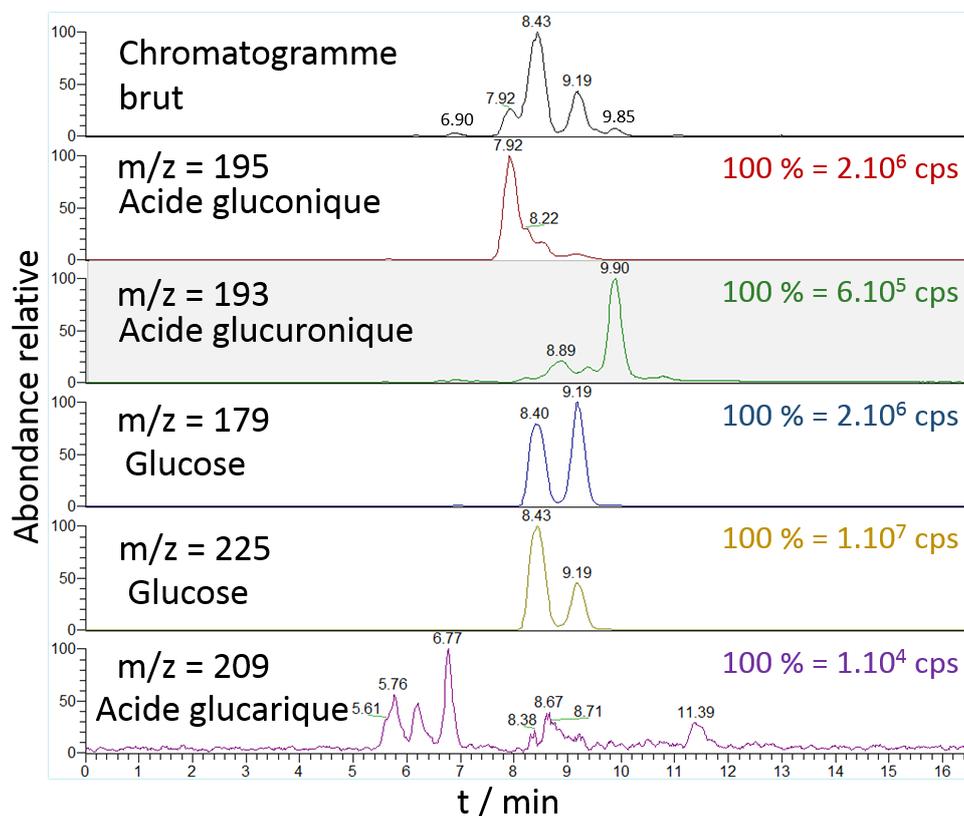
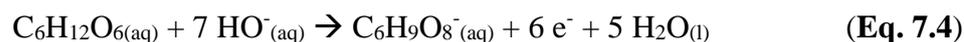


Figure 120. Chromatogrammes isolés des fragments identifiés en MS, issus de la solution de pile (anode Au₇₀Pt₃₀/rGO). Eluant : eau ultra-pure + acide formique 0,01 wt. % à 0,6 mL.min⁻¹.

Pour conclure, lors de l'oxydation du glucose sur des nanocatalyseurs AuPt en milieu KOH, le produit majoritairement formé est le gluconate. Le glucuronate est également formé en plus faible quantité. Enfin, le glucarate n'est détecté que sous forme de traces parmi les produits. Il est formé par l'oxydation du glucose à 6 électrons, selon la réaction suivante :



VII.4. Conclusion sur l'étude analytique des produits d'oxydation du glucose

L'étude analytique par chromatographie ionique et chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse des solutions de glucose oxydé a permis d'identifier les produits de l'électrooxydation de ce sucre en milieu alcalin par des catalyseurs monométalliques et bimétalliques synthétisés par la méthode BAE : Au/Vulcan, Au/rGO, Au₇₀Pt₃₀/Vulcan, Au₇₀Pt₃₀/rGO, et Pt/rGO. Le gluconate s'est révélé être le produit principal de l'oxydation du glucose à 2 électrons. De plus, ces méthodes ont également permis de mettre en évidence la présence du glucuronate comme produit d'oxydation à 4 électrons. Ce résultat est particulièrement important car il n'a été que très peu référencé dans la littérature. Pour finir, la spectrométrie de masse a révélé la présence de glucarate, produit d'oxydation à 6 électrons, en très faible quantité. Ces produits à haute valeur ajoutée ne sont pas toxiques pour les organismes biologiques.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été de synthétiser des nanocatalyseurs stables et actifs vis-à-vis de l'électrooxydation du glucose en milieu physiologique pour être utilisés en tant qu'anode de pile à combustible glucose/oxygène, destinée à être implantée dans un animal. Pour parvenir à ce résultat, deux méthodes de synthèse à haut rendement et ayant lieu dans des milieux différents, toutes deux sans ajout de tensioactifs pour ne pas empoisonner la surface des catalyseurs, ont été améliorées et mises en œuvre : la méthode Bromide Anion Exchange (BAE) en milieu aqueux et la synthèse polyol en milieu organique. Les nanoparticules d'or et de platine ont été dispersées (20 % de charge métallique massique) sur des supports carbonés de nature différente : le carbone amorphe Vulcan, l'oxyde de graphène GO et l'oxyde de graphène réduit rGO. Les effets de la méthode de synthèse, de la composition métallique et de la nature du support sur la structure, l'électroactivité et la stabilité des nanocatalyseurs ont été étudiés par des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Les supports ont également été caractérisés.

Les analyses thermiques ATG-ATD ont confirmé l'obtention de la charge métallique souhaitée de 20 wt. %. La morphologie des supports a pu également être observée : particules sphériques pour le Vulcan, empilements de feuillets pour le rGO et feuillets simples pour le GO. La technique MET/EDX a montré l'obtention de petites nanoparticules de platine dispersées avec les deux méthodes de synthèse sur les supports Vulcan et rGO (< 2 nm). Dans le cas de l'or, la taille plus élevée (entre 4 et 7 nm) des nanoobjets obtenus par la méthode BAE reste tout de même plus faible que celle des particules synthétisées par voie polyol avec laquelle la cinétique de réduction de l'or est difficile à contrôler, créant des plus grosses particules malgré l'optimisation qui a été menée sur ce point. De plus, une distribution de taille multimodale et un phénomène d'agglomération des particules ont été observés indépendamment du support dans le cas des catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode BAE, dans lesquels les petites particules dispersées étaient du platine, et les agglomérats et les grosses particules étaient composés d'or. Les techniques d'analyse structurale (DRX) et de composition chimique de surface (XPS) ont révélé la formation de particules métalliques alliées dans le cas des catalyseurs bimétalliques préparés par la méthode polyol. La spectroscopie Raman a mis en lumière la différence de structure entre le carbone Vulcan et le rGO, ce dernier présentant un caractère plus ordonné propre au carbone hybridé sp^2 .

La voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie ont été utilisées pour révéler le comportement électrochimique des nanocatalyseurs à pH neutre et en milieu alcalin dans le but de comprendre leur différence d'électroactivité vis-à-vis de l'oxydation du glucose. Le support rGO permet d'obtenir une plus grande surface électroactive de platine et résiste mieux à la corrosion. Les expériences de CO-stripping ont confirmé la grande surface électroactive de platine dans les catalyseurs Pt/rGO et Au₇₀Pt₃₀/rGO synthétisés par la méthode BAE, et l'alliage des deux métaux dans le catalyseur Au₇₀Pt₃₀/rGO synthétisé par la méthode polyol. Pour ce dernier, le pic d'oxydation du CO est décalé vers les hauts potentiels de par les interactions électroniques entre les deux métaux alliés. De plus, la surface électrochimique active de Au₇₀Pt₃₀/rGO polyol, déterminée par intégration de la région de désorption de l'hydrogène, est plus faible car une partie du platine est contenue dans le volume des particules et n'est donc plus disponible pour les réactions de surface.

Les mêmes techniques de caractérisation électrochimique ont été employées en présence de D-glucose pour déterminer et différencier l'électroactivité et la stabilité des différents nanocatalyseurs. Les catalyseurs monométalliques Pt et les catalyseurs bimétalliques Au_xPt_y ont montré en voltammétrie un comportement électrochimique similaire, à savoir un très bas potentiel de début de déshydrogénation du glucose, inférieur à 0,1 V vs ERH en milieu phosphate (pH neutre) et alcalin. Pour les catalyseurs monométalliques Au, cette déshydrogénation commence à environ 0,3 V vs ERH aux deux valeurs de pH, sauf avec Au/rGO polyol pour lequel la déshydrogénation débute à 0,5 V vs ERH, indiquant un effet électronique défavorable et une mauvaise interaction métal-support dans ce cas. La synthèse BAE semble donc plus adaptée pour obtenir des catalyseurs à teneur majoritaire en or (Au et Au₇₀Pt₃₀) bien actifs. A l'opposé, les nanocatalyseurs Pt synthétisés par la méthode polyol semblent plus actifs que ceux préparés avec la méthode BAE. La réduction incomplète du support GO, malgré l'ajout d'une étape supplémentaire lors de la synthèse, conduit à une faible conductivité électrique de ce support et donc à des faibles courants d'oxydation. Les mesures chronoampérométriques ont permis de constater une forte amélioration de la stabilité des catalyseurs attribuée au support rGO, comparé au Vulcan. Elles ont également mis en lumière la stabilité des catalyseurs bimétalliques, notamment Au₅₀Pt₅₀/rGO qui conserve plus de 40 % de la densité de courant initiale au bout de 10 min à 0,6 V vs ERH, tout en étant supérieure à celles des autres catalyseurs. Ce catalyseur bimétallique combine l'excellente activité du platine et la stabilité apportée par l'or (constatées grâce aux résultats chronoampérométriques des catalyseurs monométalliques) et le support rGO. En effet, la désactivation progressive du

platine est causée par l'adsorption des produits d'oxydation à sa surface. En revanche, le platine s'est révélé plus tolérant aux chlorures (présents dans le milieu physiologique) que l'or. Les ions chlorures s'adsorbent sur la surface de ce dernier, bloquent des sites métalliques actifs et donc entraînent une diminution du courant d'oxydation du glucose. Par ailleurs deux catalyseurs cathodiques ont également été étudiés par voltammétrie linéaire. Le catalyseur Fe/N-rGO s'est montré plus actif en réduction d'oxygène, et plus tolérant à la présence de glucose que le catalyseur Pt/Vulcan.

Des tests en pile glucose/oxygène ont été entrepris afin d'étudier les performances réelles des anodes constitués des nanocatalyseurs synthétisés. L'étude a été menée dans différents milieux de complexité croissante, du milieu alcalin concentré en glucose et en oxygène, au milieu physiologique à faible concentration de glucose et sous atmosphère d'air, afin de comprendre pas à pas les différents phénomènes influençant les performances de la pile. Les courbes de polarisation et de densité de puissance obtenues par la technique de décharge galvanodynamique, ainsi que le suivi indépendant des potentiels des électrodes, ont indéniablement montré que le remplacement du support Vulcan par le rGO permettait l'augmentation des densités de puissance maximales. L'OCP des catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode BAE, très proches de celui des catalyseurs monométalliques Pt, traduit la présence d'une grande quantité de platine en surface des catalyseurs, à l'inverse des catalyseurs Au₇₀Pt₃₀ préparés par la méthode polyol qui montraient un OCP différent, confirmant les conclusions précédentes sur la formation d'alliage avec la méthode polyol. En milieu phosphate 0,2 M + glucose 50 mM, le catalyseur le plus actif est Pt/rGO avec un OCV de 0,8 V et une densité de puissance maximale de 160 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans ce milieu, les mesures chronopotentiométriques ont montré que les catalyseurs les plus stables en pile étaient les catalyseurs bimétalliques majoritaires en platine, et supportés sur rGO : la tension délivrée par Au₅₀Pt₅₀/rGO était supérieure à 0,4 V après 1 h 30 (sans renouvellement du réactif glucose). Toutefois, en l'absence de membrane échangeuse d'anions, la différence d'OCV et de densité de puissance entre les catalyseurs Au et Pt était fortement réduite, grâce à la spécificité de l'or vis-à-vis du glucose. Sans membrane, l'or monométallique est d'ailleurs le catalyseur le plus stable. Dans le milieu physiologique (tampon PBS) + glucose 5 mM, les piles associant les catalyseurs anodiques Au, Au_xPt_y et Pt supportés sur rGO et synthétisés par la méthode BAE, et le catalyseur anodique Fe/N-rGO, ont atteint un OCV et des densités de puissance maximale d'environ i) 0,7 V et 28 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec membrane ; ii) 0,4 V et 8 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ sans membrane séparatrice.

La chromatographie ionique et la chromatographie liquide associée à la spectrométrie de masse ont permis d'identifier le gluconate comme produit majoritaire en milieu alcalin, formé par l'oxydation du glucose impliquant 2 électrons. Le glucuronate, produit à haute valeur ajoutée et formé par l'oxydation du glucose avec échange de 4 électrons, a également été identifié. Ces produits, obtenus avec tous les catalyseurs testés, sont non-toxiques.

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse montrent que les catalyseurs bimétalliques d'or et de platine, supportés avec un faible taux de charge (20 wt. %) sur le matériau innovant qu'est l'oxyde de graphène réduit, présentent l'activité électrochimique et la stabilité requises pour constituer une anode de pile à combustible glucose/oxygène. Ces nanocatalyseurs sont fonctionnels en milieu physiologique, leur utilisation est donc envisagée dans le cas de l'implantation future de la pile dans un animal.

Compte tenu du milieu d'implantation de la pile, il serait intéressant de trouver un moyen efficace d'éliminer les ions chlorures et phosphates pour pouvoir identifier les produits d'oxydation en milieu PBS. De plus, des implantations d'électrodes ont récemment été réalisées dans des rats. Leur santé n'a pas été affectée par la présence des catalyseurs, et les anodes ont montré une activité en oxydation du glucose en milieu phosphate après extraction des rongeurs. Toutefois, l'intensité mesurée en chronoampérométrie était nulle après ajout de chlorures. Afin d'avoir une idée précise des performances et de la stabilité des catalyseurs, l'implantation d'une pile complète est indispensable. Celle-ci est prévue dans un futur proche.

Références

- [1] D. Mongin, *Aux origines du programme atomique militaire français*, Matériaux pour l'histoire de notre temps, 31 (1993) 13-21.
- [2] M. Mohammadi, Y. Noorollahi, B. Mohammadi-ivatloo, H. Yousefi, *Energy hub: From a model to a concept – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 80 (2017) 1512-1527.
- [3] S. Chu, A. Majumdar, *Opportunities and challenges for a sustainable energy future*, Nature, 488 (2012) 294-303.
- [4] P. Mayé, *Générateurs électrochimiques - Piles, accumulateurs et piles à combustible*, 2010.
- [5] J. Wang, *Electrochemical Glucose Biosensors*, Chemical Reviews, 108 (2008) 814-825.
- [6] A.J. Appleby, *From Sir William Grove to today: fuel cells and the future*, Journal of Power Sources, 29 (1990) 3-11.
- [7] W.W. Jacques, *Electricity direct from coal*, Harper's Magazine, 94 (1896-1897) 144-150.
- [8] E. Baur, H. Preis, *Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 43 (1937) 727-732.
- [9] J.M. Andújar, F. Segura, *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009) 2309-2322.
- [10] P. Chandran, S. Ramaprabhu, *Catalytic performance of non-platinum-based hybrid carbon hetero-structure for oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions in proton exchange membrane fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 18477-18487.
- [11] H. Miyaoka, H. Miyaoka, T. Ichikawa, T. Ichikawa, Y. Kojima, *Highly purified hydrogen production from ammonia for PEM fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 14486-14492.
- [12] K. Sakai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Takagi, K. Kano, *High-Power Formate/Dioxygen Biofuel Cell Based on Mediated Electron Transfer Type Bioelectrocatalysis*, ACS Catal., 7 (2017) 5668-5673.
- [13] H.Q. Xia, K. Sakai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Takagi, K. Kano, *Carbon-nanotube-caged microbial electrodes for bioelectrocatalysis*, Enzyme and Microbial Technology, 117 (2018) 41-44.
- [14] A. Ramanavicius, A. Kausaitė, A. Ramanaviciene, *Enzymatic biofuel cell based on anode and cathode powered by ethanol*, Biosens. Bioelectron., 24 (2008) 761-766.
- [15] Y. Kamitaka, S. Tsujimura, N. Setoyama, T. Kajino, K. Kano, *Fructose/dioxygen biofuel cell based on direct electron transfer-type bioelectrocatalysis*, Phys. Chem. Chem. Phys., 9 (2007) 1793-1801.
- [16] S. Srinivasan, *Fuel cell principles*, Fuel cells : from fundamentals to applications, Springer, New York, 2006, pp. 189-233.
- [17] T.G. Young, L. Hadjipetrou, M.D. Lilly, *Theoretical aspects of biochemical fuel cells*, Biotechnol. Bioeng., 8 (1966) 581-593.
- [18] Y. Holade, *Transformation Électrocatalytique de Sucres Couplée à la Réduction Enzymatique de l'Oxygène Moléculaire pour la Production d'Énergie*, thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2015.
- [19] A.T. Yahiro, S.M. Lee, D.O. Kimble, *Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies*, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Specialized Section on Biophysical Subjects, 88 (1964) 375-383.
- [20] Q. Xu, F. Zhang, L. Xu, P. Leung, C. Yang, H. Li, *The applications and prospect of fuel cells in medical field: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67 (2017) 574-580.
- [21] S.C. Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, *Enzymatic biofuel cells for Implantable and microscale devices*, Chemical Reviews, 104 (2004) 4867-4886.
- [22] S. Cosnier, A.J. Gross, F. Giroud, M. Holzinger, *Beyond the hype surrounding biofuel cells: What's the future of enzymatic fuel cells?*, Curr. Opin. Electrochem., 12 (2018) 148-155.
- [23] M.J. Cooney, E. Roschi, I.W. Marison, C. Comminellis, U. von Stockar, *Physiologic studies with the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: Evaluation for use in a biofuel cell*, Enzyme and Microbial Technology, 18 (1996) 358-365.

- [24] N. Mano, F. Mao, A. Heller, *A Miniature Biofuel Cell Operating in A Physiological Buffer*, Journal of the American Chemical Society, 124 (2002) 12962-12963.
- [25] S. Kerzenmacher, J. Ducree, R. Zengerle, F. von Stetten, *Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells*, Journal of Power Sources, 182 (2008) 1-17.
- [26] H. Warner, B.W. Robinson, *A Glucose Fuel Cell*, in: 7th Int. Conf. on Medical and Biol. Engineering B. Jacobson (Ed.), Stockholm, 1967, pp. 530.
- [27] S. Kerzenmacher, J. Ducree, R. Zengerle, F. von Stetten, *An abiotically catalyzed glucose fuel cell for powering medical implants: Reconstructed manufacturing protocol and analysis of performance*, Journal of Power Sources, 182 (2008) 66-75.
- [28] A. Kloke, B. Biller, U. Kraling, S. Kerzenmacher, R. Zengerle, F. von Stetten, *A Single Layer Glucose Fuel Cell Intended as Power Supplying Coating for Medical Implants*, Fuel Cells, 11 (2011) 316-326.
- [29] A.W. Fonds, J.M. Los, *Pulse polarography .6. mutarotation of d-glucose*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 36 (1972) 479-491.
- [30] F. Largeaud, K.B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy, *On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of α - and β -d-glucose on platinum electrodes in acid and basic media*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 397 (1995) 261-269.
- [31] K.B. Kokoh, J.M. Léger, B. Beden, H. Huser, C. Lamy, *“On line” chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of d-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes—Part II. Alkaline medium*, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1909-1918.
- [32] K.B. Kokoh, J.M. Léger, B. Beden, C. Lamy, *“On line” chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of d-glucose on Pt, Au and adatoms modified Pt electrodes—Part I. Acid and neutral media*, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1333-1342.
- [33] E.M. Belgsir, E. Bouhier, H. Essis Yei, K.B. Kokoh, B. Beden, H. Huser, J.M. Leger, C. Lamy, *Electrosynthesis in aqueous medium: a kinetic study of the electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules*, Electrochim. Acta, 36 (1991) 1157-1164.
- [34] R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, *Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment*, ACS Catal., 6 (2016) 4720-4728.
- [35] J.O.M. Bockris, B.E. Conway, *Modern Aspect of Electrochemistry No. 16*, Springer US, New York, 1967.
- [36] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*, John Wiley & Son, Inc. 2000.
- [37] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, Wiley-VCH, New York, NY, USA, 1993.
- [38] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell System Explained*, Wiley-Blackwell, 2000.
- [39] X. Wang, X. Xia, X. Zhang, W. Meng, C. Yuan, M. Guo, *Nonenzymatic glucose sensor based on Ag&Pt hollow nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes*, Materials Science and Engineering: C, 80 (2017) 174-179.
- [40] S.Y. Tee, C.P. Teng, E. Ye, *Metal nanostructures for non-enzymatic glucose sensing*, Materials Science and Engineering: C, 70 (2017) 1018-1030.
- [41] G. Siva, M.A. Aziz, G.G. Kumar, *Engineered Tubular Nanocomposite Electrocatalysts Based on CuS for High-Performance, Durable Glucose Fuel Cells and Their Stack*, ACS Sustain. Chem. Eng., 6 (2018) 5929-5939.
- [42] D.-W. Hwang, S. Lee, M. Seo, T.D. Chung, *Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review*, Analytica Chimica Acta, 1033 (2018) 1-34.
- [43] N. Alonso-Vante, *Platinum and Non-Platinum Nanomaterials for the Molecular Oxygen Reduction Reaction*, ChemPhysChem, 11 (2010) 2732-2744.
- [44] A. Boronat-Gonzalez, E. Herrero, J.M. Feliu, *Heterogeneous electrocatalysis of formic acid oxidation on platinum single crystal electrodes*, Curr. Opin. Electrochem., 4 (2017) 26-31.
- [45] M.N. Cao, D.S. Wu, R. Cao, *Recent Advances in the Stabilization of Platinum Electrocatalysts for Fuel-Cell Reactions*, ChemCatChem, 6 (2014) 26-45.
- [46] A.M. Gomez-Marin, J.M. Feliu, *Oxygen reduction at platinum electrodes: The interplay between surface and surroundings properties*, Curr. Opin. Electrochem., 9 (2018) 166-172.

- [47] B.A. Lu, N. Tian, S.G. Sun, *Surface structure effects of platinum-based catalysts for oxygen reduction reaction*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 4 (2017) 76-82.
- [48] N. Seselj, C. Engelbrekt, J.D. Zhang, *Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells*, *Sci. Bull.*, 60 (2015) 864-876.
- [49] Q. Shao, F.M. Li, Y. Chen, X.Q. Huang, *The Advanced Designs of High-Performance Platinum-Based Electrocatalysts: Recent Progresses and Challenges*, *Adv. Mater. Interfaces*, 5 (2018) 1-24.
- [50] V.S. Bagotzky, Y.B. Vasilyev, *Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes*, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 869-882.
- [51] Y. Holade, A.B. Engel, K. Servat, T.W. Napporn, C. Morais, S. Tingry, D. Cornu, K.B. Kokoh, *Electrocatalytic and Electroanalytical Investigation of Carbohydrates Oxidation on Gold-Based Nanocatalysts in Alkaline and Neutral pHs*, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) H425-H436.
- [52] A.H. Blaesi, C.R. Buie, *Characterization of the Electrochemical Oxidation of Glucose on Pt Nanoparticle Catalysts in pH Neutral Phosphate Buffer Solution*, in: E.D. Wachsman, C. Bock, G. Hunter, E. Traversa (Eds.) *Solid State Ionic Devices 8 - Nemca*, Electrochemical Society Inc, Pennington, 2011, pp. 41-48.
- [53] M.L.B. Rao, R.F. Drake, *Studies of electrooxidation of dextrose in neutral media*, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 334-337.
- [54] D. Basu, S. Basu, *Synthesis and characterization of Pt–Au/C catalyst for glucose electro-oxidation for the application in direct glucose fuel cell*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 14923-14929.
- [55] D. Basu, S. Basu, *Performance studies of Pd–Pt and Pt–Pd–Au catalyst for electro-oxidation of glucose in direct glucose fuel cell*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 4678-4684.
- [56] M.O. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, *How a gold substrate can increase the reactivity of a Pt overlayer*, *Surf. Sci.*, 426 (1999) 395-409.
- [57] C. Megías-Sayago, L.F. Bobadilla, S. Ivanova, A. Penkova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Gold catalyst recycling study in base-free glucose oxidation reaction*, *Catalysis Today*, 301 (2018) 72-77.
- [58] M. Pasta, R. Ruffo, E. Falletta, C.M. Mari, C. Della Pina, *Alkaline glucose oxidation on nanostructured gold electrodes*, *Gold Bull.*, 43 (2010) 57-64.
- [59] Y. Holade, K. Servat, T.W. Napporn, C. Morais, J.M. Berjeaud, K.B. Kokoh, *Highly Selective Oxidation of Carbohydrates in an Efficient Electrochemical Energy Converter: Cogenerating Organic Electrosynthesis*, *ChemSusChem*, 9 (2016) 252-263.
- [60] S.B. Aoun, Z. Dursun, T. Koga, G.S. Bang, T. Sotomura, I. Taniguchi, *Effect of metal ad-layers on Au(111) electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 567 (2004) 175-183.
- [61] M.J. Nicol, *The anodic behaviour of gold*, *Gold Bull.*, 13 (1980) 105-111.
- [62] N.P. Finkelstein, R.D. Hancock, *A new approach to the chemistry of gold*, *Gold Bull.*, 7 (1974) 72-77.
- [63] M.W. Hsiao, R.R. Adzic, E.B. Yeager, *The effects of adsorbed anions on the oxidation of deuterium-glucose on gold single-crystal electrodes*, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 357-363.
- [64] F.V. Molina, D. Posadas, *Temperature-dependence of the adsorption of chloride-ion on platinum-electrodes*, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 661-665.
- [65] Z. Shi, J. Lipkowski, *Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 403 (1996) 225-239.
- [66] A.M.C. Luna, A.E. Bolzan, M.F. Demele, A.J. Arvia, *The voltammetric electrooxidation of glucose and glucose residues formed on electrodispersed platinum-electrodes in acid electrolytes*, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 1599-1608.
- [67] R.R. Adzic, J.X. Wang, O.M. Magnussen, B.M. Ocko, *Structure of electrode surfaces in the course of electrocatalytic reactions: Oxidation of CO, glucose, and formaldehyde on reconstructed and unreconstructed Au(100)*, *Langmuir*, 12 (1996) 513-517.
- [68] T. Rafaideen, S. Baranton, C. Coutanceau, *Pd-Shaped Nanoparticles Modified by Gold ad-Atoms: Effects on Surface Structure and Activity Toward Glucose Electrooxidation*, *Front. Chem.*, 7 (2019) 1-10.

- [69] J.F. Wang, J.X. Gong, Y.S. Xiong, J.D. Yang, Y. Gao, Y.L. Liu, X.Q. Lu, Z.Y. Tang, *Shape-dependent electrocatalytic activity of monodispersed gold nanocrystals toward glucose oxidation*, Chem. Commun., 47 (2011) 6894-6896.
- [70] G. Kokkinidis, J.M. Leger, C. Lamy, *Structural effects in electrocatalysis - oxidation of d-glucose on pt(100), (110) and (111) single-crystal electrodes and the effect of upd adlayers of pb, tl and bi*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 242 (1988) 221-242.
- [71] M. Zhiani, A. Abedini, S. Majidi, *Comparison of Electro-Catalytic Activity of Fe-Ni-Co/C and Pd/C Nanoparticles for Glucose Electro-Oxidation in Alkaline Half-Cell and Direct Glucose Fuel Cell*, Electroanalysis, 9 (2018) 735-743.
- [72] L. Yan, A. Brouzgou, Y. Meng, M. Xiao, P. Tsiakaras, S. Song, *Efficient and poison-tolerant PdxAuy/C binary electrocatalysts for glucose electrooxidation in alkaline medium*, Applied Catalysis B: Environmental, 150-151 (2014) 268-274.
- [73] C.H.A. Tsang, D.Y.C. Leung, *Pd-Pt loaded graphene aerogel on nickel foam composite as binder-free anode for a direct glucose fuel cell unit*, Solid State Sciences, 71 (2017) 123-129.
- [74] Y. Gu, Y. Liu, H. Yang, B. Li, Y. An, *Electrocatalytic glucose oxidation via hybrid nanomaterial catalyst of multi-wall TiO₂ nanotubes supported Ni(OH)₂ nanoparticles: Optimization of the loading level*, Electrochim. Acta, 160 (2015) 263-270.
- [75] B. Tao, F. Miao, P.K. Chu, *Preparation and characterization of a novel nickel-palladium electrode supported by silicon nanowires for direct glucose fuel cell*, Electrochim. Acta, 65 (2012) 149-152.
- [76] J.Y. Chen, H. Zheng, J. Kang, F. Yang, Y. Cao, M. Xiang, *An alkaline direct oxidation glucose fuel cell using three-dimensional structural Au/Ni-foam as catalytic electrodes*, RSC Adv., 7 (2017) 3035-3042.
- [77] W. Huang, S. Ding, Y. Chen, W. Hao, X. Lai, J. Peng, J. Tu, Y. Cao, X. Li, *3D NiO hollow sphere/reduced graphene oxide composite for high-performance glucose biosensor*, Sci Rep, 7: 5220 (2017) 1-11.
- [78] Y. Zhao, X.H. Liu, X. Wang, P.P. Zhang, J.F. Shi, *Peony petal-like 3D graphene-nickel oxide nanocomposite decorated nickel foam as high-performance electrocatalyst for direct glucose alkaline fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 29863-29873.
- [79] A. Kloke, C. Kohler, R. Zengerle, S. Kerzenmacher, *Porous Platinum Electrodes Fabricated by Cyclic Electrodeposition of PtCu Alloy: Application to Implantable Glucose Fuel Cells*, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 19689-19698.
- [80] Y. Wang, S. Zhang, W. Bai, J. Zheng, *Layer-by-layer assembly of copper nanoparticles and manganese dioxide-multiwalled carbon nanotubes film: A new nonenzymatic electrochemical sensor for glucose*, Talanta, 149 (2016) 211-216.
- [81] Y. Liu, Y.-S. Fan, Z.-M. Liu, *Pyrolysis of iron phthalocyanine on activated carbon as highly efficient non-noble metal oxygen reduction catalyst in microbial fuel cells*, Chem. Eng. J., 361 (2019) 416-427.
- [82] Y. Luo, J. Zhang, Y. Chen, Z. Li, J. Chen, G. Wang, R. Wang, *MOF-derived porous carbon supported iron-based catalysts with optimized active sites towards oxygen reduction reaction*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 847 (2019) 1-7.
- [83] P. Cinquin, S. Cosnier, N. Belgacem, M.L. Cosnier, R. Dal Molin, D.K. Martin, Iop, *Implantable Glucose BioFuel Cells for Medical Devices*, 13th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, Iop Publishing Ltd, Bristol, 2013.
- [84] H. Aghahosseini, A. Ramazani, P. Azimzadeh Asiabi, F. Gouranlou, F. Hosseini, A. Rezaei, B.-K. Min, S. Woo Joo, *Glucose-based Biofuel Cells: Nanotechnology as a Vital Science in Biofuel Cells Performance*, Nanochemistry Research, 1 (2016) 183-204.
- [85] K.E. Toghill, R.G. Compton, *Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation*, Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 1246-1301.
- [86] A. Heller, *Miniature biofuel cells*, Phys. Chem. Chem. Phys., 6 (2004) 209-216.
- [87] E. Katz, K. MacVittie, *Implanted biofuel cells operating in vivo - methods, applications and perspectives - feature article*, Energy Environ. Sci., 6 (2013) 2791-2803.
- [88] M. Visbisky, R.C. Stinebring, C.F. Holmes, *An approach to the reliability of implantable lithium batteries*, Journal of Power Sources, 26 (1989) 185-194.

- [89] C.F. Holmes, *The Bournier lecture: Electrochemical power sources - An important contributor to modern health care*, Journal of Power Sources, 65 (1997) R15-R20.
- [90] C.F. Holmes, *Electrochemical Power Sources and the Treatment of Human Illness*, Electrochemical Society Interface, 12 (2003) 26-29.
- [91] A. Zebda, J.-P. Alcaraz, P. Vadgama, S. Shleev, S.D. Minteer, F. Boucher, P. Cinquin, D.K. Martin, *Challenges for successful implantation of biofuel cells*, Bioelectrochemistry, 124 (2018) 57-72.
- [92] R.M. Allen, H.P. Bennetto, *Microbial fuel-cells*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 39 (1993) 27-40.
- [93] J. Niessen, U. Schroder, F. Scholz, *Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation - a bacterial fuel cell operating on starch*, Electrochem. Commun., 6 (2004) 955-958.
- [94] S. Fatemi, A.A. Ghoreysi, M. Rahimnejad, G.N. Darzi, D. Pant, *Sulfide as an alternative electron donor to glucose for power generation in mediator-less microbial fuel cell*, J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 52 (2017) 1150-1157.
- [95] B. Reuillard, A. Le Goff, C. Agnes, M. Holzinger, A. Zebda, C. Gondran, K. Elouarzaki, S. Cosnier, *High power enzymatic biofuel cell based on naphthoquinone-mediated oxidation of glucose by glucose oxidase in a carbon nanotube 3D matrix*, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 4892-4896.
- [96] F. Gao, Y.M. Yan, L. Su, L. Wang, L.Q. Mao, *An enzymatic glucose/O₂ biofuel cell: Preparation, characterization and performance in serum*, Electrochem. Commun., 9 (2007) 989-996.
- [97] Z.J. Han, L.J. Zhao, P. Yu, J.W. Chen, F. Wu, L.Q. Mao, *Comparative investigation of small laccase immobilized on carbon nanomaterials for direct bioelectrocatalysis of oxygen reduction*, Electrochem. Commun., 101 (2019) 82-87.
- [98] D. Leech, P. Kavanagh, W. Schuhmann, *Enzymatic fuel cells: Recent progress*, Electrochim. Acta, 84 (2012) 223-234.
- [99] S. Scheiblbrandner, E. Breslmayr, F. Csarman, R. Paukner, J. Fuhrer, P.L. Herzog, S.V. Shleev, E.M. Osipov, T.V. Tikhonova, V.O. Popov, D. Haltrich, R. Ludwig, R. Kittl, *Evolving stability and pH-dependent activity of the high redox potential Botrytis aclada laccase for enzymatic fuel cells*, Sci Rep, 7 (2017) 1-13.
- [100] S. Rengaraj, P. Kavanagh, D. Leech, *A comparison of redox polymer and enzyme co-immobilization on carbon electrodes to provide membrane-less glucose/O₂ enzymatic fuel cells with improved power output and stability*, Biosens. Bioelectron., 30 (2011) 294-299.
- [101] N. Mano, H.-H. Kim, A. Heller, *On the Relationship between the Characteristics of Bilirubin Oxidases and O₂ Cathodes Based on Their "Wiring"*, The Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 8842-8848.
- [102] V. Soukharev, N. Mano, A. Heller, *A four-electron O₂-electroreduction biocatalyst superior to platinum and a biofuel cell operating at 0.88 V*, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 8368-8369.
- [103] J. Kim, H.F. Jia, P. Wang, *Challenges in biocatalysis for enzyme-based biofuel cells*, Biotechnol. Adv., 24 (2006) 296-308.
- [104] A. Sassolas, L.J. Blum, B.D. Leca-Bouvier, *Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors*, Biotechnol. Adv., 30 (2012) 489-511.
- [105] A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Vogel, K.B. Kokoh, N. Alonso-Vante, *Activity of platinum-gold alloys for glucose electrooxidation in biofuel cells*, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 10329-10333.
- [106] O. Santiago, E. Navarro, M.A. Raso, T.J. Leo, *Review of implantable and external abiotically catalysed glucose fuel cells and the differences between their membranes and catalysts*, Appl. Energy, 179 (2016) 497-522.
- [107] B.-Y. Song, Y. He, Y.-L. He, D. Huang, Y.-W. Zhang, *Experimental study on anode components optimization for direct glucose fuel cells*, Energy, 176 (2019) 15-22.
- [108] L. Brunel, J. Denele, K. Servat, K.B. Kokoh, C. Jolival, C. Innocent, M. Cretin, M. Rolland, S. Tingry, *Oxygen transport through laccase biocathodes for a membrane-less glucose/O₂ biofuel cell*, Electrochem. Commun., 9 (2007) 331-336.

- [109] A. Habrioux, K. Servat, S. Tingry, K.B. Kokoh, *Enhancement of the performances of a single concentric glucose/O₂ biofuel cell by combination of bilirubin oxidase/Nafion cathode and Au-Pt anode*, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 111-113.
- [110] F. Gao, L. Viry, M. Maugey, P. Poulin, N. Mano, *Engineering hybrid nanotube wires for high-power biofuel cells*, *Nat. Commun.*, 1 (2010) 1-7.
- [111] S. Kerzenmacher, U. Kraling, T. Metz, R. Zengerle, F. von Stetten, *A potentially implantable glucose fuel cell with Raney-platinum film electrodes for improved hydrolytic and oxidative stability*, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1264-1272.
- [112] S. Kerzenmacher, U. Kraling, M. Schroeder, R. Bramer, R. Zengerle, F. von Stetten, *Raney-platinum film electrodes for potentially implantable glucose fuel cells. Part 2: Glucose-tolerant oxygen reduction cathodes*, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6524-6531.
- [113] S. Kerzenmacher, M. Schroeder, R. Bramer, R. Zengerle, F. von Stetten, *Raney-platinum film electrodes for potentially implantable glucose fuel cells. Part 1: Nickel-free glucose oxidation anodes*, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6516-6523.
- [114] V. Oncescu, D. Erickson, *A microfabricated low cost enzyme-free glucose fuel cell for powering low-power implantable devices*, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9169-9175.
- [115] M.-E. Tu, Y.-H. Wu, *Multiple allergies to metal alloys*, *Dermatologica Sinica*, 29 (2011) 41-43.
- [116] B.I. Rapoport, J.T. Kedzierski, R. Sarpeshkar, *A Glucose Fuel Cell for Implantable Brain-Machine Interfaces*, *PLoS One*, 7 (2012) 1-15.
- [117] S. Ghaffari, M.R. Mousavi, M. Salehieh, *Exploring the Effect of Circulation on the Power of Implantable Glucose Bio Fuel Cell*, in: Fourth International Conference on Intelligent Systems, Modelling and Simulation D. AlDabass, P. Uthayopas, S. Sanguanpong, J. Niramitranon (Eds.), IEEE, New York, 2013, pp. 148-151.
- [118] F. Sales, R.M. Iost, M.V.A. Martins, M.C. Almeida, F.N. Crespilho, *An intravenous implantable glucose/dioxygen biofuel cell with modified flexible carbon fiber electrodes*, *Lab Chip*, 13 (2013) 468-474.
- [119] C. Kohler, M. Frei, R. Zengerle, S. Kerzenmacher, *Performance Loss of a Pt-Based Implantable Glucose Fuel Cell in Simulated Tissue and Cerebrospinal Fluids*, *Chemelectrochem*, 1 (2014) 1895-1900.
- [120] F. Giroud, R.D. Milton, B.X. Tan, S.D. Minteer, *Simplifying Enzymatic Biofuel Cells: Immobilized Naphthoquinone as a Biocathodic Orientational Moiety and Bioanodic Electron Mediator*, *ACS Catal.*, 5 (2015) 1240-1244.
- [121] F. Giroud, K. Sawada, M. Taya, S. Cosnier, *5,5-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid) pyrene derivative-carbon nanotube electrodes for NADH electrooxidation and oriented immobilization of multicopper oxidases for the development of glucose/O₂ biofuel cells*, *Biosens. Bioelectron.*, 87 (2017) 957-963.
- [122] K. Elouarzaki, M. Holzinger, A. Le Goff, J. Thery, R.S. Marks, S. Cosnier, *Glucose fuel cell based on carbon nanotube-supported pyrene-metalloporphyrin catalysts*, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 10635-10640.
- [123] A.J. Gross, X.H. Chen, F. Giroud, C. Abreu, A. Le Goff, M. Holzinger, S. Cosnier, *A High Power Bucky-paper Biofuel Cell: Exploiting 1,10-Phenanthroline-5,6-dione with FAD-Dependent Dehydrogenase for Catalytically-Powerful Glucose Oxidation*, *ACS Catal.*, 7 (2017) 4408-4416.
- [124] X. Wang, M. Falk, R. Ortiz, H. Matsumura, J. Bobacka, R. Ludwig, M. Bergelin, L. Gorton, S. Shleev, *Mediatorless sugar/oxygen enzymatic fuel cells based on gold nanoparticle-modified electrodes*, *Biosensors and Bioelectronics*, 31 (2012) 219-225.
- [125] T.X.H. Le, M. Bechelany, A.B. Engel, M. Cretin, S. Tingry, *Gold particles growth on carbon felt for efficient micropower generation in a hybrid biofuel cell*, *Electrochim. Acta*, 219 (2016) 121-129.
- [126] Y. Holade, A. Both Engel, S. Tingry, A. Cherifi, D. Cornu, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, *Insights on Hybrid Glucose Biofuel Cells Based on Bilirubin Oxidase Cathode and Gold-Based Anode Nanomaterials*, *ChemElectroChem*, 1 (2014) 1976-1987.
- [127] Y. Holade, N. Sahin, K. Servat, T. Napporn, K. Kokoh, *Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells*, *Catalysts*, 5 (2015) 310-348.

- [128] Y. Zhan, H. Zeng, F. Xie, H. Zhang, W. Zhang, Y. Jin, Y. Zhang, J. Chen, H. Meng, *Templated growth of Fe/N/C catalyst on hierarchically porous carbon for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources, 431 (2019) 31-39.
- [129] C.-H. Su, C.-L. Sun, S.-Y. Peng, J.-J. Wu, Y.-H. Huang, Y.-C. Liao, *High performance non-enzymatic graphene-based glucose fuel cell operated under moderate temperatures and a neutral solution*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 95 (2019) 48-54.
- [130] C.L. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S.J. Hao, Y. Zheng, P.P. Wu, Q.L. Bao, T. Enoki, Y.J. Chabal, K.P. Loh, *Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour*, Nat. Commun., 3 (2012) 1-19.
- [131] A. Zebda, C. Gondran, A. Le Goff, M. Holzinger, P. Cinquin, S. Cosnier, *Mediatorless high-power glucose biofuel cells based on compressed carbon nanotube-enzyme electrodes*, Nat. Commun., 2 (2011) 1-6.
- [132] Y. Zhao, L.Z. Fan, D.M. Gao, J.L. Ren, B. Hong, *High-power non-enzymatic glucose biofuel cells based on three-dimensional platinum nanoclusters immobilized on multiwalled carbon nanotubes*, Electrochim. Acta, 145 (2014) 159-169.
- [133] X. Xiao, H.-Q. Xia, R. Wu, L. Bai, L. Yan, E. Magner, S. Cosnier, E. Lojou, Z. Zhu, A. Liu, *Tackling the Challenges of Enzymatic (Bio)Fuel Cells*, Chemical reviews, 119 (2019) 9509-9558.
- [134] Y. Holade, K. MacVittie, T. Conlon, N. Guz, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, E. Katz, *Wireless Information Transmission System Powered by an Abiotic Biofuel Cell Implanted in an Orange*, Electroanalysis, 27 (2015) 276-280.
- [135] N. Mano, F. Mao, A. Heller, *Characteristics of a Miniature Compartment-less Glucose-O₂ Biofuel Cell and Its Operation in a Living Plant*, Journal of the American Chemical Society, 125 (2003) 6588-6594.
- [136] M. Rasmussen, R.E. Ritzmann, I. Lee, A.J. Pollack, D. Scherson, *An Implantable Biofuel Cell for a Live Insect*, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 1458-1460.
- [137] L. Halamkova, J. Halamek, V. Bocharova, A. Szczupak, L. Alfonta, E. Katz, *Implanted Biofuel Cell Operating in a Living Snail*, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 5040-5043.
- [138] S. El Ichi-Ribault, A. Zebda, S. Tingry, M. Petit, A.L. Suherman, A. Boualam, P. Cinquin, D.K. Martin, *Performance and stability of chitosan-MWCNTs-laccase biocathode: Effect of MWCNTs surface charges and ionic strength*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 799 (2017) 26-33.
- [139] W.M.S.B. Russell, L. R.; Hume, C. W., *The Principles of Humane Experimental Technique*, 1959.
- [140] A. Zebda, S. Cosnier, J.P. Alcaraz, M. Holzinger, A. Le Goff, C. Gondran, F. Boucher, F. Giroud, K. Gorgy, H. Lamraoui, P. Cinquin, *Single Glucose Biofuel Cells Implanted in Rats Power Electronic Devices*, Sci Rep, 3: 1516 (2013) 1-5.
- [141] L.J. Demma, K.T. Carlson, E.W. Duggan, J.G. Morrow, G. Umpierrez, *Effect of basal insulin dosage on blood glucose concentration in ambulatory surgery patients with type 2 diabetes*, J. Clin. Anesth., 36 (2017) 184-188.
- [142] S.A. Ozkan, B. Uslu, *From mercury to nanosensors: Past, present and the future perspective of electrochemistry in pharmaceutical and biomedical analysis*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 130 (2016) 126-140.
- [143] Y. Holade, S. Tingry, K. Servat, T.W. Napporn, D. Cornu, K.B. Kokoh, *Nanostructured Inorganic Materials at Work in Electrochemical Sensing and Biofuel Cells*, Catalysts, 7 (2017) 1-42.
- [144] L.C. Clark Jr, C. Lyons, *Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery*, Annals of the New York Academy of Sciences, 102 (1962) 29-45.
- [145] Y. Degani, A. Heller, *Direct electrical communication between chemically modified enzymes and metal electrodes. I. Electron transfer from glucose oxidase to metal electrodes via electron relays, bound covalently to the enzyme*, The Journal of Physical Chemistry, 91 (1987) 1285-1289.
- [146] A. Heller, *Electrical Wiring of Redox Enzymes*, ACS, 23 (1990) 128-134.
- [147] D.P. Hickey, *Ferrocene-Modified Linear Poly(ethylenimine) for Enzymatic Immobilization and Electron Mediation*, in: S.D. Minteer (Ed.) Enzyme Stabilization and Immobilization: Methods and Protocols, Springer New York, New York, NY, 2017, pp. 181-191.

- [148] M. Meredith, D.-Y. Kao, D. Hickey, D. Schmidtke, D. T. Glatzhofer, *High Current Density Ferrocene-Modified Linear Poly(ethylenimine) Bioanodes and Their Use in Biofuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) B166.
- [149] F. Mao, N. Mano, A. Heller, *Long Tethers Binding Redox Centers to Polymer Backbones Enhance Electron Transport in Enzyme "Wiring" Hydrogels*, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 4951-4957.
- [150] R.D. Milton, D.P. Hickey, S. Abdellaoui, K. Lim, F. Wu, B. Tan, S.D. Minteer, *Rational design of quinones for high power density biofuel cells*, *Chemical Science*, 6 (2015) 4867-4875.
- [151] R.D. Milton, K. Lim, D.P. Hickey, S.D. Minteer, *Employing FAD-dependent glucose dehydrogenase within a glucose/oxygen enzymatic fuel cell operating in human serum*, *Bioelectrochemistry*, 106 (2015) 56-63.
- [152] S.M. Zakeeruddin, D.M. Fraser, M.K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Towards mediator design: characterization of tris-(4,4'-substituted-2,2'-bipyridine) complexes of iron(II), ruthenium(II) and osmium(II) as mediators for glucose oxidase of Aspergillus niger and other redox proteins*, *J. Electroanal. Chem.*, 337 (1992) 253-283.
- [153] D.P. Hickey, R.D. Milton, M. Rasmussen, S. Abdellaoui, K. Nguyen, S.D. Minteer, *Fundamentals and applications of bioelectrocatalysis*, *Electrochemistry: Volume 13*, The Royal Society of Chemistry 2016, pp. 97-132.
- [154] J.W. Gallaway, S.A. Calabrese Barton, *Kinetics of Redox Polymer-Mediated Enzyme Electrodes*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 8527-8536.
- [155] K. Takagi, K. Kano, T. Ikeda, *Mediated bioelectrocatalysis based on NAD-related enzymes with reversible characteristics*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 445 (1998) 211-219.
- [156] E. Lojou, *Hydrogenases as catalysts for fuel cells: Strategies for efficient immobilization at electrode interfaces*, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 10385-10397.
- [157] J.J. Gooding, *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3049-3060.
- [158] R. Devasenathipathy, V. Mani, S.-M. Chen, S.-T. Huang, T.-T. Huang, C.-M. Lin, K.-Y. Hwa, T.-Y. Chen, B.-J. Chen, *Glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized at gold nanoparticles decorated graphene-carbon nanotubes*, *Enzyme and Microbial Technology*, 78 (2015) 40-45.
- [159] G. Chang, H. Shu, K. Ji, M. Oyama, X. Liu, Y. He, *Gold nanoparticles directly modified glassy carbon electrode for non-enzymatic detection of glucose*, *Appl. Surf. Sci.*, 288 (2014) 524-529.
- [160] B. Singh, E. Dempsey, *Pt based Nanocomposites for Direct Glucose Determination Sensitive Nonenzymatic Amperometric Glucose Detection by Carbon Supported PtAu based bimetallic Nanomaterials*, in: D. Guldi (Ed.) *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures - 219th Ecs Meeting*, Electrochemical Society Inc, Pennington, 2011, pp. 75-91.
- [161] B. Singh, E. Dempsey, F. Laffir, *Carbon nanochips and nanotubes decorated PtAuPd-based nanocomposites for glucose sensing: Role of support material and efficient Pt utilisation*, *Sens. Actuator B-Chem.*, 205 (2014) 401-410.
- [162] L. Zhou, T. Gan, D. Zheng, J. Yan, C. Hu, S. Hu, *High-density gold nanoparticles on multi-walled carbon nanotube films: a sensitive electrochemical nonenzymatic platform of glucose*, *Journal of Experimental Nanoscience*, 7 (2012) 263-273.
- [163] Y.G. Zhou, S. Yang, Q.Y. Qian, X.H. Xia, *Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose*, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 216-219.
- [164] K.E. Toghill, L. Xiao, M.A. Phillips, R.G. Compton, *The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode*, *Sens. Actuator B-Chem.*, 147 (2010) 642-652.
- [165] X. Xuan, H.S. Yoon, J.Y. Park, *A wearable electrochemical glucose sensor based on simple and low-cost fabrication supported micro-patterned reduced graphene oxide nanocomposite electrode on flexible substrate*, *Biosens. Bioelectron.*, 109 (2018) 75-82.
- [166] T. Kangkamano, A. Numnuam, W. Limbut, P. Kanatharana, P. Thavarungkul, *Chitosan cryogel with embedded gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes modified electrode for*

- highly sensitive flow based non-enzymatic glucose sensor*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246 (2017) 854-863.
- [167] W.-C. Lee, K.-B. Kim, N.G. Gurudatt, K.K. Hussain, C.S. Choi, D.-S. Park, Y.-B. Shim, *Comparison of enzymatic and non-enzymatic glucose sensors based on hierarchical Au-Ni alloy with conductive polymer*, *Biosensors and Bioelectronics*, 130 (2019) 48-54.
- [168] A.D. Maynard, *Dont define nanomaterials*, *Nature*, 475 (2011) 31-31.
- [169] K.J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D.G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D.J. Zhang, *Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry*, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12142-12153.
- [170] T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C.H. Christensen, T. Bligaard, J.K. Norskov, *Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments*, *Top. Catal.*, 44 (2007) 15-26.
- [171] M.C. Saint-Lager, I. Laoufi, A. Bailly, O. Robach, S. Garaudee, P. Dolle, *Catalytic properties of supported gold nanoparticles: new insights into the size-activity relationship gained from in operando measurements*, *Faraday Discussions*, 152 (2011) 253-265.
- [172] M.B. Lahmani, C.; Houdy, P., *Les nanosciences tome 2 : nanomatériaux et nanochimie, 2e édition revue et augmentée*, 2015.
- [173] S. Hebie, T.W. Napporn, C. Morais, K.B. Kokoh, *Size-Dependent Electrocatalytic Activity of Free Gold Nanoparticles for the Glucose Oxidation Reaction*, *ChemPhysChem*, 17 (2016) 1454-1462.
- [174] E. Antolini, *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 1-24.
- [175] B. Singh, L. Murad, F. Laffir, C. Dickinson, E. Dempsey, *Pt based nanocomposites (mono/bi/tri-metallic) decorated using different carbon supports for methanol electro-oxidation in acidic and basic media*, *Nanoscale*, 3 (2011) 3334-3349.
- [176] X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, *Synthesis of "Clean" and Well-Dispersive Pd Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Property on Graphene Oxide*, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 3693-3695.
- [177] H. Yin, H. Tang, D. Wang, Y. Gao, Z. Tang, *Facile Synthesis of Surfactant-Free Au Cluster/Graphene Hybrids for High-Performance Oxygen Reduction Reaction*, *ACS Nano*, 6 (2012) 8288-8297.
- [178] W. Qin, X. Li, *A Theoretical Study on the Catalytic Synergetic Effects of Pt/Graphene Nanocomposites*, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 19009-19015.
- [179] Y. Holade, C. Morais, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, *Enhancing the available specific surface area of carbon supports to boost the electroactivity of nanostructured Pt catalysts*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 25609-25620.
- [180] P. Ross, *The Corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte*, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1742-1750.
- [181] J.J. Wang, G.P. Yin, Y.Y. Shao, S. Zhang, Z.B. Wang, Y.Z. Gao, *Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst*, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 331-339.
- [182] A. Zadick, L. Dubau, N. Sergent, G. Berthomé, M. Chatenet, *Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium*, *ACS Catal.*, 5 (2015) 4819-4824.
- [183] C. Lafforgue, A. Zadick, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, *Selected Review of the Degradation of Pt and Pd-based Carbon-supported Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells: Towards Mechanisms of Degradation*, *Fuel Cells*, 18 (2018) 229-238.
- [184] C. Lafforgue, M. Chatenet, L. Dubau, D.R. Dekel, *Accelerated Stress Test of Pt/C Nanoparticles in an Interface with an Anion-Exchange Membrane—An Identical-Location Transmission Electron Microscopy Study*, *ACS Catal.*, 8 (2018) 1278-1286.
- [185] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon, Yan, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes*, *Nano Lett.*, 4 (2004) 345-348.
- [186] P. Kanninen, M. Borghei, O. Sorsa, E. Pohjalainen, E. I. Kauppinen, V. Ruiz, T. Kallio, *Highly efficient cathode catalyst layer based on nitrogen-doped carbon nanotubes for the alkaline direct methanol fuel cell*, *Applied Catalysis B: Environmental*, s 156–157 (2014) 341–349.

- [187] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsa, A. Rousset, *Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes*, Carbon, vol. 39 (2001) pp. 507-514.
- [188] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, C.N.R. Rao, *Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions*, Chemical Physics Letters, 300 (1999) 236-242.
- [189] T. Bortolamiol, P. Lukanov, A.-M. Galibert, B. Soula, P. Lonchambon, L. Datas, E. Flahaut, *Double-walled carbon nanotubes: Quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening*, Carbon, 78 (2014) 79-90.
- [190] C. Luo, H. Xie, Q. Wang, G. Luo, C. Liu, *A Review of the Application and Performance of Carbon Nanotubes in Fuel Cells*, Journal of Nanomaterials, 2015 (2015) 1-10.
- [191] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, *Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder*, Powder Technology, 221 (2012) 351-358.
- [192] C.A. Campos-Roldán, G. Ramos-Sánchez, R.G. Gonzalez-Huerta, J.R. Vargas García, P.B. Balbuena, N. Alonso-Vante, *Influence of sp^3 - sp^2 Carbon Nanodomains on Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction*, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 23260-23269.
- [193] J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang, *Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells*, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 5245-5252.
- [194] T. Maiyalagan, B. Viswanathan, U.V. Varadaraju, *Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt – Alternate anodes for fuel cell applications*, Electrochem. Commun., 7 (2005) 905-912.
- [195] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, 158 (2006) 154-159.
- [196] A. Kaplan, Z. Yuan, J.D. Benck, A.G. Rajan, X.S. Chu, Q.H. Wang, M.S. Strano, *Current and future directions in electron transfer chemistry of graphene*, Chem. Soc. Rev., 46 (2017) 4530-4571.
- [197] F. Bonaccorso, L. Colombo, G.H. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, *Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage*, Science, 347 (2015) 41-50.
- [198] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*, Journal of the American Chemical Society, 80 (1958) 1339-1339.
- [199] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, ACS Nano, 4 (2010) 4806-4814.
- [200] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 8535-8539.
- [201] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, *The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 19761-19781.
- [202] I. Abidat, C. Morais, S. Pronier, N. Guignard, J.D. Comparot, C. Canaff, T.W. Napporn, A. Habrioux, A.S. Mamede, J.F. Lamonier, K.B. Kokoh, *Effect of gradual reduction of graphene oxide on the CO tolerance of supported platinum nanoparticles*, Carbon, 111 (2017) 849-858.
- [203] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *New insights into the structure and reduction of graphite oxide*, Nature Chemistry, 1 (2009) 403-409.
- [204] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon, 45 (2007) 1558-1565.
- [205] I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, *Reduced graphene oxide by chemical graphitization*, Nat. Commun., 1: 73 (2010) 1-6.

- [206] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts*, Coordination Chemistry Reviews, 312 (2016) 99-148.
- [207] M.P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J.L. Valverde, A. Romero, *Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide*, Advanced Powder Technology, (2017) 3195-3203.
- [208] M.Z. Iqbal, A.-U. Rehman, S. Siddique, *Prospects and challenges of graphene based fuel cells*, Journal of Energy Chemistry, 39 (2019) 217-234.
- [209] Y.T. Wu, S.G. Wen, K.M. Chen, J.H. Wang, G.Y. Wang, K. Sun, *Enhanced corrosion resistance of waterborne polyurethane containing sulfonated graphene/zinc phosphate composites*, Prog. Org. Coat., 132 (2019) 409-416.
- [210] S. Liu, L. Gu, H.C. Zhao, J.M. Chen, H.B. Yu, *Corrosion Resistance of Graphene-Reinforced Waterborne Epoxy Coatings*, Journal of Materials Science & Technology, 32 (2016) 425-431.
- [211] Y. Wu, X. Zhu, W. Zhao, Y. Wang, C. Wang, Q. Xue, *Corrosion mechanism of graphene coating with different defect levels*, J. Alloy. Compd., 777 (2019) 135-144.
- [212] C. Wang, D. Astruc, *Recent developments of metallic nanoparticle-graphene nanocatalysts*, Progress in Materials Science, 94 (2018) 306-383.
- [213] P.A. Denis, F. Iribarne, *Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene*, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 19048-19055.
- [214] D.W. Boukhalov, M.I. Katsnelson, *Chemical Functionalization of Graphene with Defects*, Nano Lett., 8 (2008) 4373-4379.
- [215] B. Seger, P.V. Kamat, *Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells*, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 7990-7995.
- [216] R.I. Jafri, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell*, J. Mater. Chem., 20 (2010) 7114-7117.
- [217] H. R. Thomas, S. Day, W. Woodruff, C. Vallés, R. J. Young, I. Kinloch, G. Morley, J. V. Hanna, N. Wilson, J. Rourke, *Deoxygenation of Graphene Oxide: Reduction or Cleaning?*, Chemistry of Materials, 25 (2013) 3580-3588.
- [218] P. Song, L.L. He, A.J. Wang, L.P. Mei, S.X. Zhong, J.R. Chen, J.J. Feng, *Surfactant-free synthesis of reduced graphene oxide supported porous PtAu alloyed nanoflowers with improved catalytic activity*, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 5321-5327.
- [219] C.A. Campos-Roldan, R.G. Gonzalez-Huerta, N. Alonso-Vante, *The oxophilic and electronic effects on anchored platinum nanoparticles on sp² carbon sites: The hydrogen evolution and oxidation reactions in alkaline medium*, Electrochim. Acta, 283 (2018) 1829-1834.
- [220] J.W. Ma, A. Habrioux, Y. Luo, G. Ramos-Sanchez, L. Calvillo, G. Granozzi, P.B. Balbuena, N. Alonso-Vante, *Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: effect on the oxygen reduction reaction*, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 11891-11904.
- [221] L. Pak Hoe, M. Boaventura, T. Lagarteira, L. Kee Shyuan, A. Mendes, *Polyol synthesis of reduced graphene oxide supported platinum electrocatalysts for fuel cells: Effect of Pt precursor, support oxidation level and pH*, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 16998-17011.
- [222] Z. Chen, L. Jin, W. Hao, W. Ren, H.M. Cheng, *Synthesis and applications of three-dimensional graphene network structures*, Materials Today Nano, 5 (2019) 100027, 100021-100036.
- [223] A.T. Lawal, *Graphene-based nano composites and their applications. A review*, Biosensors and Bioelectronics, 141 (2019) 111384, 111381-111317.
- [224] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles*, Solid State Ion., 32-3 (1989) 198-205.
- [225] F. Bonet, C. Guery, D. Guyomard, R.H. Urbina, K. Tekcia-Elhissen, J.M. Tarascon, *Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol*, Int. J. Inorg. Mater., 1 (1999) 47-51.
- [226] C.H. Bock, H.; MacDougall, B., *Catalyst Synthesis Techniques*, in: J. Zhang, Ed. (Ed.) PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, London, UK, 2008, pp. 447-485.

- [227] N. Aoun, A. Schlange, A.R. dos Santos, U. Kunz, T. Turek, *Effect of the OH-/Pt Ratio During Polyol Synthesis on Metal Loading and Particle Size in DMFC Catalysts*, *Electrocatalysis*, 7 (2016) 13-21.
- [228] S.E. Skrabalak, B.J. Wiley, M. Kim, E.V. Formo, Y.N. Xia, *On the polyol synthesis of silver nanostructures: Glycolaldehyde as a reducing agent*, *Nano Lett.*, 8 (2008) 2077-2081.
- [229] H. Li, G. Sun, Y. Gao, Q. Jiang, Z. Jia, Q. Xin, *Effect of Reaction Atmosphere on the Electrocatalytic Activities of Pt/C and PtRu/C Obtained in a Polyol Process*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 15192-15200.
- [230] B. Liu, Z.-W. Chia, Z.-Y. Lee, C.-H. Cheng, J.-Y. Lee, Z.-L. Liu, *The importance of water in the polyol synthesis of carbon supported platinum–tin oxide catalysts for ethanol electrooxidation*, *Journal of Power Sources*, 206 (2012) 97-102.
- [231] D. González-Quijano, W.J. Pech-Rodríguez, J.I. Escalante-García, G. Vargas-Gutiérrez, F.J. Rodríguez-Varela, *Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part I: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of Pt–Sn/C anodes*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16676-16685.
- [232] Y.Z. Fu, G.C. Lai, J.R. Li, *Synthesis of Different Morphologies of Mostly Mono-disperse Gold Nanoparticles in a Polyol Process*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 30 (2009) 514-519.
- [233] F. Fievet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J.Y. Piquemal, L. Sicard, G. Viau, *The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions*, *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018) 5187-5233.
- [234] T.W. Napporn, A. Habrioux, J. Rousseau, K. Servat, J.-M. Leger, B.K. Kokoh, *Effect of the Cleaning Step on the Morphology of Gold Nanoparticles*, *Electrocatalysis*, 2 (2011) 24-27.
- [235] A.J. Bicchi, R.E. Schaak, *The Solvent Matters: Kinetic versus Thermodynamic Shape Control in the Polyol Synthesis of Rhodium Nanoparticles*, *ACS Nano*, 5 (2011) 8089-8099.
- [236] J.Y. Chen, B. Lim, E.P. Lee, Y.N. Xia, *Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications*, *Nano Today*, 4 (2009) 81-95.
- [237] B.J. Hwang, L.S. Sarma, C.H. Chen, C. Bock, F.J. Lai, S.H. Chang, S.C. Yen, D.G. Liu, H.S. Sheu, J.F. Lee, *Controlled Synthesis and Characterization of Ru-core-Pt-shell Bimetallic Nanoparticles*, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 19922-19929.
- [238] T. Tang, I.W. Hamley, *Multiple morphologies of gold nano-plates by high-temperature polyol syntheses*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 336 (2009) 1-7.
- [239] Y.J. Xiong, Y.N. Xia, *Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of palladium*, *Advanced Materials*, 19 (2007) 3385-3391.
- [240] P. Tonda-Mikiela, T.W. Napporn, C. Morais, K. Servat, A. Chen, K.B. Kokoh, *Synthesis of Gold-Platinum Nanomaterials Using Bromide Anion Exchange-Synergistic Electroactivity toward CO and Glucose Oxidation*, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) H828-H833.
- [241] Y. Holade, C. Morais, S. Arrii-Clacens, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, *New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium*, *Electrocatalysis*, 4 (2013) 167-178.
- [242] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, *Electrooxidation of Sodium Borohydride at Pd, Au, and Pd_xAu_{1-x} Carbon-Supported Nanocatalysts*, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 13369-13376.
- [243] Y. Holade, N. Şahin, K. Servat, T. W. Napporn, K. B. Kokoh, *Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells*, *Catalysts*, 5 (2015) 310-348.
- [244] J.F. Rivadulla, M.C. Vergara, M.C. Blanco, M.A. LopezQuintela, J. Rivas, *Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions*, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8997-9004.
- [245] T. Teranishi, R. Kurita, M. Miyake, *Shape control of Pt nanoparticles*, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 10 (2000) 145-156.
- [246] J.A. Peck, C.D. Tait, B.I. Swanson, G.E. Brown, *Speciation of aqueous gold(III) chlorides from ultraviolet/visible absorption and Raman/resonance Raman spectroscopies*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (1991) 671-676.
- [247] A. Usher, D.C. McPhail, J. Brugger, *A spectrophotometric study of aqueous Au(III) halide–hydroxide complexes at 25–80°C*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 3359-3380.

- [248] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, *Shape control in gold nanoparticle synthesis*, Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 1783-1791.
- [249] B. Lim, H. Kobayashi, P.H.C. Camargo, L.F. Allard, J.Y. Liu, Y.N. Xia, *New Insights into the Growth Mechanism and Surface Structure of Palladium Nanocrystals*, Nano Res., 3 (2010) 180-188.
- [250] B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J.G. Wang, M.J. Kim, Z.Y. Li, M. Rycenga, Y.N. Xia, *Synthesis of Pd-Au Bimetallic Nanocrystals via Controlled Overgrowth*, Journal of the American Chemical Society, 132 (2010) 2506-2507.
- [251] X.Q. Huang, Y.J. Li, Y.J. Li, H.L. Zhou, X.F. Duan, Y. Huang, *Synthesis of PtPd Bimetal Nanocrystals with Controllable Shape, Composition, and Their Tunable Catalytic Properties*, Nano Lett., 12 (2012) 4265-4270.
- [252] H. Zhang, M.S. Jin, Y.J. Xiong, B. Lim, Y.N. Xia, *Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications*, Accounts Chem. Res., 46 (2013) 1783-1794.
- [253] M.R. Langille, M.L. Personick, J. Zhang, C.A. Mirkin, *Defining Rules for the Shape Evolution of Gold Nanoparticles*, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 14542-14554.
- [254] Y. Holade, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, *Electrocatalytic properties of nanomaterials synthesized from "Bromide Anion Exchange" method - Investigations of glucose and glycerol oxidation*, Electrochim. Acta, 162 (2015) 205-214.
- [255] Y. Holade, C. Morais, T.W. Napporn, K. Servat, K.B. Kokoh, *Electrochemical Behavior of Organics Oxidation on Palladium-Based Nanocatalysts Synthesized from Bromide Anion Exchange*, in: P.J. Kulesza (Ed.) Physical and Analytical Electrochemistry, Electrochemical Soc Inc, Pennington, 2014, pp. 25-35.
- [256] Y. Holade, K. MacVittie, T. Conlon, N. Guz, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, E. Katz, *Pacemaker Activated by an Abiotic Biofuel Cell Operated in Human Serum Solution*, Electroanalysis, 26 (2014) 2445-2457.
- [257] S. Ghosh, Y. Holade, H. Remita, K. Servat, P. Beaunier, A. Hagege, K.B. Kokoh, T.W. Napporn, *One-pot synthesis of reduced graphene oxide supported gold-based nanomaterials as robust nanocatalysts for glucose electrooxidation*, Electrochim. Acta, 212 (2016) 864-875.
- [258] S. Link, M.A. El-Sayed, *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 4212-4217.
- [259] B.-K. Pong, H.I. Elim, J.-X. Chong, W. Ji, B.L. Trout, J.-Y. Lee, *New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III) Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties*, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 6281-6287.
- [260] K. Gharbi, A. Mezni, V. Collière, K. Philippot, C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines, L. Smiri, *Controlled synthesis of anisotropic gold nanoparticles by a simple polyol process and their related optical properties*, Journal of the Tunisian Chemical Society, 19 (2017) 335-342.
- [261] J.-M. Léger, *Influence de la structure de l'électrode sur ses propriétés électrocatalytiques: étude comparative de l'adsorption et de l'oxydation du méthanol et de l'acide formique*, thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1981.
- [262] Y. Holade, A. Lehoux, H. Remita, K.B. Kokoh, T.W. Napporn, *Au@Pt Core-Shell Mesoporous Nanoballs and Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts toward Formic Acid and Glucose Oxidation*, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 27529-27539.
- [263] M. Tamer, *Quantitative Phase Analysis Based on Rietveld Structure Refinement for Carbonate Rocks*, Journal of Modern Physics, 4 (2013) 8-9.
- [264] B. Tlili, *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés*, thèse de doctorat, ParisTech, 2010.
- [265] R. Guinebrière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure.*, Lavoisier 2006.
- [266] N.J. Elton, P.D. Salt, *Particle statistics in quantitative X-ray diffractometry*, Powder Diffraction, 11 (1996) 218-229.
- [267] W.H. Bragg, W.L. Bragg, *The reflection of X-rays by crystals*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 88 (1913) 428-438.

- [268] J.I. Langford, D. Louer, P. Scardi, *Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting*, Journal of Applied Crystallography, 33 (2000) 964-974.
- [269] R. Aljishi, G. Dresselhaus, *Lattice-dynamical model for graphite*, Phys. Rev. B, 26 (1982) 4514-4522.
- [270] R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin-films by raman-spectroscopy*, Phys. Rev. B, 41 (1990) 3738-3745.
- [271] M. Veres, S. Toth, A. Koos, *New aspects of Raman scattering in carbon-based amorphous materials*, Diam. Relat. Mat., 17 (2008) 1692-1696.
- [272] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys., 9 (2007) 1276-1291.
- [273] L.C. Nistor, J. Vanlanduyt, V.G. Ralchenko, T.V. Kononenko, E.D. Obraztsova, V.E. Strel'nitsky, *Direct observation of laser-induced crystallization of a-c-h films*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., 58 (1994) 137-144.
- [274] T. Jawhari, A. Roig, J. Casado, *RAMAN-SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF SOME COMMERCIALY AVAILABLE CARBON-BLACK MATERIALS*, Carbon, 33 (1995) 1561-1565.
- [275] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes*, Carbon, 49 (2011) 2581-2602.
- [276] L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M.A. Pimenta, *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 163106-163103.
- [277] S.K. Chatterjee, *X-ray diffraction: its theory and applications*, PHI Learning 2010.
- [278] S.C.Y. Tsen, P.A. Crozier, J. Liu, *Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles*, Ultramicroscopy, 98 (2003) 63-72.
- [279] A. Habrioux, *Préparation et caractérisation de nanoparticules à base d'or et de platine pour l'anode d'une biopile glucose/dioxygène*, thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2009.
- [280] P. Jain, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry, and Biology*. Herausgegeben von Catherine Louis and Olivier Pluchery, Angewandte Chemie International Edition, 53 (2014).
- [281] A.S. Darling, R.A. Mintern, J.C. Chaston, *The gold platinum system*, Journal of the Institute of Metals, 81 (1952) 125-128.
- [282] W. Vogel, *Size Contraction in Pt/C and PtRu/C Commercial E-TEK Electrocatalysts: An in Situ X-ray Diffraction Study*, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 13475-13482.
- [283] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz, *Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy*, Materials (Basel), 11 (2018) 1050-1065.
- [284] L. Gan, C. Cui, M. Heggen, F. Dionigi, S. Rudi, P. Strasser, *Element-specific anisotropic growth of shaped platinum alloy nanocrystals*, Science, 346 (2014) 1502-1506.
- [285] A. Habrioux, W. Vogel, M. Guinel, L. Guetaz, K. Servat, B. Kokoh, N. Alonso-Vante, *Structural and electrochemical studies of Au-Pt nanoalloys*, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 3573-3579.
- [286] A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, F.J. García de Abajo, L.M. Liz-Marzán, *Synthesis and Optical Properties of Gold Nanodecahedra with Size Control*, Advanced Materials, 18 (2006) 2529-2534.
- [287] A. Henglein, *Preparation and Optical Absorption Spectra of AuCorePtShell and PtCoreAuShell Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution*, The Journal of Physical Chemistry B, 104 (2000) 2201-2203.
- [288] Y. Zhou, H. Wang, W. Lin, L. Lin, Y. Gao, F. Yang, M. Du, W. Fang, J. Huang, D. Sun, Q. Li, *Quantitative nucleation and growth kinetics of gold nanoparticles via model-assisted dynamic spectroscopic approach*, J. Colloid Interface Sci., 407 (2013) 8-16.
- [289] B.N. Wanjala, J. Luo, B. Fang, D. Mott, C.-J. Zhong, *Gold-platinum nanoparticles: alloying and phase segregation*, J. Mater. Chem., 21 (2011) 4012-4020.

- [290] S. Bell, M. Baker, H. Chen, P. Marthandam, V. Perumal, A. Schneider, P. Seller, P. Sellin, M. Veale, M. Wilson, *A multi-technique characterisation of electroless gold contacts on single crystal CdZnTe radiation detectors*, Journal of Physics D Applied Physics, 46 (2013) 455502, 455501-455510.
- [291] M.E. Kazzi, *Etude par photoémission (XPS & XPD) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels epitaxiales sur silicium*, thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2007.
- [292] A. Hamelin, M.J. Sottomayor, F. Silva, S.-C. Chang, M.J. Weaver, *Cyclic voltammetric characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline solution*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 295 (1990) 291-300.
- [293] D.W. Kirk, F.R. Foulkes, W.F. Graydon, *The Electrochemical Formation of Au(I) Hydroxide on Gold in Aqueous Potassium Hydroxide*, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1069-1076.
- [294] K. Juodkazis, J. Juodkazyt, V. Jasulaitien, A. Lukinskas, B. Šebeka, *XPS studies on the gold oxide surface layer formation*, Electrochem. Commun., 2 (2000) 503-507.
- [295] E.S. Davydova, S. Mukerjee, F. Jaouen, D.R. Dekel, *Electrocatalysts for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes*, ACS Catal., 8 (2018) 6665-6690.
- [296] B.E. Conway, B.V. Tilak, *Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H*, Electrochim. Acta, 47 (2002) 3571-3594.
- [297] J. Zaffran, C. Michel, F. Delbecq, P. Sautet, *Towards more accurate prediction of activation energies for polyalcohol dehydrogenation on transition metal catalysts in water*, Catalysis Science & Technology, 6 (2016) 6615-6624.
- [298] A. Habrioux, D. Diabaté, J. Rousseau, T. Napporn, K. Servat, L. Guétaz, A. Trokourey, K. Kokoh, *Electrocatalytic Activity of Supported Au–Pt Nanoparticles for CO Oxidation and O₂ Reduction in Alkaline Medium*, Electrocatalysis, 1 (2010) 51-59.
- [299] M.W. Hsiao, R.R. Adzic, E.B. Yeager, *Electrochemical oxidation of glucose on single crystal and polycrystalline gold surfaces in phosphate buffer*, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 759-767.
- [300] R. Gisbert Gregori, G. García, M. Koper, *Adsorption of phosphate species on poly-oriented Pt and Pt(1 1 1) electrodes over a wide range of pH*, Electrochim. Acta, 55 (2010) 7961-7968.
- [301] L. Castanheira, W.O. Silva, F.H.B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, F. Maillard, *Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere*, ACS Catal., 5 (2015) 2184-2194.
- [302] S. Kabir, A. Zadick, P. Atanassov, L. Dubau, M. Chatenet, *Stability of carbon-supported palladium nanoparticles in alkaline media: A case study of graphitized and more amorphous supports*, Electrochem. Commun., 78 (2017) 33-37.
- [303] M. Sinnott, *Chapter 1 Structures of the Open-chain Forms of Reducing Sugars, and their Carbonyl Group Reactions*, Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Structure and Mechanism, The Royal Society of Chemistry 2007, pp. 1-40.
- [304] Y. Zhu, J. Zajicek, A.S. Serianni, *Acyclic Forms of [1-¹³C]Aldohexoses in Aqueous Solution: Quantitation by ¹³C NMR and Deuterium Isotope Effects on Tautomeric Equilibria*, The Journal of Organic Chemistry, 66 (2001) 6244-6251.
- [305] J. Alonso, M. Lozoya, I. Pena, J. López, C. Cabezas, S. Mata, S. Blanco, *The conformational behaviour of free D-glucose -at last*, Chemical science (Royal Society of Chemistry), 5 (2013) 515-522.
- [306] M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui, *Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface*, Electrochim. Acta, 55 (2010) 5561-5568.
- [307] S. Karra, M. Wooten, W. Griffith, W. Gorski, *Morphology of Gold Nanoparticles and Electrocatalysis of Glucose Oxidation*, Electrochim. Acta, 218 (2016) 8-14.
- [308] Y.B. Vassilyev, O.A. Khazova, N.N. Nikolaeva, *Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalysts .1. adsorption and oxidation on platinum*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 196 (1985) 105-125.
- [309] A. Abbadi, H. Vanbekkum, *Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid*, J. Mol. Catal. A-Chem., 97 (1995) 111-118.

- [310] L.H.E. Yei, B. Beden, C. Lamy, *Electrocatalytic oxidation of glucose at platinum in alkaline medium: on the role of temperature*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 246 (1988) 349-362.
- [311] F. Largeaud, *Etude à basse température des états d'adsorption et de l'oxydation électrocatalytique du D-glucose sur des électrodes de platine*, thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1996.
- [312] R. Guidelli, G. Compton Richard, M. Feliu Juan, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, in: *Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report) Pure Appl. Chem.*, 2014, pp. 245-258.
- [313] P. Parpot, K.B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy, *Electrocatalytic oxidation of saccharose in alkaline medium*, Electrochim. Acta, 38 (1993) 1679-1683.
- [314] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo, *Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction*, Angewandte Chemie (International ed. in English), 55 (2015).
- [315] M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, *Electrochemical Reduction of Oxygen on Gold Nanoparticle-Electrodeposited Glassy Carbon Electrodes*, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) 851-857.

Résumé :

L'alimentation durable des dispositifs électroniques implantés est un défi majeur dans les domaines de la médecine et du bio-monitoring. La pile Glucose/Oxygène est une source d'énergie adaptée car le glucose est un combustible renouvelable et présent dans les systèmes biologiques. Dans cette étude, des catalyseurs supportés constitués de nanoparticules d'or et de platine ont été préparés par deux voies de synthèse (Bromide Anion Exchange - BAE et polyol) et dispersés sur des substrats de carbone tels que le Vulcan, l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO). Ces catalyseurs mono- (Pt, Au) et bi-métalliques (Au_xPt_y) ont été utilisés en tant qu'anode de pile implantée dans un animal pour alimenter un dispositif de suivi médical. Les caractérisations physico-chimiques (Raman, MET, DRX, XPS) des matériaux ont permis la détermination de leur structure, leur composition de surface et les interactions métal-support. Ensuite, les techniques électrochimiques (voltammétrie, CO-stripping et chronoampérométrie) ont permis de révéler leur activité et stabilité lors de l'oxydation du glucose et la réduction de l'oxygène en milieux alcalin et phosphate.

Lors des tests en pile glucose/O₂ avec membrane échangeuse d'ions, Pt/rGO s'est imposé comme le catalyseur le plus performant, et les matériaux bimétalliques à haute teneur en platine comme les plus stables. En tampon PBS, les performances électrochimiques de la pile caractérisées par la tension de pile à circuit ouvert (OCV) et la densité de puissance (P_j) atteignèrent respectivement 0,7 V et 28 $\mu W.cm^{-2}$. En l'absence de membrane, le mélange des réactifs, conditions proches de l'implantation, montrait un effet inhibiteur sur l'OCV (0,4 V) et la densité de puissance (8 $\mu W.cm^{-2}$).

Des analyses par chromatographie et spectrométrie de masse ont permis d'identifier le gluconate et le glucuronate comme seuls produits d'oxydation du glucose, qui sont non-toxiques et à haute valeur ajoutée.

Abstract :

Durable power supplying of implanted electronic devices is a major challenge in medicine and bio-monitoring fields. Glucose/Oxygen fuel cell is an adapted power source because glucose is a renewable fuel and present in biological systems. In this work, supported catalysts made of gold and platinum nanoparticles were synthesized by two methods (Bromide Anion Exchange - BAE and polyol) and dispersed on carbon supports such as Vulcan, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). Those mono- (Pt, Au) and bi-metallic (Au_xPt_y) catalysts will be used as fuel cell anode which will be implanted in an animal for powering a health monitoring device. Physico-chemical characterizations (Raman, MET, DRX, XPS) of materials permitted to determine their structure, their surface composition, and the metal-support interactions. Then, electrochemical technics (voltammetry, CO-stripping and chronoamperometry) permitted to reveal their activity and stability towards glucose oxidation and oxygen reduction in alkaline and phosphate media.

During glucose/O₂ fuel cell tests with ion exchange membrane, Pt/rGO established as the most efficient catalyst, and Pt-rich bimetallic materials as the most stable. In PBS buffer, fuel cell electrochemical performances represented by open circuit voltage (OCV) and power density (P_j) reached 0.7 V and 28 $\mu W.cm^{-2}$ respectively. Without membrane, the mixing of reactants, near-implantation conditions, showed an inhibition effect on OCV (0.4 V) and power density (8 $\mu W.cm^{-2}$).

Chromatographic analysis and mass spectrometry permitted to identify gluconate and glucuronate as glucose oxidation products, which are non-toxic and value-added chemicals.