

# Catalyse supportée sur nanotubes de carbone pour la production d'énergie bas carbone

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 571, sciences chimiques : molécules, matériaux,  
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Institut des Sciences du Vivant  
FREDERIC-JOLIOT, 91191, Gif-sur-Yvette, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale, le  
21 Octobre 2020, par**

**Jérémy SCHILD**

## Composition du Jury

**Dr. Hynd REMITA**

Directeur de recherche (Université  
Paris-Saclay)

Présidente

**Dr. Alberto BIANCO**

Directeur de recherche (Université de  
Strasbourg)

Rapporteur et Examineur

**Dr Alan Le GOFF**

Chargé de recherche (Université  
Grenoble Alpes)

Rapporteur et Examineur

**Dr Eric Doris**

Chercheur CEA (CEA Saclay)

Examineur

**Dr Adina Moroza**

Ingénieur de recherche (Université  
Grenoble Alpes)

Examinatrice

**Dr Edmond GRAVEL**

Chercheur CEA (CEA Saclay)

Directeur de thèse



**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

**Préparée au CEA Saclay**

ECOLE DOCTORALE N° 571

Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**M. Jérémy SCHILD**

Catalyse supportée sur nanotubes de carbone pour la production d'énergie bas carbone

Thèse présente et soutenue à Saclay, le 21 octobre 2020 :

Composition du jury :

|                    |  |                    |
|--------------------|--|--------------------|
| Dr. Hynd REMITA    | Directeur de recherche (Université Paris-Saclay)   | Examineur          |
| Dr. Alberto BIANCO | Directeur de recherche (Université de Strasbourg)  | Rapporteur         |
| Dr Alan Le GOFF    | Chargé de recherche (Université Grenoble Alpes)    | Rapporteur         |
| Dr Adina MOROZAN   | Ingénieur de recherche (Université Grenoble Alpes) | Examineur          |
| Dr Eric DORIS      | Chercheur CEA (CEA Saclay)                         | Examineur          |
| Dr Edmond GRAVEL   | Chercheur CEA (CEA Saclay)                         | Directeur de thèse |

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Dr. Frédéric TARAN de m'avoir accueilli au sein du SCBM et d'avoir fait en sorte que ma thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie vivement le Docteur Alberto BIANCO, Directeur de recherche de l'université de Strasbourg ainsi que le Docteur Alan LE GOFF Chargé de recherche de l'université Grenoble Alpes d'avoir accepté d'examiner et de juger ce manuscrit en tant que rapporteurs.

Je tiens à remercier également le Docteur Hynd REMITA, Directeur de recherche de l'université Paris-Saclay, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et de juger mes travaux.

Je souhaite leur faire part de toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il ont témoigné à ce travail de thèse, pour l'expertise qu'ils ont apportée et pour leurs appréciations.

Je voudrais ensuite remercier le Dr. Eric DORIS de m'avoir accueilli au sein du LMT et de son équipe Nanosciences dans laquelle j'ai réalisé ma thèse.

Je tiens ensuite à remercier le Dr. Edmond GRAVEL qui aura été mon directeur de thèse durant ces trois années très enrichissantes.

J'aimerais aussi remercier tout particulièrement le Dr. Vincent ARTERO, le Dr. Adina MOROZAN ainsi que le Dr. Bertrand REUILLARD de m'avoir accueilli au sein de l'équipe SolHyCat du laboratoire CBM au CEA de Grenoble pendant plus d'une année. Sans l'aide et le soutiens de ces personnes je n'aurais jamais pu réaliser cette thèse à l'interface avec l'électrochimie.

Je remercie aussi le Dr. Kuei-Hsien CHEN de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire à la National Taiwan University. Ce séjour aura été très enrichissant.

Je tiens aussi à remercier M. David BUISSON pour sa collaboration au sein du groupe d'analyses qui m'a aidé pour les caractérisations de certains composés mais aussi pour sa sympathie durant ces trois années de thèse.

Mes plus profonds remerciements vont à mes collègues Mme Florence PILLON, Mme Lucie JAMGOTCHIAN et M. Lucas FREDERIC avec qui j'ai partagé mon quotidien au laboratoire. Ce fut vraiment agréable de travailler avec vous.

Merci aussi à ma famille et mes amis qui m'auront soutenu durant ces trois années de thèse.



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <u><b>Abréviations</b></u> .....  | <b>10</b> |
| <u><b>Chapitre 1 - Introduction générale</b></u> .....  | <b>14</b> |
| <u>1. Contexte global</u> .....   | 16        |
| <u>a. Problème du réchauffement climatique</u> .....  | 16        |
| <u>b. Les énergies renouvelables</u> .....  | 16        |
| <u>2. L'hydrogène comme vecteur d'énergie</u> .....   | 17        |
| <u>a. Production d'hydrogène</u> .....  | 17        |
| <u>b. Quelques mots sur les différentes piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></u> .....               | 18        |
| <u>3. Mécanisme d'oxydation de l'hydrogène</u> .....  | 19        |
| <u>4. Le platine, le meilleur catalyseur</u> .....  | 21        |
| <u>5. Différentes stratégies pour limiter l'utilisation du platine</u> .....                                    | 23        |
| <u>a. Réduction de la quantité de platine</u> .....   | 23        |
| <u>b. Les carbures de métaux non nobles</u> .....   | 23        |
| <u>c. Les hydrogénases : catalyseurs biologiques pour l'HOR</u> .....   | 23        |
| <u>d. Les catalyseurs bio-inspirés</u> .....  | 24        |
| <u>6. Intégration du catalyseur sur surface</u> .....   | 26        |
| <u>a. Structure et propriétés des nanotubes de carbone</u> .....  | 27        |
| <u>b. Modification de la surface des nanotubes de carbone</u> .....   | 28        |
| <u><b>Chapitre 2 - Immobilisation des catalyseurs sur nanotubes par interactions <math>\pi</math></b></u> ..... | <b>32</b> |
| <u>1. État de l'art concernant l'intégration de catalyseurs moléculaires à des surfaces pour l'HOR</u> .....    | 34        |
| <u>2. Présentation de l'architecture</u> .....  | 38        |
| <u>3. Préparation et caractérisation de l'assemblage supramoléculaire</u> .....                                 | 41        |

|  |           |
|--|-----------|
| <u>4. Caractérisation de la fonctionnalisation des MWCNT avec PyCO<sub>2</sub>H par spectroscopie UV-vis</u> .....   | 41        |
| <u>5. Préparation de l'électrode</u> .....   | 43        |
| <u>6. Caractérisation et quantification de l'immobilisation du catalyseur à la surface des MWCNT</u> .....   | 44        |
| <u>7. Caractérisation des performances électrocatalytiques de l'assemblage</u> .....   | 50        |
| <u>8. Perspectives : synthèse de nouvelles phosphines pour la préparation de catalyseurs Ni(P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> fonctionnalisés sur le phosphore</u> .....                       | 58        |
| <u>9. Conclusions et perspectives</u> .....  | 63        |
| <b><u>Chapitre 3 - Immobilisation des catalyseurs sur nanotubes par fonctionnalisation micellaire</u></b> .....  | <b>64</b> |
| <u>1. Utilisation de la molécule de DANTA pour fonctionnaliser les MWCNT et ses applications en électrochimie</u> .....  | 66        |
| <u>2. Immobilisation du catalyseur [Ni(P<sub>2</sub><sup>cy</sup>N<sub>2</sub><sup>Arg</sup>)<sub>2</sub>]<sup>8+</sup> sur MWCNT fonctionnalisés par assemblage supramoléculaire du DANTA</u> ..... | 69        |
| <u>3. Caractérisation électrochimique de l'assemblage NiArg/DANTA@MWCNT/GDL</u> .....  | 70        |
| <u>4. Caractérisation électrocatalytique de l'assemblage NiArg/DANTA@MWCNT/GDL</u> ...   | 76        |
| <u>5. Synthèse de nouveaux amphiphiles diacétyléniques portant des complexes Ni(P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en vue de leur assemblage sur MWCNT</u> .....                                | 81        |
| <u>6. Conclusions et perspectives</u> .....  | 85        |
| <b><u>Chapitre 4 - Intégration de l'anode moléculaire à un dispositif de pile en électrolyte liquide</u></b> .....   | <b>86</b> |
| <u>1. Catalyseurs moléculaires et piles à combustible H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub></u> .....  | 88        |
| <u>2. Fabrication de la cathode à base de cobalt</u> .....   | 90        |
| <u>3. Construction de pile à électrolyte</u> .....   | 93        |
| <u>a. Pile avec cathode CoNC</u> .....   | 93        |
| <u>b. Pile avec cathode Pt/C</u> .....   | 95        |
| <u>4. Conclusions et perspectives</u> .....  | 96        |

|  |     |
|--|-----|
| <u>Conclusions et perspectives</u> .....   | 98  |
| <u>Partie expérimentale</u> .....  | 102 |
| <u>Matériel et réactifs</u> .....  | 104 |
| <u>Électrochimie</u> .....   | 104 |
| <u>Auto-assemblage et polymérisation du DANTA sur MWCNT</u> .....  | 104 |
| <u>Préparation de l'électrode avec DANTA</u> .....   | 105 |
| <u>Dépôt du catalyseur avec DANTA</u> .....  | 105 |
| <u>Préparation des MWCNT modifiés avec du PyCO<sub>2</sub>H</u> .....  | 105 |
| <u>Caractérisation par UV-vis de la fonctionnalisation des MWCNT avec du PyCO<sub>2</sub>H</u> .....                     | 106 |
| <u>Dépôt du catalyseur lors de l'utilisation de PyCO<sub>2</sub>H</u> .....  | 106 |
| <u>Préparation de l'encre catalytique pour la mise en dispositif avec électrolyte</u> .....                              | 106 |
| <u>Électrochimie RDE et RRDE</u> .....   | 106 |
| <u>Préparation de l'anode</u> .....  | 107 |
| <u>Préparation de la cathode CoNC</u> .....  | 107 |
| <u>Préparation de la cathode Pt/C</u> .....  | 107 |
| <u>Mise en dispositif de pile avec électrolyte</u> .....   | 108 |
| <u>Synthèse du 4-(1-pyrenyl)butyl méthanesulfonate (1)</u> .....   | 109 |
| <u>Synthèse du thioacétate de S-(4-(pyren-1-yl)butyl) (2)</u> .....  | 110 |
| <u>Synthèse de PySH</u> .....  | 111 |
| <u>Synthèse de l'ester 4-phénol-1-phosphonique (3)</u> .....   | 112 |
| <u>Synthèse du (4-(allyloxy)phényl)phosphonate de diéthyle (4)</u> .....   | 113 |
| <u>Synthèse du (4-(prop-2-yn-1-yloxy)phényl)phosphonate de diéthyle (5)</u> .....  | 114 |
| <u>Protocole de synthèse des phosphines libres</u> .....   | 115 |
| <u>Synthèse du 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl pentacosanoate (6)</u> .....   | 116 |
| <u>Synthèse du N-(2-aminoéthyl)pentacosanoamide (DANH<sub>2</sub>)</u> .....   | 117 |
| <u>Synthèse du ligand P<sub>2</sub><sup>Ph</sup>N<sub>2</sub><sup>PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH</sup> (7)</u> ..... | 118 |



|   |     |
|---|-----|
| <u>Synthèse du ligand <math>P_2^{\text{Ph}}N_2^{\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOPht}}</math> (8)</u> .....   | 119 |
| <u>Synthèse du catalyseur <math>[\text{Ni}(P_2^{\text{Ph}}N_2^{\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOPht})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2(\text{BF}_4)_2</math> (9)</u> ..... | 120 |

# Abréviations

Cy : cyclohexyle

CV : *cyclic voltammetry*

DCM : dichloromethane

DMF : N,N-dimethylformamide

equiv. : équivalent

$E_{1/2}$  : potentiel de mi-vague

GDL : *gas diffusion layer*

HER : *hydrogen evolution reaction*

HOR : *hydrogen oxidation reaction*

LSV : *linear sweep voltammetry*

MWNT : *multi-walled carbon nanotube*

OCV : *open circuit voltage*

ORR : *oxygen reduction reaction*

PEM : *proton-exchange membrane*

PEMFC : *proton-exchange membrane fuel cell*

PGM : *platinum group metals*

Ph : phényle

ppm : *parts per million*

RHE : *reversible hydrogen electrode*

RDE : *Rotating disk electrode*

RRDE : *rotating ring-disk electrode*

SWNT : *single-wall carbon nanotube*

TOF : *turnover frequency*

TON : *turnover number*



# Avant-propos

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à l'immobilisation de catalyseurs moléculaires à base de métaux non nobles sur nanotubes de carbone. Pour ce faire, des nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés par différentes méthodes (assemblage supramoléculaire de molécules amphiphiles et  $\pi$ -stacking de molécules polyaromatiques). Des catalyseurs moléculaires à base de nickel ont été immobilisés en utilisant ces deux voies de fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Ces assemblages ont ensuite été étudiés comme anode pour l'oxydation de l'hydrogène. Par la suite, le plus performant de ces assemblages a été caractérisé en pile à combustible en électrolyte liquide afin de démontrer le potentiel de cet assemblage au sein d'un dispositif final.



# **Chapitre 1 - Introduction générale**



## 1. Contexte global

### a. Problème du réchauffement climatique

Le réchauffement climatique est un phénomène d'augmentation de la température moyenne des océans et de l'atmosphère, mesuré à l'échelle mondiale. Ce réchauffement est en grande partie dû à un phénomène couramment appelé « effet de serre ». Ce dernier est causé par la présence de différents « gaz à effet de serre », et la concentration de ces derniers a tendance à augmenter de manière très nette depuis maintenant plus de 70 ans [1]. Le dioxyde de carbone est de loin le plus connu des gaz à effet de serre mais il en existe d'autres, tels que le méthane, les oxydes d'azote et même la vapeur d'eau. Les gaz à effet de serre sont en partie le produit d'activités humaines (industrie, transport, agriculture...) mais aussi de certains phénomènes naturels (volcans, soleil, pergélisol, ...). Depuis maintenant plusieurs décennies, le réchauffement climatique s'accroît et a, d'ores et déjà, de très nombreuses conséquences sur notre environnement (élévations des températures, phénomènes météorologiques extrêmes plus fréquents et plus violents, incendies, fontes des glaces...)[2] et donc sur nos sociétés (migrations, coûts des catastrophes naturelles, dégradations des conditions de vie ...) [3]. Pour les États et les citoyens, la lutte contre le réchauffement climatique représente l'un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle. Notamment, l'un des principaux défis est de réussir la transition entre l'utilisation des énergies fossiles génératrices de gaz à effet de serre vers d'autres sources d'énergies renouvelables plus respectueuses de l'environnement.

### b. Les énergies renouvelables

Le développement des énergies renouvelables représente le point central d'une possible transition énergétique. Les dispositifs photovoltaïques ou éoliens sont des sources d'énergie électrique renouvelables particulièrement abondantes et donc très intéressantes à intégrer au mix énergétique [4]. Cependant ces énergies sont intermittentes et leurs pics de production ne correspondent pas nécessairement aux pics de consommation d'électricité qui se concentrent principalement en matinée et en soirée. Il est donc nécessaire de stocker cette énergie électrique intermittente afin de pouvoir la réutiliser à la demande. Une des stratégies envisagées consiste à utiliser des batteries. Les plus connues et fréquemment employées sont basées sur une technologie Li-ion [5], [6]. Cependant ces batteries sont très polluantes et à ce jour elles ne sont que très peu recyclées et leur conception demande un certain effort industriel. Le coût énergétique cumulé de ces dernières est en moyenne de 328 kWh et 110 kg d'équivalent CO<sub>2</sub> émis par kWh



de capacité de stockage [7]. Une autre approche consiste à stocker cette énergie sous forme de liaisons chimiques. Différents procédés existants à ce jour permettent la production de petites molécules utilisables en tant que combustibles. Ces petites molécules peuvent, par exemple, être générées via des processus photo/électro-induits. Le dihydrogène ( $H_2$ ) est la molécule la plus sérieusement envisagée car elle peut notamment être produite via l'électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité issue de sources renouvelables. De plus, ces molécules peuvent être stockées et ainsi servir de vecteur facilitant la distribution de l'énergie [8].

## **2. L'hydrogène comme vecteur d'énergie**

### **a. Production d'hydrogène**

Le dihydrogène peut être produit par l'intermédiaire de différentes méthodes. Le vaporeformage du méthane, méthode historique, est encore largement utilisé de nos jours. Ce processus consiste à produire de l'hydrogène à partir du méthane présent dans le gaz naturel ou de gaz issu de la biomasse [9]. La biomasse peut générer du méthane par fermentation ou être directement utilisée en tant que source pour former du dihydrogène [9]. Des procédés de chauffage de la biomasse permettent d'obtenir du dihydrogène. Néanmoins, ces procédés sont particulièrement voraces en énergie car leur mise en œuvre requière des températures élevées (1000 K) et de fortes pressions (30 bar). D'autres moyens utilisant des microalgues sont aussi développés pour générer du dihydrogène. Certaines algues soumises à de l'énergie lumineuse peuvent ainsi produire du dihydrogène mais demandent des surfaces de bassin importantes, limitant leur industrialisation. L'hydrogène peut également être produit par électrolyse de l'eau, avec réduction des protons à 2 électrons à la cathode et, en général, oxydation de l'eau à 4 électrons à l'anode. C'est une stratégie particulièrement intéressante car, en principe, elle n'utilise que l'eau (comme substrat) et de l'électricité qui peut être issue d'énergies renouvelables, comme par exemple l'énergie photovoltaïque [9]. L'hydrogène ainsi formé peut ensuite être stocké et utilisé à la demande. Il peut ainsi être engagé dans des réactions chimiques d'hydrogénation, brûlé pour générer de la chaleur ou encore oxydé à l'anode de piles à combustible pour générer de l'électricité.

b. Quelques mots sur les différentes piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Il existe différents types de pile à combustible qui utilisent de l'hydrogène et de l'oxygène (Figure 1). Des différences existent notamment au niveau de l'électrolyte utilisé ainsi que de la température de fonctionnement de ces piles :

- Les *Phosphoric Acid Fuel Cells* (PAFC) fonctionnent dans un électrolyte à base d'acide phosphorique à environ 200 °C.
- Les *Molten Carbonate Fuel Cells* fonctionnent à haute température (650 °C), utilisant du carbonate de sodium et de potassium comme électrolyte liquide.
- Les *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC) sont des piles qui fonctionnent à très haute température (900 °C) dans lesquelles le rôle de conducteur est assuré par des matériaux céramiques.
- Les *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* (PEMFC), dont la particularité est d'être composées d'une membrane échangeuse de proton, fonctionnent sans électrolyte liquide et à environ 80 °C [10].

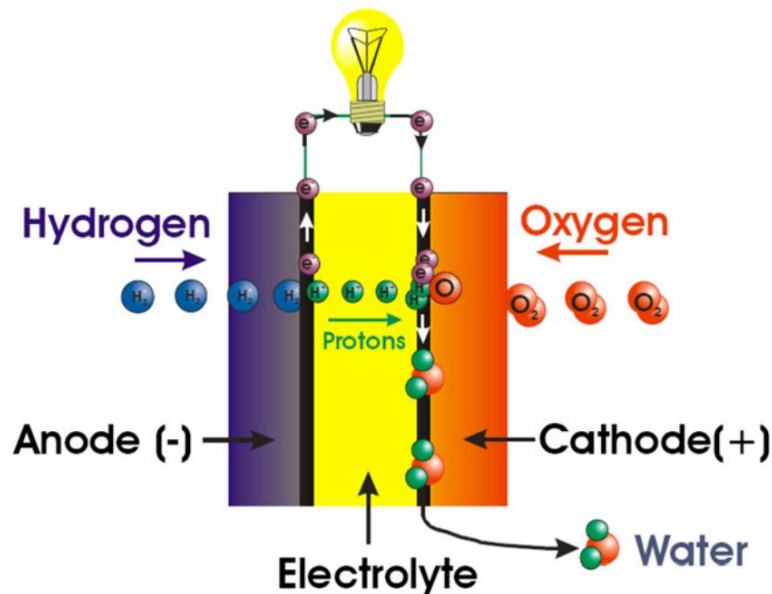
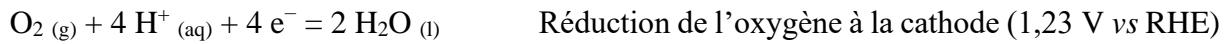
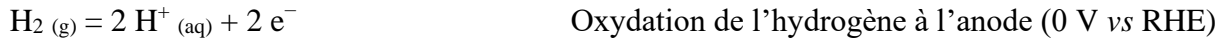


Figure 1 Schéma général du fonctionnement d'une pile à combustible [11].

L'hydrogène est oxydé à l'anode selon un processus à 2 électrons et de l'oxygène, issu de l'air, est réduit à la cathode selon un processus à 4 électrons. L'ensemble génère de l'électricité, de l'eau et de la chaleur résiduelle [12].



La réaction d'oxydation de  $\text{H}_2$  (HOR, *Hydrogen Oxidation Reaction*) est effectuée à l'anode à l'aide d'un catalyseur à un certain potentiel ( $E_{ox}$ ), générant ainsi des protons et des électrons. Dans les PEMFC, ces protons transitent à travers une membrane échangeuse de protons, comme le Nafion par exemple, alors que les électrons transitent dans le circuit électrique de la pile. Les protons et les électrons sont utilisés à la cathode afin de réduire l'oxygène de l'air en eau grâce à un catalyseur à un potentiel différent ( $E_{red}$ ). La réaction d'oxydation de l'hydrogène, qui se produit à l'anode, sera l'objet principal de nos travaux dans la suite de ce manuscrit.

### 3. Mécanisme d'oxydation de l'hydrogène

Les principales lois et concepts fondamentaux de la cinétique des électrodes ont été développés par Tafel, Volmer et Frumkin à l'aide de l'électrode à hydrogène [13]. Depuis, deux mécanismes de réaction importants sont bien reconnus et validés expérimentalement. Le premier est le mécanisme Volmer-Tafel, représenté dans les équations 1.11-1.13. L'autre, qui est plus important pour l'électrode à hydrogène, est le mécanisme de Volmer-Heyrovsky, exprimé dans les équations 1.14-1.17 [14], [15]. Les mécanismes décrits plus bas sont également valables en piles à combustible.

L'oxydation de  $\text{H}_2$  en milieu acide ou alcalin est définie par les équations 1.1 et 1.2, respectivement :



La réaction d'oxydation de l'hydrogène peut se produire selon les trois étapes séquentielles suivantes :

- L'étape d'adsorption :  $\text{H}_2$  diffuse dans l'électrolyte et au sein du matériau vers l'électrode pour être adsorbé à la surface de celle-ci afin de donner de l'hydrogène adsorbé noté ( $\text{H}_{2, \text{ads}}$ ) :

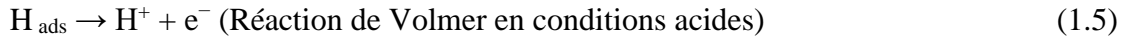


- L'étape d'hydratation/ionisation : l'hydrogène adsorbé à la surface forme des atomes d'hydrogène H selon deux processus (a) ou (b) :

Processus Tafel-Volmer (a)



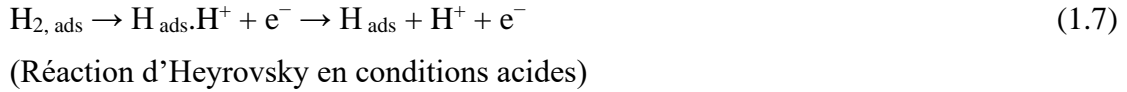
et



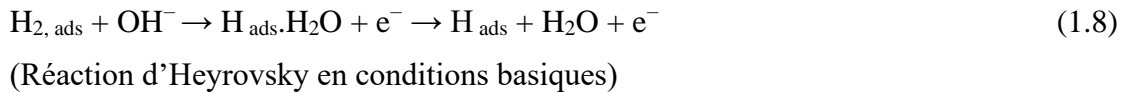
ou



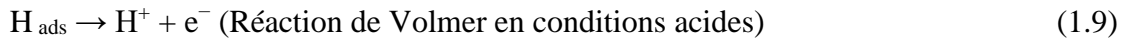
Processus Heyrovsky-Volmer (b)



ou



et



- L'étape de désorption : les produits tels que  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  sont ensuite désorbés et transportés dans l'électrolyte. Dans chacune des équations ci-dessus, la vitesse totale de réaction est contrôlée par une étape significativement plus lente que les autres, dite cinétiquement déterminante (ecd). Cette étape a été identifiée pour plusieurs mécanismes :

Le mécanisme lent de Volmer-rapide Tafel (mécanisme de décharge lent) :



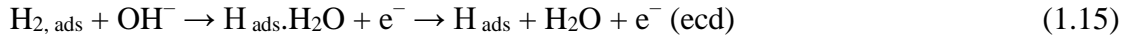
Le mécanisme rapide de Volmer-lent Tafel (mécanisme catalytique ou de combinaison lente) :



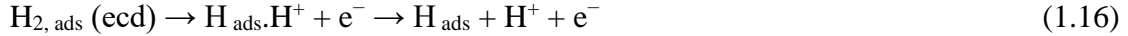
Le mécanisme lent de Volmer-rapide Heyrovsky :



et



Le mécanisme rapide de Volmer-lent Heyrovsky :



et



#### 4. Le platine, le meilleur catalyseur

Comme les processus d'adsorption et de désorption des substrats à la surface d'un catalyseur affectent directement ses propriétés catalytiques, la corrélation entre la densité de courant d'échange de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) avec l'enthalpie de l'adsorption de H est souvent représentée sous la forme d'un *volcano plot* (Figure 2). Si cette enthalpie est trop faible, il en résulte une cinétique d'adsorption lente qui limite la vitesse de la réaction globale. Si l'enthalpie est trop élevée, l'étape de désorption de H devient l'étape déterminante et limitante de la vitesse de la réaction globale. Une valeur intermédiaire de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur un catalyseur est donc nécessaire pour que celui-ci présente une forte activité. Comme le montre la Figure 2, les métaux tels que le platine ont des valeurs intermédiaires d'adsorption de l'hydrogène [16].

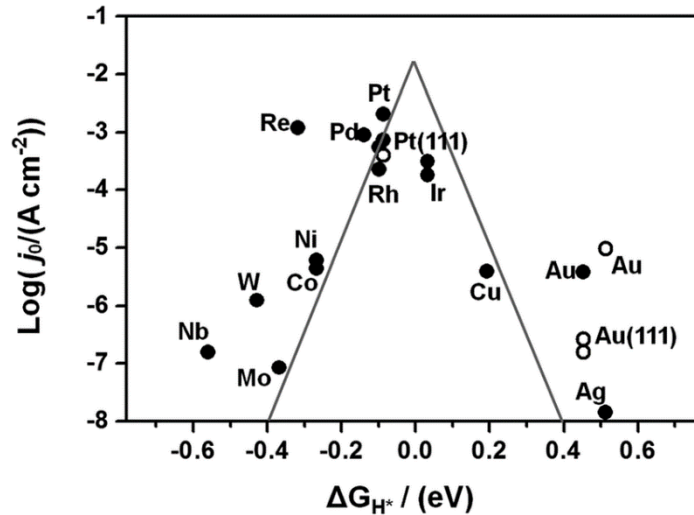


Figure 2 Volcano plot représentant la densité de courant en fonction de l'enthalpie de l'adsorption de l'hydrogène pour les métaux en catalyse d'oxydation de l'hydrogène [16].

Le Pt est très peu abondant sur terre et a donc un coût très élevé (ca. 28 000 € kg<sup>-1</sup>) (Figure 3) [17], ce qui ne permet pas la commercialisation de masse des technologies qui reposent sur son

utilisation. Le platine représente au sein des piles entre 10 et 15 % du prix total [18]. Les véhicules qui fonctionnent avec des piles à combustible, tels que la Toyota Mirai, coûtent au minimum 80 000 €. Il est donc nécessaire de développer des alternatives au platine dans les piles à combustible afin de permettre le développement à échelle industrielle de cette technologie mais aussi pour apporter une solution au problème d’empoisonnement du Pt par le monoxyde de carbone. En effet, le platine est sensible au CO présent dans le dihydrogène produit par vaporeformage.

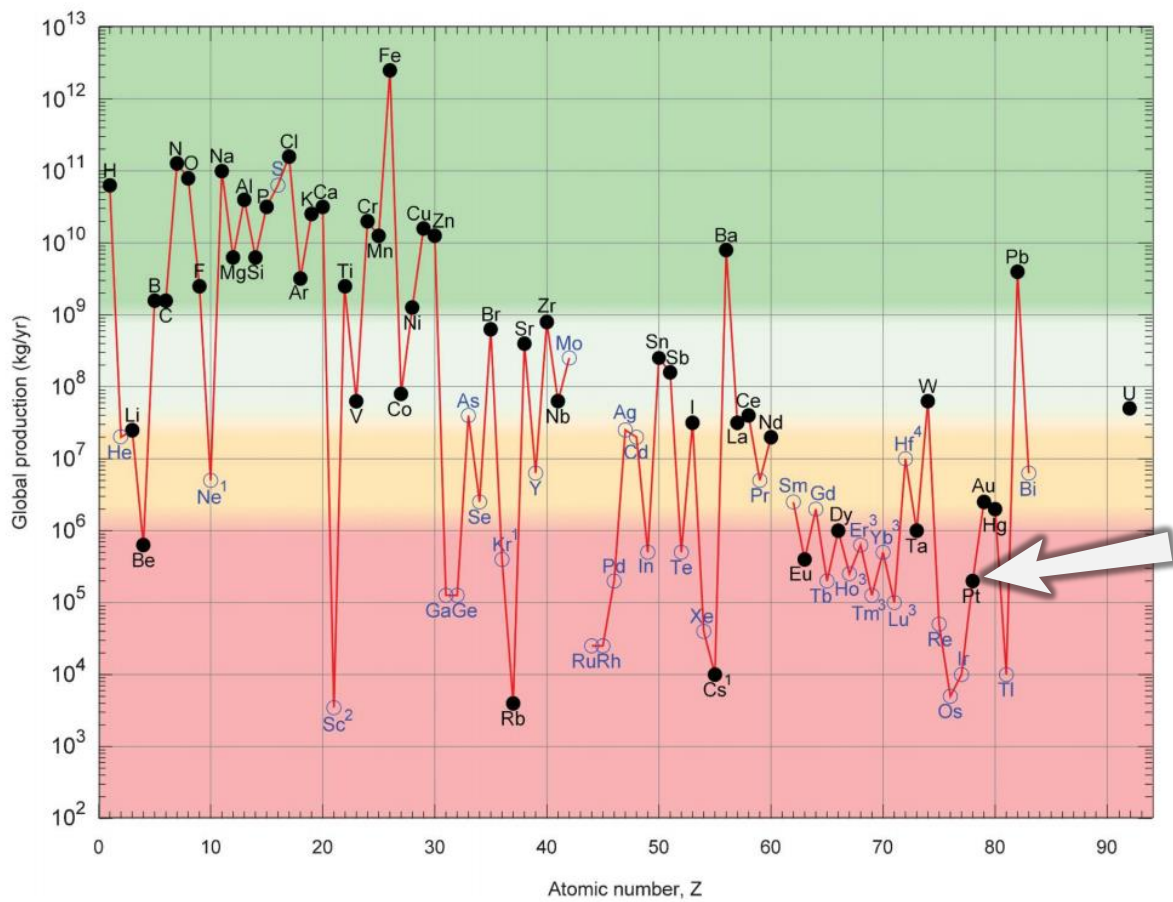


Figure 3 Représentation de la production annuelle globale de différents éléments chimiques [17].

Deux stratégies sont envisagées : la diminution drastique de la masse de platine utilisée ou tout simplement sa substitution par des catalyseurs à base de métaux non nobles.

## 5. Différentes stratégies pour limiter l'utilisation du platine

### a. Réduction de la quantité de platine

Une première approche consiste à diminuer la quantité de Pt au sein du matériau catalytique. Le *Department Of Energy* (DOE) préconise, entre autres, de passer de  $0,16 \text{ g kW}^{-1}$  en 2015 à  $0,125 \text{ g kW}^{-1}$  en 2020 pour permettre à cette technologie de devenir rentable [19]. Des technologies d'*ultra low loading* sont donc développées afin de pouvoir atteindre le seuil demandé par le DOE [20], [21]. Néanmoins cette stratégie est encore plus sensible à l'empoisonnement au monoxyde de carbone du fait du moindre nombre de sites actifs à inhiber.

### b. Les carbures de métaux non nobles

Les carbures sont des matériaux de substitutions intéressants pour des applications en piles à combustible [22]. En 1973, Levy *et al.* ont découvert que les carbures des éléments du groupes VI, comme le tungstène, présentaient des propriétés catalytiques similaires à celles des métaux du groupe du platine [23]. Le carbure de tungstène a été le plus étudié dans les piles à combustible PEM en raison de son comportement catalytique tendant vers celui du Pt pour l'HOR, de sa stabilité dans les solutions acides à des potentiels anodiques, et de sa résistance à l'empoisonnement au CO [24]–[26]. Même si les carbures de tungstène sont les plus étudiés, d'autres carbures sont tout aussi intéressants. En effet, des associations avec d'autres métaux non nobles ont été décrites pour l'oxydation de  $\text{H}_2$ . Des travaux mettent en avant par exemple des associations de carbures de tungstène et de nickel [27]. Le mélange de carbures de cobalt et de molybdène est également utilisé en oxydation d'hydrogène [28], [29]. Cependant, même si les carbures peuvent constituer une alternative au platine, les courants catalytiques associés sont encore trop faibles pour envisager une véritable utilisation.

### c. Les hydrogénases : catalyseurs biologiques pour l'HOR

La nature sait comment catalyser l'oxydation d'hydrogène en n'utilisant que des métaux non-nobles. Les hydrogénases ( $\text{H}_2$ ases) sont des enzymes à base de fer et de nickel particulièrement actives pour la production et l'oxydation de  $\text{H}_2$  [30], [31]. Les sites catalytiques de ces  $\text{H}_2$ ases sont confinés dans des matrices protéiques conférant un environnement favorable pour la catalyse, en générant notamment une sphère dite « externe » de coordination. Cette matrice protéique possède, en particulier, des relais de protons et forme des canaux à  $\text{H}_2$ , dont la présence

est cruciale pour l'activité de l'enzyme. Ces relais peuvent être intégrés de différentes manières : au sein de la matrice protéique via un résidu arginine comme c'est le cas pour les H<sub>2</sub>ases [NiFe] [32], ou directement sur la structure moléculaire du site actif comme pour les H<sub>2</sub>ases [FeFe] [33] (Figure 4). En outre, la matrice protéique permet d'isoler et de stabiliser le cofacteur inorganique. Dans le cas des H<sub>2</sub>ases, elle contient également un relais d'électrons, facilitant le transfert de charges jusqu'au centre catalytique.

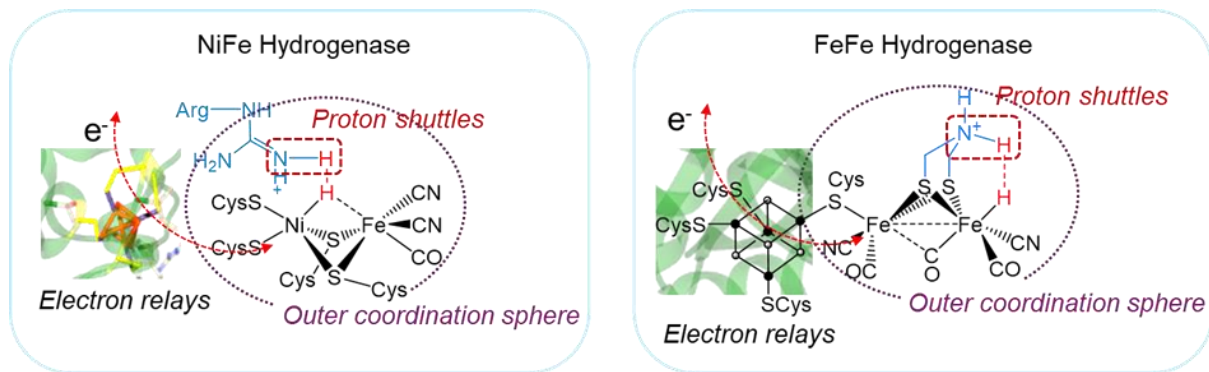


Figure 4 Représentation des sites actifs des H<sub>2</sub>ases [NiFe] et [FeFe] montrant les relais d'électrons et de protons.

Ces caractéristiques confèrent aux H<sub>2</sub>ases d'impressionnantes propriétés catalytiques pour produire et oxyder H<sub>2</sub>, de manière réversible, avec des fréquences de cycle catalytique de l'ordre de 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> [34]. De ce fait, ces enzymes ont été utilisées en piles à combustibles enzymatiques et ont permis d'obtenir des courants catalytiques de l'ordre du mA cm<sup>-2</sup> [35]–[37]. Ces enzymes fonctionnent très bien en milieu tamponné à pH neutre ou faiblement acide et jusqu'à des températures assez élevées dans certains cas [38].

Les conditions nécessaires au bon fonctionnement des piles à combustible (80 °C, absence d'électrolyte aqueux) ne sont cependant pas adaptées à l'utilisation d'enzymes redox, structurellement fragiles. Il est tout de même possible de s'inspirer de ces catalyseurs naturels pour générer de nouveaux motifs catalytiques synthétiques qui reprendront un ou plusieurs éléments structuraux clefs.

#### d. Les catalyseurs bio-inspirés

Les catalyseurs bio-inspirés reprennent certains éléments structuraux clefs des enzymes redox dont ils s'inspirent. L'objectif est ici de reproduire les propriétés des enzymes redox (macromolécules complexes, fragiles et difficilement modifiables) mais avec des structures moléculaires synthétiques plus robustes, structurellement modulables et peu coûteuses. Grâce à leur



poinds moléculaire plus faible, ces catalyseurs permettent une optimisation de la densité de surface en centres catalytiques [39]. Les H<sub>2</sub>ases sont particulièrement performantes grâce à la présence au sein de leur sphère externe de coordination de relais de protons, discutés plus haut.

En 2006, le groupe de Dubois a synthétisé une nouvelle série de complexes mononucléaires de nickel-bis-diphosphine  $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}_2}\text{N}^{\text{R}_2})_2]^{2+}$  [40]. Ces catalyseurs forment une classe unique d'électrocatalyseurs bi-directionnels capables de promouvoir la réduction des protons ou l'oxydation d'hydrogène. Ils contiennent un ligand 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane (P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), imitant le pont 2-azapropanedithiolate trouvé sur le site actif des H<sub>2</sub>ases [FeFe]. Ces ligands bis-diphosphine fournissent au centre métallique à base de nickel un environnement riche en électrons via les ligands phosphine, tandis que les amines cycliques dites « pendantes » agissent comme des relais de protons [40]. Le protocole de synthèse de ces catalyseurs est désormais bien établi. Dans une 1<sup>ère</sup> étape, la réaction d'une phosphine libre avec du formaldéhyde permet d'obtenir l'intermédiaire bis-hydroxyméthyle correspondant. La réaction de ce dernier avec une amine en quantité stœchiométrique permet la formation du ligand macrocyclique P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> correspondant. Ces deux étapes peuvent aussi être réalisées en *one pot*. Ce ligand est enfin mis en présence d'un sel de nickel pour former le catalyseur final (Figure 5).

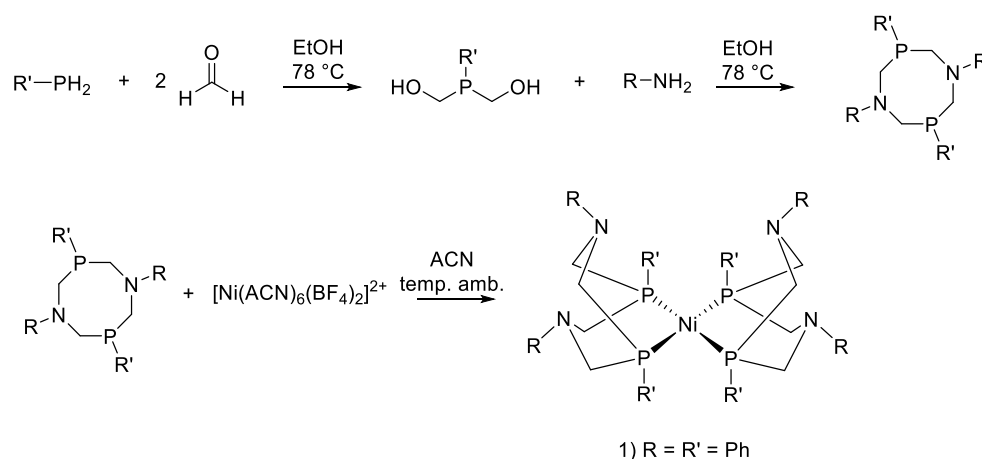


Figure 5 Schéma général de la voie de synthèse des catalyseurs de Dubois.

La structure du ligand de ces catalyseurs est assez facilement modulable. L'équipe de Dubois a notamment pu incorporer différents types de substituants sur le phosphore et l'azote. Par exemple, un catalyseur peut porter des groupements phényles sur le phosphore et l'azote alors qu'un autre peut porter des cyclohexyles sur le phosphore et des benzyles sur l'azote (Figure 5). Ces modifications structurales permettent d'influer sur les propriétés du catalyseur pour l'oxydation ou la production d'H<sub>2</sub>, ce qui est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de contrôler

l'activité du centre catalytique. Toutes ces modifications, simples à l'échelle moléculaire, ne sont pas aisément réalisables directement sur des centres catalytiques enzymatiques. Depuis, de nombreuses études ont décrit la préparation et l'utilisation de dérivés de cette famille de catalyseurs afin de tenter de moduler leurs performances électrocatalytiques [41]. Ces études ont permis de développer de nouveaux catalyseurs performants pour la réduction des protons ( $R = R' = \text{Ph}$ ) mais aussi pour l'oxydation d' $\text{H}_2$  ( $R = t\text{Bu}$ ,  $R' = \text{Cy}$ ) [42].

Dans la continuité de ces travaux, l'équipe de Wendy Shaw a décrit la synthèse de catalyseurs dérivés contenant des résidus acides aminés et aminoesters afin de mimer l'environnement protéique du centre actif au sein des enzymes [43]. Cette nouvelle génération de catalyseurs, contenant ce qui peut être assimilé à une sphère « externe » de coordination peptidique, permet d'obtenir une meilleure mise à disposition des protons [43]. Plus récemment, ce même groupe a développé des catalyseurs porteurs d'acides aminés directement sur le ligand cyclique [44]. En particulier, un des dérivés, porteur d'une fonction arginine s'est avéré très actif pour l'oxydation d' $\text{H}_2$  [45]. Ce composé, portant un cyclohexyle sur le phosphore et un résidu arginine sur l'amine (NiArg), est particulièrement intéressant puisqu'à ce jour il est le seul exemple de catalyseur moléculaire réversible en solution, ce qui signifie que la surtension entre les vagues catalytiques de réduction et d'oxydation est proche de zéro. Ce point est essentiel dans l'optique du développement d'un dispositif pour la conversion d'énergie. En effet, plus la surtension à appliquer pour la catalyse est importante, plus les puissances délivrées par la pile finale, et donc les rendements énergétiques, seront faibles. En plus d'être réversible, ce catalyseur est stable dans des conditions d'utilisation proches de celles utilisées en piles (345 K,  $\text{pH} = 1$ ) [44], [46]. De plus les TOF (*Turn Over Frequency*) de ce catalyseur sont de l'ordre de  $210 \text{ s}^{-1}$  en solution aqueuse et sous 1 bar d' $\text{H}_2$  à 273 K et à  $\text{pH} = 1$  et peuvent être augmentés jusqu'à  $10^6 \text{ s}^{-1}$  à  $\text{pH} = 1$ , 345 K, sous 100 bar d' $\text{H}_2$  et dans l'eau [46]. En comparaison, les TOF des enzymes en solution aqueuse sont de  $10^3 \text{ s}^{-1}$  sous 1 bar d' $\text{H}_2$  [33], [34], [47] ce qui rend ces catalyseurs compétitifs dans certaines conditions face aux enzymes.

## 6. Intégration du catalyseur sur surface

L'intégration des catalyseurs sur surface est une étape fondamentale afin de développer un dispositif fonctionnel. Au sein des  $\text{H}_2$ ases, le transfert d'électron entre l'extérieur de la protéine volumineuse et le centre actif se fait notamment grâce à la présence d'autres centres redox, en l'occurrence, des clusters FeS [30]. De par leur petite taille, les catalyseurs moléculaires ne nécessitent pas de relais d'électrons directement intégrés à leur structure. Le catalyseur peut

être immobilisé directement sur la surface d'un matériau conducteur, souvent sans grande limitation de transfert d'électron jusqu'au centre catalytique. En plus d'être conducteur, il est important que le matériau soit assez facilement modifiable afin de permettre l'ancrage du catalyseur. Enfin, le matériau devra présenter une grande surface spécifique permettant de maximiser le taux de chargement du catalyseur à la surface de l'électrode.

De nos jours, dans les piles à combustibles, du carbone amorphe (noir de carbone) est majoritairement utilisé [48]. Ce matériau est composé de particules de carbone de différentes tailles, formant différentes tailles d'agglomérats. Cette hétérogénéité ne permet pas de contrôler facilement la fonctionnalisation de sa surface et le matériau ne présente pas une grande surface spécifique. Il est tout de même utilisé en raison de son faible coût de fabrication.

Parmi les nombreux types de matériaux carbonés utilisables en électrochimie, les nanotubes de carbone multi-parois constituent un matériau idéal pour des applications en électrocatalyse.

#### a. Structure et propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés idéales pour des applications en électrochimie, telles que leur conductivité et leur grande surface spécifique. Les CNT peuvent être mono-paroi (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT), double-parois (*double-walled carbon nanotubes*, DWCNT) ou multi-parois (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). Schématiquement, ce sont des structures cylindriques obtenues par l'enroulement de feuillets de graphènes sur eux-mêmes, dont le diamètre est généralement compris entre quelques nm (SWCNT) et quelques dizaines de nm (MWCNT) et dont la longueur peut atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$ . Dans le cas des tubes simple-paroi, en fonction de la direction selon laquelle le feuillet de graphène est « enroulé » le long du vecteur  $(n, m)$ , on peut distinguer différentes conformations de SWCNT qui peuvent être de type fauteuil, zig-zag ou chiraux. Ces différentes conformations ont d'ailleurs un impact sur le caractère métallique ou semi-conducteur des SWCNT obtenus (Figure 6).

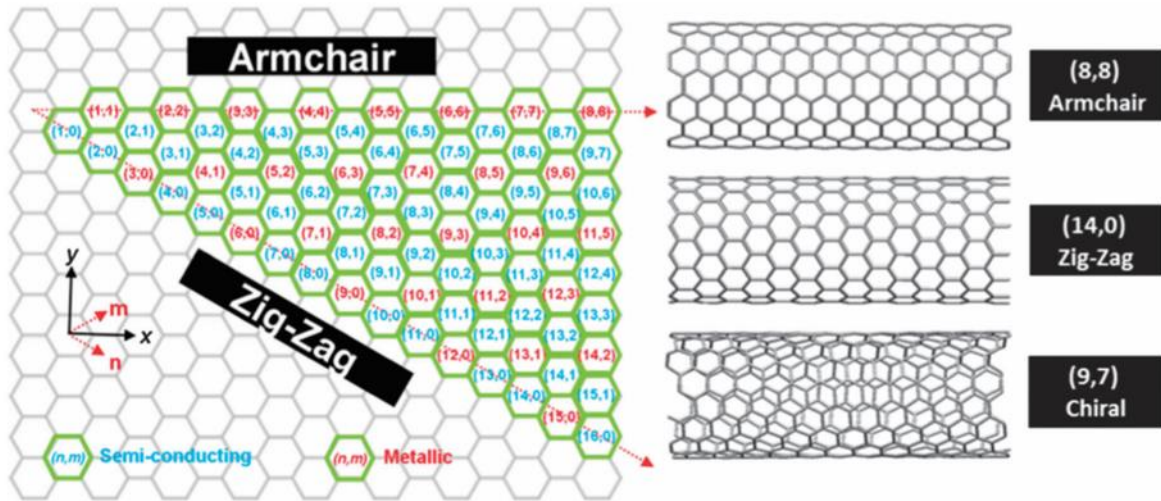


Figure 6 Carte d'hélicité des SWCNT et exemples de vecteurs chiraux  $(n,m)$  suivant lesquels des structures en fauteuil, en zig-zag et chirales à caractère électronique métallique ou semi-conducteur sont obtenues [49].

Les CNT non modifiés sont des nanoobjets particulièrement hydrophobes et ne se dispersent que très modérément dans les solvants organiques classiques. L'utilisation de surfactants ou la modification chimique des CNT peut, dans certains cas, améliorer leur solvation. En plus d'améliorer la dispersion des CNT, ces différentes modifications serviront par la suite à les fonctionnaliser. Pour des applications en électrochimie les MWCNT sont les plus fréquemment utilisés pour leurs propriétés conductrices, conférées par la présence de plusieurs parois facilitant le transport des électrons. D'un point de vue économique, les MWCNT sont plus chers que du noir de carbone mais l'engouement autour de ce matériau durant la dernière décennie a permis de voir leur prix passer de  $45\,000\ \$\text{ kg}^{-1}$  à  $100\ \$\text{ kg}^{-1}$ . On considère aujourd'hui qu'avant de remplacer avantageusement le noir de carbone, les MWCNT devraient encore voir leur coût diminuer jusqu'à atteindre  $10\ \$\text{ kg}^{-1}$  [50].

#### b. Modification de la surface des nanotubes de carbone

##### *Modifications covalentes*

Les modifications covalentes reposent sur la réactivité des carbones  $sp^2$  qui composent les CNT, elles permettent de fonctionnaliser de façon très stable les parois des CNT. L'inconvénient majeur de cette stratégie est qu'elle peut endommager la paroi des CNT et « casse » l'aromaticité sur laquelle repose l'excellente conductivité de ces derniers. À ce jour, il existe un très grand nombre de stratégies pour effectuer ces modifications [51]–[53].

### *Modification par oxydation*

L'oxydation de la surface des CNT est probablement la méthode de fonctionnalisation la plus largement utilisée. Plusieurs méthodes sont disponibles, en solution comme en phase gazeuse.

*Oxydation en solution* : Un certain nombre d'oxydants sont utilisables [54]:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$  dissous. De nombreuses fonctions chimiques (acides carboxyliques, carbonyles ou encore hydroxyles) peuvent se former à la surface lors de ces processus. Le pourcentage relatif de fonctionnalisation par ces groupements à la surface des CNT dépend de l'oxydant et des conditions expérimentales [55]. Le désavantage principal de ce type d'oxydation est qu'il nécessite bien souvent un processus de purification contraignant [56].

*Oxydation en phase gaz* : L'oxydation à l'air des CNT (à 350 °C) est aussi efficace que l'oxydation en solution. L'avantage majeur de cette technique est qu'elle est plus douce, produisant moins d'impuretés carbonées [57]. L'ozone peut aussi être utilisé [58].

### *Modification par halogénéation*

L'halogénéation est principalement réalisée par fluoration [59], mais il existe aussi des exemples par chloration [60], bromation [61], et iodation [62]. Ces halogénations sont souvent réalisées au préalable de substitutions nucléophiles aromatiques qui permettent d'intégrer d'autres fonctions d'intérêt à la surface des CNT.

### *Modification par cycloaddition*

*1,3-cycloaddition* : Nitrones [63], oxides de nitrile [64], imines de nitrile [65], oxazolones [66] et les ylures d'azométhine [67] peuvent permettre la modification des CNT via des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires. Selon les substituants utilisés, notamment sur les ylures d'azométhine, il est possible d'introduire de nombreuses fonctions (hydroxyle par exemple) rendant ainsi les CNT plus facilement manipulables dans les solvants organiques ou même parfois en milieu aqueux [68].

*Réaction de Diels–Alder* : Les CNT peuvent également être fonctionnalisés par réaction de Diels–Alder en utilisant une vaste gamme de diènes fonctionnels et de diénophiles sans nécessiter de catalyseur [69].

### *Réaction avec des sels d'aryle de diazonium et leurs dérivés*

Les sels d'aryle de diazonium ( $\text{ArN}_2^+$ ) ont été et sont toujours très largement utilisés pour la modification de la surface d'un grand nombre de substrats, en particulier pour différentes structures de carbone [70]. Cette réaction radicalaire a été largement appliquée aux CNT. La réaction peut être spontanée en mélangeant le sel de diazonium avec une suspension de CNT dans l'acétonitrile [71], l'acide sulfurique concentré, l'oléum [72] mais aussi dans l'eau [73] ou encore en l'absence de solvant [74] par agitation vigoureuse en présence d'isoamylnitrite et d'une aniline substituée.

Des substituants variés peuvent ainsi être introduits sur les CNT via réduction d'aryles de diazonium fonctionnalisés. En plus des fonctions simples telles que nitro, acide carboxylique, chlore, thiol, il est aussi possible d'introduire des polyamines [75], des diphenylamines [76] ou encore des pyridines [77].

### ***Modifications non-covalentes***

Les méthodes de fonctionnalisation non covalentes des CNT ont été, au même titre que les modifications covalentes, abondamment étudiées ces dernières années afin de modifier leur solubilité ainsi que leur chimie de surface [51]–[53]. L'avantage majeur de cette stratégie par rapport à la formation d'un lien covalent réside dans le fait qu'elle n'altère pas la structure, et donc les propriétés de conduction, des nanotubes. De plus, les rendements de fonctionnalisation par rapport aux méthodes covalentes sont souvent bien supérieurs mais aussi aisément contrôlables. Cependant, les interactions non covalentes sont réversibles et donc potentiellement moins stables qu'un lien covalent.

### *Modifications avec des molécules polyaromatiques*

Les petites molécules aromatiques comportant d'importants systèmes électroniques conjugués comme les dérivés du pyrène, du naphthalène ou de l'anthracène ont la propriété d'interagir fortement avec les parois des CNT par interactions  $\pi$  ( $\pi$ -stacking) [78]. Cette méthode permet une fonctionnalisation efficace et particulièrement simple des CNT. Cette méthode de greffage permet donc d'incorporer de nombreuses fonctions d'intérêts aux CNT, permettant une meilleure dispersion ou le couplage d'autres entités (moléculaires, biomoléculaires, inorganiques) sans endommager la structure et les propriétés des CNT.

*Modifications avec des surfactants*

Il existe de nombreux surfactants permettant de disperser et/ou fonctionnaliser les CNT. Les interactions de ces molécules avec les CNT sont souvent le résultat d'interactions hydrophobes non spécifiques. Comme les interactions  $\pi$ , ces interactions non-covalentes permettent de fonctionnaliser les parois des CNT sans dégrader ces dernières [79].

## **Chapitre 2 - Immobilisation des catalyseurs sur nanotubes par interactions $\pi$**



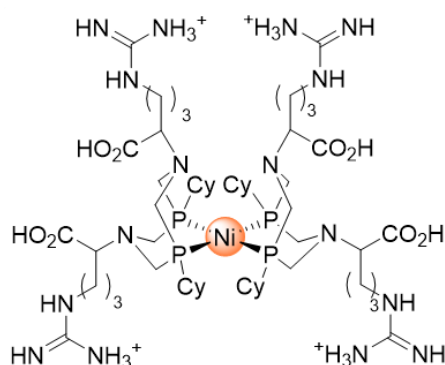


Cette partie décrit l'utilisation d'une technique d'assemblage utilisant une molécule comportant un motif pyrène dont le système conjugué peut interagir de façon efficace avec la surface de graphène des nanotubes de carbone, permettant ainsi leur fonctionnalisation. Les dérivés du pyrène utilisés présentent une fonction carboxylate chargée négativement afin d'immobiliser des catalyseurs moléculaires à base de nickel destinés à promouvoir l'HOR (*Hydrogen Oxidation Reaction*). La fonctionnalisation des MWCNT avec des molécules comportant un motif pyrène permet de générer beaucoup de sites d'accroche tout en gardant la structure des MWCNT intacte.

## 1. État de l'art concernant l'intégration de catalyseurs moléculaires à des surfaces pour l'HOR

Depuis plusieurs années, les recherches sur les PEMFC portent principalement sur la diminution de leur coût. Pour rappel, le DOE préconise pour cette année 2020 des objectifs en termes de masse de Pt de  $0,125 \text{ mg cm}^{-2}$  au total dans une pile à combustible [19]. Le platine est un des composants les plus limitants des piles à combustible, il représente près de 15 % du coût total [18]. Certains travaux se focalisent sur la réduction de la masse de platine (dit *ultra low-loading*) [3],[4] d'autres sur sa substitution par des métaux ou matériaux non nobles [80]. Les matériaux de substitution proposés doivent cependant présenter un ensemble de propriétés pour être compétitifs face au platine, notamment en termes de performances catalytiques. Le platine peut être substitué aussi bien à l'anode qu'à la cathode, sachant que la masse utilisée à la cathode est souvent 4 fois supérieure à celle utilisée à l'anode. Ainsi, il existe une vaste littérature concernant le développement de matériaux pour l'ORR (*Oxygen Reduction Reaction*) [95],[96], réaction qui a lieu à la cathode des piles à combustibles, alors qu'il existe encore assez peu d'alternatives au Pt à l'anode des PEMFC [80]. Parmi ces dernières, les carbures présentent des propriétés intéressantes pour l'HOR. Bien que leurs activités soient faibles par rapport au Pt, ces matériaux présentent une bonne résistance à l'empoisonnement au CO [22][24]–[26]. Les hydrogénases, catalyseurs naturels, ne contiennent pas de métaux nobles et présentent des activités catalytiques particulièrement importantes. Cependant, leur fragilité limite leur application directe en PEMFC [30],[11]. Les catalyseurs bio-inspirés  $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}_2^{\text{R}})_2]^{2+}$  initialement décrits par l'équipe de Dubois sont des candidats intéressants pour des applications en piles puisqu'ils reprennent les points forts des trois grandes familles de catalyseurs : matériaux inorganiques, matériaux organiques et bio-molécules [40]. Plus particulièrement, un récent exemple décrit par le groupe de Wendy Shaw intégrant des substituts arginine,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}_2^{\text{Cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2](\text{BF}_4)_2$  (ci-

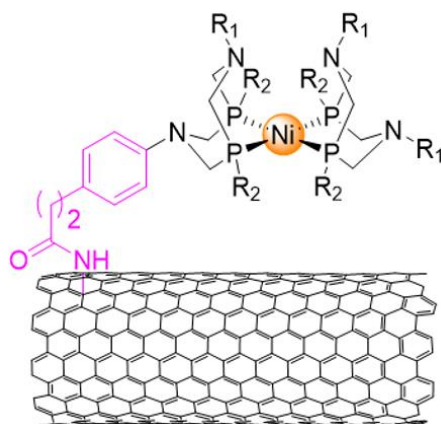
après noté NiArg), a permis d'obtenir une réversibilité complète ainsi que des performances plus importantes pour HOR (**Figure 7**) [45].



**Figure 7** Structure du dérivé  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}_2\text{CyN}_2^{\text{Arg}})_2](\text{BF}_4)_2$  (NiArg) synthétisé par Shaw *et al.* [45]

Ce catalyseur présente donc des propriétés particulièrement intéressantes pour remplacer le platine à l'anode de PEMFC.

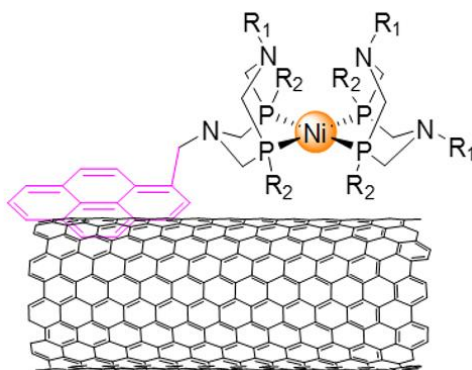
Comme souligné en introduction, avec l'objectif de développer des dispositifs, il est impératif d'intégrer ces motifs moléculaires à des matériaux d'électrode [14]–[16]. Dans cette optique, plusieurs stratégies ont été développées au laboratoire au cours des dix dernières années afin d'immobiliser des motifs catalytiques de type  $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)]$  à la surface d'électrodes. Des résultats pionniers ont été décrits par Le Goff *et al.* en 2009 [83]. Dans cette première étude, un motif  $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)]$  était greffé de façon covalente sur des MWCNT préalablement fonctionnalisés via réduction d'un sel de diazonium porteur d'une fonction amine. Ces fonctions amines de surface permettent la formation d'un lien covalent amide après réaction avec un motif  $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2^{\text{ester}})]$  porteur d'une fonction ester activé (**Figure 8**).



**Figure 8** Représentation schématique de l'immobilisation covalente d'un catalyseur de Dubois à la surface de nanotubes modifiés via des sels de diazonium décrit par Le Goff *et al.* [83]

Ces nouveaux assemblages ont été caractérisés en HOR et ont permis d'obtenir, pour la première fois avec un catalyseur moléculaire, des courants anodiques de l'ordre de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $500 \text{ mV}$  de surtension. De plus, en appliquant une surtension plus faible de  $300 \text{ mV}$ , des courants stables ont pu être mesurés pendant  $10 \text{ h}$ , correspondant à des TON (*Turn Over number*) de  $20\,000 (\pm 30 \%)$  au bout d'une heure pour une quantité estimée de catalyseur de  $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ . Les courants obtenus avec ces assemblages étaient alors comparables à ceux obtenus avec des bioélectrodes d'hydrogénases immobilisées sur des MWCNT [84]. Cette méthode de fonctionnalisation présente néanmoins certaines limitations, à commencer par le faible taux de greffage du catalyseur sur les MWCNT. En effet, le taux de fonctionnalisation des MWCNT par réduction des sels de diazonium n'est que d'environ  $10 \%$  en masse [85]. De plus, ces modifications covalentes de la surface des tubes peuvent endommager les parois de ces derniers et même en utilisant des MWCNT multi-parois, la conductivité peut s'en trouver impactée. La réaction de couplage peptidique sur surface peut également être limitante en termes de rendement et ne permet donc pas de maximiser la concentration de surface finale en catalyseur. Enfin, le lien covalent entre le catalyseur et les MWCNT peut potentiellement restreindre le nombre de conformations possibles du catalyseur. Le schéma **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représente un seul lien covalent par centre catalytique mais il se peut que celui-ci soit immobilisé via plusieurs points d'ancrage. Or, il a été proposé pour ce type de centres catalytiques que la flexibilité d'organisation du ligand est essentielle à la catalyse [86].

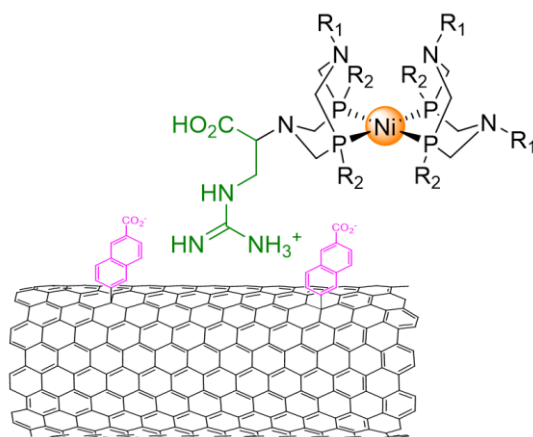
Dans le but de ne plus être limité par les faibles rendements de la stratégie de greffage covalent, Tran *et al.* ont assemblé en 2011, de manière non covalente, un catalyseur portant un motif pyrène sur l'azote via des interactions  $\pi$  avec la paroi de MWCNT [87]. Cet assemblage (**Figure 9**) permet d'obtenir des courants en HOR de l'ordre de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Cependant même si les courants sont similaires à un assemblage covalent on remarque que l'on dépose beaucoup plus de catalyseur par unité de surface à savoir  $1,1 \pm 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ . Cette méthode s'avère donc particulièrement intéressante afin de contrôler mais aussi de maximiser la concentration de catalyseur à l'électrode en modulant la concentration du catalyseur dans la solution de modification des MWCNT utilisée au départ.



**Figure 9** Représentation schématique de l'immobilisation non-covalente d'un catalyseur de Dubois à la surface de nanotubes décrit par Tran *et al.* [87]

Cette méthode d'assemblage permet d'obtenir des concentrations de surfaces élevées mais la structure intrinsèque du ligand porteur de la fonction pyrène contraint aussi le centre catalytique de par la faible distance entre la fonction pyrène et l'amine du macrocycle. Cette contrainte stérique pourrait expliquer les faibles courants obtenus malgré une concentration de catalyseur supérieure par rapport aux travaux antérieurs.

En 2017, Gentil *et al.* assemblent pour la première fois le motif  $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{8+}$  sur des MWCNT fonctionnalisés via réduction de sels de diazonium porteur d'un motif naphtoate [88]. Ces fonctions naphtoates permettent des interactions de type électrostatique avec les résidus guanidiniums du catalyseur (**Figure 10**).



**Figure 10** Représentation schématique de l'immobilisation par interactions électrostatiques d'un catalyseur de Dubois à la surface de nanotubes modifiés avec des sels de diazonium comportant une fonction acide carboxylique comme décrit par Gentil *et al.* [88]

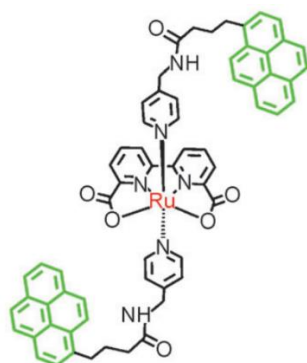
Ce type d'assemblage a l'avantage, par rapport aux deux précédents, d'utiliser un catalyseur optimisé pour HOR. Ensuite, son immobilisation à la surface des MWCNT par des interactions électrostatiques permet au centre catalytique de conserver une certaine flexibilité, primordiale pour la catalyse. La caractérisation électrochimique de ces assemblages a permis au groupe

d'obtenir des courants de l'ordre de  $16 \text{ mA cm}^{-2}$  avec une faible surtension d'environ  $200 \text{ mV}$  pour une charge en métal maximum de l'ordre de  $0,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ . Une hypothèse expliquant cette activité est que cette immobilisation serait « dynamique », permettant au catalyseur de se trouver dans des conformations favorables à la catalyse d'HOR. Ici aussi, la concentration en catalyseur est moindre si on compare aux travaux de Tran *et al.*, potentiellement à cause de la modification covalente des MWCNT. Ce type de modification de surface ne permet pas d'avoir des taux de fonctionnalisation élevés. Mais, les courants obtenus sont 8 fois plus importants grâce à l'immobilisation via des interactions électrostatiques, plus flexibles, et à l'utilisation du catalyseur le plus performant à ce jour de cette série pour de l'HOR.

Malgré ces excellents résultats, ces propriétés catalytiques ne suffisent pas pour envisager de réelles applications. Afin d'intégrer ces anodes moléculaires à des dispositifs PEMFC, de nombreuses incréments restent à effectuer, portant notamment sur le contrôle de la diffusion du substrat ( $\text{H}_2$ ) et du produit ( $\text{H}^+$ ). C'est dans ce contexte qu'une nouvelle architecture d'électrode a été développée par une stratégie basée sur la double modification non-covalente des MWCNT. Elle est présentée dans ce chapitre.

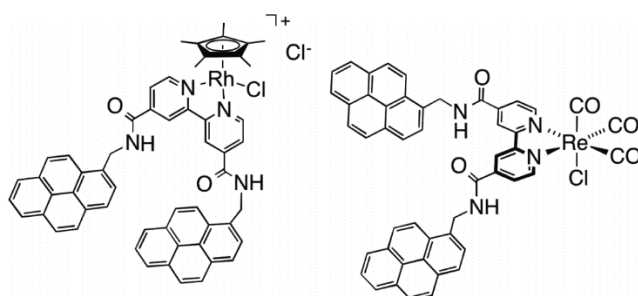
## 2. Présentation de l'architecture

Comme présenté plus haut, l'utilisation de motifs pyrènes a permis d'obtenir des taux de fonctionnalisation de surface des MWCNT élevés, en comparaison à une fonctionnalisation covalente. Cette stratégie d'immobilisation de catalyseur est bien décrite dans la littérature. Les travaux de Li *et al.* présentent l'utilisation d'une molécule de pyrène pyridine afin d'immobiliser via des interactions de complexation des catalyseurs à base de ruthénium [89]. Les taux de chargements de ce type de catalyseurs sont de  $2 \pm 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ , ce qui est inférieur au taux de chargement obtenu avec des catalyseurs de Dubois utilisant un motif pyrène directement greffé au catalyseur [87]. Ces assemblages ont ensuite été utilisés afin de faire de l'oxydation de l'eau (Figure 11).



**Figure 11** Schéma représentatif de l'utilisation de dérivé pyrène afin de complexer des catalyseurs à base de ruthénium pour ensuite les immobiliser à la surface de MWCNT afin de réaliser de l'oxydation de l'eau [89].

L'équipe de Blakemore *et al.* a également étudié l'emploi de motifs pyrènes afin d'immobiliser des catalyseurs (**Figure 12**). Dans ce cas, des catalyseurs de rhodium et rhénium ont été utilisés afin de catalyser la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  [90]. Cette stratégie d'immobilisation de catalyseur offre des taux de chargement en catalyseur élevés ( $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ). En comparaison, lorsque du noir de carbone est utilisé à la place de nanotube de carbone, les auteurs ont observé une surface moins bien définie ainsi que la formation d'agrégats importants, mettant en avant la robustesse de la méthode d'immobilisation tirant profit de la combinaison nanotube-pyrène.

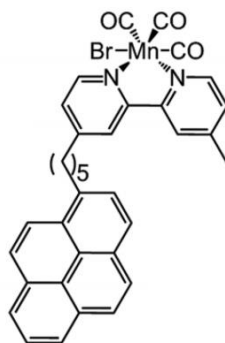


**Figure 12** Représentation de catalyseurs à base de rhodium et de rhénium utilisant des motifs pyrènes pour leur immobilisation sur une surface de noir de carbone pour la réduction du  $\text{CO}_2$  [90].

Des travaux menés par Reuillard *et al.* présentent l'utilisation d'un dérivé du pyrène afin d'immobiliser, via des interactions de complexation, des catalyseur à base de cobalt [91]. Les taux de chargements restent proches de ceux évoqués pour les études précédentes avec un taux de chargement en catalyseur de  $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ . Ces catalyseurs permettent la promotion de la réduction des protons afin d'être intégrés dans des électrolyseurs.

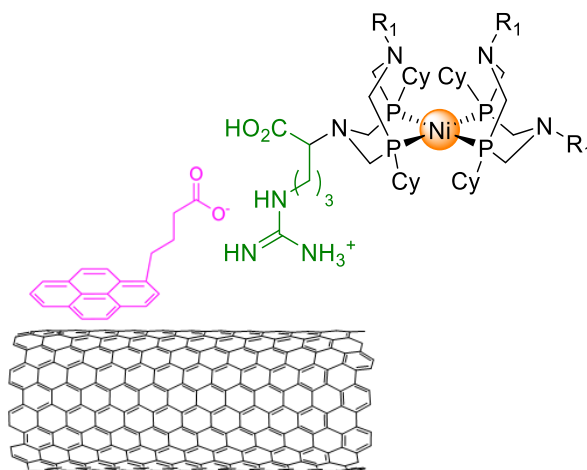
Pour finir, d'autres travaux de Reuillard *et al.* proposent d'utiliser un motif pyrène afin d'immobiliser des catalyseurs à base de manganèse pour de la réduction de  $\text{CO}_2$  en milieu

aqueux [92]. Les taux de chargement obtenus par cette méthode sont toujours dans le même ordre de grandeur avec des valeurs de  $3,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  au maximum (Figure 13).



**Figure 13** Représentation d'un catalyseur à base de manganèse contenant un motif pyrène afin d'être immobilisé sur des MWCNT pour de la réduction de  $\text{CO}_2$  en milieu aqueux [92].

En outre, comme nous l'avons vu précédemment (voir section 1, p 34–36, [88]), immobiliser le catalyseur via des interactions électrostatiques entre des acides carboxyliques et les guanidinium permet d'obtenir une augmentation des courants anodiques pour l'HOR. Afin de combiner les avantages de ces deux approches (pyrène pour le taux de chargement et interactions électrostatiques pour les performances en HOR) l'utilisation d'un dérivé acide pyrène butyrique (PyCO<sub>2</sub>H) pour à la fois interagir avec la surface des MWCNT et permettre l'immobilisation du catalyseur a été envisagée (Figure 14).



**Figure 14** Représentation schématique d'un CNT modifié de manière non covalente avec un dérivé PyCO<sub>2</sub>- permettant l'immobilisation par des interactions électrostatiques du dérivé NiArg.

La caractérisation de la fonctionnalisation des MWCNT, la concentration de surface du catalyseur et l'optimisation de l'électrode sont étudiées et présentées dans les parties suivantes.

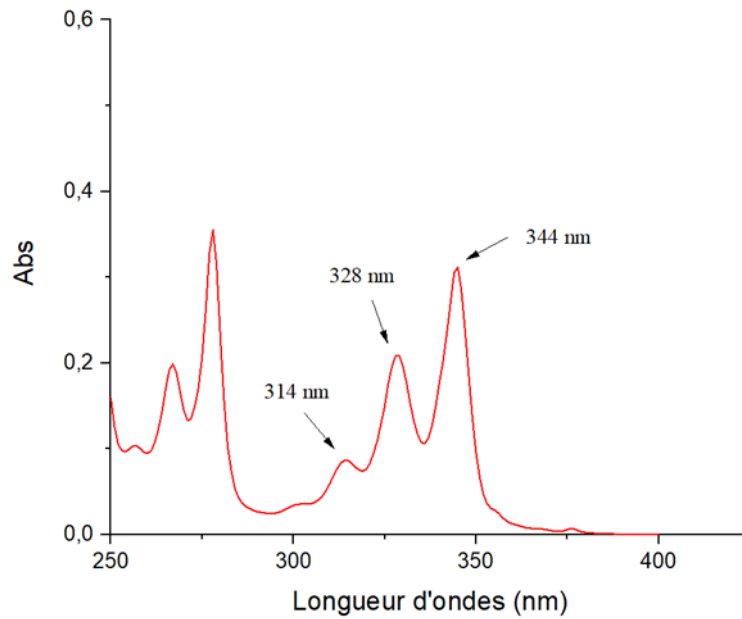


### 3. Préparation et caractérisation de l'assemblage supramoléculaire

Le processus pour préparer les électrodes consiste, dans un premier temps, à suspendre les MWCNT dans de l'EtOH par traitement au bain à ultrasons pendant 20 min. Cette suspension est ensuite filtrée sous vide sur une surface de GDL (*Gas Diffusion Layer*) de 10 cm<sup>2</sup> recouverte d'une couche microporeuse hydrophobe. Les dépôts MWCNT/GDL sont ensuite incubés dans une solution de PyCO<sub>2</sub>H (0 ; 10 ; 20 ou 50 mM) dans le DMF. Les films sont ensuite rincés avec du DMF afin d'éliminer l'excès de PyCO<sub>2</sub>H à la surface des MWCNT et donc d'éviter la formation d'agrégats. Les GDL modifiées sont ensuite stockées dans de l'eau distillée avant leur utilisation en électrochimie. La conservation de l'électrode en milieu aqueux permet de limiter la réorganisation de la couche liée au séchage du film. Ce séchage est supposé induire un « effondrement » de la couche active qui devient alors trop hydrophobe pour permettre le dépôt d'un catalyseur en phase aqueuse ou la pénétration d'un électrolyte aqueux.

### 4. Caractérisation de la fonctionnalisation des MWCNT avec PyCO<sub>2</sub>H par spectroscopie UV-vis

Afin de caractériser le degré de fonctionnalisation des MWCNT par le dérivé PyCO<sub>2</sub>H, les solutions d'incubation (pré- et post-incubation) et de rinçage des films ont été caractérisées par spectroscopie UV-vis. Le motif PyCO<sub>2</sub>H présente, entre autres, trois bandes d'absorptions importantes caractéristiques à 314, 328 et 344 nm (Figure 15). Il est donc possible de déterminer le taux de greffage du dérivé PyCO<sub>2</sub>H sur les MWCNT en mesurant les quantités restantes dans les solutions d'incubation et de rinçage du film qu'on comparera à la quantité initialement présente dans la solution mère (concentration avant incubation).

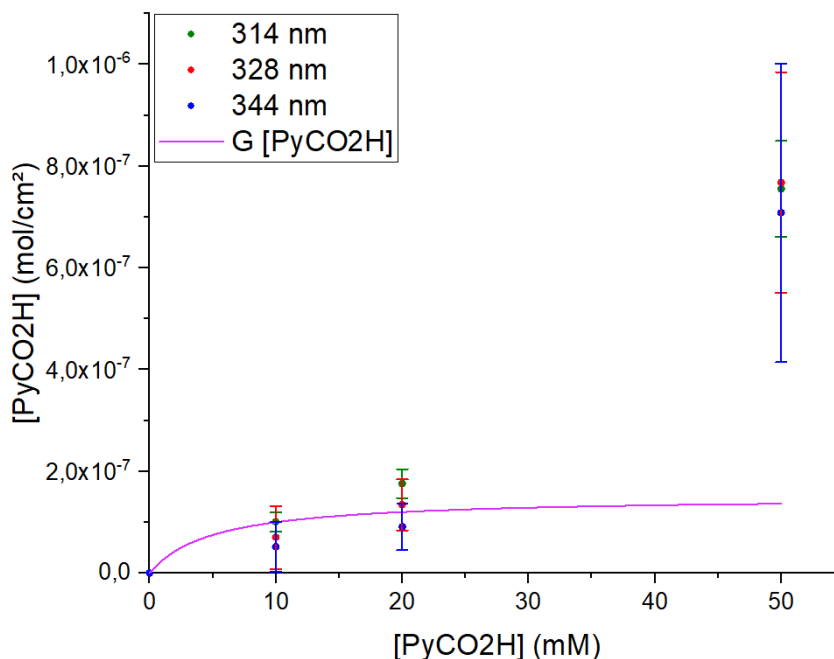


**Figure 15** Représentation d'un spectre d'absorption UV-vis de PyCO<sub>2</sub>H dans le DMF à 25 °C. 314, 328 et 344 nm sont les longueurs caractéristiques utilisées pour tracer les isothermes de Langmuir.

Pour caractériser les concentrations inconnues, une droite d'étalonnage a tout d'abord été réalisée pour chaque bande d'absorption caractéristique. Puis, les quantités immobilisées ont été reportées en fonction de la concentration de la solution d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H (Figure 16). Il est donc possible de déterminer la quantité de matière immobilisée à la surface des MWCNT (2 mg de MWCNT sur une surface totale de 10 cm<sup>2</sup>) avec la formule suivante :

$$\Gamma_{PyCOOH} = \frac{[(C_m \times V_m)] - [(C_{incu} \times V_{incu}) + (C_{rinc} \times V_{rinc})]}{S}$$

Où  $\Gamma_{PyCOOH}$  est la quantité de PyCO<sub>2</sub>H immobilisé par unité de surface (en mol cm<sup>-2</sup>),  $C_m$ ,  $C_{incu}$  et  $C_{rin}$  sont respectivement les concentrations des solutions mère (pré incubation), post-incubation et de rinçage (en mol L<sup>-1</sup>) et  $V_m$ ,  $V_{incu}$  et  $V_{rin}$  sont respectivement les volumes des solutions mère (pré incubation), post-incubation et de rinçage (en L) et  $S$  la surface totale (en cm<sup>2</sup>).



**Figure 16** Evolution des taux de chargement  $\Gamma_{PyCOOH}$  calculés à partir des résultats obtenus en UV-Vis en fonction des concentrations d'incubation en  $PyCO_2H$  et les corrélations de l'isotherme de Langmuir.

Les 3 valeurs caractéristiques ont été prises pour tracer un seul isotherme de Langmuir. Il ressort que cet isotherme ne permet pas d'inclure les points correspondants à 50 mM d'incubation en  $PyCO_2H$ . Ces points suggèrent qu'avec une concentration d'incubation en  $PyCO_2H$  au-delà de 20 mM, il est possible que la surface ne soit plus uniquement modifiée par la formation d'une monocouche de  $PyCO_2H$  [92]. Les points à 10 et 20 mM permettent de modéliser un isotherme de Langmuir et donc d'estimer approximativement une constante d'association de l'ordre de  $K = 200 \text{ L mol}^{-1}$  pour un taux de chargement maximal en monocouche de  $\Gamma_{PyCOOH} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ . En comparaison, pour un dérivé pyrène-NHS (*N*-hydroxysuccinimide) structurellement très proche, les travaux de Reuillard *et al.* ont une constante d'association de l'ordre de  $K = 180 \text{ L mol}^{-1}$ , proche de l'estimation obtenue pour le dérivé  $PyCO_2H$  sur les film de MWCNT/GDL [93].

## 5. Préparation de l'électrode

Afin de préparer l'électrode modifiée avec le catalyseur moléculaire, le film stocké en milieu aqueux est découpé à l'emporte-pièce afin d'obtenir des disques de  $0,125 \text{ cm}^2$  sur lesquels  $2 \mu\text{L}$  de solution de catalyseur à différentes concentrations sont déposés. Cet assemblage permet d'obtenir une électrode dite « respirante » et fonctionnalisée avec le motif catalytique (**Figure 17**). Avec ce type d'électrode, le substrat gazeux ( $H_2$ ) peut être directement distribué à l'arrière

de la GDL et diffusé au travers de cette dernière. Cela permet de ne pas être limité par la concentration en substrat lors de la catalyse puisque  $H_2$  n'est que très faiblement soluble en électrolyte aqueux. Cet assemblage permet aussi d'obtenir une architecture d'électrode se rapprochant du design final d'une couche mince de PEMFC. Cet assemblage est ensuite inséré dans un dispositif d'électrode de travail permettant le contact du disque avec l'électrolyte et la circulation de  $H_2$  afin de la caractériser en électrochimie de manière classique grâce à un montage à trois électrodes (Figure 17).

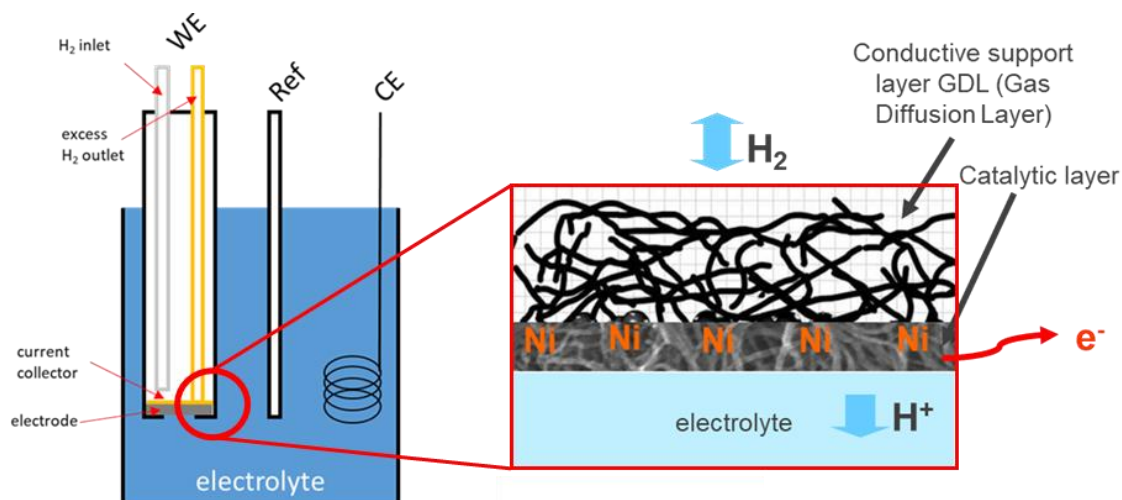
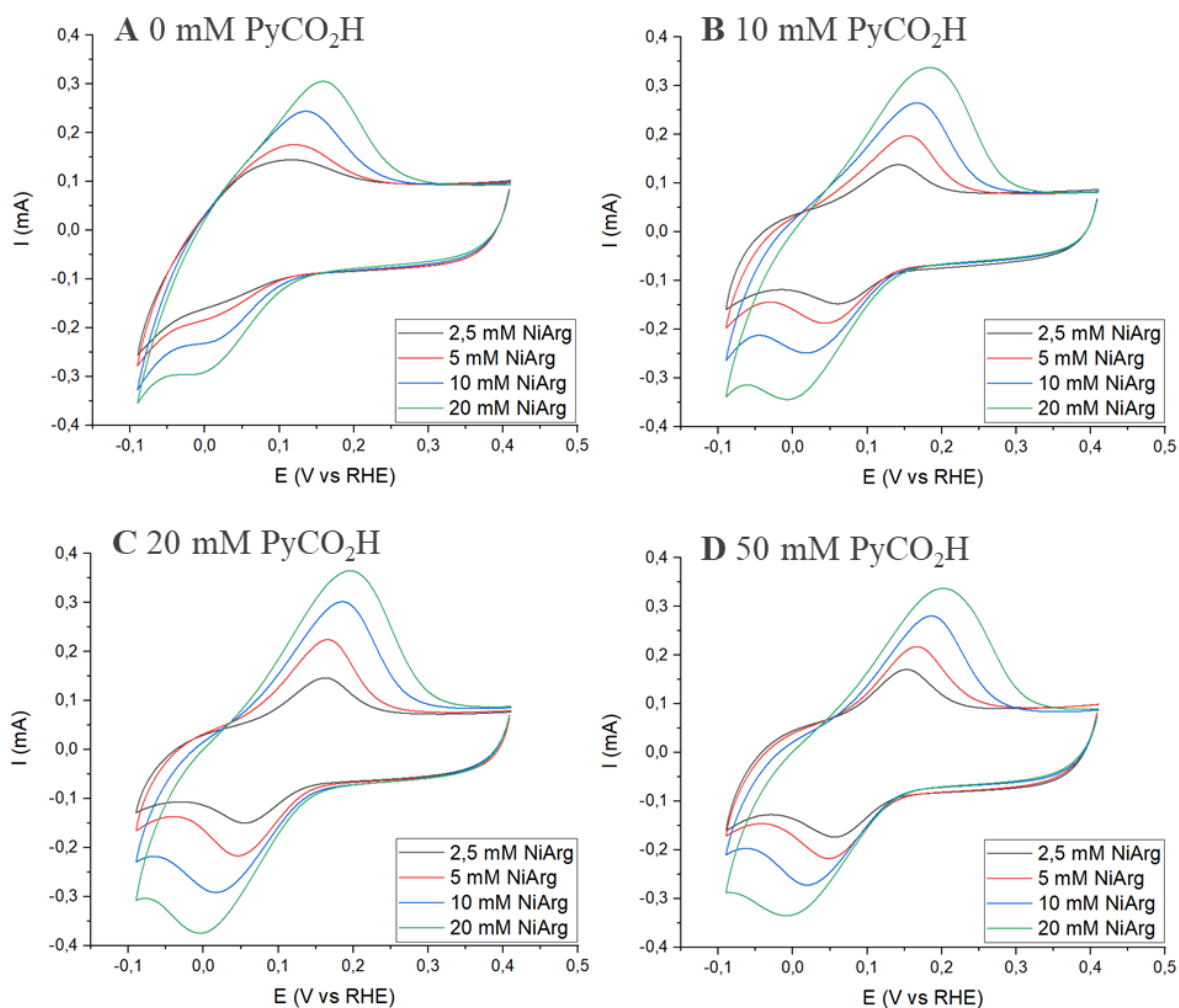


Figure 17 À gauche : Représentation schématique du montage à trois électrodes employé et de l'électrode de travail permettant d'acheminer le substrat  $H_2$  à l'arrière de l'électrode. À droite : interface de l'électrode de travail respirante mettant en avant la disposition des catalyseurs à l'interface du gaz d'un côté et de l'électrolyte de l'autre.

## 6. Caractérisation et quantification de l'immobilisation du catalyseur à la surface des MWCNT

Les électrodes ont été modifiées avec différentes solutions d'incubation en  $PyCO_2H$  à différentes concentrations (de 0 à 50 mM) sur lesquelles ont ensuite été déposé 2  $\mu L$  de catalyseur à différentes concentrations (de 2,5 à 20 mM) sur un disque de 0,125  $cm^2$ . Le dépôt a été séché puis rincé à l'eau distillée avant d'être étudié par voltampérométrie cyclique (CV) à pH neutre (0,2 M d'hydrogénophosphate de potassium). La faible activité catalytique pour l'HER de ce catalyseur à pH neutre permet d'observer plus facilement les couples redox en condition non catalytique du catalyseur (Figure 18 A-D).



**Figure 18** CV des électrodes de NiArg/MWCNT/GDL modifiées avec A) 0 mM de PyCO<sub>2</sub>H, B) 10 mM de PyCO<sub>2</sub>H, C) 20 mM de PyCO<sub>2</sub>H, D) 50 mM de PyCO<sub>2</sub>H et pour chaque concentration de NiArg utilisée (2,5 ; 5 ; 10 et 20 mM) pour l'incubation. Conditions : 0,2 M d'hydrogénophosphate de potassium à pH 7, sous argon ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Pour toutes les électrodes modifiées avec le dérivé NiArg, les CV montrent la présence d'un système redox réversible attribué au couple  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$  correspondant à un processus redox à  $2 \text{ e}^-/2 \text{ H}^+$  centré sur le métal comme décrit précédemment [19]. Les  $E_{1/2}$  pour chaque concentration d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H en fonction de la concentration de la solution de catalyseur utilisée lors du dépôt peuvent être déterminés (**Figure 18** A-D). Il ressort que les  $E_{1/2}$  pour les MWCNT fonctionnalisés sont très légèrement décalés vers des potentiels plus anodiques avec  $E_{1/2} = 0,09 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = 0,10 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = 0,10 \text{ V}$  et  $E_{1/2} = 0,11 \text{ V}$  vs RHE pour 0, 10, 20 et 50 mM en PyCO<sub>2</sub>H, respectivement, lorsqu'une concentration à 20 mM en catalyseur est utilisée. Ce décalage du  $E_{1/2}$  avec l'augmentation de la concentration d'incubation PyCO<sub>2</sub>H suggère que le catalyseur se trouve dans des environnements différents. L'accroissement de la concentration surfacique en PyCO<sub>2</sub>H peut potentiellement avoir un impact sur le pH local à la surface de l'électrode et donc influencer sur le potentiel du couple redox, ce dernier étant pH dépendant [88].

Pour comparaison, lorsque ce catalyseur est immobilisé sur des MWCNT fonctionnalisés avec des naphthoates on observe  $E_{1/2} = 0,080$  V vs RHE [88] et lorsqu'il est immobilisé sur une surface d'acide graphénique on observe  $E_{1/2} = 0,03$  V vs RHE [94]. Ces légers décalages en potentiel peuvent, là encore, s'expliquer par le changement d'environnement du catalyseur. Pour des MWCNT incubés dans une solution à 20 mM de PyCO<sub>2</sub>H on observe des potentiels  $E_{1/2} = 0,11, 0,11, 0,10, 0,10$  V vs RHE avec des dépôts respectifs en catalyseur de 2,5, 5, 10 et 20 mM. Là encore, cette légère différence de potentiel par rapport à la littérature peut s'expliquer par un changement d'environnement (de pH local à la surface d'électrode) du catalyseur.

La réponse de l'électrode modifiée et l'intensité des courants de pics a ensuite été étudiée à différentes vitesses de balayages pour chaque type d'électrodes (Figure 19).

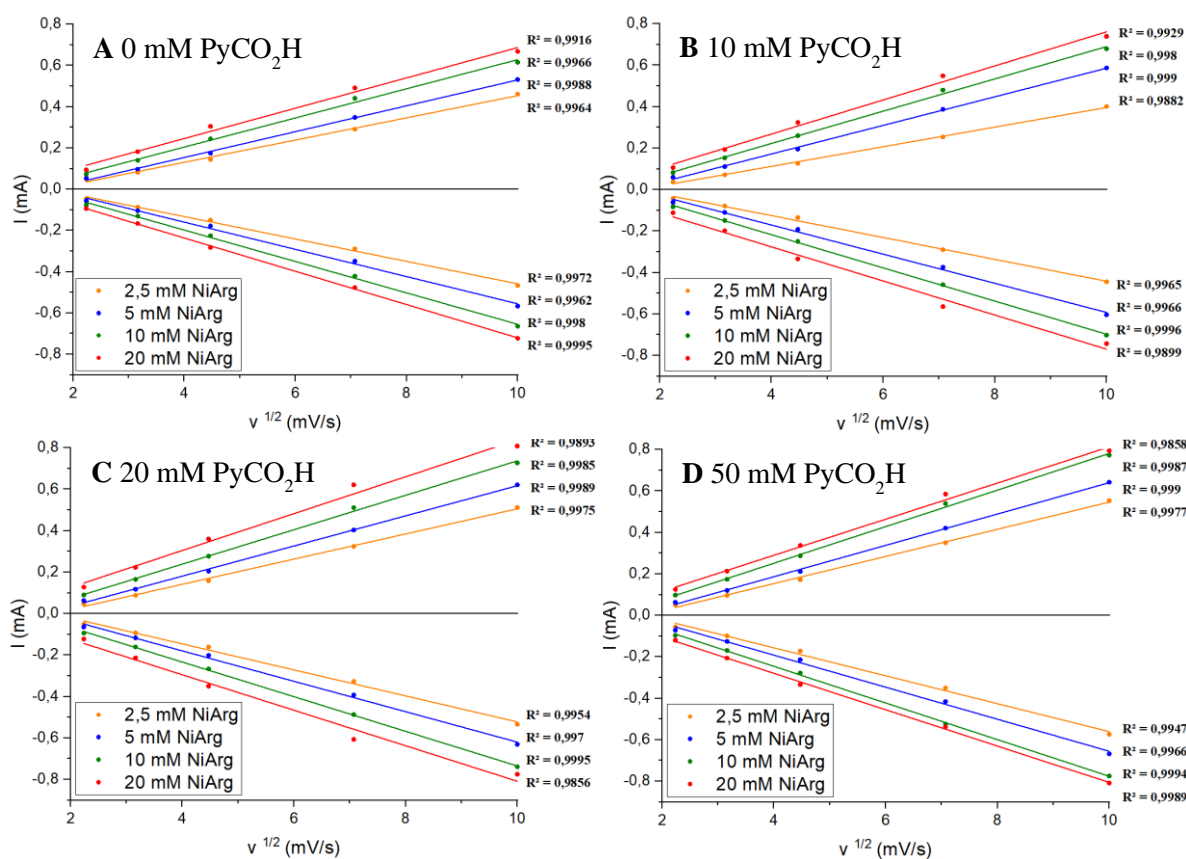


Figure 19 A-D Représentation des courants de pics anodiques et cathodiques pour 0, 10, 20 et 50 mM d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H avec des dépôts de catalyseur de concentration allant de 2,5 à 20 mM corrélés à la racine de la vitesse de scan  $v^{1/2}$  en  $mV s^{-1}$ .

L'évolution des courants de pics cathodiques et anodiques est rapportée en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) afin de comparer les coefficients de régression linéaire  $R^2$  obtenus pour chaque concentration d'incubation de PyCO<sub>2</sub>H et chaque concentration de dépôt de catalyseur. L'étude indique une évolution linéaire des courants de pics avec la racine carrée

de la vitesse de balayage, caractéristique d'un régime diffusif pour une espèce en solution. Malgré ces observations, de nombreux cycles de balayages en CV peuvent être effectués sur ces électrodes modifiées sans que le courant de pic ne décroisse de manière significative, ce qui indiquerait donc que le catalyseur reste confiné à l'intérieur du film poreux. Ce phénomène a déjà pu être observé pour d'autres types de films redox (bio)moléculaires [95]–[97]. Dans ce cas précis, il peut potentiellement s'expliquer par une limitation de la diffusion des contre ions au sein de l'électrode poreuse ce qui induirait une lecture erronée du courant de pic maximal aux vitesses de balayages plus élevées.

Grâce aux CV réalisées à pH neutre, il est possible de quantifier la concentration de surface du catalyseur sur les MWCNT par intégration du pic anodique qui, dans notre cas, est le mieux défini. L'évolution de ces concentrations de surface ramenées en fonction des concentrations d'incubation a été étudiée (Figure 20).

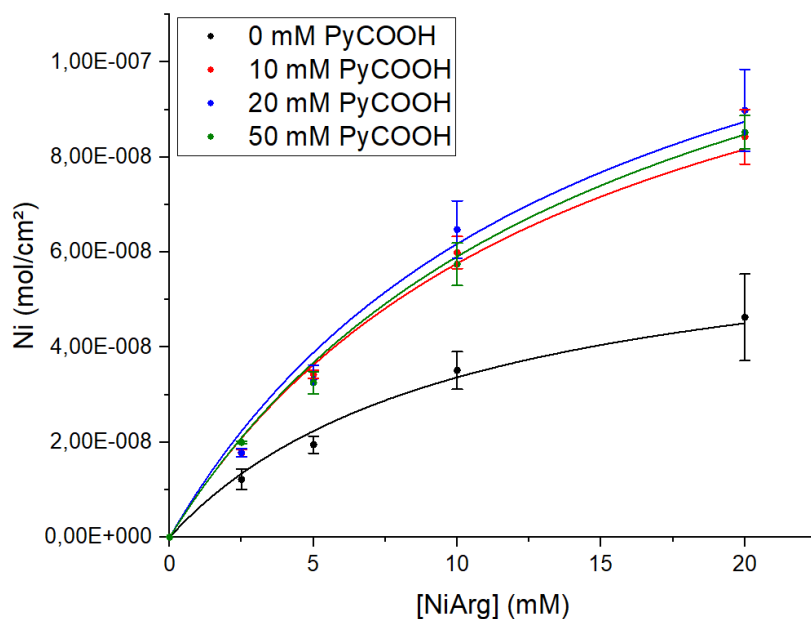


Figure 20 Evolution des taux de chargement  $\Gamma_{NiArg}$  calculés à partir des résultats obtenus en CV en fonction des concentrations d'incubation en NiArg et les corrélations des isothermes de Langmuir.

Ces points expérimentaux obtenus en triplicatas permettent de mettre en avant la différence importante entre les MWCNT avec et sans PyCO<sub>2</sub>H pour l'immobilisation du catalyseur, comme attendu. En effet, il apparait que la présence des fonctions carboxyliques à la surface des MWCNT permet d'accroître la quantité de catalyseur immobilisée sur la surface de l'électrode, et ce via des interactions électrostatiques entre le cation guanidinium et l'anion carboxy-

late. Dans ce cas les quantités immobilisées sont deux fois plus importantes pour les films modifiés avec le dérivé PyCO<sub>2</sub>H permettant d'immobiliser jusqu'à  $\Gamma_{NiArg} = 8.98 \pm 0.86 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> lorsque le film est incubé avec une solution à 20 mM en PyCO<sub>2</sub>H contre  $4.62 \pm 0.91 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> sans PyCO<sub>2</sub>H avec des dépôts en catalyseur de 20 mM. En revanche, l'impact de la concentration de surface en PyCO<sub>2</sub>H semble faible sur la quantité de catalyseur immobilisée, toutes les valeurs se situant en effet dans les barres d'erreurs. Ces données expérimentales ont également pu être corrélées avec des courbes d'isothermes de Langmuir comme décrit plus haut pour le dérivé PyCO<sub>2</sub>H, en utilisant l'équation suivante :

$$\Gamma_{NiArg} = \frac{\Gamma_{NiArg\ max} \times K_{NiArg} \times [NiArg]}{1 + K_{NiArg} \times [NiArg]}$$

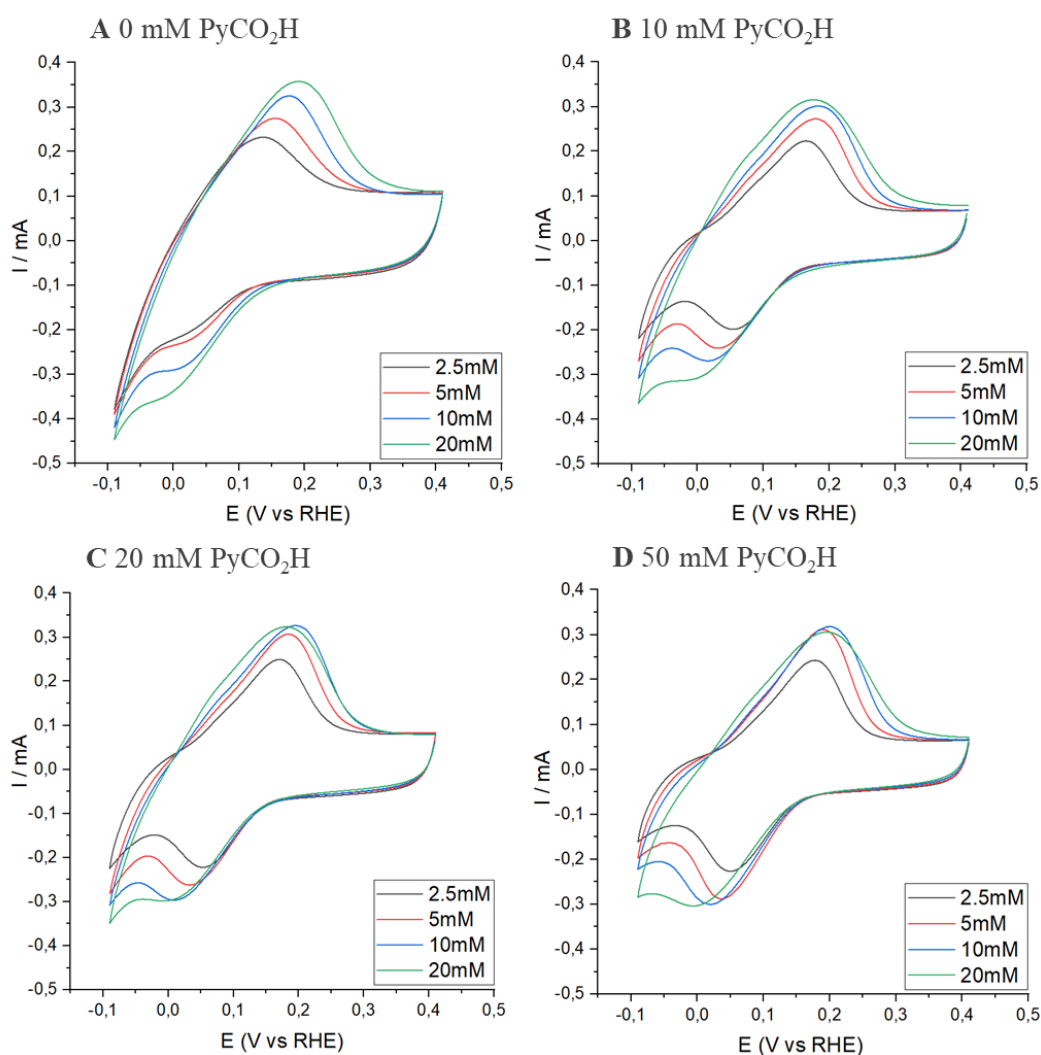
Où  $\Gamma_{NiArg}$  est la quantité surfacique de catalyseur NiArg en nmol cm<sup>-2</sup>,  $\Gamma_{NiArg\ max}$  est la quantité surfacique maximale (en nmol cm<sup>-2</sup>),  $K_{NiArg}$  est la constante d'association du catalyseur avec la surface des MWCNT modifiée ou non avec le dérivé PyCO<sub>2</sub>H dans l'eau à 25 °C (en L mol<sup>-1</sup>) et  $[NiArg]$  est la concentration de la solution d'incubation de catalyseur (en mol L<sup>-1</sup>).

Cet isotherme permet de corréliser assez précisément les valeurs expérimentales avec un taux de chargement maximal théorique fixé à  $\Gamma_{NiArg\ max} = 150$  nmol cm<sup>-2</sup> pour les films modifiés avec le dérivé PyCO<sub>2</sub>H et de  $\Gamma_{NiArg\ max} = 68$  nmol cm<sup>-2</sup> lorsque les MWCNT ne sont pas fonctionnalisés. Les concentrations de surfaces obtenues sont plus de 10 fois supérieures aux plus hauts taux de chargement de la littérature qui sont de l'ordre de 10 nmol cm<sup>-2</sup> [87]. Ces isothermes permettent également de calculer la constante d'association du catalyseur avec son support. Pour les MWCNT modifiés de  $K_{NiArg} = 70, 70$  et  $65$  L mol<sup>-1</sup> pour les concentrations d'incubation PyCO<sub>2</sub>H de 10, 20 et 50 mM et de  $98$  L mol<sup>-1</sup> lorsque les MWCNT sont non modifiés. En revanche, la constante d'association mesurée est un ordre de magnitude plus faible par rapport à ce qui a été décrit avec de l'acide graphénique où une constante d'association  $K = 640$  L mol<sup>-1</sup> a été mesurée [94]. Cette différence peut potentiellement s'expliquer par la méthode de dépôt employée pour préparer ces films. En effet, le dépôt du catalyseur ne se fait pas par « réelle incubation » mais par le dépôt d'un faible volume qui est ensuite séché. Ce moyen de formulation engendre un dépôt forcé (précipitation) du catalyseur par un accroissement de la concentration en NiArg au cours du temps, même si l'électrode est rincée dans un second temps. Les valeurs de K obtenues sont donc potentiellement erronées.

Pour pallier ce problème, l'étude a été répétée afin de simuler une réelle incubation, en déposant un volume plus important de catalyseur (5  $\mu$ L) tout en limitant le séchage de la couche en maintenant le film dans une atmosphère saturée en H<sub>2</sub>O pendant la durée de l'incubation

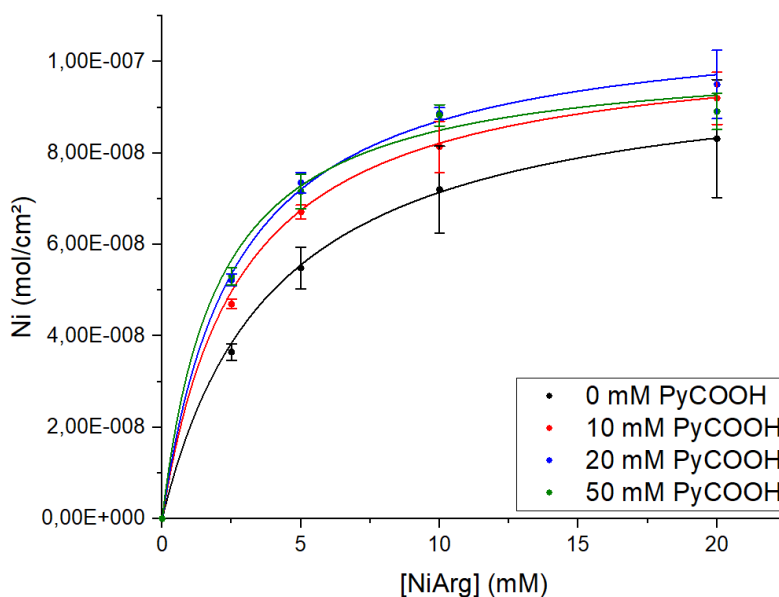


(5 min). À la suite de cette incubation le surplus de solution de catalyseur a été éliminé grâce à du papier absorbant avant de rincer l'électrode à l'eau. Une étude à pH neutre a été réalisée (Figure 21).



**Figure 21** CV des électrodes de NiArg/MWCNT/GDL modifiées avec A) 0 mM de PyCO<sub>2</sub>H, B) 10 mM de PyCO<sub>2</sub>H, C) 20 mM de PyCO<sub>2</sub>H, D) 50 mM de PyCO<sub>2</sub>H et pour chaque concentration de NiArg utilisées (2,5 ; 5 ; 10 et 20 mM) utilisant la nouvelle méthode d'incubation (5  $\mu$ L de dépôt et incubation dans une atmosphère saturée en eau). Conditions : 0.2 M d'hydrogénophosphate de potassium à pH 7, sous argon ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

La comparaison de ces résultats avec les précédents ne montrent que peu de différence sur l'évolution des potentiels  $E_{1/2}$  en fonction des concentrations de PyCO<sub>2</sub>H et de catalyseur. Le caractère de l'immobilisation reste diffusif même avec cette nouvelle méthode de dépôt du catalyseur. Néanmoins, ces nouveaux résultats permettent, via l'intégration des pics anodiques de connaître les quantités de catalyseur immobilisés par unité de surface. L'étude de l'évolution du taux de chargement en fonction de la concentration d'incubation du catalyseur a été étudiée (Figure 22).



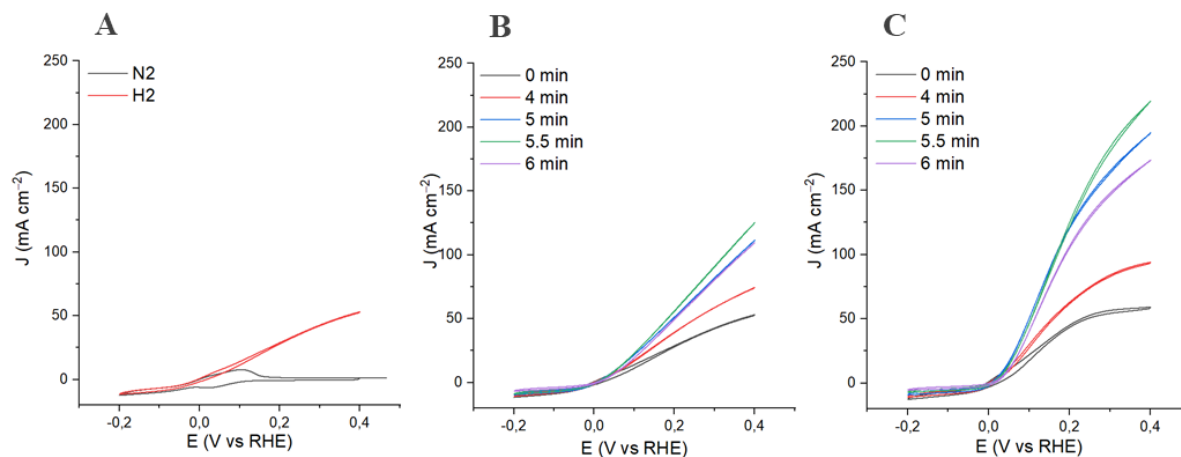
**Figure 22** Evolution des taux de chargement  $\Gamma_{NiArg}$  calculés à partir des résultats obtenus en CV en fonction des concentrations d'incubation en NiArg avec la nouvelle méthode de modification d'électrode et les corrélations des isothermes de Langmuir (pointillés).

L'intégration des pics anodiques permet de quantifier la concentration surfacique de catalyseur ( $\Gamma_{NiArg}$ ) de  $8.32 \pm 1.29 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> sur des MWCNT sans PyCO<sub>2</sub>H contre  $9.51 \pm 0.74 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> lorsque les MWCNT sont incubés dans une solution à 20 mM de PyCO<sub>2</sub>H pour une solution d'incubation de catalyseur à 20 mM. L'ajout du PyCO<sub>2</sub>H à la surface des MWCNT augmente légèrement les taux de chargement en catalyseur, d'autant plus à faible concentration d'incubation ( $\Gamma_{NiArg}$ ). Par rapport à l'étude précédente, l'impact du dérivé PyCO<sub>2</sub>H sur la concentration de surface maximale en catalyseur est plus faible. En revanche, cette nouvelle étude permet de déduire des constantes d'association bien supérieures que précédemment entre le catalyseur et le support avec des  $K_{NiArg}$  de l'ordre de 250 ; 380 ; 360 et 500 L mol<sup>-1</sup> respectivement pour 0, 10, 20 et 50 mM de PyCO<sub>2</sub>H, désormais du même ordre de grandeur que pour des mesures effectuées sur du graphène. Il apparaît donc que l'impact du dérivé PyCO<sub>2</sub>H est bénéfique pour permettre l'intégration du catalyseur à la surface des MWCNT.

## 7. Caractérisation des performances électrocatalytiques de l'assemblage

Après avoir caractérisé l'interaction entre le centre catalytique et la surface de l'électrode, les propriétés catalytiques de ces électrodes modifiées ont été étudiées pour l'HOR. Les électrodes ont été préparées comme décrit dans la partie précédente (seconde méthode), mais les temps de séchages des couches catalytiques après dépôt ont été optimisés afin de déterminer le potentiel impact du séchage de la couche active sur la catalyse d'HOR. La caractérisation des propriétés

en électrocatalyse d'HOR de cette électrode modifiée a, dans un premier temps, été effectuée par CV en électrolyte acide (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et en présence d'un flux constant d' $\text{H}_2$  (10  $\text{mL min}^{-1}$ ) avec des électrodes modifiées à 20 mM de  $\text{PyCO}_2\text{H}$  et des dépôts de catalyseur de 5  $\mu\text{L}$  à 10 mM. L'impact de différents paramètres tels que le l'influence de l'hydrogène, le temps de séchage et le rôle de la compensation de chute ohmique ont été vérifiés (Figure 23).



**Figure 23** A) CV représentant une électrode modifiée sous  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ . B) CV représentant une électrode avec différents temps de séchage (de 0 à 6 min). C) CV représentant une électrode avec différents temps de séchage (de 0 à 6 min) avec compensation de chute ohmique. Conditions :  $\text{pH} = 0,3$ ,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  MWCNT, Incubation  $\text{PyCO}_2\text{H}$  à 20 mM, dépôt catalyseur de 5  $\mu\text{L}$  à 10 mM, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Comme attendu, en présence d' $\text{H}_2$ , les électrodes modifiées présentent de larges vagues catalytiques d'oxydation, attribuées à la réaction électrocatalytique d'HOR par le dérivé NiArg intégré à la surface des MWCNT (Figure 23 A). Il apparait très nettement que la variation du temps de séchage de la couche catalytique a un impact important sur les propriétés catalytiques notamment pour l'HOR (Figure 23 B). C'est lorsque le temps de séchage est le plus court que les courants catalytiques pour l'HER sont les plus élevés de la série, avec une densité de courant de  $12 \text{ mA cm}^{-2}$  @  $200 \text{ mV vs RHE}$ . Ces fortes densités de courant peuvent potentiellement être attribuées à l'hydratation de la couche active qui permet une bonne diffusion de l'électrolyte, et donc des protons, vers les centres catalytiques. Cependant, c'est également lorsque le temps de séchage est le plus court que les courants pour l'HOR sont les plus faibles ( $J = 59 \text{ mA cm}^{-2}$  @  $400 \text{ mV}$  de surtension). Ceci peut potentiellement s'expliquer par le fait qu'une couche catalytique trop humide limite le transport de  $\text{H}_2$  vers les catalyseurs, en raison de la faible solubilité de ce dernier dans l'électrolyte aqueux utilisé. Des densités de courants pour HOR plus importantes sont en revanche obtenues avec des électrodes séchées pendant 6 min sous bras aspirant avec des densités de courant de l'ordre de  $173 \text{ mA cm}^{-2}$  @  $400 \text{ mV}$  de surtension. Assez logiquement dans ce dernier cas on observe une contribution pour l'HER beaucoup plus

faible, avec des densités de courants de l'ordre de  $4.78 \text{ mA cm}^{-2}$ . Il apparait donc qu'il ne faut pas que la couche soit trop sèche, car celle-ci devient alors trop hydrophobe comme l'indiquent les faibles densités de courant pour l'HER qui sont probablement imputables à une plus faible disponibilité de  $\text{H}^+$  dans l'environnement des centres catalytiques. De ce fait, un optimum de séchage doit être trouvé. Cet optimum semble être obtenu avec un temps de séchage de 5,5 min. Des densités de courants de  $7 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $-0,2 \text{ V vs RHE}$  sont obtenus, confirmant le maintien de l'activité HER. Pour l'HOR, les densités de courants sont les plus élevés de la série avec  $219 \text{ mA cm}^{-2}$  @  $400 \text{ mV}$  de surtension. Le fait qu'on observe des densités de courants pour HER inférieures à celles obtenues après séchage court traduit bien l'impact du temps de séchage sur l'accès de l'électrolyte et donc des protons au centre actif. Le contrôle du temps de séchage de l'électrode, impactant le taux d'hydratation de la couche active, est donc primordial afin de contrôler l'accès du catalyseur aux substrats ( $\text{H}^+$  pour l'HER et  $\text{H}_2$  pour l'HOR). Le temps de séchage permet donc de contrôler l'interface triple gaz/électrolyte/électrode à laquelle le catalyseur doit se trouver pour permettre une catalyse efficace d'HOR (Figure 24).

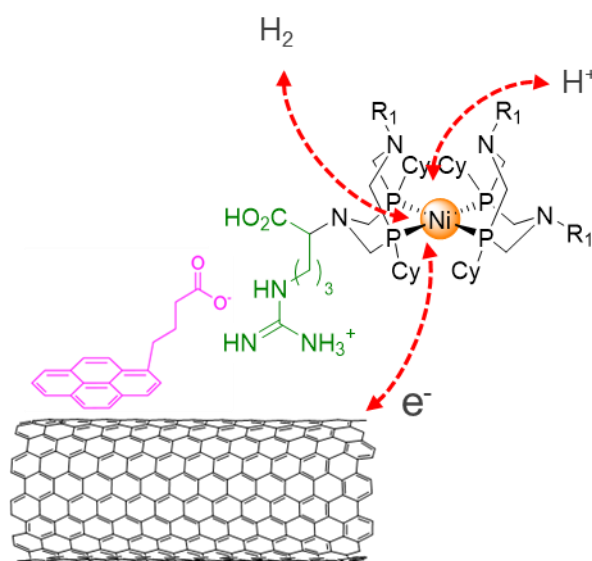
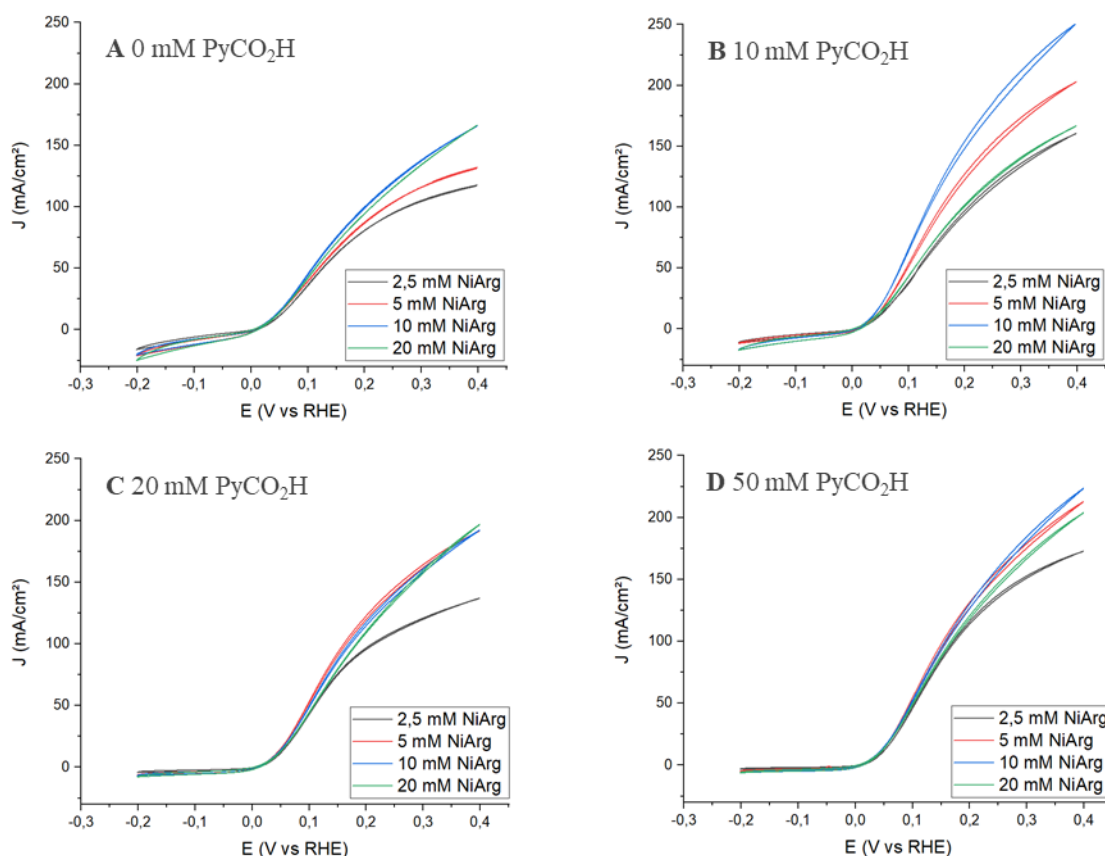


Figure 24 Représentation schématique d'un catalyseur au sein d'un point triple.

Lorsque l'électrode est séchée pour une durée trop longue cette dernière peut perdre de sa porosité suite à l'« effondrement » de la structure tridimensionnelle du film de MWCNT qui, par de nombreuses interactions hydrophobes, entraîne une diminution de l'accessibilité des catalyseurs par l'électrolyte aqueux et donc des  $\text{H}^+$ . Des études de microscopie électronique couplée à de la cartographie EDX sur des coupes d'électrode ayant été obtenues et caractérisées après différents temps de séchage permettraient de déterminer les profondeurs de pénétration de l'électrolyte en fonction de ce temps de séchage.

Avec l'importance des courants catalytiques d'HOR observés, une compensation de chute ohmique a été appliquée. Cette dernière a une réelle influence sur les performances (**Figure 23 C**). Cette compensation est définie par la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [98]. La meilleure façon de déterminer cette chute ohmique consiste à effectuer une mesure d'impédance à haute fréquence avant de procéder à d'autres expériences. Cette compensation est nécessaire lorsque des courants importants sont générés, dans notre cas sur les courants anodiques uniquement. En comparaison, la compensation a une influence minimale sur les courants de réduction (cathodiques) qui, eux, sont plus faibles.

Afin de caractériser l'impact de la concentration de surface en catalyseur et de la concentration d'incubation en  $\text{PyCO}_2\text{H}$  sur les performances électrocatalytiques des électrodes, des CV ont été réalisées dans 0.5 M d'acide sulfurique sous flux constant d' $\text{H}_2$  ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) (**Figure 25**).

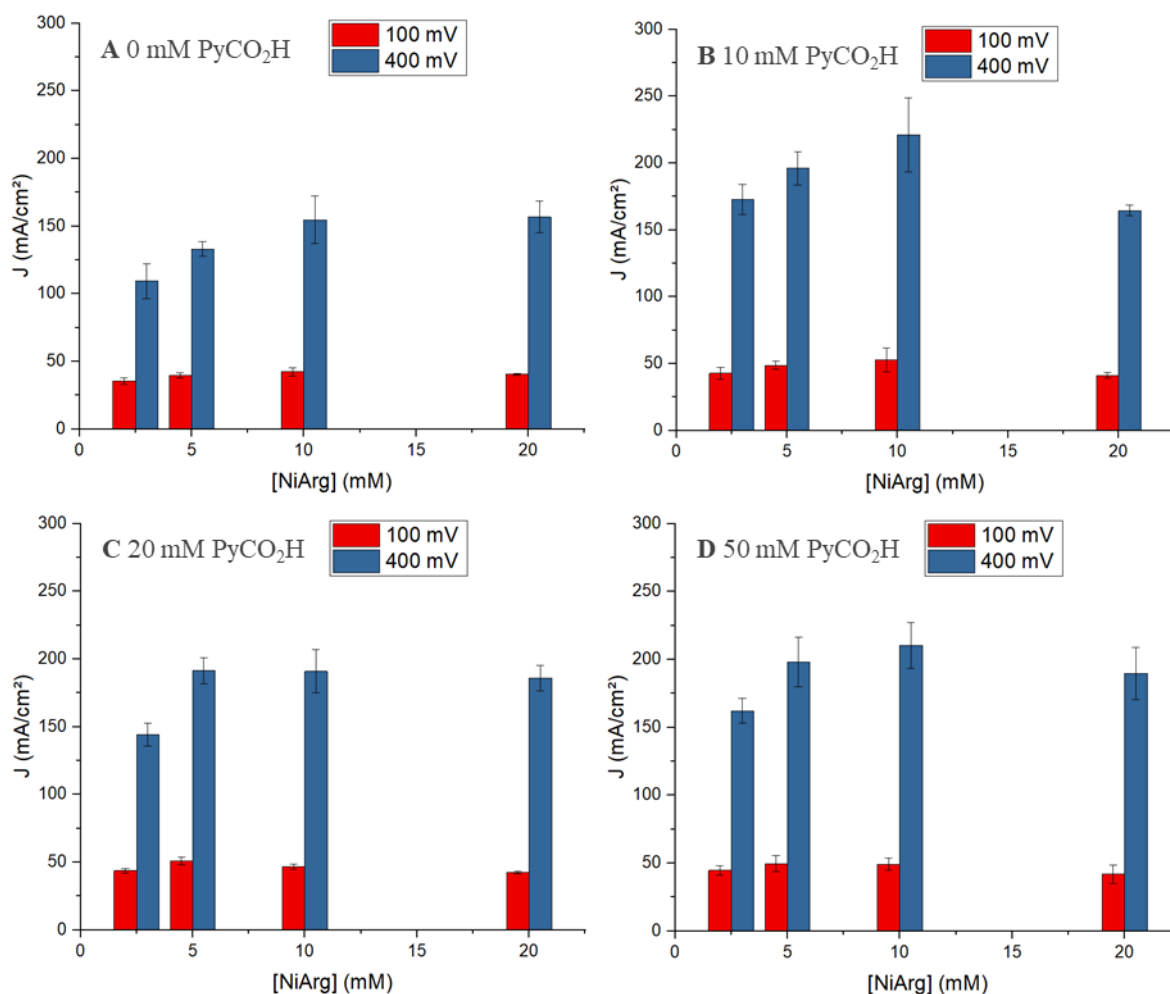


**Figure 25** A) CV électrode incubé dans 0 mM de  $\text{PyCO}_2\text{H}$ . B) CV électrode incubé dans 10 mM de  $\text{PyCO}_2\text{H}$ . C) CV électrode incubé dans 20 mM de  $\text{PyCO}_2\text{H}$ . D) CV électrode incubé dans 50 mM de  $\text{PyCO}_2\text{H}$  Conditions : pH = 0,3,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  MWCNT, différentes concentrations de catalyseur allant de 2,5 mM à 20 mM, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

L'étude semble indiquer que, quelle que soit la concentration d'incubation de PyCO<sub>2</sub>H, l'augmentation de la concentration d'incubation du catalyseur est logiquement corrélée avec une augmentation de la densité de courant pour HOR, jusqu'à 10 mM de NiArg. Au-delà de cette concentration, les densités de courant produites semblent saturer, voire même diminuer de manière plus inattendue, notamment pour les films obtenus avec une concentration en PyCO<sub>2</sub>H de 10 et 50 mM (Figure 25 B et D). Pour les autres concentrations en PyCO<sub>2</sub>H, à savoir 0 et 20 mM (Figure 25 A et C) les densités de courants sont égales entre des dépôts à 10 et 20 mM de catalyseur. Les densités de courant maximales sont obtenues avec des incubations en catalyseur de 10 mM et avec des solutions de PyCO<sub>2</sub>H à 10 mM offrant  $J = 249 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Il ressort donc clairement que la modification des MWCNT par le dérivé PyCO<sub>2</sub>H comme fonction d'ancrage permet d'augmenter les performances pour l'HOR. Pour comparaison, les électrodes modifiées par le dérivé PyCO<sub>2</sub>H permettent d'obtenir des densités de courants maximales dépassant toujours les  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figure 25 B, C et D) alors que les MWCNT sans PyCO<sub>2</sub>H offrent des courants maximums de l'ordre de  $160 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figure 25 A). Ceci peut s'expliquer en partie par les quantités de catalyseurs immobilisés à la surface des MWCNT. Pour des MWCNT nus  $\Gamma_{NiArg} = 7.2 \pm 0.95 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  en comparaison de  $\Gamma_{NiArg} = 9.20 \pm 0.57 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  pour des MWCNT incubés dans 10 mM de PyCO<sub>2</sub>H avec des dépôts de 10 mM en catalyseur pour chaque.

Ces différents courants sont comparés à faibles (100 mV) et hautes (400 mV) surtensions données pour chaque concentration d'incubation et de dépôt du catalyseur (Figure 26). Les faibles surtensions sont particulièrement intéressantes afin de connaître les potentielles applications en dispositif final de cette nouvelle architecture d'électrode moléculaire.



**Figure 26** A) Densité de courants avec 0 mM d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H. B) Densité de courants avec 10 mM d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H. C) Densité de courants avec 20 mM d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H. D) Densité de courants avec 50 mM d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H. Conditions : pH = 0,3,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  MWCNT, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

L'analyse de ces données obtenues pour les différents films modifiés permet clairement de mettre en évidence l'impact du dérivé PyCO<sub>2</sub>H sur la catalyse d'HOR. Cet impact est déjà visible sur les courants à faible surtension (100 mV) passant de  $42 \text{ mA cm}^{-2}$  sans PyCO<sub>2</sub>H à environ  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  pour toutes les autres concentrations. Cette amélioration représente dans le meilleur des cas ( $53 \text{ mA cm}^{-2}$ , 10 mM PyCO<sub>2</sub>H, 10 mM NiArg comparé avec le même dépôt en catalyseur) une augmentation de 19 % des densités de courants. L'impact est également notable à forte surtension (400 mV), les courants sont de  $157 \text{ mA cm}^{-2}$  sans PyCO<sub>2</sub>H (20 mM de catalyseur) et passent à plus de  $190 \text{ mA cm}^{-2}$  pour toutes les autres concentrations d'incubation. Cette amélioration représente dans le meilleur des cas ( $221 \text{ mA cm}^{-2}$ , 10 mM de PyCO<sub>2</sub>H et 10 mM de catalyseur) une augmentation de 31 %.

Il ressort aussi de cette étude que l'immobilisation de fortes concentrations de catalyseur n'induit pas nécessairement d'accroissement des performances en HOR comme attendu et ce,

que les surtensions soient faibles (100 mV vs RHE) ou fortes (400 mV vs RHE). On remarque que les densités de courants maximum sont atteintes à 5 mM de catalyseur pour les concentrations d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H de 20 mM ( $191 \pm 9$  mA cm<sup>-2</sup>) et de 10 mM en catalyseur pour les concentrations d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H de 10 et 50 mM (respectivement  $221 \pm 27$  mA cm<sup>-2</sup> et  $210 \pm 16$  mA cm<sup>-2</sup>). Cette tendance de diminution des performances catalytiques avec l'augmentation de la concentration d'incubation en catalyseur peut s'expliquer par la gêne stérique qui peut être occasionnée par une trop grande quantité de catalyseur limitant ainsi les performances globales lors de la catalyse. Cette étude nous permet donc de déterminer que l'électrode optimale devrait être obtenue par incubation avec une solution à 10 mM de PyCO<sub>2</sub>H suivie du dépôt d'une solution à 10 mM de catalyseur, aussi bien pour des utilisations à forte qu'à faible surtension.

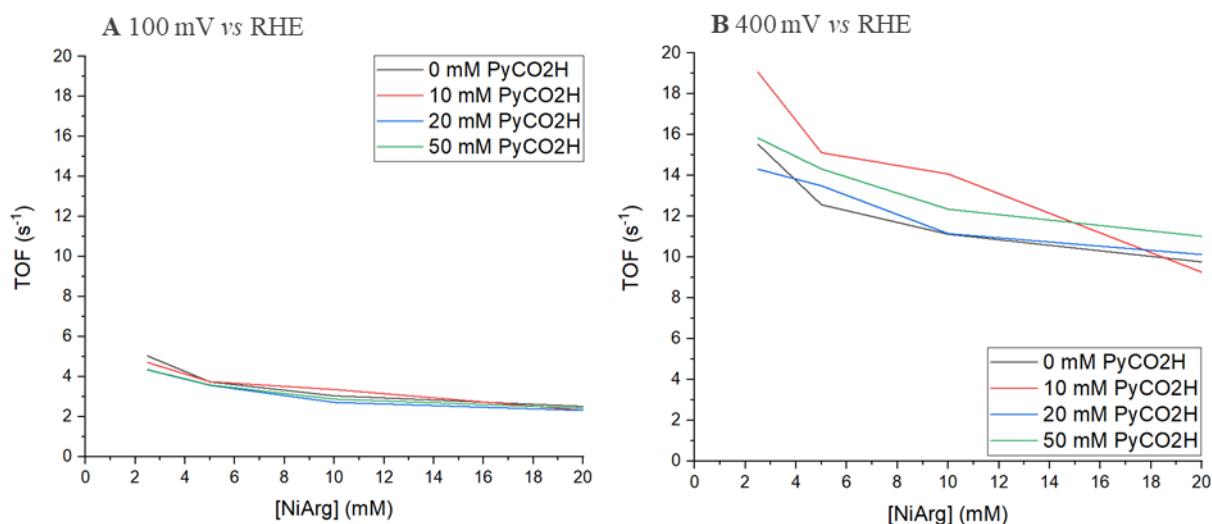
Grâce aux concentrations de surface en catalyseur mesurées et avec les densités de courants obtenues, il est possible de calculer les TOF (s<sup>-1</sup>) des catalyseurs immobilisés (en admettant un rendement faradique de 100 % pour la réaction d'HOR visée).

$$TOF = \frac{J}{n \times F \times \Gamma_{NiArg}}$$

Où  $J$  est la densité de courant à un potentiel donné (A cm<sup>-2</sup>),  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu lors de la catalyse (2 dans ce cas),  $F$  la constante de Faraday (96 500 C mol<sup>-1</sup>) et  $\Gamma_{NiArg}$  la quantité de catalyseur immobilisé (mol cm<sup>-2</sup>).

L'évolution de ces TOF est présentée en fonction de la concentration d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H, de la concentration du dépôt du catalyseur et à différentes surtensions (100 et 400 mV vs RHE) (Figure 27).

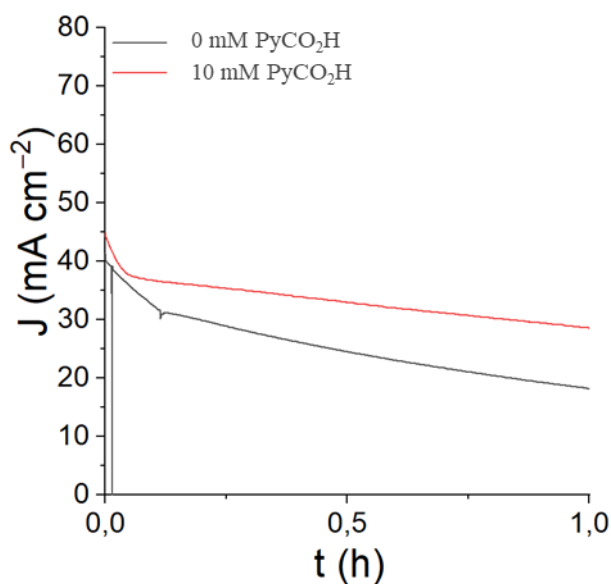




**Figure 27** A) Représentation des TOF en fonction de la concentration d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H et de la concentration du dépôt en catalyseur à 100 mV vs RHE. B) Représentation des TOF en fonction de la concentration d'incubation en PyCO<sub>2</sub>H et de la concentration du dépôt en catalyseur à 400 mV vs RHE.

Dans un premier temps, on constate ici que les TOF diminuent avec l'augmentation de la concentration de la solution d'incubation du catalyseur, et donc de la concentration de surface. Les TOF passent d'environ 5 à 2,5 s<sup>-1</sup> à 100 mV vs RHE et d'environ 15 à 10 s<sup>-1</sup> à 400 mV vs RHE. Cette diminution peut s'expliquer par une gêne stérique due à l'augmentation de la concentration de surface en catalyseur. Il a été décrit précédemment que plus la concentration de la solution en catalyseur était élevée plus il y a de catalyseur immobilisé. Or, il est admis qu'il faut que le catalyseur soit flexible, afin de permettre les conformations les plus actives pour l'HOR et l'HER. En comparaison lorsque le catalyseur est en solution, donc libre de tout mouvement, les TOF sont de 210 s<sup>-1</sup> à 120 mV vs RHE, avec 1 bar de H<sub>2</sub> à pH = 1 [46]. L'impact de la fonctionnalisation par PyCOOH sur les TOF max obtenus semble négligeable, malgré une tendance à la hausse pour les films réalisés avec une concentration de 10 mM à 400 mV vs RHE (TOF max de 19 s<sup>-1</sup> obtenu pour dépôt à 2,5 mM de catalyseur). Ces valeurs de TOF restent cependant très largement inférieures aux 121 s<sup>-1</sup> à 400 mV vs RHE rapportés dans la littérature pour un catalyseur immobilisé [88].

L'électrode identifiée comme étant la plus prometteuse (incubation avec PyCOOH à 10 mM puis dépôt du catalyseur en solution à 10 mM) a par la suite été caractérisée par chronoampérométrie (Figure 28) et comparée à une électrode non modifiée par PyCO<sub>2</sub>H afin d'évaluer l'impact de la fonction d'ancrage sur la stabilité dans le temps à faible surtension (100 mV).



**Figure 28** Chronoampérométrie d'une électrode incubée dans 10 mM de PyCO<sub>2</sub>H avec un dépôt de catalyseur à une concentration de 10 mM. Conditions : pH = 0,3, S = 0,125 cm<sup>2</sup>, 0,2 mg cm<sup>-2</sup> MWCNT, 0,1 V vs RHE.

À potentiel constant, il est possible de comparer l'électrode modifiée avec 10 mM PyCO<sub>2</sub>H à une électrode sans PyCO<sub>2</sub>H, toutes deux mises en contact avec la même concentration d'incubation en catalyseur (10 mM). Les densités de courant à  $t_0$  sont proches des densités de courants obtenues lors de l'étude de l'activité HOR par CV (56 et 44 mA cm<sup>-2</sup> pour respectivement 10 et 0 mM de PyCO<sub>2</sub>H). On constate ici que l'électrode modifiée par PyCO<sub>2</sub>H affiche une chute de densité de courant de 37 % après 1 h de catalyse à 0,1 V vs RHE, alors que l'électrode contrôle non modifiée accuse, dans les mêmes conditions, une perte de 55 %, ce qui démontre l'intérêt de l'ajout de PyCO<sub>2</sub>H en termes de stabilité.

## 8. Perspectives : synthèse de nouvelles phosphines pour la préparation de catalyseurs Ni(P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> fonctionnalisés sur le phosphore

On retrouve, dans la littérature, de nombreuses études qui décrivent l'immobilisation des catalyseurs Ni(P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> par la modification des amines pendantes du macrocycles P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Certains de ces travaux ont été discutés plus tôt dans ce manuscrit (voir section 1, p 34–36, [83], [87]). Cependant, l'immobilisation du catalyseur par modification des phosphines n'a jamais été réalisée. Cette stratégie permettrait d'étudier l'impact qu'a le point d'ancrage sur les performances catalytiques. Comme décrit plus haut, ce type de catalyseur a besoin de flexibilité afin que les amines du ligand puissent jouer un rôle efficace de seconde sphère de coordination. Or, si ces amines servent à immobiliser le catalyseur, leur degré de flexibilité peut être diminué et influencer sur les performances. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la synthèse de

nouveaux catalyseurs de type  $\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2$  qui possèdent une fonction d'ancrage sur le phosphore. Nous avons ainsi choisi de développer une stratégie visant à obtenir des phosphines portant des fonctions allyles ou propargyles pouvant servir à la synthèse des ligands  $\text{P}_2\text{N}_2$ . Les catalyseurs obtenus par métallation de ces ligands fonctionnels pourront ensuite être mis en présence de MWCNT modifiés par des thiols de surface afin d'en réaliser l'immobilisation par le biais de réactions de type thiol-ène et thiol-yne « click » (Figure 29).

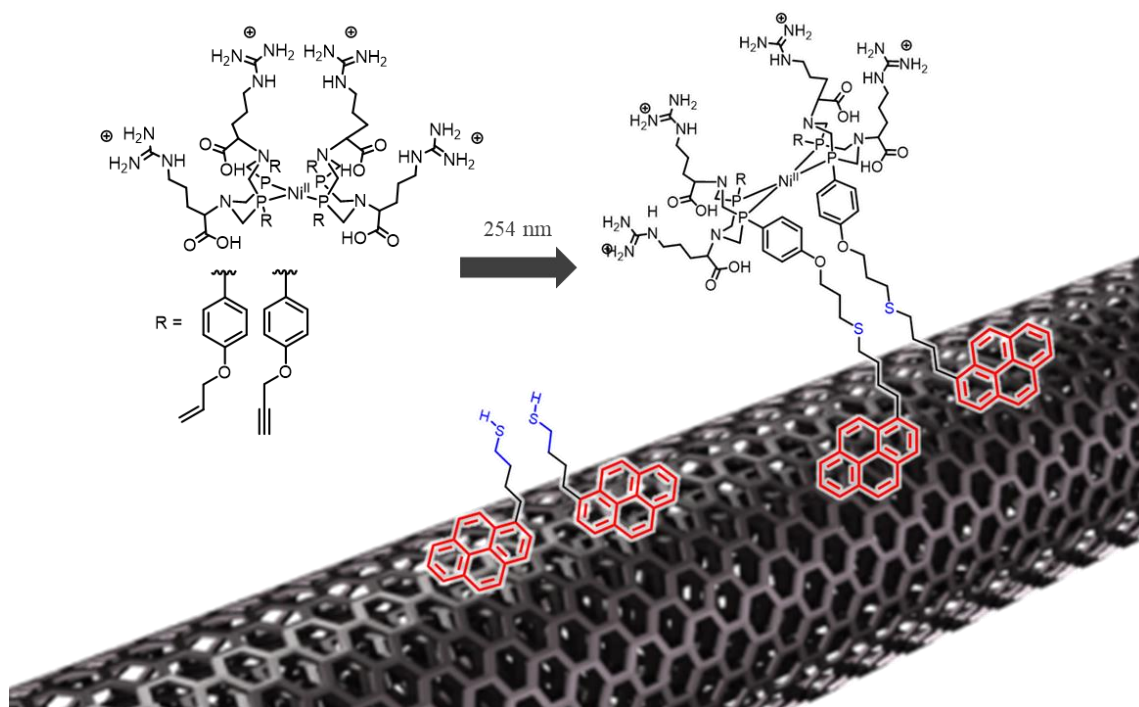


Figure 29 Représentation de l'immobilisation de catalyseur type  $\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2$  via le phosphore grâce à des réactions de thiol-ène et thiol-yne click avec un dérivé de pyrène thiol (PySH).

Dans la continuité des travaux que nous avons réalisés jusqu'ici, nous avons souhaité introduire les thiols de surface par une fonctionnalisation non covalente mettant en jeu des interactions  $\pi$ . Nous avons donc opté pour l'utilisation d'un dérivé pyrène thiol (PySH), permettant la fonctionnalisation initiale des nanotubes de carbone. La synthèse de cette molécule (Figure 30) a été réalisée à partir de pyrène butanol commercial, qui a tout d'abord été activé sous forme de mesylate. L'introduction du soufre a ensuite été réalisée par substitution nucléophile avec du thioacétate de potassium avant une étape finale de réduction par traitement à la potasse dans l'acétone permettant l'obtention du thiol libre (PySH).

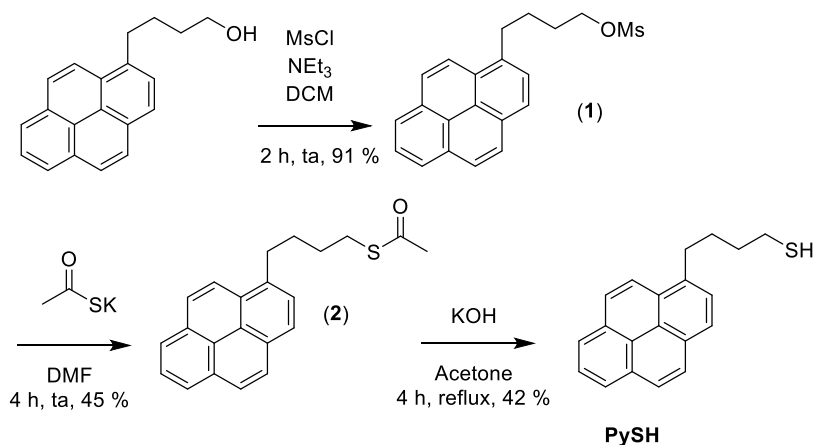


Figure 30 Schéma de synthèse de PySH.

Le composé PySH peut s'adsorber à la surface des MWCNT grâce au groupement pyrène tout en exposant une fonction réactive permettant l'immobilisation des catalyseurs. Cette immobilisation sera le résultat de l'addition des thiols libres sur les insaturations terminales portées par les catalyseurs. Cette réaction, réalisée sous irradiation lumineuse (UV, 254 nm), est très efficace et n'entraîne la formation d'aucun sous-produit.

Nous avons donc entrepris la synthèse de phosphines présentant des groupements allyles ou propargyles qui pourront être mises en présence de paraformaldéhyde et d'une amine pour former les ligands  $P_2N_2$  correspondants, pouvant servir de précurseurs des catalyseurs. Deux phosphines cibles ont été identifiées :  $PH_2$ -O-allyle et  $PH_2$ -O-propargyle (Figure 31).

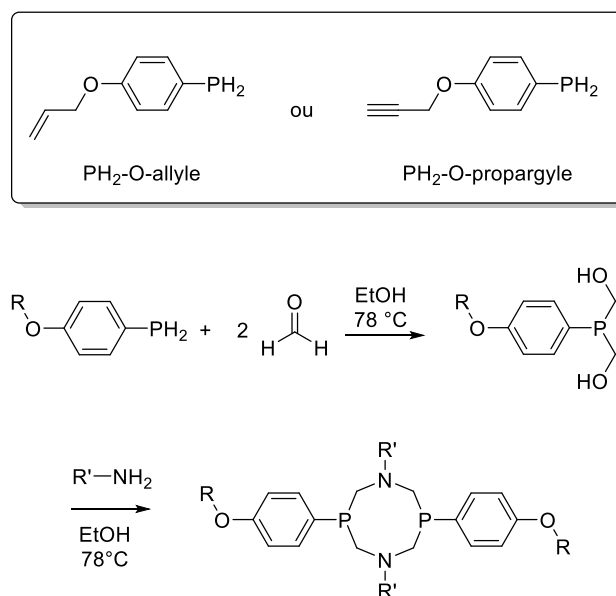


Figure 31 Phosphines libres cibles pour la synthèse de nouveaux ligands comportant des fonctions d'accroche sur le phosphore.

La synthèse de ces molécules est réalisée au départ du bromophénol commercial qui, en présence de triéthylphosphite ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), donne naissance à des esters phosphoniques par une réaction de Michaelis-Arbuzov. Ensuite, le phénol est déprotonné en présence de carbonate de potassium afin de réaliser une substitution nucléophile avec du bromure d'allyle pour la synthèse de  $\text{PH}_2\text{-O-allyl}$  ou du bromure de propargyle pour la synthèse de  $\text{PH}_2\text{-O-propargyl}$ . Enfin, la réduction de l'ester phosphonique par l'hydrure mixte d'aluminium lithium offre les phosphines libres correspondantes (Figure 32).

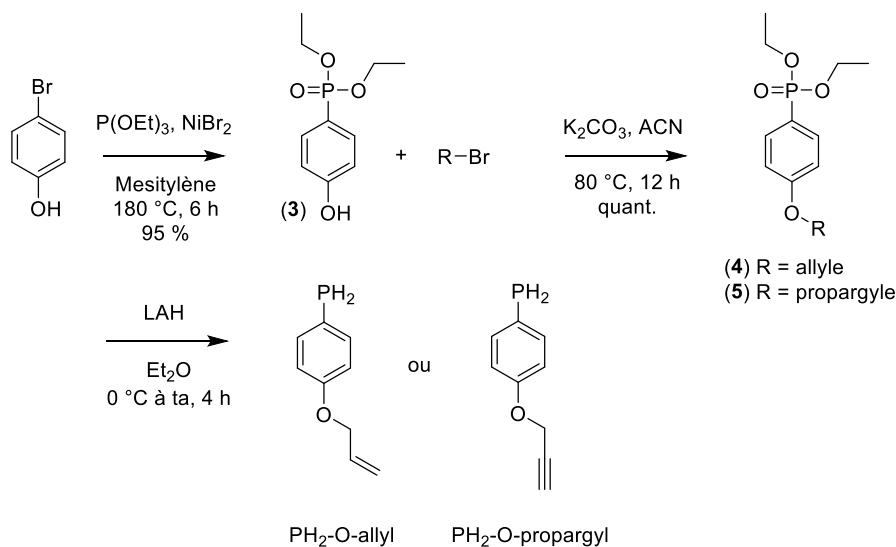


Figure 32 Schéma de synthèse pour les molécules  $\text{PH}_2\text{-O-allyl}$  et  $\text{PH}_2\text{-O-propargyl}$ .

Lors de la réduction des esters phosphoniques, il est apparu que la manipulation ainsi que la caractérisation et le stockage des phosphines libres étaient déterminants. La réaction en elle-même semble donner de bons résultats. L'analyse par RMN du phosphore montre 1 seul pic majoritaire, présent aux alentours de  $-125$  ppm, caractéristique d'une phosphine libre (Figure 33).

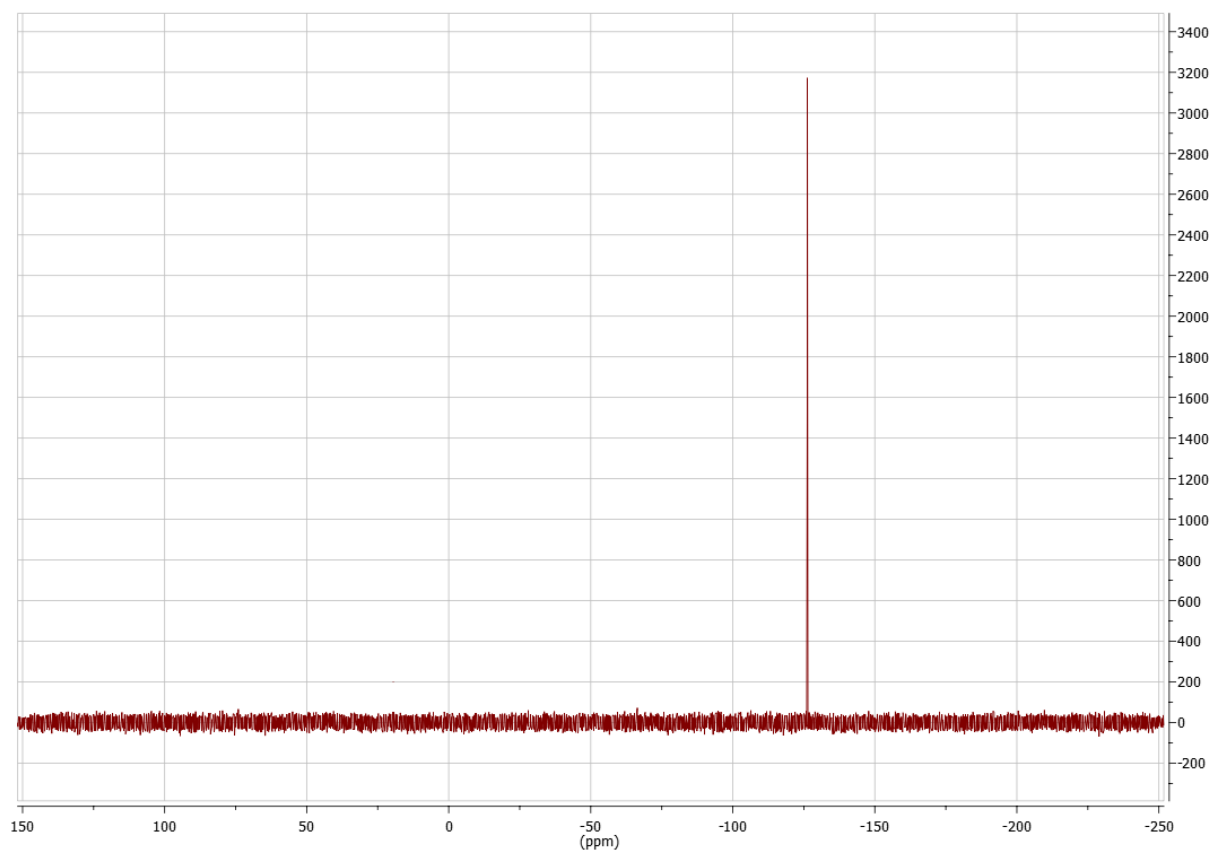


Figure 33 Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du composé  $\text{PH}_2\text{-O-allyle}$ .

Cependant, lors de l'évaporation des solvants de réaction, afin de permettre une caractérisation par RMN du proton, nous avons observé une dégradation systématique de molécules, empêchant toute caractérisation autre que celle de RMN du phosphore. De plus, les phosphines libres sont très sensibles à l'air et nécessitent beaucoup de précautions dès lors qu'elles ne sont plus en milieu réducteur. Nous avons donc fait les premiers essais de formation des ligands  $\text{P}_2\text{N}_2$  en engageant les phosphines libres telles qu'obtenues après réduction, sans purification supplémentaires. Ces travaux sont toujours en cours mais, pour l'heure, nous n'avons pas réussi à obtenir la formation des macrocycles souhaités. La raison la plus vraisemblable est que le produit brut de réduction qu'on engage pour la formation du ligand, bien que présentant une phosphine libre observée par RMN, contient également des sous-produits qui ne permettent pas la réaction de cyclisation du ligand.

Ces travaux préliminaires méritent d'être approfondis afin de trouver des conditions de réaction permettant l'obtention des ligands. La caractérisation des phosphines libres intermédiaires devra également être perfectionnée.

## **9. Conclusions et perspectives**

Nous avons réalisé l'immobilisation de catalyseurs  $\text{NiP}_2\text{N}_2$  à la surface de MWCNT grâce à l'utilisation de  $\text{PyCO}_2\text{H}$ . Cette molécule couplée à une formulation d'électrode novatrice, consistant à moduler la porosité de la couche catalytique en appliquant un temps de séchage spécifique, permet d'avoir un fort taux de chargement des catalyseur ( $9.51 \pm 0.74 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ) tout en maximisant la création de points triples entre le catalyseur, l'hydrogène et l'électrolyte. Cette structuration, modulée grâce au temps de séchage, permet de pleinement tirer profit des catalyseurs immobilisés et d'obtenir des densités de courants prometteuses et supérieures à ce que décrit la littérature ( $221 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Des études supplémentaires de microscopie permettraient de déterminer l'impact du temps de séchage sur la structuration de l'électrode.

En parallèle, la synthèse de nouveaux catalyseurs comportant des fonctions d'ancrage sur le phosphore a été abordée. Leur synthèse nécessite encore d'optimiser la réaction de réduction des esters phosphoniques en phosphines libres afin de pouvoir réaliser la formation du macrocycle  $\text{P}_2\text{N}_2$ .

# **Chapitre 3 - Immobilisation des catalyseurs sur nanotubes par fonctionnalisation micel- laire**





Cette partie décrit l'utilisation d'une technique d'assemblage supramoléculaire d'amphiphiles autour de nanotubes de carbone développée au laboratoire dans le but d'immobiliser des catalyseurs moléculaires à base de nickel afin de promouvoir l'HOR (*Hydrogen Oxidation Reaction*). La fonctionnalisation des MWCNT par des surfactants permet d'obtenir une importante densité de groupements fonctionnels en surface, offrant de nombreux sites d'accroche pour les catalyseurs.

## 1. Utilisation de la molécule de DANTA pour fonctionnaliser les MWCNT et ses applications en électrochimie

La molécule de DANTA (DiAcetylenic NitriloTriAcetic acid) est une molécule amphiphile comportant une tête hydrophile composée d'un acide nitrilotriacétique et d'une queue hydrophobe hydrocarbonée incorporant un motif diacétylénique (Figure 34).

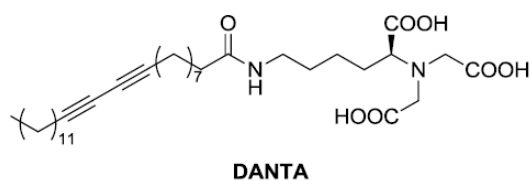


Figure 34 Structure chimique de la molécule de DANTA.

Cette molécule a la particularité de s'auto-assembler sous forme d'hémi-micelles autour des MWCNT donnant naissance à des « nanobagues » en surface [99]–[103]. Alors que la partie lipophile du DANTA est adsorbée grâce à des interactions hydrophobes non spécifiques, sa tête anionique hydrophile est orientée vers la phase aqueuse [101]. Afin d'accroître la stabilité des anneaux supramoléculaires formés, les motifs diacétyléniques d'amphiphiles voisins peuvent être photopolymérisés par irradiation aux ultraviolets (UV), à 254 nm (Figure 35). La polymérisation a lieu au cœur de chaque structure « bague » individuelle et renforce ainsi la stabilité des assemblages [104], [105].

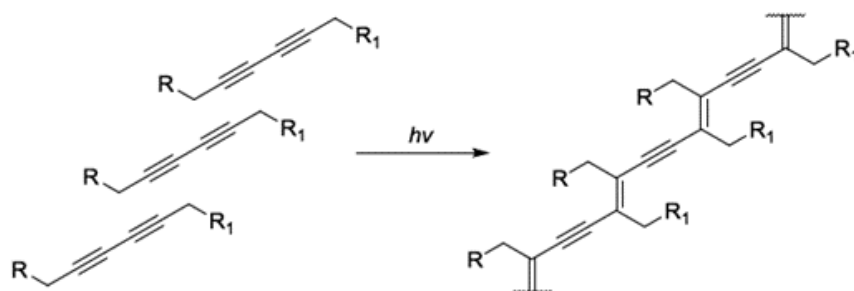


Figure 35 Représentation schématique de la polymérisation des motifs diacétyléniques.

Après irradiation aux UV, la fonctionnalisation des MWCNT par le DANTA devient résistante à la dialyse contre l'eau et aux lavages à l'éthanol. Cette fonctionnalisation des MWCNT leur confère une très bonne dispersabilité, ce qui permet l'accès à des suspensions aqueuses très stables. Une fois les MWCNT fonctionnalisés, des catalyseurs peuvent être greffés à leur surface.

Les premiers travaux utilisant cette architecture pour des réactions catalytiques sont les travaux de John *et al.* [106], pour des transformations organiques et les travaux de Morozan *et al.* pour ce qui concerne l'électrocatalyse [107]. Dans ces deux cas, les MWCNT ont, dans un premier temps, été fonctionnalisés avec le DANTA. La surface anionique de l'assemblage MWCNT/DANTA a ensuite été fonctionnalisée avec un polymère cationique (PDADMAC) de façon à pouvoir immobiliser des nanoparticules d'or (AuNP) préformées (Figure 36).

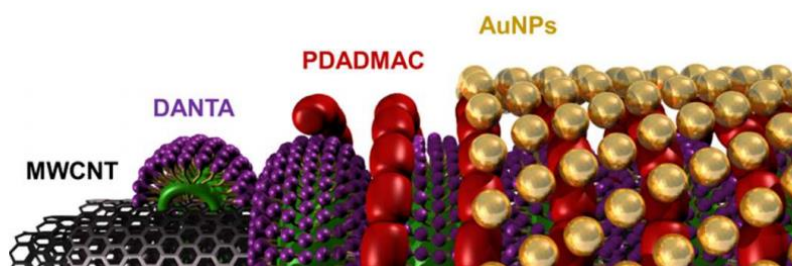


Figure 36 Représentation schématique de l'assemblage supramoléculaire MWCNT/DANTA/PDADMAC/AuNP obtenu par fonctionnalisation successive, couche par couche.

Cet assemblage permet, en particulier, de catalyser efficacement la réduction électrocatalytique de l'oxygène en conditions alcalines à des surtensions proches de celles du platine, ce qui permet de possibles utilisations en pile à combustible [108].

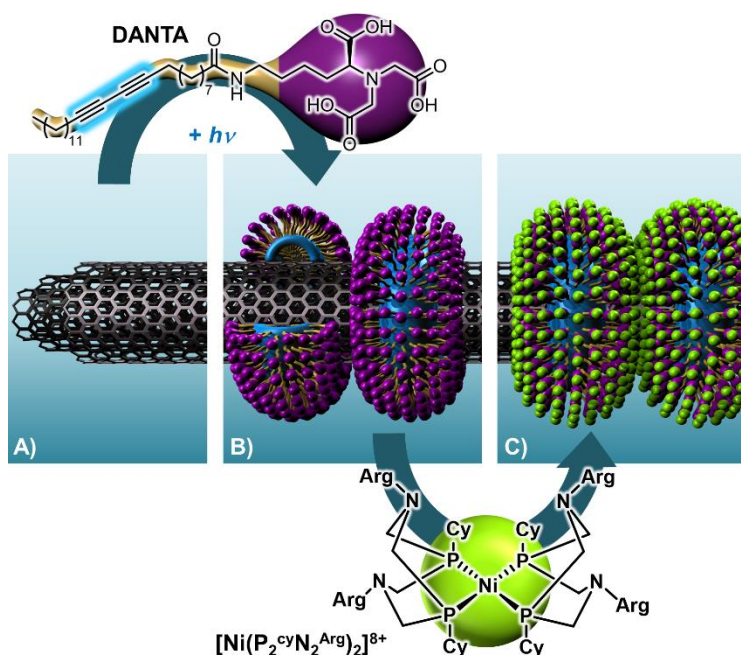
D'autres travaux se sont appuyés sur la même stratégie d'assemblage couche par couche pour immobiliser des nanoparticules d'or en s'intéressant cette fois-ci à la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en CO en solution aqueuse [108]. Ces travaux, réalisés dans le cadre d'une

collaboration entre notre équipe et l'équipe du prof. Fontecave au Collège de France, démontrent notamment que la forte densité de fonctionnalisation en AuNP de cette architecture permet de catalyser la réduction du CO<sub>2</sub> à des courants élevés de l'ordre de 10 mA cm<sup>-2</sup> à 0,55 V vs SHE. De plus, ces courants sont atteints en n'utilisant qu'une faible quantité d'or (90 µg cm<sup>-2</sup>). Enfin, les rendements faradiques en CO sont de 70 % à 0,55 V vs RHE à pH neutre.

L'architecture à base d'hémi-micelles polymérisées n'a pas été exclusivement utilisée pour immobiliser des nanoparticules métalliques. En particulier, les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de Simon Donck ont montré que l'on peut, après modification de la tête hydrophile de l'amphiphile, intégrer des catalyseurs moléculaires à la surface des nanotubes [109]. Le remplacement de la tête comportant trois acides carboxyliques par un motif pyridine permet d'immobiliser des catalyseurs moléculaires du type cobaloxime, par exemple, pour des réactions de réduction des protons. Dans ce cas précis, l'immobilisation du catalyseur a lieu grâce à la coordination du centre cobalt par le ligand pyridine porté par l'amphiphile constitutif des nanobagues en surface des tubes. Ainsi, la première étape de l'assemblage a été la mise en présence de l'amphiphile sous forme de pyridinium DAPyH<sup>+</sup> (DiAcetylenic Pyridinium) avec les MWCNT. Cette molécule, comme le DANTA, permet une bonne dispersion des MWCNT dans l'eau et la mise en place de fonctions d'accroche pour le catalyseur par le biais de la formation de structures baguées. Après la polymérisation, le milieu a été alcalinisé et le catalyseur a été greffé à la surface des MWCNT par complexation du cobalt, en remplaçant un chlore axial par le ligand pyridine du DAPy. Cet assemblage offre de courants catalytiques de 0,39 mA cm<sup>-2</sup> à -0,75 V vs NHE et des rendements faradiques de 65 à 80 %. Cependant, cet assemblage n'est pas stable dans les conditions de travail. Il ressort que la liaison de coordination mise en jeu est instable au cours du cycle catalytique de réduction des protons par le dérivé cobaloxime. Le système ne permet donc pas de maintenir le catalyseur à la surface des MWCNT, engendrant une perte de l'activité catalytique pour la réduction des protons. Malgré cette limitation, ces travaux démontrent le potentiel de cette stratégie d'assemblage pour l'intégration de catalyseurs moléculaires à la surface de MWCNT modifiés. De plus, cette plateforme offre de nombreux avantages, notamment une grande surface spécifique grâce à l'augmentation de la dispersibilité des MWCNT. Ainsi, la partie suivante portera sur l'utilisation d'une stratégie similaire reposant sur des interactions électrostatiques pour immobiliser un catalyseur moléculaire sur MWCNT et l'assemblage obtenu sera étudié pour l'oxydation de l'hydrogène.

## 2. Immobilisation du catalyseur $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{8+}$ sur MWCNT fonctionnalisés par assemblage supramoléculaire du DANTA

La fonctionnalisation des MWCNT par l'amphiphile DANTA, dont à la tête hydrophile est composée de trois fonctions carboxylates, permet la mise en place de nombreux sites chargés négativement qui sont autant de points d'ancrage potentiels pour le catalyseur  $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{8+}$  ( $\text{NiArg}$ ) chargé positivement. Les interactions dans ce cas sont de type électrostatique (**Figure 36 bis**).



**Figure 36 bis** Schéma général de la stratégie d'assemblage : A) MWCNT ; B) formation des bagues sur les tubes DANTA@MWCNT ; C) dépôt du catalyseur  $\text{P}_2\text{N}_2$  sur DANTA@MWCNT

La première étape de la fonctionnalisation des MWCNT consiste en leur dispersion en présence des amphiphiles DANTA dans une solution tampon. Suite à une étape de dispersion aux ultrasons, les MWCNT fonctionnalisés sont suspendus en milieu aqueux (suspension noire et homogène) alors qu'un excès d'amphiphiles persiste en solution et que le carbone amorphe, présent dans la poudre initiale de MWCNT, précipite lentement. Pour accélérer cette précipitation et éliminer les agrégats non souhaités, une centrifugation à basse vitesse ( $5000 \times g$ ) est réalisée. À l'issue de celle-ci, le culot contenant le carbone amorphe est éliminé. À ce stade, le surnageant contient à la fois les MWCNT fonctionnalisés et les amphiphiles en excès. Une centrifugation à plus grande vitesse ( $15000 \times g$ ) est alors réalisée afin de séparer les nanoobjets des amphiphiles. Cette dernière permet d'agréger les MWCNT fonctionnalisés dans le culot, laissant les amphiphiles en excès dans le surnageant. Le culot est finalement resuspendu dans de

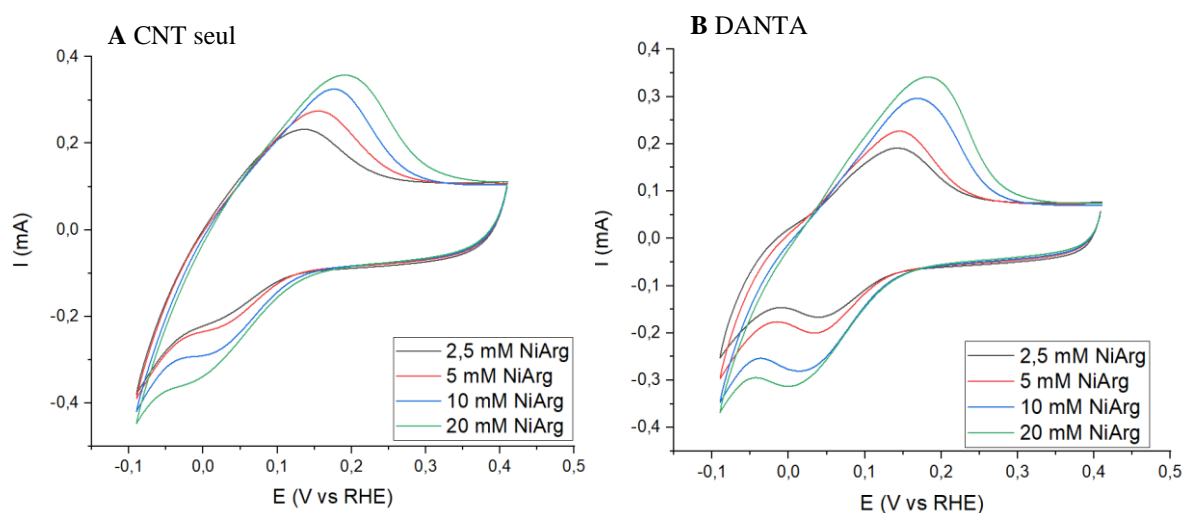
l'eau avant d'être soumis à une irradiation lumineuse (254 nm) afin d'initier la photopolymérisation du cœur de chaque nanobague. Après polymérisation, les échantillons sont lyophilisés pour permettre leur pesée, leur conservation et leur caractérisation (DANTA@MWCNT).

Pour préparer les films destinés à l'électrocatalyse, les assemblages DANTA@MWCNT sont suspendus dans de l'éthanol avant d'être filtrés sous vide sur GDL (*Gas Diffusion Layer*), (DANTA@MWCNT/GDL). L'assemblage est ensuite stocké dans de l'eau distillée pendant une nuit. Cette étape permet d'avoir un taux d'humidification de la couche reproductible entre deux GDL en limitant la restructuration du film. Ensuite, un disque de cette GDL (0,125 cm<sup>2</sup>) est découpé et une quantité de catalyseur connue y est déposée. Lors de l'incubation, le dépôt est conservé en milieu clos et humide afin d'obtenir DANTA@MWCNT/GDL. Une fois l'incubation terminée, l'excès de solution de catalyseur est rincé à l'eau distillée et l'électrode modifiée est séchée ou non sous un bras aspirant avant d'être utilisée pour des caractérisations électrochimiques.

### 3. Caractérisation électrochimique de l'assemblage

#### NiArg/DANTA@MWCNT/GDL

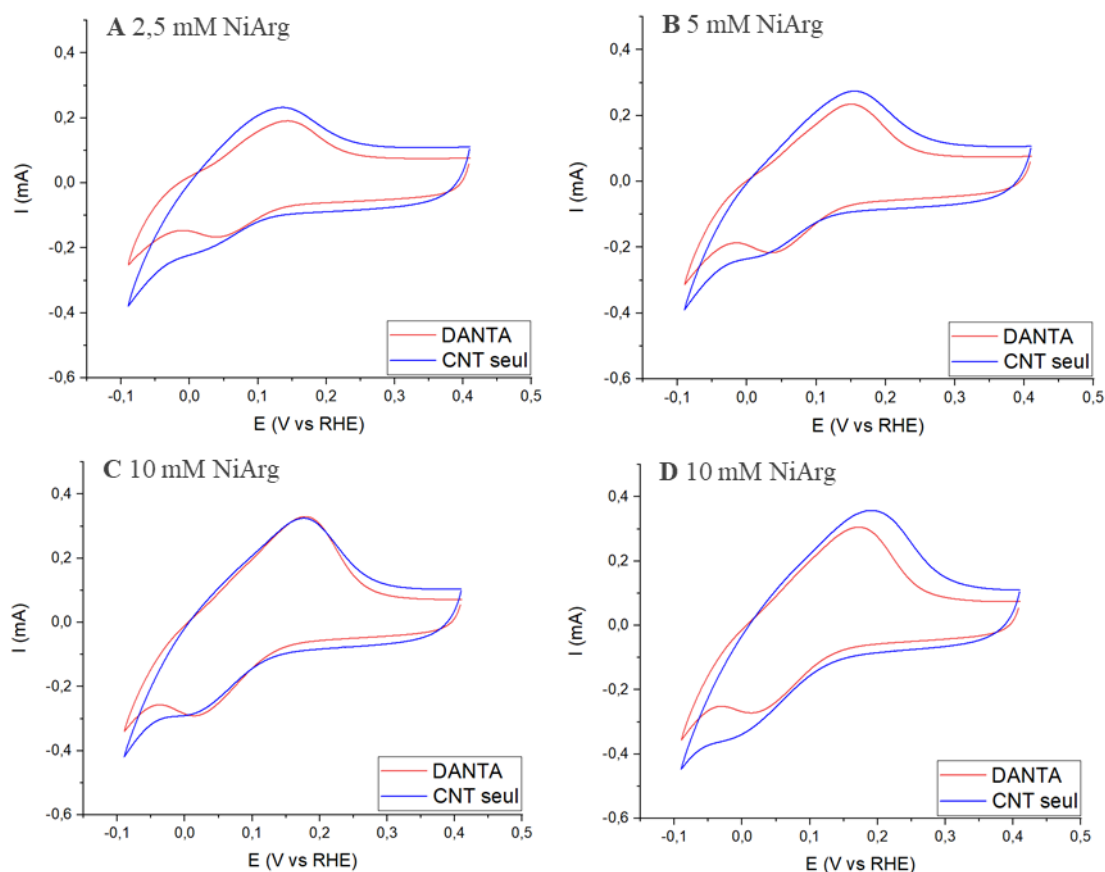
La faible activité catalytique pour la réaction de production d'hydrogène (HER) de ce complexe à pH neutre permet d'observer plus facilement les couples redox en condition non catalytique. Des voltammogrammes cycliques (CV) sont réalisés dans un tampon d'hydrogénophosphate à pH 7, sous argon avec et sans DANTA (Figure 37).



**Figure 37** A) CV des assemblages MWCNT/GDL. B) CV des assemblages DANTA@MWCNT/GDL. Conditions : 5  $\mu$ L de solution à 2,5 ; 5 ; 10 et 20 mM de NiArg, 0.2 M d'hydrogénophosphate de potassium, pH 7, sous argon, vitesse de balayage = 20 mV s<sup>-1</sup>.

Les voltammogrammes montrent un couple redox quasi-réversible aux potentiels  $E_{1/2} = 0.09$  V vs RHE,  $E_{1/2} = 0.09$  V vs RHE,  $E_{1/2} = 0.10$  V vs RHE et  $E_{1/2} = 0.09$  V vs RHE, respectivement pour des dépôts d'une solution de catalyseur à 2,5, 5, 10 et 20 mM sur DANTA@MWCNT/GDL. Ce couple redox est attribué au couple  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$  correspondant à un processus redox à  $2 e^-/2 \text{H}^+$  centré sur le métal, comme décrit précédemment [88]. Ces résultats suggèrent que l'environnement du catalyseur ne semble pas impacté par la concentration d'incubation en catalyseur lorsque ce dernier est déposé sur l'assemblage DANTA@MWCNT/GDL. Ces valeurs de potentiel présentent par ailleurs un léger décalage anodique par rapport aux potentiels décrit lorsque ce catalyseur est immobilisé sur des MWCNT modifiés de manière covalente avec des fonctions naphthoates ( $E_{1/2} = 0.08$  V vs RHE) [88]. Ce décalage peut s'expliquer par le changement d'environnement du catalyseur. En effet, la plus forte concentration en groupements carboxylates sur les assemblages DANTA@MWCNT par rapport au MWCNT-naphthoate génère probablement un pH local plus acide, expliquant ce décalage anodique des  $E_{1/2}$ . Des études antérieures ont montré l'influence du pH sur le catalyseur [88]. L'étude des potentiels  $E_{1/2}$  du catalyseur sur MWCNT nus est détaillée dans le chapitre suivant.

En parallèle, une comparaison avec des MWCNT sans DANTA a été réalisée afin de caractériser l'impact de la fonctionnalisation des MWCNT sur l'immobilisation du dérivé NiArg (Figure 38).



**Figure 38** A-D) CV des assemblages DANTA@MWCNT/GDL et MWCNT/GDL modifiés avec 5  $\mu$ L de solution à 2,5 ; 5 ; 10 et 20 mM de NiArg. Conditions : 0.2 M d'hydrogénophosphate de potassium, pH = 7, sous argon, vitesse de balayage = 20 mV s<sup>-1</sup>.

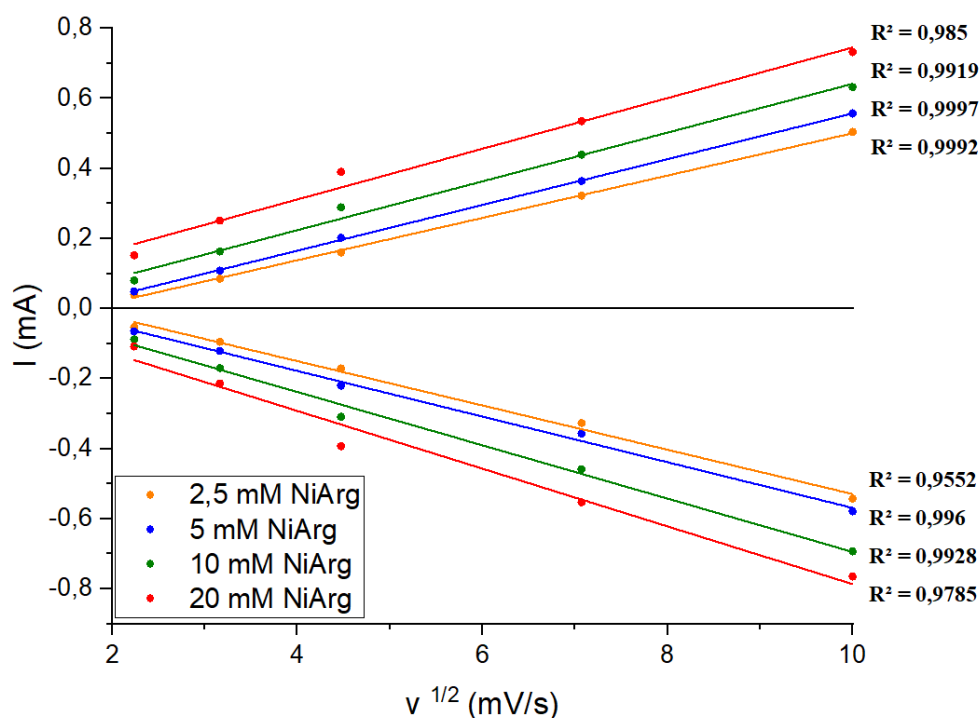
Les CV permettent de déterminer les  $E_{1/2}$  à différentes concentrations d'incubation sur des MWCNT non fonctionnalisés avec du DANTA. Des valeurs de  $E_{1/2} = 0,09$  V vs RHE,  $E_{1/2} = 0,08$  V vs RHE,  $E_{1/2} = 0,09$  V vs RHE et  $E_{1/2} = 0,09$  V vs RHE sont mesurées pour des dépôts en catalyseur de 2,5, 5, 10 et 20 mM, respectivement.

Les CV mettent en avant une diminution des courants capacitifs pour les films d'assemblage DANTA@MWCNT/GDL par rapport au film MWCNT/GDL d'environ 30 %. La contribution capacitive d'une électrode est généralement liée à la surface du matériau en contact avec l'électrolyte [110]. Plus la contribution capacitive est importante, plus la surface en contact avec l'électrolyte est supposément importante. Ces résultats suggèrent donc que la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte, et donc la solution aqueuse de catalyseur déposée, est plus importante lorsque les MWCNT ne sont pas modifiés. Ce résultat peut paraître contre intuitif puisque l'assemblage DANTA@MWCNT devrait permettre une meilleure diffusion des solutions aqueuses, en raison de l'hydrophilie de la surface. Pour expliquer cette diminution de contribution capacitive, on peut envisager que l'excellente dispersion de l'assemblage



DANTA@MWCNT favorise la formation d'un film particulièrement dense au cours de la filtration, limitant à terme la possibilité au catalyseur ou électrolyte de diffuser en profondeur au sein du film. Une seconde hypothèse pourrait aussi conclure à la passivation de la surface des MWCNT par formation d'une gaine de DANTA, localement, diminuant ainsi la surface électroactive de l'électrode. De plus amples caractérisations en microscopie électronique pourraient permettre de visualiser les changements de morphologie de ces films, impactant la réponse électrochimique.

La réponse des courants de pic a également été étudiée à différentes vitesses de balayage pour les assemblages DANTA@MWCNT. L'évolution des courants de pics anodiques et cathodiques avec la vitesse de balayage est rapportée en fonction de la vitesse de scan ( $v$  en  $V s^{-1}$ ) et de la racine carrée de la vitesse de scan ( $v^{1/2}$  en  $V s^{-1}$ ) afin d'obtenir les coefficients de régression linéaire  $R^2$  pour chaque concentration de dépôt de catalyseur (Figure 39).



**Figure 39** Représentation des courants de pics anodiques et cathodiques pour DANTA@MWCNT/GDL à différentes concentrations d'incubation de catalyseur allant de 2,5 à 20 mM corrélés à la racine de la vitesse de scan  $v^{1/2}$  en  $mV s^{-1}$ . Conditions : 0,2 M d'hydrogénophosphate de potassium, pH 7,  $S = 0,125 cm^2$ , 0,2  $mg cm^{-2}$  MWCNT@DANTA, 2  $\mu L$  de catalyseur, sous argon, vitesse de scan = 5, 10, 20, 50 et 100  $mV s^{-1}$ .

Ces corrélations permettent de déterminer le caractère immobilisé ou diffusif de la réponse du couple redox, selon une évolution linéaire du courant de pic avec la vitesse de balayage ou la racine carrée de la vitesse de balayage, respectivement. Cette étude montre que, dans la plupart des cas, les courants de pics évoluent de manière linéaire avec la racine carrée de la vitesse de

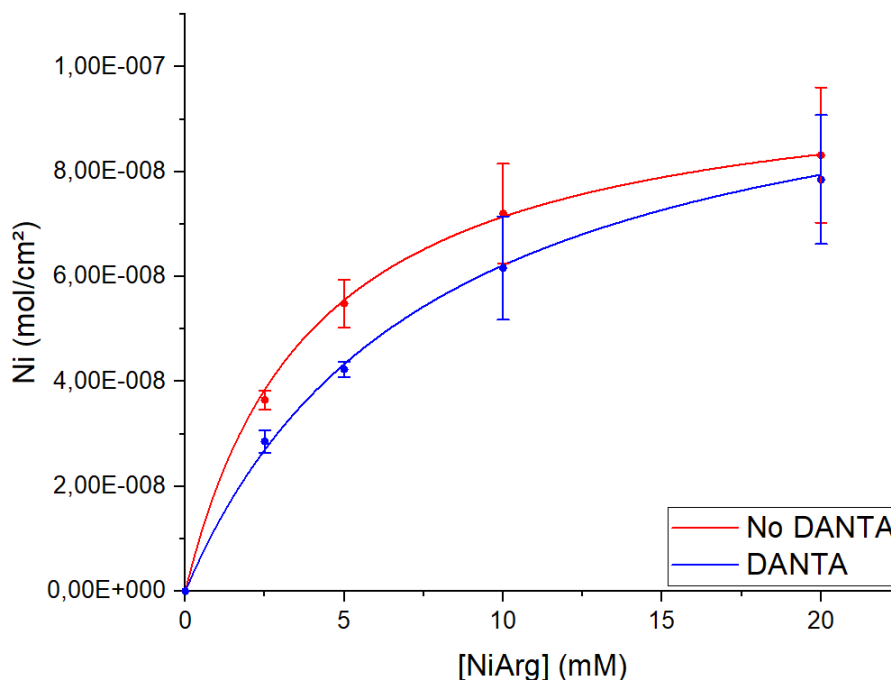
balayage, caractéristique d'une réponse redox diffusive. Ce phénomène pour des espèces immobilisées a déjà pu être décrit pour des hydrogels ou des films de protéines redox actives, par exemple [95]–[97]. Ce phénomène peut également s'expliquer par une limitation de la vitesse de diffusion du contre-ion au sein de la couche catalytique qui, à haute vitesse de balayage, induit une diminution du courant de pic observé expérimentalement par rapport à la valeur attendue théoriquement pour une concentration de surface donnée.

Les courbes CV réalisées à pH 7 permettent également de déterminer la quantité de catalyseur déposée par unité surface par intégration de la charge du pic anodique qui dans notre cas et le mieux défini grâce à l'équation suivante :

$$\Gamma_{NiArg} = \frac{q}{nFS}$$

Avec  $\Gamma_{NiArg}$  la concentration de surface en NiArg (en mol cm<sup>-2</sup>),  $q$  la charge mesurée en CV (en C),  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans le processus redox (2 dans ce cas),  $F$  la constante de Faraday (96 500 C mol<sup>-1</sup>) et  $S$  la surface géométrique de l'électrode (en cm<sup>2</sup>).

Les évolutions des concentrations surfaciques en fonction de la concentration d'incubation pour les électrodes DANTA@MWCNT et MWCNT ont été détaillées (Figure 40).



**Figure 40** Évolution de la concentration surfacique ( $\Gamma_{NiArg}$ ) en fonction de la concentration d'incubation en catalyseur ([NiArg]) corrélée avec une courbe théorique représentant un isotherme de Langmuir ( $G_{Ni}$ ). Conditions : 0,2 M d'hydrogénophosphate de potassium, pH = 7,  $S = 0,125$  cm<sup>2</sup>, 0,2 mg cm<sup>-2</sup> MWCNT@DANTA, 2  $\mu$ L de catalyseur, sous argon, vitesse de scan = 20 mV s<sup>-1</sup>.

Ces points expérimentaux (obtenus en triplicatas) ont pu être corrélés avec des modèles d'isothermes de Langmuir, en utilisant l'équation suivante :

$$\Gamma_{NiArg} = \frac{\Gamma_{NiArg\ max} \times K_{NiArg} \times [NiArg]}{1 + K_{NiArg} \times [NiArg]}$$

Où  $\Gamma_{NiArg}$  est la quantité surfacique de catalyseur NiArg en nmol cm<sup>-2</sup>,  $\Gamma_{NiArg\ max}$  est la quantité surfacique maximale en mol cm<sup>-2</sup>,  $K_{NiArg}$  est la constante d'association du catalyseur avec la surface des MWCNT modifiée ou non avec le DANTA dans de l'eau à 25 °C en L mol<sup>-1</sup> et  $[NiArg]$  est la concentration en catalyseur de la solution d'incubation en mol L<sup>-1</sup>.

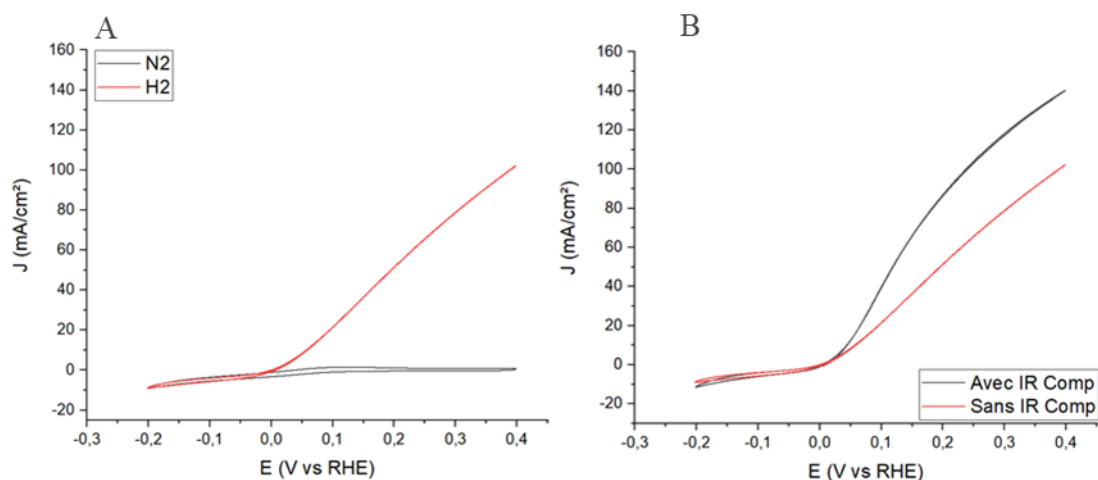
À partir des CV, la concentration surfacique maximale expérimentale mesurée à la surface des différentes électrodes est de  $\Gamma_{NiArg} = 7,85 \pm 1,22 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> pour DANTA@MWCNT et de  $\Gamma_{NiArg} = 8,32 \pm 1,29 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> pour les MWCNT non modifiés (obtenues avec dépôt d'une solution de catalyseur à 20 mM dans les deux cas). Il est donc possible d'immobiliser légèrement plus de catalyseur à la surface des MWCNT non modifiés par rapport à l'assemblage DANTA@MWCNT. Ces résultats surprenants, peuvent en fait être rationalisés en se basant sur les hypothèses formulées précédemment impliquant une potentielle différence de porosité entre les deux types de films ou une passivation de la surface des MWCNT par le dérivé DANTA. En effet, dans le cas d'une porosité moins importante, la surface potentiellement accessible pour le greffage du catalyseur est moindre, ce qui peut induire une diminution du nombre de centre Ni par unité de surface géométrique. Dans l'éventualité d'une passivation de la surface des MWCNT par le dérivé DANTA, le catalyseur peut potentiellement être greffé en grande quantité mais sans pouvoir transférer d'électron avec la surface, passivée, des MWCNT. Ces deux hypothèses permettent donc de relativiser la diminution de concentration de surface géométrique observée pour les assemblages NiArg/DANTA@MWCNT, qui ne permet pas de réellement conclure sur la concentration de surface « spécifique » en catalyseur réellement greffé. Pour confirmer ou infirmer ces hypothèses, une quantification non ambiguë de la quantité de Ni à la surface de l'électrode devra être réalisée par ICP-MS, après minéralisation totale du dépôt par un traitement acide.

Les isothermes de Langmuir corrélant les points expérimentaux ont permis d'obtenir les constantes d'association du catalyseur avec les différents types de surface pour des concentrations de surface maximales théoriques. Les quantités maximales de  $\Gamma_{NiArg} = 1 \cdot 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup> pour les MWCNT non modifiés et de  $\Gamma_{NiArg} = 1,1 \cdot 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup> pour DANTA@MWCNT ont pu être obtenues. Pour finir, la constante d'association est de  $K_{NiArg} = 130$  L mol<sup>-1</sup> pour

DANTA@MWCNT et  $K_{NiArg} = 250 \text{ L mol}^{-1}$  pour des MWCNT nus. Cette constante est représentative de l'affinité du catalyseur avec la surface de l'électrode. Une diminution d'un facteur 2 est observée pour les électrodes préparées avec l'assemblage DANTA@MWCNT. Une des raisons possibles est toujours la sous-évaluation des taux réels de chargement en catalyseur à cause de la passivation des MWCNT lors de l'utilisation de DANTA diminuant aussi les constantes d'association  $K_{NiArg}$ . Cependant, les concentrations de surfaces obtenues sont plus de 10 fois supérieures aux plus hauts taux de chargement de la littérature qui sont de l'ordre de  $\Gamma_{NiArg} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  [87]. En revanche, la constante d'association mesurée est 5 fois plus faible par rapport à ce qui a été décrit avec de l'acide graphénique où une constante d'association  $K = 640 \text{ L mol}^{-1}$  a été mesurée [94]. Toutes ces données suggèrent que DANTA@MWCNT ne permet pas une immobilisation plus efficace du catalyseur.

#### **4. Caractérisation électrocatalytique de l'assemblage NiArg/DANTA@MWCNT/GDL**

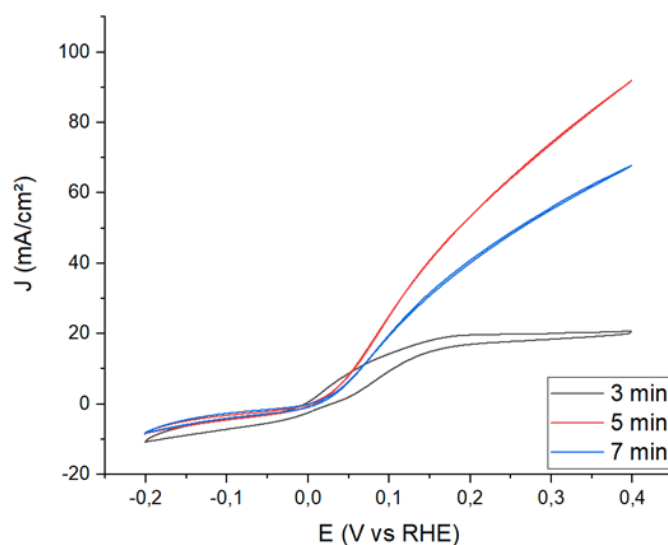
Après avoir caractérisé l'interaction entre le centre catalytique et la surface de l'électrode, ces électrodes modifiées ont été étudiées pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Les électrodes ont été préparées selon la méthode décrite dans la partie précédente, mais les temps de séchage des couches catalytiques après dépôt du catalyseur ont été étudiés afin de déterminer le potentiel impact du séchage de la couche active sur la catalyse d'HOR. La caractérisation des propriétés en électrocatalyse d'HOR de ces électrodes a, dans un premier temps, été effectuée par CV en électrolyte acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et en présence d'un flux constant d'H<sub>2</sub> à l'arrière de l'électrode respirante (10 mL min<sup>-1</sup>). Le rôle de la compensation de chute ohmique (IR comp) a également été vérifié (Figure 41).



**Figure 41** A) CV représentant une électrode NiArg/DANTA@MWCNT/GDL sous N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. B) CV représentant NiArg/DANTA@MWCNT/GDL sous H<sub>2</sub> avec et sans compensation de chute ohmique. Conditions : pH 7,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  de MWCNT, dépôt catalyseur de 10 mM, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

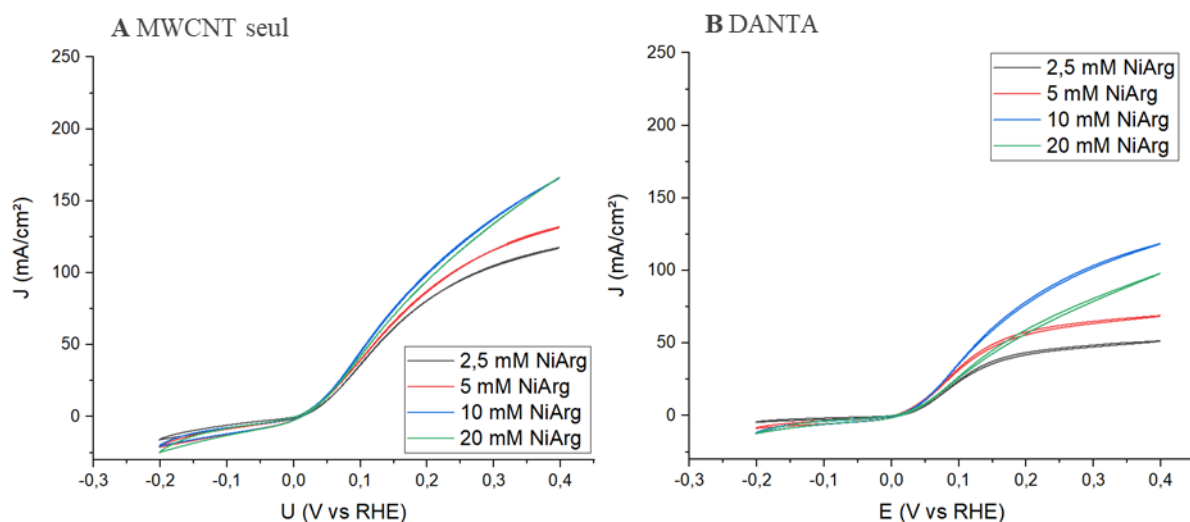
Comme attendu, en présence d'H<sub>2</sub>, les électrodes modifiées présentent une large contribution catalytique anodique, attribuée à la réaction électrocatalytique d'HOR par le dérivé NiArg intégré à la surface des MWCNT (Figure 41 A). Comme détaillé dans le chapitre précédent, la compensation de la chute ohmique a un impact non négligeable (Figure 41 B).

Afin d'optimiser les performances de l'électrode, différents de temps de séchage ont été étudiés. Les performances électrocatalytiques de plusieurs électrodes préparées selon une méthode identique à l'exception du temps de séchage (3, 5 ou 7 min) ont donc été comparées (Figure 42).



**Figure 42** CV des assemblages NiArg/DANTA@MWCNT/GDL ayant tous reçu un dépôt de 10 mM en catalyseur mais ayant bénéficié de différents temps de séchage. Conditions : pH = 0,3,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  de MWCNT, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Il apparait donc que les courants catalytiques d'HOR varient de manière significative avec le temps de séchage de la couche. Ces larges différences en termes de courants catalytiques en fonction du temps de séchage de la couche active peuvent potentiellement s'expliquer par changement de structure du film au cours du processus de séchage. Pour un temps de séchage court (3 min) des courants  $J = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4 \text{ V vs RHE}$  sont atteints. La contribution cathodique pour l'HER est de  $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $-0,2 \text{ V vs RHE}$ . Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 2, section 7, p 50–51) ce temps de séchage trop court limite la diffusion de l'hydrogène au sein de la couche catalytique. À l'inverse, pour un temps de séchage trop long (7 min) des courants  $J = 8 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $-0,2 \text{ V vs RHE}$  et  $J = 68 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4 \text{ V vs RHE}$  sont atteints. Ce temps de séchage trop long rend la couche trop hydrophobe pour permettre une bonne diffusion de l'électrolyte. Cependant, un compromis peut être trouvé afin de permettre une diffusion optimale à la fois du substrat ( $\text{H}_2$ ) et des produits ( $\text{H}^+$ ) pour l'HOR. Dans le cas de DANTA@MWCNT il semble que ce compromis corresponde à un temps de séchage de 5 min permettant d'obtenir les courants catalytiques les plus élevés pour l'HOR avec  $J = 92 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4 \text{ V vs RHE}$ . Afin de caractériser l'impact de la concentration de surface en catalyseur sur les performances électrocatalytiques des électrodes, des études en CV ont été réalisées en milieu aqueux acide ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) sous flux constant d' $\text{H}_2$  ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) (Figure 43).



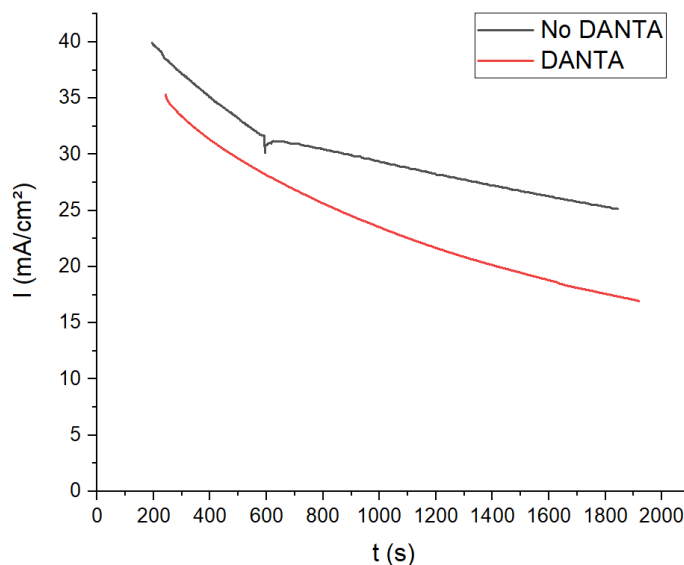
**Figure 43** A) CV représentant NiArg/MWCNT/GDL. B) CV représentant NiArg/DANTA@MWCNT/GDL. Conditions :  $\text{pH} = 0,3$ ,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  de MWCNT, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2 \mu\text{L}$  de dépôt de catalyseur à des concentrations allant de 2,5 à 20 mM, temps de séchage : 5 min.

Tout d'abord cette étude permet de montrer que les plus fortes concentrations d'incubation en catalyseur ne mènent pas nécessairement aux meilleures performances électrocatalytiques. Pour les MWCNT non modifiés,  $J = 175 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0.4 \text{ V vs RHE}$  est obtenu à 10 mM d'incubation de NiArg, et aucune amélioration notable n'est observée pour des concentration supérieures en

NiArg. Pour DANTA@MWCNT, une densité de courant  $J = 118 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4\text{V vs RHE}$  est obtenue à  $10 \text{ mM}$  alors que des courants inférieurs ( $J = 98 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4\text{V vs RHE}$ ) sont obtenus pour une incubation à  $20 \text{ mM}$ . Ceci pourrait s'expliquer par un encombrement stérique important à forte concentration de surface de catalyseur qui impacterait négativement la catalyse. En effet, il a été décrit que l'activité des dérivés de la famille  $\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2$  est tributaire de la conformation du catalyseur et que seul les amines pendantes en position *endo* avaient un impact sur la catalyse [111]. En outre, cette saturation de surface peut aussi potentiellement modifier la diffusion des substrats/produits jusqu'au catalyseur.

L'étude permet également de montrer une diminution des courants catalytiques (à  $0.4 \text{ V vs RHE}$ ) en présence de DANTA sur les MWCNT par rapport aux MWCNT non modifiés (**Figure 43** A et B). Les courants maximaux obtenus avec l'assemblage DANTA@MWCNT sont de  $J = 98 \pm 27 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4 \text{ V vs RHE}$  et de  $J = 157 \pm 12 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4 \text{ V vs RHE}$  pour les MWCNT non modifiés, dans le cas d'électrodes incubées dans  $10 \text{ mM}$  de NiArg. Les performances plus faibles obtenues pour les assemblages DANTA@MWCNT sont en accord avec les conclusions émises dans les parties précédentes, mettant en avant des surfaces spécifiques plus petites ou une passivation de la surface des MWCNT par le dérivé DANTA qui induisent donc des quantités de catalyseurs immobilisés ou connectés plus faibles. Cette limitation en termes de centre actifs immobilisés/connectés se traduit logiquement par des propriétés catalytiques pour l'HER et l'HOR moins favorables.

Afin de comparer la stabilité dans le temps de la réponse électrocatalytique de l'assemblage NiArg/DANTA@MWCNT/GDL par rapport à l'assemblage NiArg/MWCNT, une série de mesures par chronoampérométries ont été réalisées (**Figure 44**).



**Figure 44** Chronoampérométrie d'une électrode avec et sans DANTA. Conditions : pH = 0,3,  $S = 0,125 \text{ cm}^2$ ,  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  de DANTA@MWCNT, vitesse de scan =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2 \mu\text{L}$  de dépôt de catalyseur à des concentrations allant de 2,5 à 20 mM, temps de séchage : 5 min,  $0,1 \text{ V vs RHE}$ .

Les études en chronoampérométrie sont réalisées à  $0,1 \text{ V vs RHE}$  pendant une durée de 30 minutes dans  $0,5 \text{ M}$  d'acide sulfurique sous flux constant d' $\text{H}_2$  ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) pour des électrodes modifiées à base de NiArg/DANTA@MWCNT/GDL et NiArg/MWCNT/GDL. Les mesures de chronoampérométrie montrent une perte en courant catalytique au bout de 30 minutes de l'ordre de 55 % pour l'assemblage DANTA@MWCNT et de 36 % avec les MWCNT non modifiés à  $0,1 \text{ V vs RHE}$ . Les courants de départ de la catalyse sont supérieurs pour les MWCNT non modifiés ( $J = 40 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,1 \text{ V vs RHE}$ ) par rapport à DANTA@MWCNT ( $J = 35 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,1 \text{ V vs RHE}$ ). Ces résultats suggèrent que l'architecture supramoléculaire DANTA@MWCNT ne permet pas d'améliorer la stabilité des courants catalytiques de l'électrode par rapport à l'électrode préparée avec des MWCNT non modifiés, au contraire. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette instabilité notable des courants catalytiques. Une première hypothèse serait imputable au détachement du catalyseur de la surface de l'électrode au cours de la mesure. Cette hypothèse pourrait être vérifiée via des mesures d'ICP-MS afin de quantifier le Ni présent sur les électrodes avant et après catalyse. Une autre hypothèse s'appuierait sur une modification de la nanostructure au cours de la catalyse, influant sur la porosité de la couche catalytique et donc sur les performances catalytiques. En effet, les travaux étudiant l'impact du temps de séchage sur la catalyse ont mis en évidence l'importance de contrôler la porosité et de l'hydrophilie de la couche active pour obtenir une catalyse optimale pour l'HOR. Lors de la catalyse d'HOR, un flux d' $\text{H}_2$  ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) diffuse par l'arrière de l'électrode respirante, pouvant potentiellement avoir un impact direct sur la nanostructure au cours du temps. À l'inverse,



lorsque l'électrode est plongée dans l'électrolyte, ce dernier peut lentement diffuser au cours du temps, limitant alors l'accès des sites actifs au substrat  $H_2$ . Cet effet pourrait être d'autant plus important avec l'assemblage DANTA@MWCNT que la surface de ces MWCNT modifiés et particulièrement hydrophile. Ces hypothèses pourraient être appuyées par des études en microscopie électronique à balayage plus poussées, d'une coupe d'électrode avant et après catalyse. En mettant un marqueur dans l'électrolyte il serait possible de visualiser de potentiels changements dans la nanostructure des assemblages et de mesurer la profondeur de pénétration de l'électrolyte en fonction des temps d'utilisation en catalyse, par couplage EDX (pour *energy dispersive X-ray spectroscopy*).

## 5. Synthèse de nouveaux amphiphiles diacétyléniques portant des complexes $Ni(P_2N_2)_2$ en vue de leur assemblage sur MWCNT

L'utilisation de la molécule de DANTA permet d'immobiliser via des interactions électrostatiques le catalyseur  $Ni^{II}(P_2^{Cy}N_2^{Arg})_2$ . Cependant, comme démontré dans la partie précédente, les propriétés catalytiques au court du temps se dégradent. Pour expliquer ce phénomène nous pouvons émettre l'hypothèse que le catalyseur diffuse dans l'électrolyte au cours de la catalyse. Cette diffusion provient du fait que les bras guanidiniums, responsables de l'ancrage du catalyseur, sont impliqués dans la catalyse et sont mobiles. Il est donc envisageable que le catalyseur se détache au cours du processus catalytique. Pour pallier ce problème, il a été envisagé d'immobiliser des catalyseurs du type  $Ni(P_2N_2)_2$  en les liant de manière covalente à des amphiphiles auto-assemblés à la surface des nanotubes de carbone. La stratégie pour la modification de la surface des MWCNT reste la même, à savoir l'utilisation de surfactants présentant un motif diacétylénique au niveau de la queue hydrophobe afin de stabiliser les assemblages, mais cette fois-ci, la tête polaire des molécules doit permettre le greffage des catalyseurs par l'établissement d'un lien peptidique covalent. De ce fait, la synthèse d'un dérivé comportant une fonction amine (Figure 45) a été réalisée.

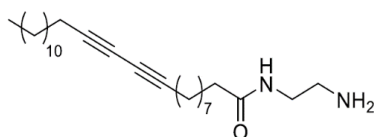


Figure 45 Représentation de la molécule amphiphile DANH<sub>2</sub>.

En milieu acide, le composé amphiphile (DANH<sub>2</sub>) s'adsorbe par interaction de sa queue hydrophobe avec la surface du tube tout en permettant la dispersion aqueuse grâce la charge positive

de sa tête ammonium. Une fois l'assemblage réalisé, la tête aminée fournit un site d'accroche potentiel pour réaliser une liaison du type amide. Pour synthétiser l'amphiphile DANH<sub>2</sub>, la première étape consiste à activer l'acide 10,12-pentacosadiynoïque commercial sous la forme d'un ester de *N*-hydroxysuccinimide. Le composé est obtenu avec un rendement excellent (> 99 %). Il est ensuite mis à réagir avec un excès (10 équiv.) d'éthylène diamine afin d'obtenir, après substitution nucléophile, l'amphiphile souhaité (DANH<sub>2</sub>). L'utilisation d'un excès de diamine permet ici d'éviter la formation de sous-produits issus du couplage de plusieurs chaînes acides sur un même motif éthylène diamine (**Figure 46**).

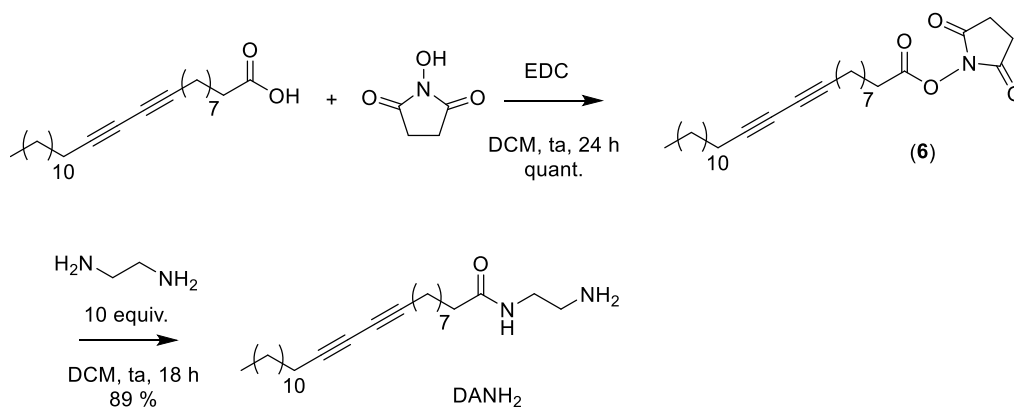


Figure 46 Schéma de synthèse de l'amphiphile DANH<sub>2</sub>.

L'amphiphile synthétisé peut facilement être couplé de manière covalente à un catalyseur portant un ester activé, donnant naissance à un lien amide. Au cours d'études précédentes, Le Goff *et al.* ont développé un catalyseur de type Dubois contenant un ester activé pour réaliser son greffage à la surface de tubes fonctionnalisés par des amines [83]. Pour synthétiser ce catalyseur (Figure 47), la première étape consiste à former le ligand macrocyclique P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> en faisant réagir de la phénylphosphine avec le paraformaldéhyde puis l'acide 3-(4-aminophenyle)propionique dans l'éthanol. Les fonctions acides portées par le composé hétérocyclique ainsi formé (7) sont ensuite activées en présence d'EDC et de *N*-hydroxyphthalimide dans le DMF. Le ligand (8) obtenu est ensuite mis en présence de sels de nickel [Ni(MeCN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans l'acétonitrile afin d'obtenir le complexe [Ni(P<sub>2</sub><sup>Ph</sup>N<sub>2</sub><sup>PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOPht</sup>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

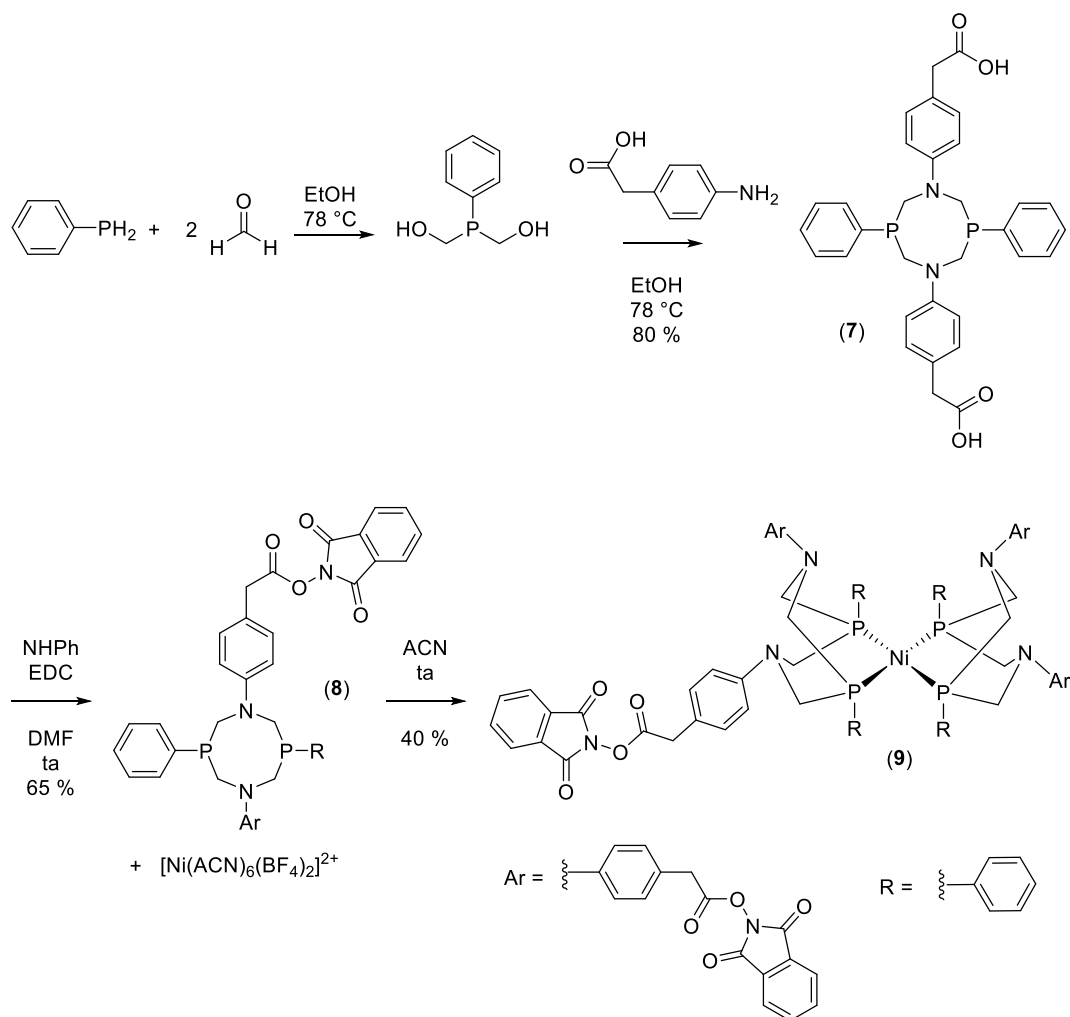


Figure 47 Schéma de synthèse du catalyseur ester activé  $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{PhN}_2\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOPht})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $2(\text{BF}_4)_2$ ).

Une fois le catalyseur synthétisé, deux stratégies peuvent être envisagées. Dans un premier temps, il est possible de faire réagir  $\text{DANH}_2$  avec le catalyseur en l'absence de nanotubes. Ceci devrait permettre l'accès à un complexe catalytique portant 4 bras dérivés du  $\text{DANH}_2$  et présentant donc 4 chaînes grasses pouvant interagir avec la surface des tubes. Une autre approche consiste à d'abord fonctionnaliser les tubes avec  $\text{DANH}_2$  puis à incubier l'électrode modifiée obtenue à partir de ceux-ci avec le catalyseur.

Nous avons, cependant, décidé de ne pas poursuivre l'approche utilisant la fonctionnalisation utilisant des amphiphiles diacétyléniques en raison des résultats obtenus en parallèle sur la fonctionnalisation au DANTA, montrant le caractère isolant de la gaine lipidique formée, et nous nous sommes concentrés sur la voie utilisant du  $\text{PyCO}_2\text{H}$ .

## **6. Conclusions et perspectives**

La fonctionnalisation micellaire n'a pas permis d'obtenir de meilleures densités de courant par rapport à une immobilisation des catalyseurs sur des MWCNT nus. L'utilisation du DANTA a engendré une passivation de la surface des tubes et/ou une diminution de la porosité lors de la formulation de l'électrode. De ce fait, les densités de courant observées sont inférieures lors de l'utilisation de DANTA ( $J = 118 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4\text{V vs RHE}$ ) par rapport à des MWCNT nus ( $J = 175 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,4\text{V vs RHE}$ ).

En outre, des essais d'immobilisation d'un catalyseur comportant des ester activé sur des MWCNT fonctionnalisés avec  $\text{DANH}_2$  devront être réalisés.

# **Chapitre 4 - Intégration de l'anode moléculaire à un dispositif de pile en électrolyte liquide**



## 1. Catalyseurs moléculaires et piles à combustible H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

L'utilisation de catalyseurs moléculaires pour développer des piles à combustibles reste un domaine de recherche assez confidentiel et on ne recense, à ce jour, que peu d'exemples dans la littérature [112], [113]. S'il existe une littérature plus fournie pour la réaction cathodique de réduction de l'oxygène (ORR) [114]–[117], les réactions anodiques effectuées par des catalyseurs moléculaires à base de métaux non nobles sont encore peu décrites. On peut trouver des exemples de catalyseurs moléculaires pour l'oxydation du méthane, du monoxyde de carbone ou encore du méthanol, à base de métaux du groupe du platine (MGP ou PGM en anglais), potentiellement intégrables à des dispositifs de piles à combustible [118]–[120]. Il existe aussi quelques exemples récents démontrant la possibilité de développer des piles Glucose-O<sub>2</sub> basées sur des catalyseurs moléculaires pour effectuer les deux réactions redox, en utilisant des porphyrines de rhodium et de cobalt pour l'oxydation du glucose à l'anode et la réduction d'O<sub>2</sub> à la cathode, respectivement [121]–[123]. Le faible nombre de piles H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> basées sur l'intégration de catalyseurs moléculaires sans métaux nobles s'explique notamment par le manque de diversité de structures moléculaires capables de réaliser efficacement la réaction d'HOR [124]–[127], qui se limitent globalement à la classe des Ni(P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> initialement décrits par le groupe de Daniel Dubois.

Le premier exemple d'intégration de ces structures au sein d'un dispositif de pile à combustible date remonte à 2015 avec les travaux de Tran *et al.* [128]. Ces travaux reposent sur l'utilisation d'un dérivé du catalyseur de Dubois portant un résidu pyrène intégré au ligand. Ce dernier a été immobilisé à la surface de MWCNT par des interactions  $\pi$ , comme décrit quelques années plus tôt [87]. Du côté de la cathode, c'est un matériau catalytique à base de cobalt sur carbone (CoNC), dont les propriétés catalytiques avaient déjà été démontrées, qui a été utilisé [129]. Il est à noter que c'est ce même matériau qui sera utilisé lors des travaux détaillés dans ce chapitre. Cette pile a permis d'obtenir des puissances assez modestes de 20  $\mu\text{W cm}^{-2}$  à 0,52 V, avec un OCV (*Open Circuit Voltage*) de 0,74 V, loin des performances d'une pile Pt/Pt qui dans les mêmes conditions génère un OCV de 1 V avec des puissances de 1  $\text{mW cm}^{-2}$ . Malgré tout, il s'agit du premier exemple d'intégration de ce motif catalytique dans une MEA (*Membrane Electrode Assembly*) nécessaire pour une implémentation technologique.

Plus récemment, les travaux de Gentil *et al.* [88] ont détaillé l'utilisation du catalyseur [Ni(P<sub>2</sub><sup>cy</sup>N<sub>2</sub><sup>Arg</sup>)<sub>2</sub>]<sup>8+</sup> (NiArg), également utilisé dans notre étude. Ce dernier a été immobilisé sur des MWCNT de manière non-covalente par interactions électrostatiques entre des fonctions



carboxylates (greffées de manière covalente par réduction de sels de diazonium) et les fonctions guanidiniums du catalyseur. Cette architecture a été, dans un premier temps, intégrée à une pile H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> en électrolyte en combinaison avec une cathode à base de bilirubine oxydase (BoD) issue de *Myrothecium verrucaria* (MvBOD). Cette enzyme à cuivre est particulièrement compétitive pour l'ORR et est fréquemment employée à la cathode de piles enzymatiques. Cette enzyme possède aussi une activité particulièrement importante en conditions légèrement acides où le Pt est peu actif pour l'ORR. La pile, dans l'électrolyte (chambre en téflon de 5 mm d'épaisseur) combinant l'anode moléculaire avec la cathode enzymatique a permis d'obtenir une puissance de 1,85 mW cm<sup>-2</sup> à 0,6 V à 25 °C et un OCV de 1 V. La même pile construite avec du platine à la cathode a permis l'obtention d'une puissance de 2,46 mW cm<sup>-2</sup> à 0,32 V à 25 °C et un OCV de 0,82 V. En configuration d'assemblage membrane/électrode (MEA) pour fonctionnement en PEMFC, une pile constituée de Pt/C (1 mg cm<sup>-2</sup>) à la cathode et de l'anode moléculaire a permis d'obtenir des puissances de 14 mW cm<sup>-2</sup> à 0,47 V et à 60 °C avec un OCV de 0,90 V. À titre de comparaison, dans les mêmes conditions, une pile Pt/Pt offre des puissances de 94 mW cm<sup>-2</sup> et est caractérisé par un OCV de 0,98 V. Ces résultats placent donc les performances de l'alternative moléculaire à moins d'un ordre de grandeur que celle du Pt, justifiant l'intérêt de continuer à développer ce type d'approches moléculaires pour le développement de dispositifs pour la conversion d'énergie.

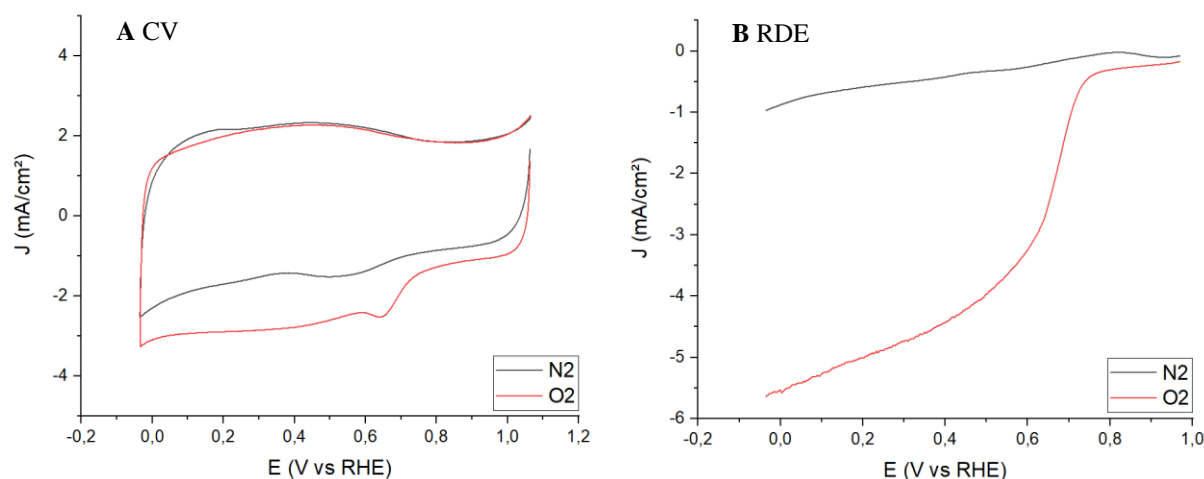
Ces travaux ont pu être récemment incrémentés par Gentil *et al.* avec la combinaison de cette même anode moléculaire pour l'HOR avec cette fois-ci une nouvelle cathode moléculaire pour l'ORR basée sur l'intégration d'un complexe dinucléaire de cuivre, également sur MWCNT [130]. Une pile avec électrolyte a donc été construite en présence d'électrolyte liquide à pH 4 contenu dans une chambre en téflon de 5 mm d'épaisseur. Cette pile a permis d'obtenir des puissances de 0,15 mW cm<sup>-2</sup> à 0,7 V à 25 °C avec un OCV de 0,6 V. Malgré des performances plus faibles, ces résultats font la preuve de concept de la possibilité d'élaborer une pile H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> fonctionnelle 100 % moléculaire. Ces travaux ouvrent la voie au développement de ce type de dispositifs, notamment grâce à la grande modularité qu'offrent les structures moléculaires.

Dans l'objectif de valider les résultats obtenus avec l'anode moléculaire développée dans le chapitre 2, l'intégration en pile permettra deux avancées principales. La première est l'augmentation de l'échelle de notre électrode, passant d'une surface de 0,125 à 0,8 cm<sup>2</sup>. La deuxième est la possibilité d'étudier notre architecture dans des conditions qui se rapprochent

un peu plus d'un dispositif final fonctionnel, à savoir une pile dans un format PEMFC classique, sans électrolyte liquide.

## 2. Fabrication de la cathode à base de cobalt

Comme précisé plus haut, le matériau choisi pour être combiné avec l'anode moléculaire développée dans le chapitre 2 est de type CoNC. Ce matériau décrit par Morozan *et al.* est obtenu par pyrolyse à 700 °C de dérivés N-hétérocyclique en présence de sels de Co [129]. Il est particulièrement actif pour l'ORR en conditions acides (pH = 0). Une encre à base de catalyseur, de Nafion®, d'éthanol et d'eau est donc réalisée. Dans un premier temps, des CV ont été réalisées sous argon et O<sub>2</sub> avec un dépôt d'encre catalytique sur une électrode de carbone vitreux (0,196 cm<sup>2</sup>) (800 µg cm<sup>-2</sup> de catalyseur) dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M (pH = 0,3). Ces mesures permettent de mettre en évidence la vague catalytique cathodique du catalyseur (Figure 48 A).



**Figure 48** A) CV représentant un dépôt de catalyseur CoNC sur carbone vitreux sous azote et sous O<sub>2</sub>. Conditions : 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 0,3, vitesse de scan 20 mV s<sup>-1</sup>, S = 0,196 cm<sup>2</sup>, chargement catalyseur : 800 µg cm<sup>-2</sup>. B) LSV représentant un dépôt de catalyseur Co-N-C sur carbone vitreux sous argon et sous O<sub>2</sub>. Conditions : 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 0,3, vitesse de scan 5 mV s<sup>-1</sup>, S = 0,196 cm<sup>2</sup>, vitesse de rotation = 1000 rpm, chargement catalyseur : 800 µg cm<sup>-2</sup>.

Sous oxygène, on remarque la présence d'une vague cathodique catalytique à 0,75 V vs RHE attribuée à la réduction d'O<sub>2</sub> par les centres Co du matériau comme décrit précédemment, avec des courants catalytiques de l'ordre de 2,5 mA cm<sup>-2</sup> à 0,64 V vs RHE [129]. Afin de caractériser plus précisément les propriétés catalytiques du matériau en s'affranchissant des limites de diffusion du substrat O<sub>2</sub>, des expériences d'électrode à disque tournant (ou RDE pour *Rotating*

Disk Electrode) ont été réalisées sous azote et sous O<sub>2</sub> dans les mêmes conditions que précédemment à une vitesse de balayage de 5 mV s<sup>-1</sup> avec une électrode tournante (Figure 48 B). Les voltamétries linéaires (ou LSV pour *Linear Sweep Voltammetry*) obtenues mettent en évidence une importante vague catalytique à 0,75 V vs RHE comme rapporté dans la littérature pour ce matériau [129]. De plus, on peut noter la formation d'un courant de plateau (4,21 mA cm<sup>-2</sup>) à partir de 0,45 V vs RHE synonyme d'une réaction catalytique limitée par la concentration d'O<sub>2</sub> dans l'électrolyte.

Afin de caractériser la sélectivité du matériau pour une réduction à 4 électrons d'O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, une mesure sur électrode tournante à anneau (*rotating ring disk electrode*, RRDE en anglais) a été réalisée. La RRDE est constituée de deux électrodes : un disque central (ici en carbone vitreux) et un anneau (en platine) entourant le disque de carbone vitreux. Les deux électrodes étant isolées électriquement, il est possible de réaliser simultanément deux mesures électrochimiques. Tout comme la RDE, l'utilisation d'une RRDE a pour but de s'affranchir des limites de diffusion des substrats dans l'électrolyte support. Les expériences RRDE sont très largement utilisées pour étudier les processus multi-électroniques, et notamment l'ORR. Typiquement, la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par un processus « parasite » à 2 électrons est quantifiée à l'anneau en imposant un potentiel constant de 1,265 V vs RHE. Le courant mesuré à l'anneau permet alors de quantifier le rendement faradique de réaction pour une réduction après calibration du montage RRDE [131]. Les résultats obtenus en RRDE pour la réaction d'ORR avec le matériau CoNC ont été étudiés (Figure 49 A).

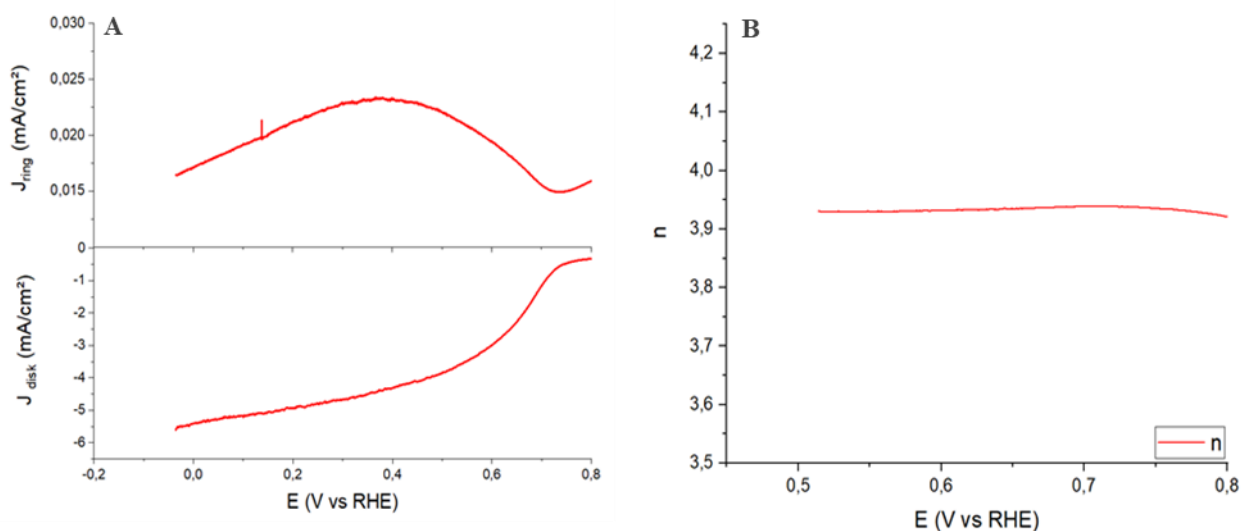


Figure 49 A) Mesure RRDE d'ORR de CoNC. Conditions : polarisation de l'anneau : 1,265 V vs RHE, vitesse de rotation 1000 rpm, vitesse de scan = 5 mV s<sup>-1</sup>, chargement catalyseur : 800 μg cm<sup>-2</sup>, surface carbone vitreux = 0,196 cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M pH = 0,3 saturé en O<sub>2</sub>. B) Représentation du nombre d'électrons mis en jeu lors de la catalyse.

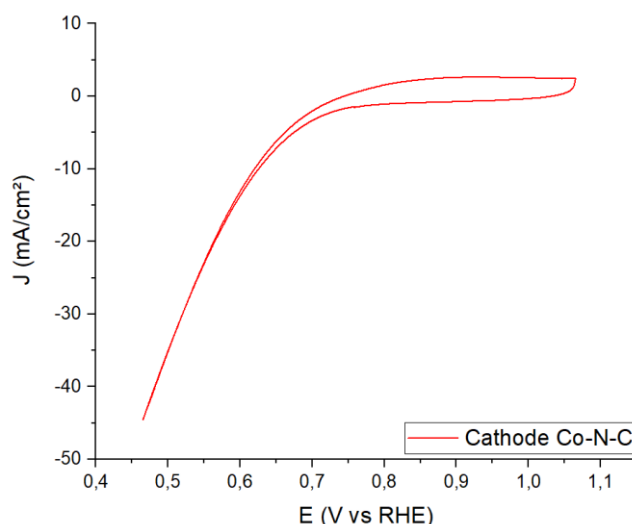
La partie basse du graphique représente une LSV d'une électrode de carbone vitreux ( $S = 0,196 \text{ cm}^2$ ) avec un dépôt du catalyseur ( $800 \mu\text{g cm}^{-2}$ ). On remarque une vague catalytique à  $0,75 \text{ V vs RHE}$  comme précédemment avec un plateau catalytique de  $4,11 \text{ mA cm}^{-2}$  à partir de  $0,45 \text{ V vs RHE}$ . Sur la partie supérieure du graphique est représenté la mesure du courant anodique à l'anneau, attribué à l'oxydation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  formé au disque. On remarque que le courant augmente lors de l'apparition de la vague catalytique à  $0,75 \text{ V vs RHE}$  pour ensuite diminuer vers  $0,4 \text{ V vs RHE}$  un peu après le plateau catalytique. Grâce à ces caractérisations, il est possible de déterminer le nombre d'électrons ( $n$ ) mis en jeu lors de cette réaction avec l'équation suivante [132] :

$$n = (4J_D)/(J_D + \frac{J_R}{N})$$

Où  $J_D$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) correspond à la densité de courant absolue au disque,  $J_R$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) correspond à la quantité de courant absolue à l'anneau et  $N$  le coefficient de collection de l'anneau (égal à 22 % pour cette électrode).

Il est donc possible de quantifier le nombre d'électrons mis en jeu lors de la catalyse en fonction du potentiel (**Figure 49 B**). On remarque que lors de la catalyse, le nombre d'électrons mis en jeu est proche de 4 ce qui signifie que ce catalyseur produit très majoritairement de l'eau et très peu de sous-produits comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de l'ordre de 3 % ce qui, à terme, peut être problématique dans le cadre d'une utilisation prolongée.

Des caractérisations en électrode respirante ont aussi été effectuées afin de quantifier les performances pour l'ORR du catalyseur dans des conditions se rapprochant de celles d'une pile. L'électrode est préparée à l'aide d'une encre catalytique contenant du catalyseur, du Nafion, de l'éthanol et de l'eau distillée. Après dispersion du catalyseur, l'encre est déposée successivement 3 fois sur de la GDL afin d'obtenir un chargement de  $4 \text{ mg/cm}^2$ . Cette électrode est ensuite séchée à l'étuve avant utilisation. Ces expériences ont été réalisées à l'aide d'une électrode respirante ( $S = 0,8 \text{ cm}^2$ ) en électrolyte liquide acide ( $0,5 \text{ M d'H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 0,3$ ) avec un flux d'oxygène à l'arrière de l'électrode de travail (**Figure 50**).



**Figure 50** CV représentant un dépôt de catalyseur CoNC sur GDL sous  $O_2$ . Conditions : 0,5 M  $H_2SO_4$ , pH = 0,3, vitesse de scan  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $S = 0,8 \text{ cm}^2$ , chargement catalyseur :  $4 \text{ mg cm}^{-2}$ .

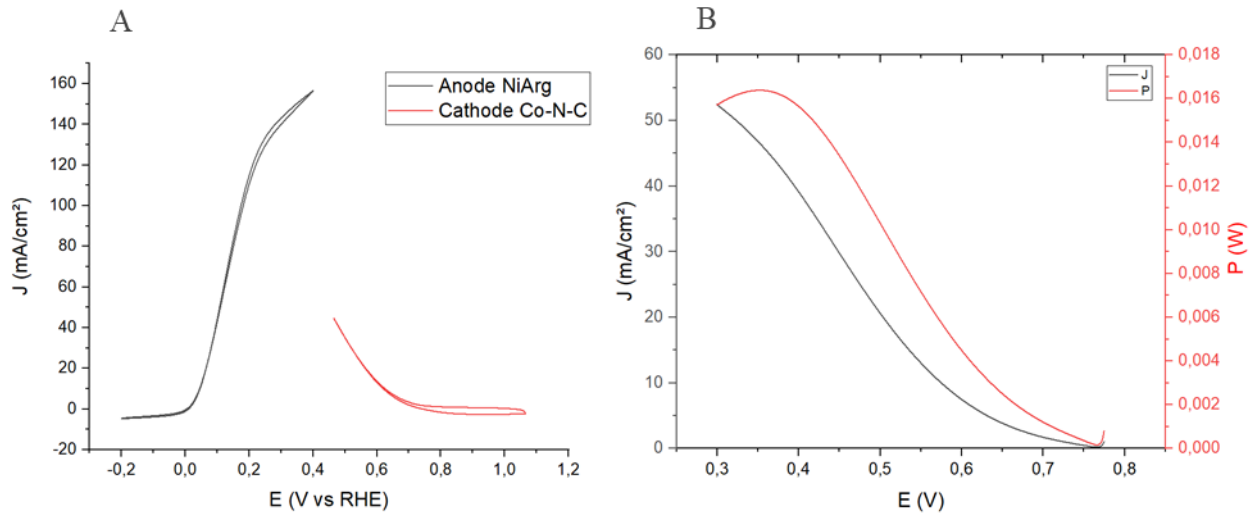
Cette étude permet de mettre en évidence le potentiel auquel la catalyse débute, à  $0,75 \text{ V vs RHE}$ , comme observé en RDE et RRDE. Il est à noter que ces mesures sur électrode respirante permettent de n'être plus limité par la concentration en substrat dans l'électrolyte. Les densités de courant maximales atteintes sont de  $J = 45 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $0,3 \text{ V vs RHE}$ .

### 3. Construction de pile à électrolyte

#### a. Pile avec cathode CoNC

Afin de faire la preuve de concept d'une pile  $H_2-O_2$  fonctionnelle sans métaux noble, l'anode supramoléculaire à base du dérivé NiArg immobilisé de manière non covalente et la cathode à base de cobalt ont été combinées dans une cellule à électrolyte liquide ( $0.5 \text{ M } H_2SO_4$ ).

Les CV de la cathode CoNC et de l'anode NiArg en conditions d'électrodes respirantes, mesurées indépendamment en conditions catalytiques, sous  $O_2$  pour la cathode et sous  $H_2$  pour l'anode ont été étudiées (Fig.51 A).



**Figure 51** A) Graphique représentant les densités de courant absolues pour une électrode NiArg/PyCO<sub>2</sub>H@MWCNT/GDL (dépôt de catalyseur 7  $\mu$ L à 20 mM) et une électrode CoNC/MWCNT/GDL (4 mg cm<sup>-2</sup>). Conditions : 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $S = 0,8$  cm<sup>2</sup>, vitesse de scan = 20 mV s<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour anode et cathode. B) Représentation d'une LSV pour une pile complète et de la puissance délivrée avec une électrode NiArg/PyCO<sub>2</sub>H@MWCNT/GDL (dépôt de catalyseur 7  $\mu$ L à 20 mM) et une électrode CoNC/MWCNT/GDL (4 mg cm<sup>-2</sup>). Conditions : 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $S = 0,8$  cm<sup>2</sup>, vitesse de scan = 5 mV s<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour anode et cathode.

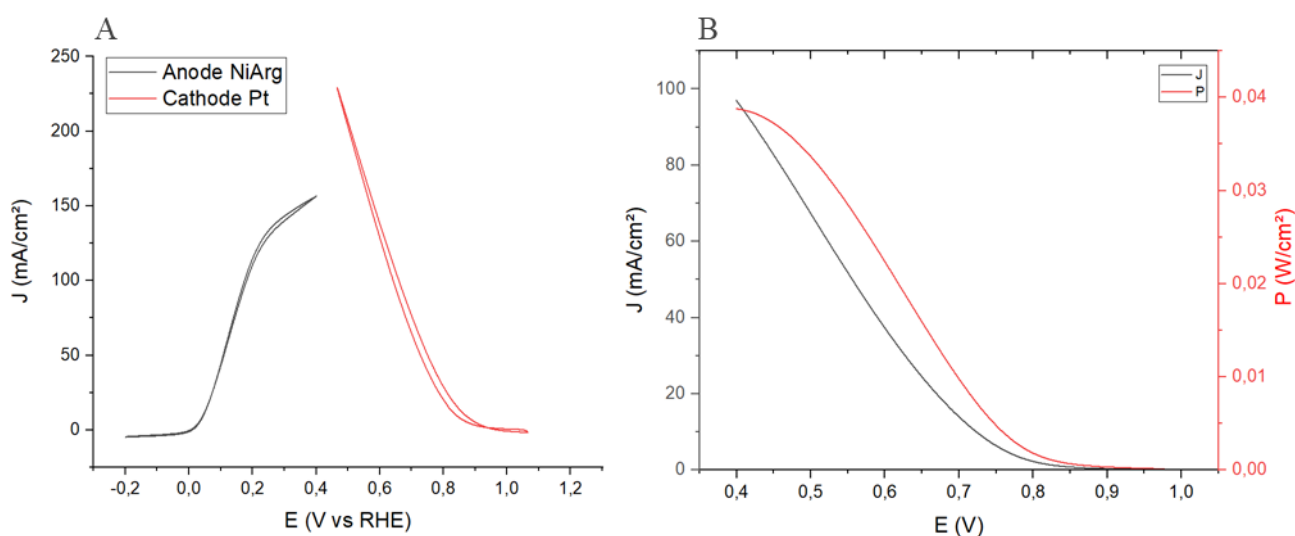
Dans un premier temps, on constate une diminution des courants anodique pour l'HOR lors de la mise à l'échelle (de 0,125 à 0,8 cm<sup>2</sup>) avec un passage de 220 mA cm<sup>-2</sup> à 160 mA cm<sup>-2</sup> à 400 mV vs RHE. En revanche, la comparaison des deux CV de l'anode et cathode permet de mettre en évidence de façon claire que l'électrode limitante dans ces conditions semble être la cathode avec des courants de l'ordre de 40 mA cm<sup>-2</sup> à 200 mV à partir du pied de la vague catalytique (0,75 V vs RHE) contre 100 mA cm<sup>-2</sup> à l'anode (0 V vs RHE). Ceci s'ajoute à la surtension nécessaire d'environ 450 mV (1,23 V – 0,75 V) pour réaliser la réaction d'ORR à la cathode contre aucune surtension nécessaire à l'anode.

À température ambiante, sous 1 atm d'H<sub>2</sub> à l'anode et 1 atm d'O<sub>2</sub> à la cathode, la puissance maximale délivrée par la pile est de 16 mW cm<sup>-2</sup> à 0,35 V avec un OCV de 0,77 V. Sans surprise, les courants délivrés par la pile sont très proches de ceux de la cathode seule, confirmant encore une fois son caractère limitant. Les puissances obtenues (16 mW cm<sup>-2</sup> à 0,35 V) sont comparables avec celle de la littérature lorsqu'une membrane de Nafion est utilisée à pH = 0 [130]. À titre de comparaison, une pile utilisant les mêmes conditions mais avec du platine à l'anode a permis d'obtenir des puissances de 14 mW cm<sup>-2</sup> à 0,47 V [130]. Cette pile sans PGM est donc prometteuse en termes de performance mais nécessiterait plus de développement afin d'avoir les courants catalytiques anodiques obtenues lors des expériences de demi-pile. Une autre méthode de formulation d'électrode de 0,8 cm<sup>2</sup> devrait être mise en place afin de pleine-

ment tirer profit des performances de l'architecture. Finalement, il semble primordial de pouvoir disposer d'une cathode plus performante, qui ne limiterait pas les courants catalytiques de la pile.

#### b. Pile avec cathode Pt/C

La cathode à base de CoNC ayant été identifiée comme limitante, une pile utilisant la même anode NiArg mais avec une cathode à base de platine a été développée afin de déterminer quelles performances maximales peuvent être obtenues avec cette anode moléculaire lorsque cette dernière est limitante (Figure 52).



**Figure 52** A) Graphique représentant les densités de courant absolues pour une électrode NiArg/PyCO<sub>2</sub>H@MWCNT/GDL (dépôt de catalyseur 7 μL à 20 mM) et une électrode Pt/C (0,5 mg cm<sup>-2</sup>). Conditions : 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, S = 0,8 cm<sup>2</sup>, vitesse de scan = 20 mV s<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour anode et cathode. B) Représentation d'une LSV pour une pile complète et de la puissance délivrée avec une électrode NiArg/PyCO<sub>2</sub>H@MWCNT/GDL (dépôt de catalyseur 7 μL à 20 mM) et une électrode Pt/C (0,5 mg cm<sup>-2</sup>). Conditions : 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, S = 0,8 cm<sup>2</sup>, vitesse de scan = 5 mV s<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour anode et cathode.

Avec cette nouvelle cathode, on remarque qu'une vague catalytique est visible à partir de 1 V vs RHE, ce qui correspond à une surtension d'environ 230 mV alors que la surtension nécessaire avec la cathode CoNC était de 450 mV. De plus, la cathode Pt/C n'est plus limitante et permet de délivrer des courants similaires à ceux de l'anode. À température ambiante, sous 1 atm d'H<sub>2</sub> à l'anode et 1 atm O<sub>2</sub> à la cathode la puissance maximale délivrée par la pile est de 38 mW cm<sup>-2</sup> à 0,4 V avec un OCV de 1 V. Cela représente une augmentation par un facteur 3 des puissances obtenues avec la cathode CoNC sans métaux nobles. Les travaux de Gentil *et al.* ont présenté des puissances de l'ordre de 14 mW cm<sup>-2</sup> à 0,47 V avec un OCV de 0,9 V pour une anode moléculaire et une cathode à base de platine en condition PEMFC. En présence d'électrolyte,

cette étude permet de montrer que l'assemblage utilisant le même catalyseur NiArg mais immobilisé avec des MWCNT fonctionnalisés avec du PyCO<sub>2</sub>H permet d'atteindre des puissances 3 fois supérieures. Cependant, il est admis que les courants catalytiques sont toujours plus importants en présence d'électrolyte qu'en condition PEMFC. La suite de ces travaux s'intéressera à l'intégration de cette architecture au sein de MEA pour valider la possibilité de l'utiliser en configuration de pile classique.

#### **4. Conclusions et perspectives**

En résumé, un dispositif en pile sans platine a été réalisé et a permis de délivrer des puissances maximales de 16 mW cm<sup>-2</sup> à 0,35 V, ce qui est légèrement supérieur aux valeurs rapportées dans la littérature. Cependant, au sein de ce dispositif, nous avons démontré que la cathode était l'électrode limitante. De ce fait, il était impossible d'évaluer objectivement notre anode. Nous avons donc entrepris la mise en place d'un dispositif de pile avec une cathode au platine. Dans ce cas, il a été démontré qu'aucune des deux électrodes n'était limitante. De ce fait, il a été possible de pleinement tirer profit de l'anode développée, offrant des puissances maximales de 38 mW cm<sup>-2</sup> à 0,4 V ce qui est encore une fois un réel progrès par rapport aux résultats de la littérature. Des études de reproductibilité, d'optimisation et de stabilité devraient permettre de mieux juger du potentiel de ces anodes. Il restera ensuite à incorporer cette anode moléculaire dans des dispositifs de type PEMFC.





## **Conclusions et perspectives**



Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'immobilisation d'un catalyseur moléculaire à base de nickel sur nanotube de carbone afin de remplacer le platine à l'anode des piles à combustible.

Dans un premier temps, des interactions  $\pi$  ont été mises en jeu grâce à une molécule d'acide pyrène butyrique (PyCO<sub>2</sub>H). Cette fonctionnalisation a permis d'immobiliser le catalyseur afin d'obtenir de densités de courant catalytique de plus de 190 mA cm<sup>-2</sup> à 0,4 V *vs* RHE.

En parallèle, une nouvelle méthode de fonctionnalisation des nanotubes a été étudiée, afin d'immobiliser le catalyseur : la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par la formation de structures micellaires baguées à l'aide de molécules amphiphiles (DANTA). Cet assemblage a permis d'obtenir des courants catalytiques de l'ordre de 100 mA cm<sup>-2</sup> à 0,4 V *vs* RHE. Cependant, cette formulation ne semble pas présenter davantage en termes de performances par rapport à l'utilisation de nanotubes nus. La gaine d'amphiphiles formée est probablement responsable d'une passivation de la surface des nanotubes diminuant ainsi les performances catalytiques de l'assemblage.

Les résultats obtenus par utilisation de pyrène butyrate, largement supérieurs aux valeurs retrouvées dans la littérature, ont motivé l'étude de cet assemblage au sein d'un dispositif de pile complète avec électrolyte. L'utilisation d'une cathode à base de cobalt a permis de mettre en évidence les performances de notre assemblage au sein d'une pile PGM-free. Dans ces conditions, des puissances délivrées de 16 mW cm<sup>-2</sup> à 0,35 V, supérieures à celles de la littérature, ont été obtenues. Cependant, le matériau à base de cobalt utilisé à la cathode constituait un facteur limitant des performances. L'assemblage a donc été caractérisé en pile à électrolyte avec une cathode au platine, offrant alors des puissances de 38 mW cm<sup>-2</sup> à 0,4 V. Ces résultats, encore une fois supérieurs à ceux de la littérature, promettent une avancée majeure dans l'augmentation des performances des piles sans platine.

Des études supplémentaires sur l'organisation de la couche catalytique en fonction du temps de séchage permettraient de comprendre quels sont les points essentiels à l'optimisation de l'architecture. Cette compréhension pourrait être ensuite appliquée aussi bien pour l'anode que la cathode étant donné que les deux électrodes ont besoin de la formation d'un point triple permettant l'acheminement du substrat mais aussi de l'électrolyte.



## **Partie expérimentale**



## Matériel et réactifs

L'éthanol séché sur tamis moléculaire et distillé sous argon a été utilisé pour la synthèse du ligand  $P_2^{cy}N_2^{Arg}$ . Le méthanol sec, l'acétonitrile sec, l'éther sec, la poudre de nickel (<100 nm de taille de particule moyenne), l'acide sulfurique (réactif ACS, 95–98 %), le dérivé pyrène acide butyrique (PyCO<sub>2</sub>H) et le diméthylformamide ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le support de diffusion de gaz (*Gas Diffusion Layer*, GDL) avec un traitement au PTFE a été acheté chez Sigracet. Les nanotubes multiparois NC7000 ont été achetés chez Nanocyl. La synthèse du ligand  $P_2^{cy}N_2^{Arg}$  ainsi que la synthèse du catalyseur  $[Ni(P_2^{cy}N_2^{Arg})_2]^{8+}$  (NiArg) ont été réalisées d'après la littérature [45]. La synthèse du DANTA a été réalisée d'après la littérature [106].

## Électrochimie

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Biologic SP-300 dans une configuration à trois électrodes utilisant une électrode de travail "respirante" de fabrication artisanale et un fil de platine comme contre-électrode. Une électrode de référence Ag/AgCl (KCl sat., fabriquée au laboratoire) a été utilisée dans des conditions de pH neutre (tampon hydrogénophosphate de potassium 0,2 M) et une électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ALS) a été utilisée en conditions acides (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Toutes les expériences ont été réalisées dans un électrolyte dégazé à l'argon et avec un flux constant d'argon ou d'azote (à pH neutre) ou de H<sub>2</sub> (pH acide) à l'arrière de l'électrode de travail. Toutes les courbes représentent le cinquième scan et ont été effectuées en triplicatas.

## Auto-assemblage et polymérisation du DANTA sur MWCNT

L'amphiphile DANTA (20 mg) est mélangé dans une solution de tampon TRIS (2 mL, 25 mM, pH 8) et de la soude 1 M est ajoutée goutte à goutte jusqu'à obtention d'une solution limpide. Les MWCNT (Nanocyl, NC7000, 50 mg) sont ajoutés au mélange précédent et l'ensemble est traité à la sonde à ultrasons (5 min, 300 ms pulses par seconde, 25 W de puissance) jusqu'à obtention d'une suspension noire homogène. Cette suspension est divisée en 2 volumes égaux qui sont transférés dans des tubes Eppendorf de 1,5 mL avant centrifugation (3 min, 5000 ×g). Les surnageants sont ensuite collectés et transférés dans de nouveaux tubes Eppendorf. Après une nouvelle étape de centrifugation (11000 ×g, 45 min), les surnageants sont éliminés et chaque culot est dispersé dans du tampon TRIS (1 mL, 25 mM, pH 8). Une nouvelle étape de



centrifugation identique à la précédente est réalisée et, après avoir éliminé les surnageants, les culots redispersés dans de l'eau (1,5 mL) sont combinés et transférés dans un cristalliseur de 3 cm de diamètre. La suspension est alors soumise à une irradiation lumineuse (254 nm, 8 h) à l'issue de laquelle elle est lyophilisée, permettant l'obtention des nanotubes fonctionnalisés avec le DANTA (MWCNT@DANTA) sous forme d'une poudre noire (11,4 mg).

### **Préparation de l'électrode avec DANTA**

L'assemblage MWCNT@DANTA (2 mg) est suspendu dans l'éthanol (40 mL) à l'aide d'un bain à ultrasons (20 min). La suspension est ensuite filtrée sous vide à l'aide d'un Buchner sur 10 cm<sup>2</sup> de *Gas Diffusion Layer* (GDL). La GDL ayant reçu le MWCNT@DANTA est ensuite stockée dans de l'eau pendant une nuit (GDL/MWCNT@DANTA).

### **Dépôt du catalyseur avec DANTA**

Une solution de catalyseur NiArg de concentration connue dans l'eau Milli-Q (5 µL) est déposée sur un fragment de GDL/MWCNT@DANTA (0,125 cm<sup>2</sup>). L'ensemble est ensuite incubé (5 min) dans un Eppendorf contenant de l'eau. Une fois l'incubation terminée, l'électrode est séchée à l'aide de papier absorbant puis rincée à l'eau. L'électrode est ensuite de nouveau séchée avec du papier absorbant. Finalement, un séchage sous bras aspirant est réalisé (5 min) pour les caractérisations à pH = 0 (pour les caractérisations à pH = 7 l'électrode n'est pas séchée sous bras aspirant mais directement insérée au sein du dispositif).

### **Préparation des MWCNT modifiés avec du PyCO<sub>2</sub>H**

Les nanotubes NC7000 (2 mg) sont suspendus dans de l'éthanol (40 mL) par traitement au bain à ultrasons (30 min). La suspension est ensuite filtrée sous vide grâce à un Buchner sur 10 cm<sup>2</sup> de GDL. L'architecture GDL/MWCNT est ensuite incubée dans une solution de PyCO<sub>2</sub>H (10, 20 ou 50 mM) dans le DMF (3 mL) pendant 15 min sur une table d'agitation. L'assemblage GDL/MWCNT/PyCO<sub>2</sub>H obtenu est ensuite immergé dans du DMF (10 mL) pendant 10 min, afin d'éliminer le surplus de PyCO<sub>2</sub>H. Enfin, la GDL/MWCNT/PyCO<sub>2</sub>H est stockée dans un récipient contenant de l'eau distillée (environ 10 mL) pendant une nuit avant d'être utilisée pour la suite des expériences. Les films sont toujours conservés immergés afin de limiter leur réorganisation lors du séchage.

## Caractérisation par UV-vis de la fonctionnalisation des MWCNT avec du PyCO<sub>2</sub>H

Lors de la fonctionnalisation des MWCNT avec du PyCO<sub>2</sub>H une solution mère d'incubation dans du DMF est réalisée. Pour l'étude, des solutions mères de concentration  $C_m = 10, 20$  et  $50$  mM sont réalisées. Ensuite, les solutions pré- et post-incubation ainsi que les solutions de rinçage de concentrations à déterminer  $C_{incu}$  sont stockées avant d'être analysées par UV-vis.

### Dépôt du catalyseur lors de l'utilisation de PyCO<sub>2</sub>H

*Méthode A :* Un fragment ( $0,125 \text{ cm}^2$ ) de la GDL fonctionnalisée par PyCO<sub>2</sub>H (GDL/MWCNT/PyCO<sub>2</sub>H) est découpée à l'emporte-pièce. Une solution de catalyseur NiArg (2.5, 5, 10 ou 20 mM) dans l'eau Milli-Q ( $2 \mu\text{L}$ ) est déposée sur le disque. L'électrode est ensuite séchée sous un bras aspirant pendant 5,5 min. L'électrode sèche est ensuite rincée en la plongeant dans de l'eau distillée puis séchée sur du papier absorbant avant d'être utilisée pour la suite des expériences.

*Méthode B :* Un fragment ( $0,125 \text{ cm}^2$ ) de la GDL fonctionnalisée par PyCO<sub>2</sub>H (GDL/MWCNT/PyCO<sub>2</sub>H) est découpée à l'emporte-pièce. Une solution de catalyseur NiArg (2.5, 5, 10 ou 20 mM) dans l'eau Milli-Q ( $5 \mu\text{L}$ ) est déposée sur le disque. L'électrode est ensuite placée dans un contenant à humidité saturée pendant l'incubation (5 min). Le surplus de solution de catalyseur est ensuite évacué en déposant l'électrode sur du papier absorbant. L'électrode est ensuite rincée en la plongeant dans de l'eau distillée. L'électrode est directement utilisée pour la suite des expériences.

### Préparation de l'encre catalytique pour la mise en dispositif avec électrolyte

L'encre catalytique a été préparée en utilisant Le catalyseur CoNC (20 mg) est mélangée à du Nafion® (5 % en masse,  $652 \mu\text{L}$ ), de l'éthanol ( $326 \mu\text{L}$ ) et de l'eau distillée ( $272 \mu\text{L}$ ). Cette solution est dispersée grâce à des passages successifs au bain à ultrasons et au vortex (toutes les 15 min pendant 1 h).

### Électrochimie RDE et RRDE

Un aliquot d'encre catalytique ( $7 \mu\text{L}$ ) est déposé sur une électrode de carbone vitreux ( $0,196 \text{ cm}^2$ ). Cette électrode est ensuite incorporée dans un montage à 3 électrodes connecté à un potentiostat (AFCEBP1 potentiostat et MSR rotator de PineInstruments). La contre électrode est un

fil de platine et l'électrode de référence est une électrode saturée au calomel (SCE). L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique à 0,5 M (pH = 0,3) qui a été saturée en dioxygène. Les caractérisations RDE sont des CV à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  et les caractérisations RRDE sont des LSV à  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en appliquant un potentiel de 1 V *vs* SCE à l'anneau. Les vitesses de rotations sont de 1000 rpm pour les deux expériences.

### **Préparation de l'anode**

Les nanotubes NC7000 (2 mg) sont suspendus dans de l'éthanol (40 mL) au bain à ultrasons (30 min). La suspension est ensuite filtrée sous vide grâce à un Buchner sur 10 cm<sup>2</sup> de GDL. L'architecture GDL/MWCNT est ensuite incubée dans une solution de PyCO<sub>2</sub>H (10, 20 ou 50 mM) dans le DMF (3 mL) pendant 15 min sur une table d'agitation. L'architecture GDL/MWCNT/PyCO<sub>2</sub>H est ensuite rincée dans 10 mL de DMF pendant 10 min afin d'enlever le surplus de PyCO<sub>2</sub>H. Enfin, la GDL fonctionnalisée est stockée dans un récipient contenant de l'eau distillée (environ 10 mL) pendant une nuit. Un fragment de cette GDL (0,8 cm<sup>2</sup>) est découpé afin d'y déposer le catalyseur en solution dans l'eau Milli-Q (7 µL à 20 mM). Cette anode est ensuite séchée sous un bras aspirant (5 min) avant d'être rincée à l'eau distillée pour être utilisée.

### **Préparation de la cathode CoNC**

Des aliquots ( $3 \times 400 \text{ µL}$ ) de l'encre sont déposés sur de la GDL (4,84 cm<sup>2</sup>) en évitant le séchage complet du dépôt. La GDL est ensuite mise à l'étuve (1 h à 90 °C). Cette cathode est ensuite pressée au contact d'une membrane de Nafion® (NRE-211 membrane) (125 °C, 2 min).

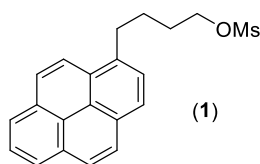
### **Préparation de la cathode Pt/C**

Un fragment (0,8 cm<sup>2</sup>) de cathode commerciale Sigracet S10-BC GDL contenant du Pt (0,5 mg cm<sup>-2</sup>) a été utilisé. Cette cathode a été pressée au contact d'une membrane de Nafion® (NRE-211 membrane) (125 °C, 2 min).

### **Mise en dispositif de pile avec électrolyte**

La cathode et l'anode (0,8 cm<sup>2</sup>) sont introduites dans un système permettant de faire passer respectivement du dioxygène et du dihydrogène. Ces électrodes sont incorporées dans un dispositif avec électrolyte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, pH = 0,3). Les mesures sont des LSV réalisées à 5 mV s<sup>-1</sup>.

## Synthèse du 4-(1-pyrenyl)butyl méthanesulfonate (1)

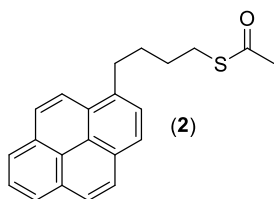


Du MsCl (9,8 mmol, 0,75 mL) est ajouté goutte à goutte à une solution de 4-(1-pyrenyl)butanol (1,79 g, 6,5 mmol) et de Et<sub>3</sub>N (35,7 mmol, 5,0 mL) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre (40 mL), sous argon. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante. Les phases organiques sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées sous vide pour obtenir le produit correspondant **1** sous forme d'une huile brune (2,1 g, 91 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.26 (d, 1H), 8.20–8.16 (m, 2H), 8.15–8.11 (m, 2H), 8.05–7.98 (m, 3H), 7.87 (d, 1H), 4.28 (t, 2H), 3.41 (t, 2H), 2.96 (s, 3H), 2.05–1.86 ppm (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 135.4, 131.1, 130.5, 129.7, 127.1, 127.1, 126.9, 126.4, 125.6, 124.8, 124.7, 124.5, 122.8, 69.4, 37.0, 32.4, 28.7, 27.6 ppm.

## Synthèse du thioacétate de *S*-(4-(pyren-1-yl)butyl) (2)

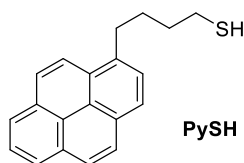


Le mésylate **1** (0,42 g, 1,2 mmol) est dissout dans du DMF (2 mL) puis du thioacétate de potassium (0,3 g, 3 mmol) est ajouté, à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 h, puis dilué avec de l'éther (5 mL) et de l'eau (5 mL). Les phases organiques sont séparées et les phases aqueuses sont extraites à l'éther. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO<sub>4</sub>, puis concentrées sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice flash (cyclohexane/éther, 8:2) afin d'obtenir le produit correspondant **2** (150 mg, 45 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  1.81–1.76 (m, 2H), 1.99–1.93 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.95 (t, 2H), 3.35 (t, 2H), 7.85 (d, 1H), 8.20–8.25 ppm (m, 8H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  27.8, 28.8, 29.4, 30.6, 32.8, 123.16, 124.5, 124.6, 124.7, 124.8, 125.6, 126.4, 127.0, 127.1, 127.3, 128.4, 129.7, 130.7, 131.3, 134.4, 136.1, 195.7 ppm.

## Synthèse de PySH

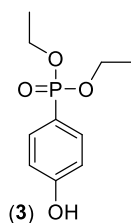


La potasse (0,2 g, 3,6 mmol) est dissoute dans de l'acétone anhydre (5 mL) puis **2** (0,15 g, 0,49 mmol) et de l'eau (0,6 mL) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité au reflux pendant 4 h, puis refroidi à température ambiante avant l'ajout d'une solution d'HCl à 1 N jusqu'à obtention d'un pH = 6. Le mélange est dilué dans de l'éther (10 mL) et agité. Les phases organiques sont récupérées et les phases aqueuses sont lavées avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et concentrées sous vide. Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice flash (cyclohexane/éther, 8:2) afin d'obtenir le produit correspondant **PySH** (60 mg, 42 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  1.85–1.77 (m, 2H), 2.08–1.99 (m, 2H), 2.64 (t, 2H), 2.7 (s, 1H), 3.41 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 7.90 (d, 2H), 8.06–8.03 (m, 2H), 8.21–8.13 (m, 3H), 8.31 ppm (d, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  27.9, 29.4, 31.2, 33.1, 123.3, 124.6, 124.7, 124.8, 125.8, 126.5 (2C), 127.2, 127.5 (2C), 128.5, 129.7, 130.8, 131.4, 136.4 (2C) ppm.

### Synthèse de l'ester 4-phénol-1-phosphonique (3)



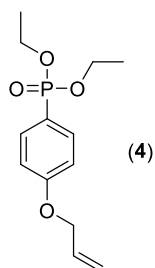
Dans un ballon, du bromophénol (10 g, 14,9 mmol), NiBr<sub>2</sub> (1 g, 4,6 mmol) et de la triéthylphosphite (14,4 g, 86,7 mmol) sont ajoutés dans du mesitylène (10 mL) et le mélange est chauffé à reflux pendant une nuit. Ensuite, le mesitylène ainsi que l'excès de triéthylphosphite sont distillés sous vide à environ 160 °C. Le résidu est alors dissout dans du dichlorométhane puis lavé à l'eau. Les phases organiques sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et concentrées sous vide. Le produit **3** est obtenu sous forme d'une huile jaune (12 g, impure) et est utilisé sans purification supplémentaire dans les étapes qui suivent.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 1.32 (m, 6H), 4.07 (m, 4H), 6.92 (m, 2H), 7.63 (m, 2H) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 21 ppm (s).



## Synthèse du (4-(allyloxy)phényl)phosphonate de diéthyle (4)

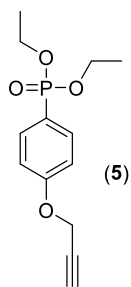


Dans un ballon, le bromure d'allyl (0,71 g, 0,506 mL, 5,86 mmol), le carbonate de potassium (1,61 g, 11,73 mmol) et le produit **3** (0,9 g, 3,91 mmol) sont ajoutés à du DMF (20 mL) et l'ensemble est porté au reflux pendant une nuit. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante afin d'être filtré. Les phases organiques sont lavées avec de la saumure, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et concentrées sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  90:10) afin d'obtenir le produit correspondant **4** (800 mg, 76 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.30 (m, 6H), 4.07 (m, 4H), 4.57 (dt, 2H), 5.30 (m, 1H), 5.41 (dq, 1H), 6.03 (ddt, 1H), 6.96 (m, 2H), 7.73 (m, 2H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19 ppm (s).

## Synthèse du (4-(prop-2-yn-1-yloxy)phényl)phosphonate de diéthyle (5)

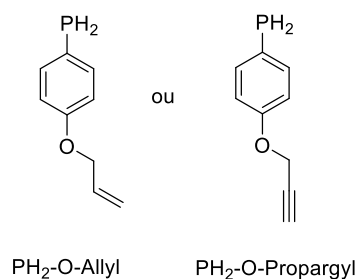


Pour la synthèse de **5**, le protocole suivi est identique à celui décrit précédemment pour le composé **4**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.27 (m, 6H), 2.55 (t, 1H), 4.04 (m, 4H), 4.70 (d, 2H), 7.00 (m, 2H), 7.72 (m, 2H) ppm.

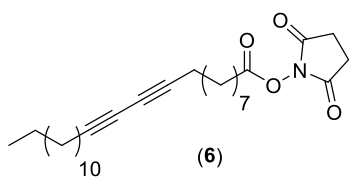
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19 ppm (s).

## Protocole de synthèse des phosphines libres



Dans un tube de Schlenk sous argon, le  $\text{AlLiH}_4$  (133 mg, 3,33 mol) est suspendu dans de l'éther diéthylique (12 mL). La suspension est ensuite refroidie à 0 °C grâce à un bain de glace et le produit **4/5** (0,5 g, 1,85 mmol) est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. La réaction est suivie par RMN  $^{31}\text{P}$  et lorsqu'elle est totale, le mélange réactionnel est filtré sous argon grâce à des filtres PTFE 45  $\mu\text{m}$ . Le mélange dans l'éther est ensuite engagé dans la formation du ligand  $\text{P}_2\text{N}_2$ .

## Synthèse du 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl pentacos-10,12-diynoate (6)

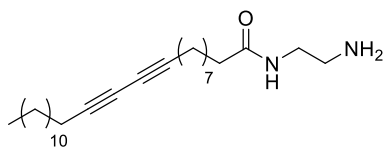


Le chlorhydrate de 1-éthyl-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI, 1,6 g, 8,35 mmol) est ajouté à une solution d'acide 10,12-pentacosadiynoïque (2 g, 5,34 mmol) et de *N*-hydroxysuccinimide (1,1 g, 9,56 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), sous argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit puis extrait à l'eau (2 × 35 mL). Les phases organiques sont collectées, lavées avec de la saumure, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice flash (100 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) afin d'obtenir le produit correspondant **6** (2,4 g, 96 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.84 (s, 4H), 2.60 (t, 2H), 2.24 (t, 4H), 1.79–1.69 (m, 2H), 1.56–1.46 (m, 4H), 1.45–1.19 (m, 26H), 0.88 ppm (t, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.3, 168.8, 77.7, 77.6, 65.4, 65.3, 32.0, 31.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 29.0, 29.0, 28.9, 28.8, 28.5, 28.4, 25.7, 24.6, 22.8, 19.3, 19.3, 14.2 ppm.

## Synthèse du *N*-(2-aminoéthyl)pentacos-10,12-diynamide (**DANH<sub>2</sub>**)

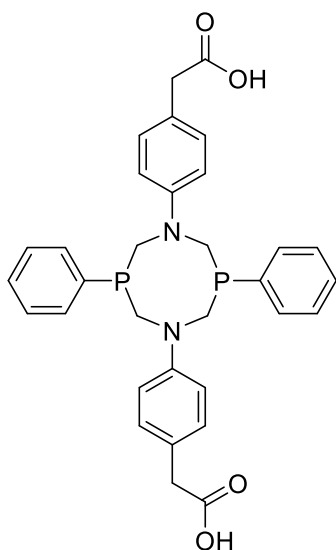


Une solution de **6** (500 mg, 1,06 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) est ajoutée à une solution d'éthylène diamine (709 μL, 10,6 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL), sous argon. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Les phases organiques sont lavées avec de la saumure, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/TEA, 90:9:1) afin d'obtenir le produit correspondant **DANH<sub>2</sub>** (417 mg, 94 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.95 (s, 1H), 3.30 (q, 2H), 2.83 (m, 2H), 2.25–2.16 (m, 6H), 1.62–1.25 (m, 32H), 0.87 ppm (t, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 173.6, 77.7, 77.6, 65.4, 65.3, 42.0, 41.5, 36.9, 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 29.2, 29.0, 29.0, 28.9, 28.5, 28.4, 25.9, 22.8, 19.3, 19.3, 14.2 ppm.

## Synthèse du ligand $P_2^{Ph}N_2^{PhCH_2CH_2COOH}$ (**7**)

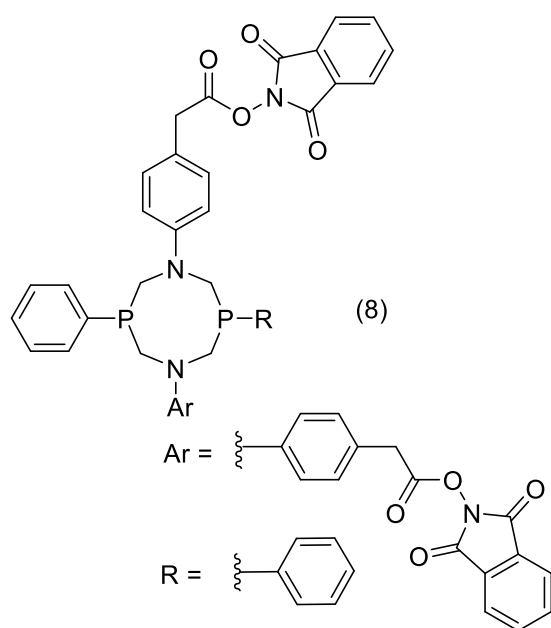


Une solution de phénylphosphine (10 % en masse dans l'hexane, 3,3 mL, 3,0 mmol) est ajoutée goutte à goutte dans une solution de paraformaldéhyde (180 mg, 6,0 mmol) dans l'éthanol dégazé (40 mL). Le mélange réactionnel est agité à 80 °C pendant 40 min. Ensuite l'acide 3-(4-aminophenyl)propionique (496 mg, 3,0 mmol) est ajouté et le mélange est agité à reflux pendant une nuit. La solution est ensuite refroidie à température ambiante et le précipité blanc obtenu est lavé avec de l'éthanol froid afin d'obtenir le produit correspondant **7** (1,43 g, 80 %).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  -52.0 ppm (br, s).

$^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  12.01 (s, 2H), 7.69–7.63 (m, 4H), 7.57–7.44 (m, 6H), 7.01 (d, 4H), 6.58 (d, 4H), 4.53 (d, 2H), 4.51 (d, 2H), 4.14 (d, 2H), 4.10 (d, 2H), 2.66 (t, 4H), 2.43 (t, 4H) ppm.

## Synthèse du ligand $P_2^{Ph}N_2^{PhCH_2CH_2COOPht}$ (**8**)

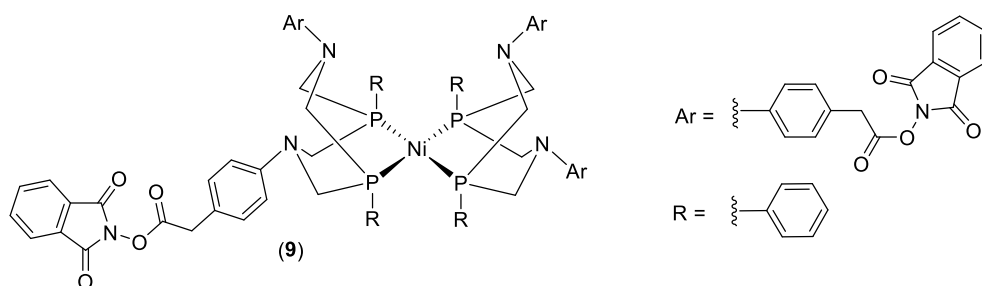


Une solution de **7** (320 mg, 0,53 mmol), de chlorhydrate de 1-éthyl-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI, 191 mg, 1,23 mmol) et de *N*-hydroxyphthalimide (200 mg, 1,23 mmol) est agitée dans du DMF (2 mL) pendant 4 h à température ambiante. De l'eau (80 mL) est ajoutée et le précipité blanc formé est filtré et rincé à l'acétone afin d'obtenir le produit correspondant **8** sous forme d'une poudre blanche (310 mg, 65 %).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  -51.0 ppm (br, s).

$^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.07–7.90 (m, 8H), 7.77–7.64 (m, 4H), 7.60–7.42 (m, 6H), 7.12 (d, 4H), 6.63 (d, 4H), 4.56 (d, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.16 (d, 2H), 4.13 (d, 2H), 2.98 (t, 4H), 2.83 (t, 4H) ppm.

## Synthèse du catalyseur $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Ph}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOPht})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2(\text{BF}_4)_2$ (**9**)



Une solution de  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$  (50 mg, 0,104 mmol) est agitée en présence de **8** (200 mg, 0,225 mmol) dans l'acétonitrile (10 mL). La solution est ensuite concentrée sous vide jusqu'au tiers (*ca.* 3 mL) puis de l'éther (10 mL) est ajouté, faisant précipiter le produit correspondant **9** sous forme d'une poudre rouge (90 mg, 40 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  4.0 ppm (s).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  7.85–7.72 (m, 16H), 7.39–7.32 (m, 20H), 7.21 (d, 8H), 7.18–7.11 (m, 8H), 4.26 (d, 8H), 3.93 (d, 8H), 3.01 (s, 16H) ppm.





# Références

- [1] « CSSR2017\_PRINT\_Executive\_Summary.pdf ».
- [2] Q. Schiermeier, « Droughts, heatwaves and floods: How to tell when climate change is to blame », *Nature*, vol. 560, n° 7716, Art. n° 7716, juill. 2018, doi: 10.1038/d41586-018-05849-9.
- [3] « Mora et al. - 2018 - Broad threat to humanity from cumulative climate h.pdf ».
- [4] W. Zappa et M. van den Broek, « Analysing the potential of integrating wind and solar power in Europe using spatial optimisation under various scenarios », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, p. 1192-1216, oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.05.071.
- [5] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, et G. Yushin, « Li-ion battery materials: present and future », *Mater. Today*, vol. 18, n° 5, p. 252-264, juin 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [6] J.-M. Tarascon et M. Armand, « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries », *Nature*, vol. 414, n° 6861, Art. n° 6861, nov. 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [7] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, et M. Weil, « The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, p. 491-506, janv. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039.
- [8] N. S. Lewis et D. G. Nocera, « Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, n° 43, p. 15729-15735, oct. 2006, doi: 10.1073/pnas.0603395103.
- [9] N. Armaroli et V. Balzani, « The Hydrogen Issue », *ChemSusChem*, vol. 4, n° 1, p. 21-36, janv. 2011, doi: 10.1002/cssc.201000182.
- [10] « Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) », p. 427.
- [11] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, et M. Amjadi, « Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 17, p. 9349-9384, sept. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [12] M. Winter et R. J. Brodd, « What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4245-4270, oct. 2004, doi: 10.1021/cr020730k.
- [13] A. Lasia, « Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n° 36, p. 19484-19518, juill. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.183.
- [14] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, et H. A. Gasteiger, « New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 7, p. 2255-2260, 2014, doi: 10.1039/C4EE00440J.
- [15] J. Zhang, Éd., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. London: Springer London, 2008.
- [16] M. Zeng et Y. Li, « Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 29, p. 14942-14962, 2015, doi: 10.1039/C5TA02974K.
- [17] P. C. K. Vesborg et T. F. Jaramillo, « Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 21, p. 7933, 2012, doi: 10.1039/c2ra20839c.

- [18] S. T. Thompson et D. Papageorgopoulos, « Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles », *Nat. Catal.*, vol. 2, n° 7, Art. n° 7, juill. 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0291-x.
- [19] « <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components> ».
- [20] A. Ganesan et M. Narayanasamy, « Ultra-low loading of platinum in proton exchange membrane-based fuel cells: a brief review », *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 8, n° 4, p. 18, sept. 2019, doi: 10.1007/s40243-019-0156-x.
- [21] C. M. Zalitis, J. Sharman, E. Wright, et A. R. Kucernak, « Properties of the hydrogen oxidation reaction on Pt/C catalysts at optimised high mass transport conditions and its relevance to the anode reaction in PEFCs and cathode reactions in electrolyzers », *Electrochimica Acta*, vol. 176, p. 763-776, sept. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.06.146.
- [22] Y. Hara, N. Minami, et H. Itagaki, « Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 323, p. 86-93, avr. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.02.011.
- [23] R. B. Levy et M. Boudart, « Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis », *Science*, vol. 181, n° 4099, p. 547-549, août 1973, doi: 10.1126/science.181.4099.547.
- [24] R. Ganesan et J. S. Lee, « Tungsten Carbide Microspheres as a Noble-Metal-Economic Electrocatalyst for Methanol Oxidation », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n° 40, p. 6557-6560, 2005, doi: 10.1002/anie.200501272.
- [25] C. J. Barnett, G. T. Burstein, A. R. J. Kucernak, et K. R. Williams, « Electrocatalytic activity of some carburised nickel, tungsten and molybdenum compounds », *Electrochimica Acta*, vol. 42, n° 15, p. 2381-2388, janv. 1997, doi: 10.1016/S0013-4686(96)00425-2.
- [26] D. R. McIntyre, G. T. Burstein, et A. Vossen, « Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide », *J. Power Sources*, vol. 107, n° 1, p. 67-73, avr. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00987-9.
- [27] M. Nagai, M. Yoshida, et H. Tominaga, « Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 17, p. 5430-5436, mai 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.065.
- [28] S. Izhar et M. Nagai, « Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 182, n° 1, p. 52-60, juill. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.084.
- [29] S. Izhar, M. Yoshida, et M. Nagai, « Characterization and performances of cobalt–tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 4, p. 1255-1262, janv. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.049.
- [30] « Hydrogenases | Chemical Reviews ». <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr4005814> (consulté le avr. 08, 2020).
- [31] D. Schilter, J. M. Camara, M. T. Huynh, S. Hammes-Schiffer, et T. B. Rauchfuss, « Hydrogenase Enzymes and Their Synthetic Models: The Role of Metal Hydrides », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 15, p. 8693-8749, août 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00180.

- [32] P. E. M. Siegbahn, « PROTON AND ELECTRON TRANSFERS IN [NiFe] HYDROGENASE », in *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 56, Academic Press, 2004, p. 101-125.
- [33] J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, et Y. Nicolet, « Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 10, p. 4273-4303, oct. 2007, doi: 10.1021/cr050195z.
- [34] K. A. Vincent, A. Parkin, et F. A. Armstrong, « Investigating and Exploiting the Electrocatalytic Properties of Hydrogenases », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 10, p. 4366-4413, oct. 2007, doi: 10.1021/cr050191u.
- [35] L. Xu et F. A. Armstrong, « Optimizing the power of enzyme-based membrane-less hydrogen fuel cells for hydrogen-rich H<sub>2</sub>-air mixtures », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 7, p. 2166-2171, juin 2013, doi: 10.1039/C3EE40791H.
- [36] N. Lalaoui *et al.*, « A membraneless air-breathing hydrogen biofuel cell based on direct wiring of thermostable enzymes on carbon nanotube electrodes », *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 35, p. 7447-7450, avr. 2015, doi: 10.1039/C5CC02166A.
- [37] I. Mazurenko *et al.*, « Impact of substrate diffusion and enzyme distribution in 3D-porous electrodes: a combined electrochemical and modelling study of a thermostable H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> enzymatic fuel cell », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 9, p. 1966-1982, sept. 2017, doi: 10.1039/C7EE01830D.
- [38] A. De Poulpiquet *et al.*, « Exploring Properties of a Hyperthermophilic Membrane-Bound Hydrogenase at Carbon Nanotube Modified Electrodes for a Powerful H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Biofuel Cell », *Electroanalysis*, vol. 25, n° 3, p. 685-695, 2013, doi: 10.1002/elan.201200405.
- [39] T. W. Woolerton, S. Sheard, Y. S. Chaudhary, et F. A. Armstrong, « Enzymes and bio-inspired electrocatalysts in solar fuel devices », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 6, p. 7470-7490, mai 2012, doi: 10.1039/C2EE21471G.
- [40] A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. Rakowski DuBois, et D. L. DuBois, « Hydrogen Oxidation and Production Using Nickel-Based Molecular Catalysts with Positioned Proton Relays », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 1, p. 358-366, janv. 2006, doi: 10.1021/ja056442y.
- [41] W. J. Shaw, M. L. Helm, et D. L. DuBois, « A modular, energy-based approach to the development of nickel containing molecular electrocatalysts for hydrogen production and oxidation », *Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg.*, vol. 1827, n° 8, p. 1123-1139, août 2013, doi: 10.1016/j.bbabi.2013.01.003.
- [42] J. Y. Yang *et al.*, « Hydrogen oxidation catalysis by a nickel diphosphine complex with pendant tert-butyl amines », *Chem. Commun.*, vol. 46, n° 45, p. 8618-8620, nov. 2010, doi: 10.1039/C0CC03246H.
- [43] A. Jain *et al.*, « Investigating the Role of the Outer-Coordination Sphere in [Ni(PPh<sub>2</sub>NPh-R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Hydrogenase Mimics », *Inorg. Chem.*, vol. 51, n° 12, p. 6592-6602, juin 2012, doi: 10.1021/ic300149x.
- [44] A. Dutta, D. L. DuBois, J. A. S. Roberts, et W. J. Shaw, « Amino acid modified Ni catalyst exhibits reversible H<sub>2</sub> oxidation/production over a broad pH range at elevated temperatures », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, n° 46, p. 16286-16291, nov. 2014, doi: 10.1073/pnas.1416381111.

- [45] A. Dutta, J. A. S. Roberts, et W. J. Shaw, « Arginine-Containing Ligands Enhance H<sub>2</sub> Oxidation Catalyst Performance », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n° 25, p. 6487-6491, 2014, doi: 10.1002/anie.201402304.
- [46] A. Dutta, B. Ginovska, S. Raugei, J. A. S. Roberts, et W. J. Shaw, « Optimizing conditions for utilization of an H<sub>2</sub> oxidation catalyst with outer coordination sphere functionalities », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 24, p. 9786-9793, juin 2016, doi: 10.1039/C6DT00280C.
- [47] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, et E. Reijerse, « Hydrogenases », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 8, p. 4081-4148, avr. 2014, doi: 10.1021/cr4005814.
- [48] R. L. McCreery, « Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 7, p. 2646-2687, juill. 2008, doi: 10.1021/cr068076m.
- [49] M. Chehimi, J. Pinson, et Z. Salmi, « Carbon Nanotubes Surface Modification ad applications », in *Applied Surface Chemistry of Nanomaterials*, 2013, p. notubes. Surface Modification and applications.
- [50] Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, et F. Wei, « The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage », *Small*, vol. 9, n° 8, p. 1237-1265, 2013, doi: 10.1002/smll.201203252.
- [51] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, et M. Prato, « Chemistry of Carbon Nanotubes », *Chem. Rev.*, vol. 106, n° 3, p. 1105-1136, mars 2006, doi: 10.1021/cr050569o.
- [52] P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, et M. Prato, « Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 8, p. 2214-2230, juill. 2009, doi: 10.1039/B518111A.
- [53] N. Karousis, N. Tagmatarchis, et D. Tasis, « Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 9, p. 5366-5397, sept. 2010, doi: 10.1021/cr100018g.
- [54] Y.-C. Chiang, W.-H. Lin, et Y.-C. Chang, « The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 6, p. 2401-2410, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.110.
- [55] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, et D. H. Fairbrother, « Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments », *Carbon*, vol. 49, n° 1, p. 24-36, janv. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.08.034.
- [56] F. G. Pacheco, A. A. C. Cotta, H. F. Gorgulho, A. P. Santos, W. A. A. Macedo, et C. A. Furtado, « Comparative temporal analysis of multiwalled carbon nanotube oxidation reactions: Evaluating chemical modifications on true nanotube surface », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, p. 1015-1023, déc. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.054.
- [57] A. Ansón-Casaos, M. González, J. M. González-Domínguez, et M. T. Martínez, « Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Langmuir*, vol. 27, n° 11, p. 7192-7198, juin 2011, doi: 10.1021/la200730k.
- [58] J. M. Simmons *et al.*, « Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 14, p. 7113-7118, avr. 2006, doi: 10.1021/jp0548422.
- [59] T. Hayashi *et al.*, « Selective Optical Property Modification of Double-Walled Carbon Nanotubes by Fluorination », *ACS Nano*, vol. 2, n° 3, p. 485-488, mars 2008, doi: 10.1021/nn700391w.

- [60] R. Barthos *et al.*, « Functionalization of single-walled carbon nanotubes by using alkyl-halides », *Carbon*, vol. 43, n° 2, p. 321-325, janv. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.018.
- [61] J.-F. Colomer, R. Marega, H. Traboulsi, M. Meneghetti, G. Van Tendeloo, et D. Bonifazi, « Microwave-Assisted Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 20, p. 4747-4749, oct. 2009, doi: 10.1021/cm902029m.
- [62] K. S. Coleman, A. K. Chakraborty, S. R. Bailey, J. Sloan, et M. Alexander, « Iodination of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 5, p. 1076-1081, mars 2007, doi: 10.1021/cm062730x.
- [63] G. Giambastiani *et al.*, « Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Cyclic Nitrones for Materials and Composites: Addressing the Role of CNT Sidewall Defects », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 1923-1938, avr. 2011, doi: 10.1021/cm103655y.
- [64] M. Popławska, G. Z. Żukowska, S. Cudziło, et M. Bystrzejewski, « Chemical functionalization of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide », *Carbon*, vol. 48, n° 4, p. 1318-1320, avr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.048.
- [65] M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, et F. Langa, « Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Nitrile Imines. Electron Transfer from the Substituent to the Carbon Nanotube », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 34, p. 12691-12697, août 2004, doi: 10.1021/jp0480044.
- [66] G. Grassi *et al.*, « A facile and ecofriendly functionalization of multiwalled carbon nanotubes by an old mesoionic compound », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 54, p. 6836-6838, juin 2012, doi: 10.1039/C2CC31884A.
- [67] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, et A. Hirsch, « Organic Functionalization of Carbon Nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 5, p. 760-761, févr. 2002, doi: 10.1021/ja016954m.
- [68] V. Georgakilas *et al.*, « Multipurpose Organically Modified Carbon Nanotubes: From Functionalization to Nanotube Composites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 27, p. 8733-8740, juill. 2008, doi: 10.1021/ja8002952.
- [69] N. Zydziak, B. Yameen, et C. Barner-Kowollik, « Diels–Alder reactions for carbon material synthesis and surface functionalization », *Polym. Chem.*, vol. 4, n° 15, p. 4072-4086, juill. 2013, doi: 10.1039/C3PY00232B.
- [70] J. Pinson et F. Podvorica, « Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, n° 5, p. 429-439, avr. 2005, doi: 10.1039/B406228K.
- [71] J. L. Bahr et J. M. Tour, « Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds », *Chem. Mater.*, vol. 13, n° 11, p. 3823-3824, nov. 2001, doi: 10.1021/cm0109903.
- [72] J. L. Hudson, M. J. Casavant, et J. M. Tour, « Water-Soluble, Exfoliated, Nonroping Single-Wall Carbon Nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 36, p. 11158-11159, sept. 2004, doi: 10.1021/ja0467061.
- [73] B. K. Price et J. M. Tour, « Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes “On Water” », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 39, p. 12899-12904, oct. 2006, doi: 10.1021/ja063609u.

- [74] C. A. Dyke et J. M. Tour, « Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization », *Chem. – Eur. J.*, vol. 10, n° 4, p. 812-817, févr. 2004, doi: 10.1002/chem.200305534.
- [75] P. Singh *et al.*, « Polyamine functionalized carbon nanotubes: synthesis, characterization, cytotoxicity and siRNA binding », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 13, p. 4850-4860, mars 2011, doi: 10.1039/C0JM04064A.
- [76] F. L. Floch, A. Thuair, G. Bidan, et J.-P. Simonato, « The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 14, p. 145705, mars 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/14/145705.
- [77] J. A. Mann et W. R. Dichtel, « Improving the Binding Characteristics of Tripodal Compounds on Single Layer Graphene », *ACS Nano*, vol. 7, n° 8, p. 7193-7199, août 2013, doi: 10.1021/nn402599x.
- [78] Y. Zhou, Y. Fang, et R. P. Ramasamy, « Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development », *Sensors*, vol. 19, n° 2, janv. 2019, doi: 10.3390/s19020392.
- [79] S. W. Kim *et al.*, « Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers », *Carbon*, vol. 50, n° 1, p. 3-33, janv. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.08.011.
- [80] J. Matthey, « Platinum Group Metal | Toward catalysts free of PGM elements for PEMFC », *Johnson Matthey Technology Review*. <https://www.technology.matthey.com/article/62/2/231-255/> (consulté le avr. 29, 2020).
- [81] F. Jaouen *et al.*, « Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen - reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 114-130, 2011, doi: 10.1039/C0EE00011F.
- [82] A. A. Gewirth, J. A. Varnell, et A. M. DiAscro, « Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction in Heterogeneous Aqueous Systems », *Chem. Rev.*, vol. 118, n° 5, p. 2313-2339, mars 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00335.
- [83] A. L. Goff *et al.*, « From Hydrogenases to Noble Metal-Free Catalytic Nanomaterials for H<sub>2</sub> Production and Uptake », *Science*, vol. 326, n° 5958, p. 1384-1387, déc. 2009, doi: 10.1126/science.1179773.
- [84] M. A. Alonso-Lomillo *et al.*, « Hydrogenase-Coated Carbon Nanotubes for Efficient H<sub>2</sub> Oxidation », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 6, p. 1603-1608, juin 2007, doi: 10.1021/nl070519u.
- [85] M. Flores-Guerrero, L. E. Elizalde, A. Elías-Zuñiga, R. Ledezma, G. de los Santos, et C. Avila-Orta, « Surface modification of single-walled carbon nanotubes and their use in the polymerization of acrylic monomers », *Des. Monomers Polym.*, vol. 17, n° 5, p. 416-424, juill. 2014, doi: 10.1080/15685551.2013.867564.
- [86] M. R. DuBois et D. L. DuBois, « The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H<sub>2</sub> production and oxidation », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 1, p. 62-72, 2009, doi: 10.1039/B801197B.
- [87] P. D. Tran *et al.*, « Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 6, p. 1371-1374, 2011, doi: 10.1002/anie.201005427.

- [88] S. Gentil *et al.*, « Carbon-Nanotube-Supported Bio-Inspired Nickel Catalyst and Its Integration in Hybrid Hydrogen/Air Fuel Cells », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 7, p. 1845-1849, 2017, doi: 10.1002/anie.201611532.
- [89] F. Li *et al.*, « Highly Efficient Oxidation of Water by a Molecular Catalyst Immobilized on Carbon Nanotubes », *Angew. Chem.*, vol. 123, n° 51, p. 12484-12487, 2011, doi: 10.1002/ange.201105044.
- [90] J. D. Blakemore, A. Gupta, J. J. Warren, B. S. Brunshwig, et H. B. Gray, « Noncovalent Immobilization of Electrocatalysts on Carbon Electrodes for Fuel Production », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 49, p. 18288-18291, déc. 2013, doi: 10.1021/ja4099609.
- [91] B. Reuillard, J. Warnan, J. J. Leung, D. W. Wakerley, et E. Reisner, « A Poly(cobaloxime)/Carbon Nanotube Electrode: Freestanding Buckypaper with Polymer-Enhanced H<sub>2</sub>-Evolution Performance », *Angew. Chem.*, vol. 128, n° 12, p. 4020-4025, 2016, doi: 10.1002/ange.201511378.
- [92] B. Reuillard, K. H. Ly, T. E. Rosser, M. F. Kuehnel, I. Zebger, et E. Reisner, « Tuning Product Selectivity for Aqueous CO<sub>2</sub> Reduction with a Mn(bipyridine)-pyrene Catalyst Immobilized on a Carbon Nanotube Electrode », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 41, p. 14425-14435, oct. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b06269.
- [93] B. Reuillard, A. L. Goff, et S. Cosnier, « Non-covalent double functionalization of carbon nanotubes with a NADH oxidation Ru(II)-based molecular catalyst and a NAD-dependent glucose dehydrogenase », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 79, p. 11731-11734, sept. 2014, doi: 10.1039/C4CC04758C.
- [94] B. Reuillard *et al.*, « Noncovalent Integration of a Bioinspired Ni Catalyst to Graphene Acid for Reversible Electrocatalytic Hydrogen Oxidation », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 5, p. 5805-5811, févr. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b18922.
- [95] A. Aoki et A. Heller, « Electron diffusion coefficients in hydrogels formed of cross-linked redox polymers », mai 01, 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100144a019> (consulté le juill. 07, 2020).
- [96] L. Altamura *et al.*, « A synthetic redox biofilm made from metalloprotein-prion domain chimera nanowires », *Nat. Chem.*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, févr. 2017, doi: 10.1038/nchem.2616.
- [97] S. Rengaraj *et al.*, « Interprotein Electron Transfer between FeS-Protein Nanowires and Oxygen-Tolerant NiFe Hydrogenase », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 27, p. 7774-7778, 2017, doi: 10.1002/anie.201702042.
- [98] W. Oelßner, F. Berthold, et U. Guth, « The iR drop – well-known but often underestimated in electrochemical polarization measurements and corrosion testing », *Mater. Corros.*, vol. 57, n° 6, p. 455-466, 2006, doi: 10.1002/maco.200603982.
- [99] C. Thauvin, S. Rickling, P. Schultz, H. Célia, S. Meunier, et C. Mioskowski, « Carbon nanotubes as templates for polymerized lipid assemblies », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 12, p. 743-748, déc. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.318.
- [100] E. Contal *et al.*, « Photopolymerized Lipids Self-Assembly for the Solubilization of Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 17, p. 5718-5722, mai 2010, doi: 10.1021/jp1010007.
- [101] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, et C. Mioskowski, « Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 300, n° 5620, p. 775-778, mai 2003, doi: 10.1126/science.1080848.



- [102] N. Mackiewicz *et al.*, « Supramolecular Self-Assembly of Amphiphiles on Carbon Nanotubes: A Versatile Strategy for the Construction of CNT/Metal Nanohybrids, Application to Electrocatalysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 26, p. 8110-8111, juill. 2008, doi: 10.1021/ja8026373.
- [103] N. Khiar *et al.*, « Tailoring carbon nanotube surfaces with glyconanorings: new biomaterials with specific lectin affinity », *Chem. Commun.*, n° 27, p. 4121-4123, juin 2009, doi: 10.1039/B904717D.
- [104] D. J. Ahn et J.-M. Kim, « Fluorogenic Polydiacetylene Supramolecules: Immobilization, Micropatterning, and Application to Label-Free Chemosensors », *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, n° 7, p. 805-816, juill. 2008, doi: 10.1021/ar7002489.
- [105] Y. Okawa et M. Aono, « Linear chain polymerization initiated by a scanning tunneling microscope tip at designated positions », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, n° 5, p. 2317-2322, juill. 2001, doi: 10.1063/1.1384554.
- [106] J. John, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, T. Gacoin, et E. Doris, « Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube–Gold Nanohybrids », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 33, p. 7533-7536, 2011, doi: 10.1002/anie.201101993.
- [107] A. Morozan, S. Donck, V. Artero, E. Gravel, et E. Doris, « Carbon nanotubes-gold nanohybrid as potent electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media », *Nanoscale*, vol. 7, n° 41, p. 17274-17277, oct. 2015, doi: 10.1039/C5NR04576B.
- [108] T. N. Huan *et al.*, « CO<sub>2</sub> Reduction to CO in Water: Carbon Nanotube–Gold Nanohybrid as a Selective and Efficient Electrocatalyst », *ChemSusChem*, vol. 9, n° 17, p. 2317-2320, sept. 2016, doi: 10.1002/cssc.201600597.
- [109] S. Donck, J. Fize, E. Gravel, E. Doris, et V. Artero, « Supramolecular assembly of cobaloxime on nanoring-coated carbon nanotubes: addressing the stability of the pyridine–cobalt linkage under hydrogen evolution turnover conditions », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 79, p. 11783-11786, sept. 2016, doi: 10.1039/C6CC06059E.
- [110] C. Wei, S. Sun, D. Mandler, X. Wang, S. Z. Qiao, et Z. J. Xu, « Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, n° 9, p. 2518-2534, mai 2019, doi: 10.1039/C8CS00848E.
- [111] M. O'Hagan *et al.*, « Moving Protons with Pendant Amines: Proton Mobility in a Nickel Catalyst for Oxidation of Hydrogen », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 36, p. 14301-14312, sept. 2011, doi: 10.1021/ja201838x.
- [112] N. Coutard, N. Kaeffer, et V. Artero, « Molecular engineered nanomaterials for catalytic hydrogen evolution and oxidation », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 95, p. 13728-13748, nov. 2016, doi: 10.1039/C6CC06311J.
- [113] V. Jose, K. Elouarzaki, A. C. Fisher, et J.-M. Lee, « Design and Integration of Molecular-Type Catalysts in Fuel-Cell Technology », *Small Methods*, vol. 2, n° 10, p. 1800059, 2018, doi: 10.1002/smt.201800059.
- [114] Y. Liu, X. Yue, K. Li, J. Qiao, D. P. Wilkinson, et J. Zhang, « PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 315, p. 153-177, mai 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2016.02.002.
- [115] R. A. Baglia, J. P. T. Zaragoza, et D. P. Goldberg, « Biomimetic Reactivity of Oxygen-Derived Manganese and Iron Porphyrinoid Complexes », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 21, p. 13320-13352, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00180.

- [116] M. L. Pegis, C. F. Wise, D. J. Martin, et J. M. Mayer, « Oxygen Reduction by Homogeneous Molecular Catalysts and Electrocatalysts », *Chem. Rev.*, vol. 118, n° 5, p. 2340-2391, mars 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00542.
- [117] C. W. Machan, « Advances in the Molecular Catalysis of Dioxygen Reduction », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 4, p. 2640-2655, févr. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b04477.
- [118] M. Joglekar *et al.*, « Organometallic Complexes Anchored to Conductive Carbon for Electrocatalytic Oxidation of Methane at Low Temperature », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 1, p. 116-125, janv. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b06392.
- [119] S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda, et T. Kobayashi, « A Direct CO Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, n° 19, p. 3120-3122, 2006, doi: 10.1002/anie.200504379.
- [120] S. P. Annen *et al.*, « A Biologically Inspired Organometallic Fuel Cell (OMFC) That Converts Renewable Alcohols into Energy and Chemicals », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, n° 40, p. 7229-7233, 2010, doi: 10.1002/anie.201002234.
- [121] K. Elouarzaki, A. C. Fisher, et J.-M. Lee, « Molecular porphyrinic freestanding buckypaper electrodes from carbon nanotubes for glucose fuel cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 19, p. 8927-8932, mai 2017, doi: 10.1039/C7TA01525A.
- [122] K. Elouarzaki, A. Le Goff, M. Holzinger, J. Thery, et S. Cosnier, « Electrocatalytic Oxidation of Glucose by Rhodium Porphyrin-Functionalized MWCNT Electrodes: Application to a Fully Molecular Catalyst-Based Glucose/O<sub>2</sub> Fuel Cell », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 34, p. 14078-14085, août 2012, doi: 10.1021/ja304589m.
- [123] K. Elouarzaki, R. Haddad, M. Holzinger, A. Le Goff, J. Thery, et S. Cosnier, « MWCNT-supported phthalocyanine cobalt as air-breathing cathodic catalyst in glucose/O<sub>2</sub> fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 255, p. 24-28, juin 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.109.
- [124] T. Liu, D. L. DuBois, et R. M. Bullock, « An iron complex with pendent amines as a molecular electrocatalyst for oxidation of hydrogen », *Nat. Chem.*, vol. 5, n° 3, Art. n° 3, mars 2013, doi: 10.1038/nchem.1571.
- [125] T. Liu, X. Wang, C. Hoffmann, D. L. DuBois, et R. M. Bullock, « Heterolytic Cleavage of Hydrogen by an Iron Hydrogenase Model: An Fe-H...H-N Dihydrogen Bond Characterized by Neutron Diffraction », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n° 21, p. 5300-5304, 2014, doi: 10.1002/anie.201402090.
- [126] J. M. Darmon *et al.*, « Iron Complexes for the Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen: Tuning Primary and Secondary Coordination Spheres », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 4, p. 1246-1260, avr. 2014, doi: 10.1021/cs500290w.
- [127] E. B. Hulley, N. Kumar, S. Raugei, et R. M. Bullock, « Manganese-Based Molecular Electrocatalysts for Oxidation of Hydrogen », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 11, p. 6838-6847, nov. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01751.
- [128] P. D. Tran *et al.*, « A noble metal-free proton-exchange membrane fuel cell based on bio-inspired molecular catalysts », *Chem. Sci.*, vol. 6, n° 3, p. 2050-2053, févr. 2015, doi: 10.1039/C4SC03774J.
- [129] A. Morozan, P. Jégou, B. Jusselme, et S. Palacin, « Electrochemical performance of annealed cobalt-benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 48, p. 21600-21607, nov. 2011, doi: 10.1039/C1CP23199E.

- [130] S. Gentil *et al.*, « A Nanotube-Supported Dicopper Complex Enhances Pt-free Molecular H<sub>2</sub>/Air Fuel Cells », *Joule*, vol. 3, n° 8, p. 2020-2029, août 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.07.001.
- [131] Z. Jia, G. Yin, et J. Zhang, « 6 - Rotating Ring-Disk Electrode Method », in *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, W. Xing, G. Yin, et J. Zhang, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2014, p. 199-229.
- [132] O. Antoine et R. Durand, « RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion®: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in PEMFC cathode conditions », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, n° 7, p. 839-844, juill. 2000, doi: 10.1023/A:1003999818560.

**Titre :** Catalyse supportée sur nanotubes de carbone pour la production d'énergie bas carbone

**Mots clés :** Catalyse, électrochimie, nanotubes de carbone, oxydation d'hydrogène

**Résumé :** Cette thèse porte sur l'immobilisation de catalyseurs moléculaires à la surface de nanotubes de carbone. Différentes stratégies ont été utilisées, à l'aide de molécules amphiphiles comprenant un motif di-acétylénique ou à l'aide de molécules amphiphiles polyaromatiques comprenant un motif pyrène. Ces assemblages ont été caractérisés par électrochimie dans différentes conditions afin d'évaluer les performances en oxydation d'hydrogène. L'assemblage utilisant un motif polyaromatique a ensuite été introduit en dispositif de pile complète avec électrolyte afin de caractériser les performances de la pile, avec et sans platine. Les résultats obtenus sont prometteurs et permettent une nouvelle vision de l'optimisation des électrodes.

**Title :** Catalysis supported by carbon nanotube for low carbon energy production

**Keywords :** Catalysis, carbon nanotubes, electrochemistry, hydrogen oxydation

**Abstract :** This thesis deals with the immobilization of molecular catalysts on the surface of carbon nanotubes. Different means have been used, using amphiphilic molecules containing a diacetylenic moiety and using polyaromatic amphiphilic molecules containing a pyrene moiety. These assemblies have been characterized by electrochemistry under different conditions in order to characterize the performances in hydrogen oxidation. The assembly using a polyaromatic moiety was then introduced as a complete fuel cell device with electrolyte to characterize the performance of it, with and without platinum. The results obtained are promising and allow a new vision of electrode optimization.