



Electrodes nanostructurées et électrocatalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux pour l'électro(photo)réduction du CO₂

Parviz Allazov

► To cite this version:

Parviz Allazov. Electrodes nanostructurées et électrocatalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux pour l'électro(photo)réduction du CO₂. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASF048 . tel-03536013

HAL Id: tel-03536013

<https://theses.hal.science/tel-03536013>

Submitted on 19 Jan 2022

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

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

Electrodes nanostructurées et électrocatalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux pour l'électro(photo)réduction du CO₂

*Nanostructured electrodes and precious metal free organometallic
electrocatalysts for the electro(photo)reduction of CO₂*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux,
Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée à l'**Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay**
(Université Paris-Saclay, CNRS),
sous la direction de **Pierre MILLET**, Professeur des Universités,
la co-direction de **Loïc ASSAUD**, Maître de Conférences – HDR,
et la co-supervision de **Maxime LACROUTS** et **Stéphane DUQUESNE**,
Ingénieurs chez Greenfish France

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 06 décembre 2021, par

Parviz ALLAZOV

Composition du Jury

Hynd REMITA Directrice de Recherche CNRS – Université Paris-Saclay	Présidente
Marie-Christine RECORD Professeure Aix-Marseille Université	Rapporteure et Examinatrice
Gabriel LOGET Chargé de Recherche – HDR CNRS – Université de Rennes 1	Rapporteur et Examineur
Florence VACANDIO Maître de Conférences Aix-Marseille Université	Examinatrice
Pierre MILLET Professeur Université Paris-Saclay	Directeur de thèse
Loïc ASSAUD Maître de Conférences – HDR Université Paris-Saclay	Co-directeur de thèse

Titre : Electrodes nanostructurées et électrocatalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux pour l'électro(photo)réduction du CO₂.

Mots clés : CO₂, TiO₂, NiO, semiconducteur, anodisation électrochimique, électroréduction, photocatalyse, photoréduction, photoélectrode, nanostructuration, nanomatériaux, nanoparticules, dopage, dépôt par ALD.

Résumé : Dans le cadre de la transition énergétique, un besoin urgent de contrôler les émissions polluantes des moyens de transport, des logements, mais également du secteur industriel s'impose. Ce travail de thèse porte sur l'étude de la réduction électrochimique du CO₂ en milieux aqueux et organiques à l'aide de photoélectrodes semiconductrices nanostructurées en présence d'électrocatalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux, à base de fer, de cobalt et de nickel. Une première partie de nos travaux porte sur l'élaboration, la nanostructuration, et la fonctionnalisation (dopage, dépôt de nanoparticules et de couches minces fonctionnelles) de photoélectrodes basées sur des systèmes constitués de nanotubes de TiO₂ et de NiO. Un ensemble de complexes organométalliques à propriétés électrocatalytiques a également été synthétisé et caractérisé de manière systématique afin d'identifier le meilleur candidat pour l'électroréduction du CO₂. L'un des challenges réside dans l'identification de systèmes stables d'un point de vue chimique et thermodynamique, suffisamment performants pour réduire efficacement la molécule de CO₂, et particulièrement sélectifs pour aboutir à nombre

restreint de produits de réduction à haute valeur ajoutée, pouvant être utilisés dans l'industrie chimique ou en tant que carburants de synthèse. Les méthodes employées dans ce travail pour élaborer les photoélectrodes semiconductrices sont l'anodisation électrochimique en milieu acide pour le TiO₂ et le NiO, le dépôt de couches atomiques par ALD (Atomic Layer Deposition) pour l'élaboration de couches minces fonctionnelles aux propriétés d'absorption de lumière (Sb₂S₃) et la co-précipitation des composants d'un matériau photoactif sur un collecteur de courant concernant l'oxyde de nickel. La synthèse et la caractérisation de complexes moléculaires aux propriétés électrocatalytiques utilisant des ligands de la famille des cyclam, tren et clathrochélates ont également été réalisées. La chimie moléculaire offre l'avantage de pouvoir concevoir des composés sur mesure en ajustant leurs propriétés électroniques, géométriques et structurales, permettant en particulier leur fonctionnalisation par physisorption ou chimisorption (électrogreffage par exemple) à la surface d'électrodes solides.

Title : Nanostructured electrodes and precious metal free organometallic electrocatalysts for the electro(photo)reduction of CO₂.

Keywords : CO₂, TiO₂, NiO, semiconductor, electrochemical anodisation, electroréduction, photocatalyse, photoreduction, photoelectrode, nanostructuration, nanomaterials, nanoparticles, doping, Atomic Layer Deposition.

Abstract : In the context of the energy transition, there is an urgent need to control the polluting emissions of means of transportation, housing, but also of the industrial sector. This thesis work deals with the study of the electrochemical reduction of CO₂ in aqueous and organic media using nanostructured semiconductor photoelectrodes in the presence of organometallic electrocatalysts free of precious metals, based on iron, cobalt and nickel. The first part of our work deals with the elaboration, the nanostructuration, and the functionalization (doping, deposition of nanoparticles and functional thin films) of photoelectrodes based on TiO₂ and NiO nanotubes systems. A set of organometallic complexes with electrocatalytic properties has also been synthesized and systematically characterized in order to identify the best candidate for CO₂ electroreduction. One of the challenges lies in the identification of chemically and thermodynamically stable systems that are sufficiently efficient to reduce the CO₂ molecule, and particularly

selective to yield a limited number of high value-added reduction products that can be used in the chemical industry or as synthetic fuels. The methods used in this work to elaborate the semiconductor photoelectrodes are electrochemical anodization in acidic medium for TiO₂ and NiO, atomic layer deposition (ALD) for the elaboration of functional thin films with light absorption properties (Sb₂S₃) and co-precipitation of the components of a photoactive material on a current collector for nickel oxide. The synthesis and characterization of molecular complexes with electrocatalytic properties using ligands of the cyclam, tren and clathrochelate family have also been performed. Molecular chemistry offers the advantage of being able to design tailor-made compounds by adjusting their electronic, geometrical and structural properties, allowing in particular their functionalization by physisorption or chemisorption (e.g. electrografting) on the surface of solid electrodes.

« Rien dans la vie n'est à craindre, tout doit être compris. C'est maintenant le moment de comprendre davantage, afin de craindre moins. »

Marie Curie
Physicienne, Chimiste (1867 - 1934)

« Il ne peut pas y avoir de morale scientifique, mais il ne peut pas non plus y avoir de science immorale. »

Henri Poincaré
Mathématicien, Physicien (1854-1912)

« On résiste à l'invasion des armées, on ne résiste pas à l'invasion des idées. »

Victor Hugo
Poète, Écrivain (1802 - 1885)

Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier et professionnel de Greenfish, la société spécialisée dans les études techniques en stratégie et d'ingénierie durable qui m'a permis de me consacrer sereinement à la préparation de ma thèse de doctorat. Je remercie Stéphane DUQUESNE, ancien Directeur de Greenfish France, pour sa disponibilité et pour sa confiance durant ces 4 années.

Je remercie Maxime LACROUTS, Directeur actuel du bureau de Paris de la société Greenfish et j'en profite pour dire que Maxime est l'un de mes premiers collègues que j'ai pu connaître depuis mon arrivée au sein de cette société et qui a pu suivre l'avancement de ma thèse durant ces années avant d'être mon manager pour les missions qui me sont confiées. Je le remercie également pour avoir accepté de faire partie des membres invités de mon jury de soutenance.

Je remercie en même temps mes autres collègues de Greenfish France, notamment Théa LANCIEN, Marianne HARDANNE, Fanny PETITCOLIN, Clara LEPRI, Rémi PREUX et tous ceux qui ont pu m'apporter divers aides et conseils professionnels pendant tout ce temps. Aujourd'hui je fais partie de l'équipe de Greenfish France et je suis heureux d'avoir commencé ma carrière au sein de cette société.

Je remercie aussi David AITKEN, Professeur à l'Université Paris-Saclay et directeur de l'Institut de Chimie Moléculaire et Matériaux d'Orsay (ICMMO) de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de mener ces travaux de recherche au sein de cet institut.

Je remercie Pierre MILLET, Professeur à l'Université Paris-Saclay, qui a accepté ma candidature et qui a été mon directeur de thèse.

Mes très sincères remerciements vont à Loïc ASSAUD, Maître de Conférences HDR à l'Université Paris-Saclay qui a été mon co-directeur de thèse. Loïc possède de grandes qualités en matière de conseils et aides scientifiques, mais surtout humaines, ces dernières étant plutôt rares dans ce milieu un peu « robotisé » dont les doctorants peuvent parfois souffrir. Il a su me guider à mes débuts, m'orienter quand j'étais indécis et même me mettre sur les rails quand je dérapais. Je suis très heureux de connaître une personne comme Loïc qui a toujours su garder le respect professionnel, le neutralisme relationnel et une diplomatie hors pair avec les doctorants.

Je présente mes plus sincères remerciements à Alireza RANJBARI pour m'avoir confié des missions d'enseignement durant ma thèse et pour m'avoir accordé sa confiance durant ces 4 années de doctorat.

Je remercie également Marie-Christine RECORD, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille pour avoir été mon enseignante appréciée en thermochimie lors de mes années de master, mais aussi pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit de thèse.

Je remercie Gabriel LOGET, Chargé de Recherche au CNRS et attaché à l'Université de Rennes d'avoir accepté d'être également rapporteur de ce manuscrit de thèse.

Je remercie Hynd REMITA, Directrice de Recherche au CNRS et attachée à l'Université Paris-Saclay d'avoir accepté de faire partie du jury en tant que la présidente.

Je remercie particulièrement Florence VACANDIO, Maître de Conférences à l'Université d'Aix-Marseille pour avoir été mon enseignante appréciée en électrochimie, mon encadrante stage de M1, mais aussi le membre extérieur de mon comité de suivi de thèse qui a été témoin de mes avancements durant ces 4 années de travail. Je la remercie également pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie également toutes les personnes qui ont partagé mon quotidien et m'ont tenu compagnie pendant des durées plus ou moins longues dans le même laboratoire de recherche, notamment Jean-Marc DUFFAULT, Sylvain FRANGER, Jésus SANTOS-PENA, Alexandre PRADON, Remith PONGILAT, Angel VILLAGRA, Joumada AL-CHEIKH, Serge ALBACHA, Arun Kumar MEENA, Sheng-Mu YOU, Tiphaine PLATTARD, Juan UGALDE, Ankush BHATIA, Alain GOUSSIAN et tous les autres doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai eu la chance de connaître.

Je remercie chaleureusement tous les responsables d'appareils de mesure, les mécaniciens, les informaticiens et les techniciens du laboratoire, plus précisément Christophe RACIC, François BRISSET, Juan BENITEZ, Diana DRAGOE, Jocelyn HOARAU, Gabriel CHAUDRON, Tassadit NAIT et Tanya INCEOGLU.

Je remercie aussi tous mes amis de mes années d'université, Michel MARGHERITI, Olivier GALLEA, Fred DE SIMONE, Habib MERDASSI, Emmanuelle MORA, Houda GUENIN, Hadjer BENABADJI, Laura DESLOT, Thibault LABAT, Romain BEYLERIAN, KEVIN POTENTIER, Audrey FLAVIER, ces amis formidables qui sont entrés dans ma vie et parfois qui m'ont accompagné, qui m'ont aidé et m'ont vu avancer personnellement et professionnellement. Même si certains d'entre eux ne sont plus de ce monde aujourd'hui, je pense qu'ils seraient fiers de moi s'ils étaient encore vivants.

Je n'oublie pas non plus quelques personnes proches que je connais depuis près de 10 ans et avec qui j'ai noué de relations d'amitié sincères comme Ali GAFFARY et Vafa AMIROVA, je les remercie d'avoir été là quand j'avais besoin d'eux.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin cette personne qui m'est très chère et que j'ai quelque peu délaissée ces derniers mois pour achever cette thèse. Son attention m'a accompagné tout au long de ces moments de rédaction de ce manuscrit et j'ai eu son soutien infailible même dans les moments les plus difficiles.

Tables des matières

Liste des abréviations	9
Introduction générale	11
Chapitre I – Réduction photoélectrochimique du CO₂ : Etat de l’art	13
IA. Contexte environnemental et enjeux sociétaux.	14
IA ₁ . Carbone, carbone organique et inorganique, cycle du carbone, particularité du CO ₂ . ..	14
IA ₂ . Place du carbone dans l’industrie, activités humaines et pollution.	19
IA ₃ . Effet de serre, gaz à effet de serre et réchauffement climatique.	21
IB. Systèmes électrochimiques pour la réduction du CO₂.	24
IB ₁ . Electrochimie et processus redox, notions d’oxydation/réduction, potentiels standards.	24
IB ₂ . Notion d’anode/cathode, d’électrolyte et rôle de l’électrode de référence, surtension.	25
IB ₃ . Conversion d’énergie à partir du CO ₂	27
IB ₄ . Catalyse, électrocatalyse et énergie d’activation.	29
IB ₅ . Catalyseurs homogènes et hétérogènes, ligand organique et centre métallique, rôles et propriétés de ces derniers.	32
IB ₆ . Catalyseurs déjà étudiés dans la littérature vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO ₂	36
IC. Systèmes photoélectrochimiques pour la réduction du CO₂.	39
IC ₁ . Photoélectrochimie dans la nature et photosynthèse.	39
IC ₂ . Semi-conductivité, semi-conducteurs de type « p », « n » et « i », dopage.	43
IC ₃ . Semiconducteurs déjà utilisés pour la réduction photoélectrocatalytique du CO ₂	46
ID. Objectifs du travail de thèse.	50
Chapitre II – Techniques expérimentales et méthodologies mises en œuvre.	51
IIA. Techniques d’élaboration.	52
IIA ₁ . Technique d’anodisation et traitement thermique des électrodes, dopage au carbone.	52
IIA ₂ . Couches fonctionnelles élaborées par dépôt de couches atomiques.	55
IIB. Techniques d’analyse physico-chimique.	56
IIB ₁ . Diffraction des Rayons X ou DRX.	56
IIB ₂ . Microscopie Electronique à Balayage ou MEB.	59
IIB ₃ . Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	61
IIC. Méthodes électrochimiques.	63
IIC ₁ . Voltampérométrie cyclique ou CV.	63

IIC ₂ . Mesures photoélectrochimiques par CV.	68
IID. Méthodes d'analyse de produits de réduction.	74
IID ₁ . Chromatographie en phase gazeuse (GC).	74
IID ₂ . Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ou FTIR.	78
IID ₃ . Spectroscopie de Masse ou MS.	80

Chapitre III – Électrocatalyseurs moléculaires à base de métaux de transition non-précieux (Fe, Co, Ni) pour la réduction électrochimique du CO₂.83

IIIA. Catalyseurs à base de Fer, de Nickel et de Cobalt : ligands et centres métalliques.	84
IIIA ₁ . Métaux de transition et leur utilisation comme électrocatalyseurs.	84
IIIA ₂ . Propriétés physico-chimique et catalytique des métaux de transition.	85
IIIA ₃ . Fe, Ni et Co comme centres métalliques, degrés d'oxydation possibles de ces métaux.	87
IIIA ₄ . Familles de ligands utilisés avec ces métaux comme catalyseurs, leurs différences. ...	88

IIIB. Synthèse de meilleurs catalyseurs : Critères de sélection.	89
IIIB ₁ . Choix du ligand et de centre métallique.	89
IIIB ₂ . Synthèse et mécanisme réactionnel.	90
IIIB ₃ . Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs synthétisés.	91

IIIC. Caractérisation électrochimique des électrocatalyseurs	97
IIIC ₁ . Caractérisations des électrocatalyseurs en phase homogène, effet du ligand.	97
IIIC ₂ . Caractérisations des électrocatalyseurs en phase homogène, effet des groupements chimiques attachés au ligand.	108
IIIC ₃ . Caractérisations des électrocatalyseurs en phase homogène, effet du centre électroactif couplé aux ligands peu encombrants.	114
IIIC ₄ . Discussion sur les résultats obtenus.	119
IIIC ₅ . Electrogreffage et caractérisations en phase hétérogène des catalyseurs carboxylés.	121
IIIC ₆ . Réduction électrocatalytique du CO ₂ , produits de réduction analysés.	127

IIID. Conclusion du chapitre III. 134

Chapitre IV – Nanostructuration d'électrodes à haute surface spécifique, élaboration de couches fonctionnelles et fonctionnalisation de catalyseurs pour l'électro(photo)réduction du CO₂. 135

IVA. Électrodes nanostructurées constituées de nanotubes de TiO₂	136
IVA ₁ . Description du TiO ₂ et élaboration des nt-TiO ₂ , paramètres d'anodisation.	136
IVA ₂ . Caractérisations physico-chimiques des nt-TiO ₂	140
IVA ₃ . Analyse de surface par Spectroscopie Photoélectronique X ou XPS.	148
IVA ₄ . Caractérisation photoélectrochimiques des nt-TiO ₂	155
IVA ₅ . Réduction électrochimique directe du CO ₂ sur nt-TiO ₂	159

IVB. Nanofilms de Sb₂S₃ sur nt-TiO₂: Couche fonctionnelle.	164
IVB ₁ . Caractérisations physico-chimiques des électrodes de Sb ₂ S ₃ /TiO ₂ .	164
IVB ₂ . Caractérisations photoélectrochimiques de Sb ₂ S ₃ /TiO ₂ .	166
IVB ₃ . Réduction photoélectrochimique du CO ₂ sur Sb ₂ S ₃ /nt-TiO ₂ .	172
IVC. Dépôt de catalyseur sur nt-TiO₂, technique de « Drop casting ».	174
IVC ₁ . Dépôt du NiCyclam(ClO ₄) ₂ sur nt-TiO ₂ /Ti et caractérisation des systèmes « électrode-catalyseur ».	174
IVC ₂ . Photoélectrochimie de ces systèmes, influence du catalyseur et de l'électrode.	178
IVD. Fonctionnalisation des nt-TiO₂ : Nanoprismes d'argent.	179
IVD ₁ . Nanochimie et description des nanoprismes d'argent.	179
IVD ₂ . Étapes de synthèse des nanoprismes d'argent.	180
IVD ₃ . Dépôt de np-Ag sur nt-TiO ₂ et caractérisation du système np-Ag/nt-TiO ₂ obtenu.	181
IVD ₄ . Réduction électrochimique du CO ₂ sur np-Ag/ nt-TiO ₂ .	183
IVE. Nanostructuration de NiO : Anodisation versus Calcination	187
IVE ₁ . Élaboration et caractérisations physico-chimiques du NiO nanostructuré.	187
IVE ₂ . Caractérisations photoélectrochimiques du NiO/Ni .	192
IVE ₃ . Emploi du NiO comme photocathode pour le CO ₂ .	194
IVE ₄ . Sélection de la meilleure méthode pour l'élaboration du NiO nanostructuré.	199
IVF. Conclusion du chapitre IV.	201
Conclusion Générale.	204
Références bibliographiques.	207

Liste des abréviations

A	Surface de l'électrode (m^2 ou cm^2)
ACN	Acétonitrile CH_3CN
C	Vitesse de la lumière (m/s)
Cat	Catalyseur
C	Concentration (mol/l)
CV	Voltampérométrie cyclique
DRX	Diffraction des Rayons X
D	Coefficient de diffusion (cm^2/s)
DMF	N,N-Diméthylformamide $(CH_3)_2NC(H)O$
E	Potentiel (V)
ΔE	Variation de potentiel
E^0	Potentiel standard (V)
E^N	Potentiel de Nernst (V)
EDS/EDX	Spectroscopie à dispersion d'énergie
ECS	Electrode au calomel saturé (Hg/Hg_2Cl_2)
ENH/ESH/SHE	Electrode normale/standard à hydrogène (H^+/H_2)
eV	Electronvolt
$FeCp_2^{0/+}$	Couple redox ferrocénium/ferrocène
F	Constante de Faraday (96485 C/mol)
FTIR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
$\Delta_r G$	Enthalpie libre ou Energie libre de Gibbs (J/mol)
h	Constant de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} m^2kg/s$)
k	Constant de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} m^2kg/s^2K$)
K	Constante d'équilibre
I	Intensité de courant électrique (A)
J	Densité de courant électrique (A/cm^2 ou mA/cm^2 ou $\mu A/cm^2$)
ΔJ	Variation de densité de courant
L	Ligand
M^{ox}	Forme oxydée du métal
M^{Red}	Forme réduite du métal
M	mol/l
MS	Spectrométrie de masse
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
nt	Nanotubes
np	Nanoparticules
n	Nombre d'électrons échangés
PRG	Potentiel de réchauffement global
pH	Potentiel d'hydrogène ($-\log[H^+]$)
Q	Charge électrique (C)

R	<i>Constante des gaz parfaits (8,314 J/molK)</i>
R	<i>Résistance électrique (Ω)</i>
R_{tc}	<i>Résistance au transfert de charge (Ω)</i>
SIE	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>
t_r	<i>Temps de rétention (s)</i>
Δt	<i>Variation de temps (s)</i>
T	<i>Température absolue (K)</i>
v	<i>Vitesse de balayage (mV/s)</i>
XPS	<i>Spectrométrie photoélectronique X</i>
λ	<i>Longueur d'onde (m)</i>
ν	<i>Fréquence (s^{-1})</i>
η	<i>Surtension (V ou mV)</i>

Introduction générale

Le 20^{ème} et le 21^{ème} siècle sont riches en développement industriel qui a été une très grande avancée pour l'humanité en améliorant les conditions de vie de tous les pays au monde. Cependant, ce développement industriel a été rendu possible grâce à la découverte des hydrocarbures dont la combustion a fait fonctionner les machines essentielles dans le domaine de l'agriculture, de l'automobile, de l'aviation, de la métallurgie et de l'industrie en général. La combustion des hydrocarbures permet la production d'énergie, essentielle au développement de tous les pays, mais elle est également une source d'importantes émissions de CO₂ dans l'atmosphère.

Durant ce dernier siècle, un phénomène appelé « effet de serre », étant à l'origine du réchauffement climatique intrigue les nations industrielles, plus précisément les scientifiques qui sont de plus en plus alarmants vis-à-vis du changement climatique et de l'élévation globale de la température atmosphérique à la surface de notre planète. Poursuivant cet objectif, un grand nombre de travaux de recherche afin de réduire les émissions du CO₂, pour trouver des alternatifs comme sources d'énergies ou pour mettre en œuvre des réactions permettant la transformation du CO₂ en carburants de synthèse ont été effectués, avec plus ou moins de succès.

C'est dans le contexte de ces différents constats que s'inscrivent nos travaux de doctorat portant sur les « électrodes nanostructurées pour la (photo)électroréduction du CO₂ en présence de catalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux ». Ainsi, nous avons élaboré et caractérisé des électrodes à propriétés électrocatalytiques ou photoélectrocatalytiques pour la réduction du CO₂ en d'autres molécules à haute valeur ajoutée, à l'aide de différents catalyseurs et/ou d'électrodes photoactives. Ces travaux de recherche ont été menés au sein de l'Equipe de Recherche et d'Innovation en Electrochimie pour l'Energie de l'Institut de Chimie Moléculaire et Matériaux d'Orsay / Université Paris-Saclay en collaboration avec l'entreprise Greenfish dont les activités portent sur des études techniques et de l'ingénierie.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres distincts.

Le **premier chapitre** présente en premier lieu le contexte énergétique et l'état de l'art concernant le dioxyde de carbone, sa formation à partir du carbone élémentaire, ses propriétés physico-chimiques et ses effets sur l'environnement.

En second lieu ce sont les propriétés d'oxydoréduction du dioxyde de carbone qui sont abordées et notamment les possibilités de formation d'autres molécules carbonées à partir du CO₂ et la nécessité d'utiliser des catalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux pour l'électroréduction efficace du CO₂. Les travaux déjà effectués dans la littérature concernant la catalyse de la réduction du CO₂ à l'aide des catalyseurs organométalliques et les résultats rapportés seront résumés et présentés pour donner une vision globale de ce qui a été fait dans ce domaine par rapport à ce qui a été fait dans le cadre de cette thèse et ce que celle-ci apporte en termes de valeur ajoutée.

L'influence de plusieurs paramètres clés au sein de la structure chimique de ces catalyseurs organométalliques sur leur comportement électrochimique sera mise en avant avec des exemples concrets portant sur le remplacement et la substitution des centres métalliques, des ligands chélatants, des groupements chimiques attachés à ces ligands et même des positions stéréochimiques de ces groupements chimiques qui ont tous un effet notable sur la signature électrochimique des catalyseurs organométalliques étudiés. Les électrodes métalliques simples employées dans la littérature et la réduction du CO₂ sur ces électrodes avec les avantages et les inconvénients associés seront également commentées.

Et enfin, les propriétés semiconductrices des matériaux employés et l'utilisation de la lumière comme source d'énergie seront mises en avant. Les matériaux semiconducteurs déjà exploités dans

la littérature et les informations sur leurs différences, leurs avantages et leurs inconvénients pour telle ou telle réaction seront exploitées pour adapter et opter une stratégie vis-à-vis de l'utilisation de quelques uns de ces matériaux dans le cadre de nos travaux de recherche pour la (photo)électroréduction du CO₂.

Le **second chapitre** décrit d'abord de façon succincte les méthodes d'élaboration de nos électrodes semiconductrices photoactives. Les différents dispositifs mis en œuvre (cellule d'anodisation, source courant/tension) pour l'élaboration des électrodes, leurs avantages et leurs inconvénients sont également présentés. Les techniques de caractérisations physico-chimiques employées sont ensuite introduites.

La mise en place d'une méthode expérimentale systématique pour des mesures par voltampérométrie cyclique afin d'observer et de comparer les catalyseurs organométalliques entre eux, mais aussi des mesures photoélectrochimiques réalisées sur les électrodes semi-conductrices vis-à-vis de la réduction du CO₂ seront décrites. Le principe de fonctionnement et de mesures effectuées par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie infrarouge afin d'analyser les produits gazeux obtenus ainsi que l'identification des familles de produits dans la phase liquide viendront compléter ce chapitre qui décrit la partie expérimentale de ce travail de thèse.

Le **troisième chapitre** se focalise sur la synthèse et l'étude d'électrocatalyseurs organométalliques, le choix des ligands et les principaux résultats obtenus. L'effet du ligand (phtalocyanine, porphyrine et clathrochélate) entourant un atome métallique de fer comme centre électroactif sera décrit. Ces ligands seront comparés entre eux par rapport à leur comportement électrochimique vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂.

L'effet des groupements chimiques substitués d'un même ligand entourant un même centre métallique sera également étudié et discuté vis-à-vis de leur comportement électrochimique, utilisant le clathrochélate comme ligand et le cobalt comme centre électroactif.

Enfin des électrocatalyseurs comportant un centre électroactif de nickel et des ligands de type tren et cyclam, permettront d'étudier l'effet combiné du changement du centre électroactif et du ligand chélatant.

Une fois les meilleurs catalyseurs sélectionnés vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂, les produits gazeux et liquides résultants seront identifiés (par chromatographie en phase gazeuse et par la spectroscopie infrarouge) et comparés entre eux.

Finalement, des techniques d'électrogreffage sur électrode de carbone vitreux seront mises en œuvre.

Le **quatrième chapitre** s'articulera autour de la présentation et de l'utilisation du TiO₂ comme matériau d'électrode, de sa mise en forme à l'échelle nanométrique et de sa fonctionnalisation. Les structures à fort rapport d'aspect ainsi obtenues (sous forme de nanotubes) seront fonctionnalisées par dopage au carbone, par dépôt de couches minces de matériaux photosensibles (le Sb₂S₃ en particulier) mais également par dépôt de nanoparticules/nanoprismes d'argent. De manière analogue, des électrodes nanostructurées à base d'oxyde de nickel (NiO) nanostructurés seront également élaborées.

Ces différents systèmes feront l'objet d'une caractérisation physico-chimique et électrochimique. En particulier, des résultats relatifs à la photooxydation de l'au et à la réduction électrochimique du CO₂ seront rapportés.

Une conclusion générale à la fin de ce manuscrit récapitulera les grands axes et résultats obtenus dans le cadre de notre travail ainsi que les perspectives envisagées.

Chapitre I –

Réduction photoélectrochimique du CO₂ :

Etat de l’art

IA. Contexte environnemental et enjeux sociétaux

IA₁. Carbone, carbone organique et inorganique, cycle du carbone, particularité du CO₂

Le carbone, à l'origine de toute forme de vie sur Terre est un élément omniprésent dans l'espace, dans la nature et dans les civilisations humaines sous de multiples formes. Dans l'espace, le carbone est présent sous forme de composés organiques et inorganiques, formant les nuages d'atmosphères et/ou les lacs gelés en permanence de certaines planètes et satellites naturels^(I-1). Sous sa forme dite « organique », le carbone est présent dans la composition des énergies fossiles et dans la matière vivante et morte formant la biomasse. Sous sa forme dite « inorganique », le carbone fait partie des éléments constitutifs des récifs de corail, de la quasi-totalité des coquillages d'animaux marins et du groupe de minéraux appelés « carbonates » et « carbures »^(I-2). La **Figure I-1** montre les innovations les plus marquantes dans l'histoire de l'humanité qui ont toutes utilisé le carbone et/ou ses composés.



Figure I-1 : Les utilisations primitives, mais aussi les plus marquantes du carbone sous ses différentes formes comme sources de chaleur et/ou de lumière. De gauche à droite : Feu de bois, bougie de cire d'abeille, lampe à pétrole, ampoule à incandescence à filament de carbone.

Le carbone est un élément dit « léger », le plus léger du 14^{ème} groupe du tableau périodique des éléments, dont la masse molaire est de 12 g/mol^(I-3). Dans sa forme élémentaire, il se retrouve sous de multiples formes allotropiques, à savoir le graphite, le diamant, la lonsdaléite, le carbone vitreux et la famille des fullerènes dont les apparences physiques respectives sont montrées sur la **Figure I-2**.

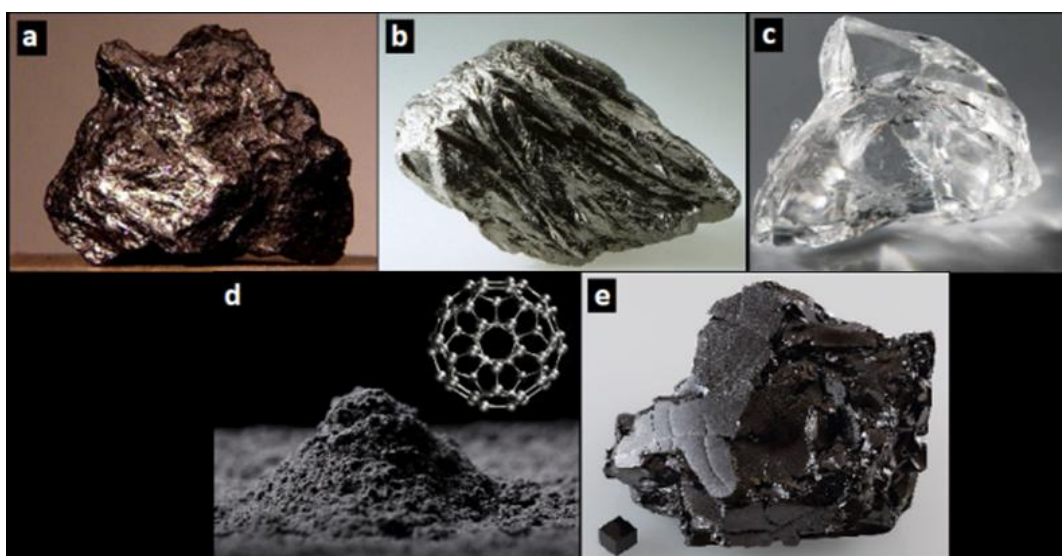


Figure I-2 : Formes allotropiques du carbone : a-Lonsdaléite ; b-Graphite ; c-Diamant ; d-Fullerènes ; e- Carbone vitreux.

Le carbone possède 4 isotopes connus, dont 3 principaux illustrés sur la **Figure I-3**, parmi lesquels deux sont stables.

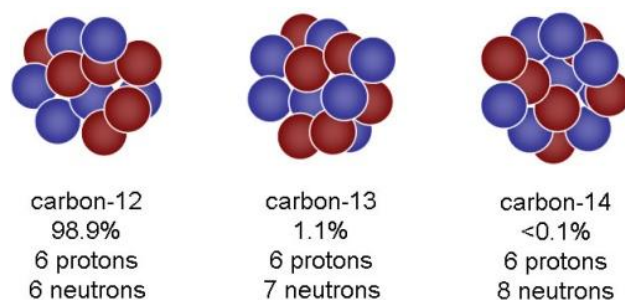


Figure I-3 : Les trois isotopes principaux du carbone.

Les composés carbonés dits « organiques » peuvent être distingués de ceux dits « inorganiques » par la présence des liaisons covalentes de types C-H, C-C (alcane), C=C (alcène), C≡C (alcyne), C-NR₂ (amines), C=NR (imines), C≡N (nitriles), C=S (thiocarbonyle), C=O (carbonyle) et COOH (carboxyle) car la quasi-totalité des molécules organiques contiennent au moins l'une de ces liaisons. Les composés dits « inorganiques » par contre sont soit des molécules de carbone tetrahalogéné comme CF₄, CCl₄, CBr₄ et de carbone dichalcogéné comme CO₂, CS₂, CSe₂ ou COCl₂ (phosgène), soit celle qui contiennent des groupements chimiques comme des carbonates (CO₃²⁻), des cyanures (CN⁻), des cyanates(CNO⁻), des thiocyanates(CNS⁻), des carbures ioniques (C⁴⁻) et des ligands carbonyles (-CO).

Parmi les réserves naturelles de molécules carbonées se trouve l'humus du sol qui est composé de 58 % de carbone organique en moyenne⁽¹⁻⁶⁾. Les matières organiques du sol libèrent du dioxyde de carbone en se décomposant sous l'influence du climat et des conditions ambiantes du sol. Les composés carbonés, qu'ils soient organiques ou inorganiques sont indispensables au cycle du carbone (**Figure I-4**), cycle naturel qui transforme des molécules carbonées en d'autres molécules carbonées soit en emmagasinant, soit en libérant de l'énergie.

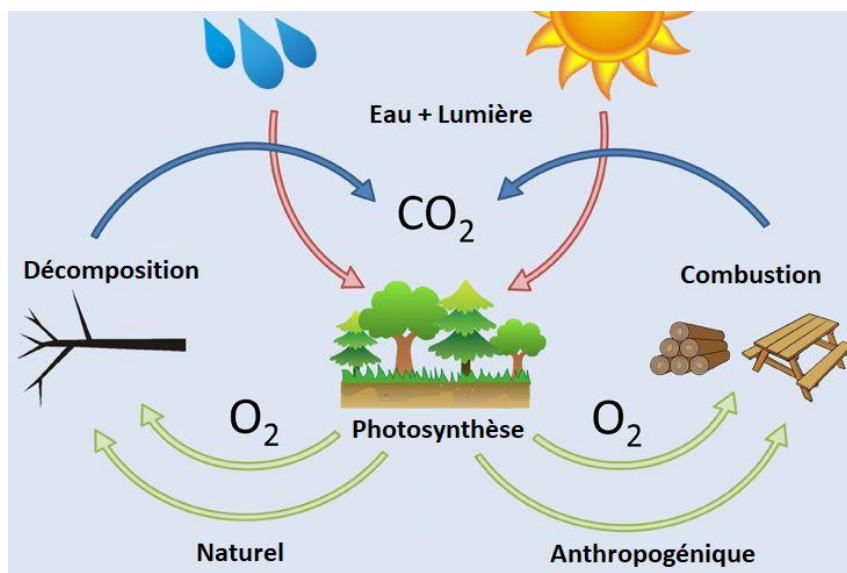


Figure I-4 : Schéma simplifié du cycle de carbone comprenant la décomposition naturelle, la combustion anthropogénique et le retour au stade de départ par photosynthèse du CO₂. Source : <https://boku.ac.at/wabo/center-for-carbon-management>

A côté de ce cycle biologique court, il existe un cycle géologique lent stockant le carbone sous forme de calcaire, c'est-à-dire les carbonates. Le calcaire provient des coquilles d'organismes marins tandis que les hydrocarbures sont formés par enfouissement de sédiments organiques issus des plantes. L'utilisation et la combustion de ressources fossiles par l'homme représente actuellement un court-circuit de ce cycle de transformation naturelle lente vers le cycle court

dominant largement les processus de régénération naturelle. Ceci conduit à une accumulation rapide du CO₂ dans l'atmosphère, accélérant le réchauffement climatique par effet de serre, et d'une acidification des océans pouvant perturber la vie marine par abaissement du pH car le CO₂ se dissout bien dans l'eau en formant de l'acide carbonique (H₂CO₃) et ceci abaisse le pH du milieu comme illustré sur la **Figure I-5**.

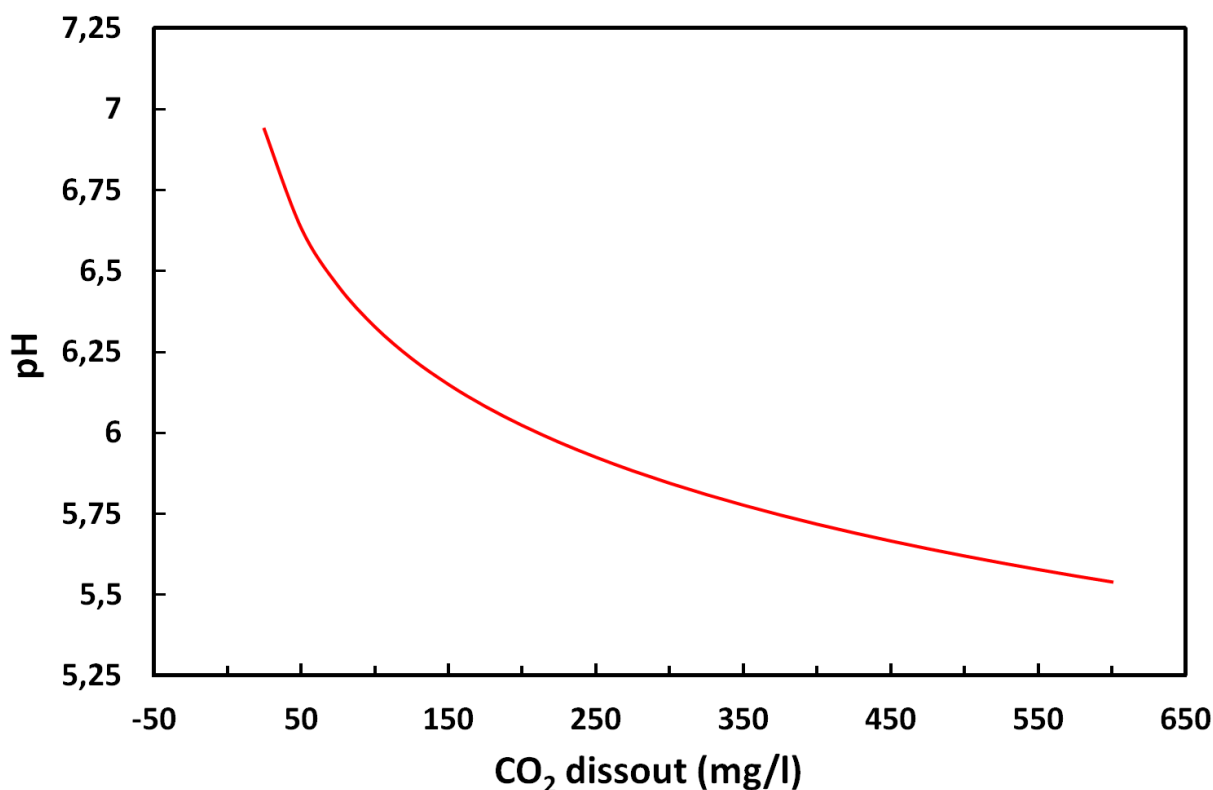


Figure I-5 : Variation du pH en fonction de la quantité de CO₂ dissout dans l'eau. Source : Cupp, Aaron et al. (2017). Using dissolved carbon dioxide to alter the behavior of invasive round goby. *Management of Biological Invasions*. 8. 567-574. 10.3391/mbi.2017.8.4.12.

Le carbone possède deux oxydes connus, le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂) dont les structures chimiques sont montrées sur la **Figure I-6**. Le monoxyde de carbone est un gaz dans les conditions normales de température et de pression dans lequel le carbone est au degré d'oxydation +II.

Ce gaz est toxique dû à la charge négative sur l'atome de carbone qui est triplement lié à l'atome d'oxygène. Cette charge négative sur le carbone lui donne des propriétés de ligand et le rend très réactif, si avide pour les métaux chargés positivement qu'il est capable de se lier à ces métaux de façon extrêmement stable, rendant quasi-impossible toute autre liaison d'un autre élément à ces métaux. Cette propriété du monoxyde de carbone de s'approprier les métaux chargés positivement est à l'origine de l'empoisonnement au monoxyde de carbone.



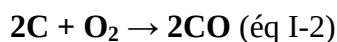
Figure I-6 : Les 2 oxydes principaux de carbone, à gauche le monoxyde de carbone, à droite le dioxyde de carbone.

Le monoxyde de carbone est aussi un réducteur fort utilisé pour réduire les oxydes de métaux dans les hauts fourneaux en industrie métallurgique. Au cours de ce processus, il réduit l'oxyde à son métal et s'oxyde à son tour en CO₂. Cet oxyde où le carbone est trivalent, rare pour un élément du 14^{ème} groupe du tableau périodique, peut être obtenu de plusieurs façons possibles, dont le

vaporeformage des alcanes dont la réaction générale est donnée par l'**Equation I-1**.



Le CO se forme par la combustion incomplète de la matière organique qui contient jusqu'à 80% de carbone en poids (**Equation I-2**).



Mais il est aussi possible de l'obtenir avec de la vapeur d'eau passée à travers le charbon porté au rouge (**Equation I-3**). Lors de cette réaction le carbone du charbon réduit l'eau à la place de l'oxygène dans l'**Equation I-2**.



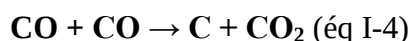
Il est quasiment impossible de séparer l'atome de carbone trivalent de l'atome de l'oxygène auquel il est lié. Cette triple liaison de longueur 112 pm est la plus forte de toutes les liaisons covalentes connues en chimie, suivie de la triple liaison au sein de la molécule de N₂ comme montré dans le **Tableau I-1** qui liste les liaisons covalentes et leur force mesurée en kJ/mol.

1. *Tableau I-1 : La force des liaisons covalentes connues en chimie, donné en kJ/mol. Source : IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version "Bond dissociation energy".*

Energies de liaison (kJ/mol)

H-H 436	H-I 295	C-F 439	N-O 200	O-Cl 205	P-P 215	Si-I 215
H-C 415	C-C 345	C-Si 360	N-F 270	O-I 200	P-S 230	S-S 215
H-N 390	C=C 611	C-P 265	N-P 210	Br-Br 190	P-Cl 330	S-Cl 250
H-O 464	C≡C 837	C-S 260	N-Cl 200	Br-I 180	P-Br 270	S-Br 215
H-F 569	C-N 290	C-Cl 330	N-Br 245	F-F 160	P-I 215	Cl-Cl 243
H-Si 395	C=N 615	C-Br 275	O-O 140	F-Si 540	Si-Si 230	Cl-Br 220
H-P 320	C≡N 891	C-I 240	O=O 498	F-P 489	Si-P 215	Cl-I 210
H-S 340	C-O 350	N-N 160	O-F 160	F-S 285	Si-S 225	I-I 150
H-Cl 432	C=O 741	N=N 418	O-Si 370	F-Cl 255	Si-Cl 359	
H-Br 370	C≡O 1080	N≡N 946	O-P 350	F-Br 235	Si-Br 290	

Comme cette triple liaison est quasiment impossible à rompre, l'augmentation de la température jusqu'à 900°C ne sépare pas cette molécule en ses éléments constitutifs, au contraire, elle le rend plus stable, phénomène rare chez les molécules gazeuses. La diminution de la température jusqu'à 400°C la soumet à une réaction de dismutation donnée par l'**Equation I-4**, dans laquelle la même molécule de CO joue le rôle d'oxydant et de réducteur en même temps.



Le carbone élémentaire ayant une configuration électronique de 1s² 2s² 2p², il devient évident à voir que les composés de carbone les plus stables doivent contenir le carbone au degré d'oxydation +IV, comme les espèces CCl₄, CF₄ ou CO₂, c'est-à-dire avec la configuration électronique de 1s² 2s¹ 2p³ ayant quatre électrons non appariés. Donc le dioxyde de carbone (CO₂), contrairement à son monoxyde (CO) qui a été cité plus haut, doit être très stable et très peu réactif au niveau

électronique, ce qui le rend très difficile à perturber et à exciter, donc à réduire en dessous de l'état d'oxydation +IV. Ceci explique pourquoi ce gaz s'accumule dans l'atmosphère avec une longue durée de vie et que seuls quelques catalyseurs naturels ou artificiels sont capables de le réduire avec plus ou moins d'efficacité.

Contrairement à sa stabilité au niveau redox, le CO_2 est relativement actif au niveau acido-basique. C'est un oxyde acide, ce qui veut dire qu'il forme l'acide carbonique (H_2CO_3 , diacide faible avec des pK_a de 6,37 et 10,32 respectivement)⁽¹⁻⁷⁾ en se dissolvant dans l'eau (boissons gazeuses contiennent du CO_2 dissous, par exemple) ou des sels de carbonates en se combinant aux bases de métaux alcalins ou alcalino-terreux de façon immédiate. Ainsi sa solubilité augmente de façon drastique si le CO_2 est dissous dans un milieu basique que dans un milieu neutre ou acide comme c'est montré sur la **Figure I-6**.

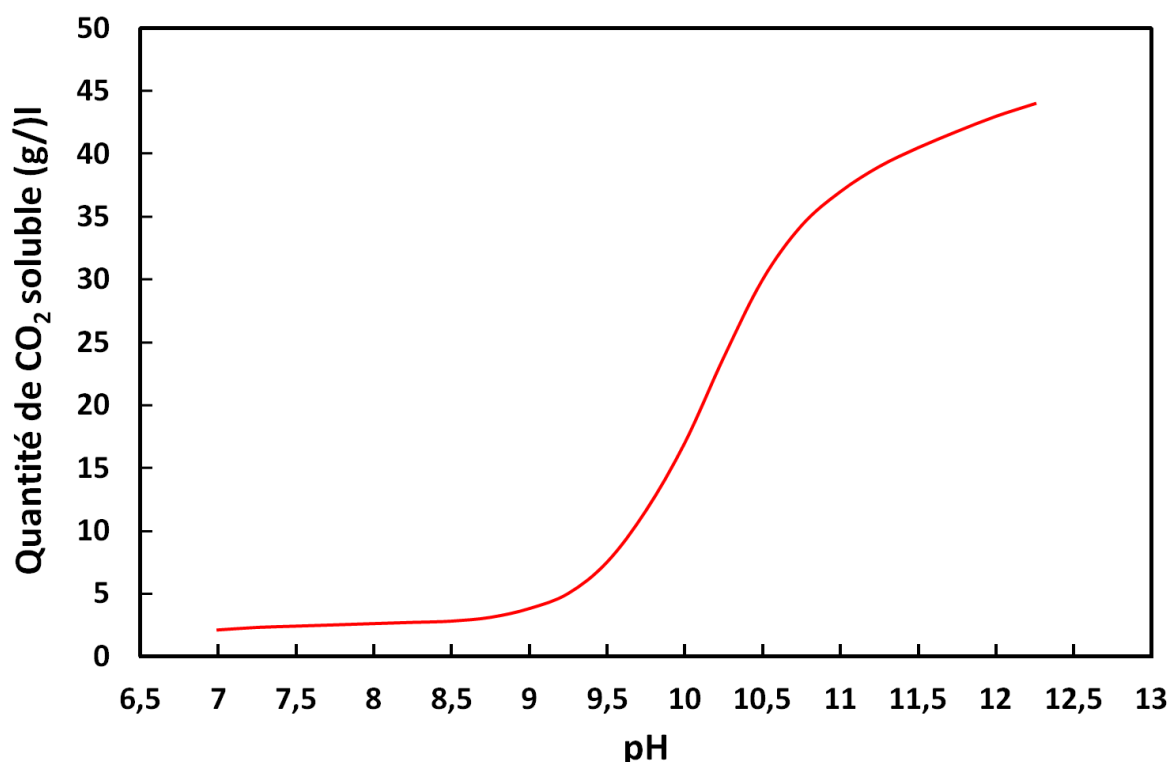


Figure I-6 : Solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction du pH. Source : <https://www.tomocon.eu/wp-content/uploads/2019/08/Precipitation-of-calcium-carbonate-IPIC2.pdf>

Lorsque le pH augmente, le CO_2 se lie aux OH^- du milieu pour former l'anion hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Aux valeurs de pH plus basiques (plus grandes) cet anion hydrocarbonate (HCO_3^-) se fait déprotoner par les OH^- à son tour et se transforme en anion carbonate CO_3^{2-} . Ainsi la consommation du CO_2 pour former l'anion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et sa transformation suivante en anion carbonate CO_3^{2-} consomment d'avantage de CO_2 , diminuant sa quantité dissoute dans le milieu et par ce fait, rend possible la continuité de sa dissolution. Comme il est possible de voir sur le graphe de la **Figure I-6**, entre 5 unités de pH, il est possible de dissoudre à peu près 20 fois plus de CO_2 dans l'eau, passant de 2g/l à pH= 7 à 45 g/l à pH=12.

Les océans contiennent près de 60 fois plus de carbone que le réservoir atmosphérique⁽¹⁻⁸⁾. Le CO_2 dissous réagit avec l'eau pour donner de l'acide carbonique H_2CO_3 , lui-même en équilibre avec l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} . La forme HCO_3^- représente près de 95% du carbone océanique.

IA₂. Place du carbone dans l'industrie, activités humaines et pollution

Avant de s'intéresser à la place du carbone dans l'industrie et de l'influence de l'activité anthropologique sur le taux de CO₂ dans l'atmosphère, il faut regarder quelles sont les sources et réserves principales du CO₂ sur Terre. Le CO₂ étant l'étape ultime de la combustion des molécules carbonées par l'activité humaine, analyser la quantité de ces molécules carbonées stockées dans la nature peut donner une idée globale de la quantité qui peut être émise en dehors du cycle naturel du carbone déjà en place.

Il faut savoir que le carbone est stocké au sein de différents composés dans des milieux appelés réservoirs naturels dont les capacités, les masses, les surfaces, les profondeurs et les natures respectives diffèrent les uns des autres (**tableau I-2**). La masse de ces réservoirs joue un rôle important dans la mesure d'exploitabilité du carbone stocké qui reste toutefois moindre que la masse totale de ces réservoirs eux-mêmes.

Plus généralement, il est possible de rapporter ces quantités à la superficie totale de la Terre (510 millions de km² soit 510×10^{12} de m²), de sorte que 1 kg/m² corresponde à un total de 510 Gt de carbone. L'atmosphère contient actuellement 1,69 kg/m² de carbone sous forme de CO₂ bien mélangé par les vents issus de la différence de température et de pression entre plusieurs endroits. Cette quantité peut facilement se déduire de la concentration atmosphérique en CO₂, actuellement 400 ppmv (un ppmv = partie par million, indiquant une proportion de 10⁻⁶ en volume, soit en nombre de molécules). Et une augmentation de 1 ppmv correspond à 2,15 Gt de CO₂.

Tableau I-2 : Sources de CO ₂ principale sur Terre		
Milieu où se trouve le carbone.	Masse en Gigatonnes (Gt)	Concentration surfacique (kg/m ²)
Atmosphère (en 2015)	860	1,69
En solution dans les océans	38000	76
Biomasse dans les océans	3	0,006
Végétation terrestre	500	1
Humus dans le sol	2000	4
Hydrocarbures fossiles (houille, pétrole, gaz)	10000000 dont 2000 exploitable	20000 dont 4 pour la partie exploitable
Roches carbonatées (Calcaire CaCO ₃ , magnésite MgCO ₃)	70000000	140000

D'après les données⁽¹⁻⁹⁾ du **Tableau I-2**, il devient évident que les plus grandes sources de CO₂ sont les roches sédimentaires carbonatées. Cependant, dans ces roches, le carbone étant déjà sous forme de carbonates, c'est-à-dire au degré d'oxydation +IV, leur combustion (oxydation) et leur utilisation comme source d'énergie n'est plus possible. Les carbonates comme le CO₂, sont la forme ultime du carbone dans la nature. Ceci est pareil pour les 38000 Gt de CO₂ dissout dans les océans.

L'humus n'étant pas efficacement exploitable pour en extraire le carbone organique, il revient aux hydrocarbures fossiles d'endosser le rôle de premières sources de carbone « utilisable » sur Terre, car contrairement aux carbonates dans les roches, aux hydrocarbonates dans les océans et au CO₂ dans l'atmosphère, le degré d'oxydation du carbone au sein des molécules d'hydrocarbure n'est pas +IV, ces molécules sont donc chimiquement oxydables et leur oxydation (leur combustion par l'air) libère de l'énergie sous forme de lumière et de chaleur.

Quand ils sont sous forme liquide, ce sont plutôt des alcanes légers et lourds mélangés aux hydrocarbures aromatiques avec des gaz dissous comme les hydrocarbures légers, ainsi que des gaz comme NH₃, H₂S, O₂ et de l'eau. La méthanisation et la fossilisation de la biomasse pendant des millénaires nécessitant des conditions favorables, la réduction du carbone végétal en hydrocarbures

ne s'est pas réalisée de façon homogène sur tout le globe terrestre comme il est possible de voir ceci en fonction du contraste entre pays illustré sur la **Figure I-7**.

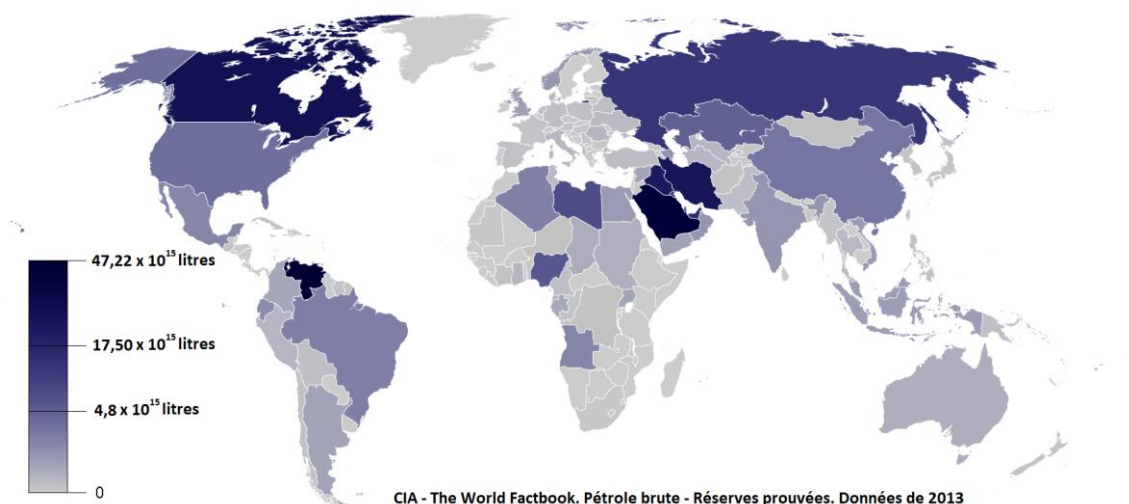


Figure I-7 : Réserves prouvées d'hydrocarbures au monde, données de 2013.

Quand ils sont sous forme gazeuse par contre, ce sont principalement des alcanes, alcènes ou alcynes légers, à savoir le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'éthylène, l'acétylène etc. Le gaz naturel utilisé dans les foyers pour cuire les aliments est principalement constitué du méthane en majorité et de l'éthane en petite proportion. Tout comme le pétrole, la répartition du gaz naturel n'est pas homogène sur Terre.

Contrairement aux hydrocarbures, le charbon n'est pas issu d'une dégradation et d'une fossilisation complète, mais partielle. Et en fonction du pourcentage du taux de fossilisation, le charbon se trouve sous 4 formes principales, chacune formant une étape de transformation de la matière organique en un bloc sédimentaire combustible, plus ou moins riche en carbone, de couleur noire ou marron foncé dont les apparences sont illustrées sur la **Figure I-8**.

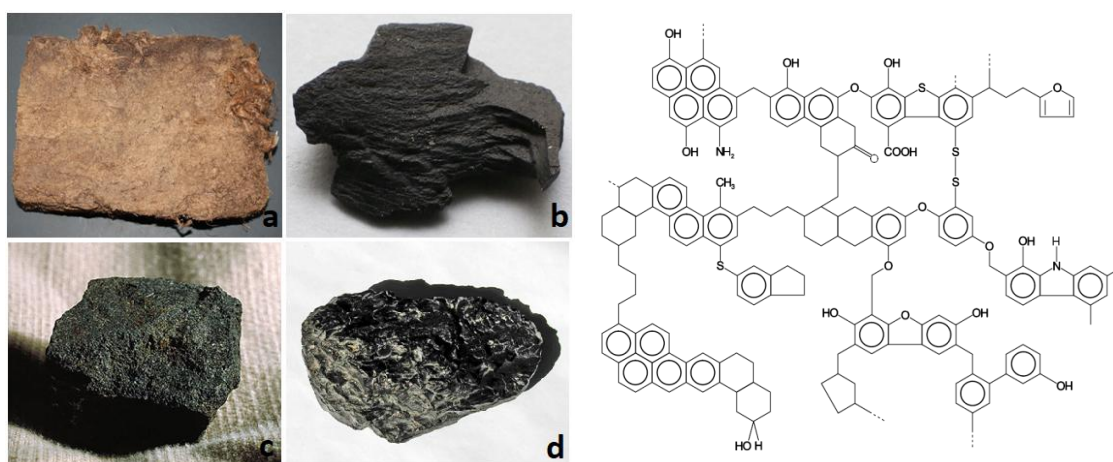


Figure I-8 : Formes principales du charbon : a-Tourbe ; b-Lignite ; c-Houille ; d-Anthracite et sa structure chimique (à droite).

La tourbe contient moins de 60% de carbone, le lignite en contient jusqu'à 70%, la houille jusqu'à 86% et l'anthracite jusqu'à 92%. Le pouvoir calorifique de ces types de charbon diffère également, il n'est que 15 MJ/kg pour la tourbe, 17-18 MJ/kg pour le lignite, 23-33 MJ/kg pour la houille et 32-33 MJ/kg pour l'anthracite⁽¹⁻¹⁰⁾. La dégradation et transformation de la matière organique en carbone fossilisé sont les plus avancées au sein de l'anthracite et étant composé presque du même matériau jusqu'à 92%, il forme une structure chimique unique (**Figure I-8**), très différente du gaz naturel ou du pétrole.

Ainsi ces 3 principales sources de carbone, à savoir le pétrole, le gaz naturel et le charbon couvrent la quasi-totalité de l'émission anthropologique de CO₂. En 2017, la combustion du charbon a engendré 44% des émissions de CO₂ contre 34,5 % pour le pétrole et 20,5 % pour le gaz naturel. Lors de l'extraction de ces hydrocarbures, la pollution atmosphérique, marine et phréatique augmente. Lors de la production et de transport du pétrole en mer, le déversement accidentel ou non du pétrole brut couvre la surface de la mer, tue les poissons et les invertébrés en empêchant la pénétration de l'oxygène dans l'eau. Les oiseaux et mammifères sont tués à cause du lavage et dissolution de la graisse couvrant leur plumes ou leur duvet par le pétrole déversé. Ainsi cela les empêche de se garder secs et thermiquement isolés comme nous pouvons le constater sur les photographies réalisées (**Figure I-9**) lors de ces catastrophes anthropogéniques dues à l'exploitation des sources de carbone.



Figure I-9 : Catastrophes et pollutions dues à l'extraction de pétrole. En haut à gauche : Pollution atmosphérique lors d'une incendie pétrolière en mer. En bas à gauche : Pollution marine due aux déversements de pétrole dans la mer. Au milieu : Mort massive des poissons à cause d'un manque d'oxygène engendré par le pétrole en surface de l'eau. En haut à droite : mammifère aquatique dont le duvet est rendu perméable à l'eau par le pétrole. En bas à droite : Oiseau marin qui ne peut plus se nourrir à cause du lavage de la graisse naturelle de ses plumes par le pétrole.

IA₃. Effet de serre, gaz à effet de serre et réchauffement climatique

Il existe des molécules comme le CO₂ émis lors de la combustion des énergies fossiles qui s'accumulent et restent dans l'atmosphère avec des durées de vie plus ou moins longues suivant leur réactivité chimique et stabilité thermodynamique. L'atmosphère terrestre étant chauffée par des rayonnements solaires durant le jour, ces molécules absorbent une partie de ces rayonnements. La partie thermique (les infrarouges, $\lambda > 800\text{nm}$) de ces rayonnements absorbés augmente la vibration des liaisons chimiques au sein de ces molécules. Tout rayonnement est caractérisé par une fréquence ou une longueur d'onde. L'énergie d'un rayonnement lumineux est directement liée à sa longueur d'onde par l'**Equation I-5** :

$$E = h\nu = hc/\lambda \text{ (eq I-5)}$$

Avec

E = Energie du rayonnement (J)

ν = Fréquence du rayonnement (s⁻¹)

c = Vitesse de la lumière (m/s)

λ = Longueur d'onde du rayonnement (m)

h = Constante de Planck ($h \approx 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

Les rayonnements énergétiques à faible longueur d'onde (les ultraviolets, $\lambda < 400 \text{ nm}$) arrivent sur Terre sous forme de lumière ionisante invisible et cette irradiation est atténuée et cessée lorsque le soleil se couche. Par contre, la partie à forte longueur d'onde de ces rayonnements (les infrarouges

$\lambda > 800 \text{ nm}$) est réfléchi par la Terre et l'atmosphère vers l'espace comme c'est illustré schématiquement sur la **Figure I-10**. Mais comme la totalité de l'énergie thermique correspondant à la partie infrarouge de ces rayonnements n'est pas complètement réfléchi par la Terre (et son atmosphère) vers l'espace, la partie absorbée de cette énergie thermique se trouve piégée par les molécules dites « à effet de serre » et est transformée en énergie cinétique qui fait vibrer les liaisons chimiques au sein de ces molécules.

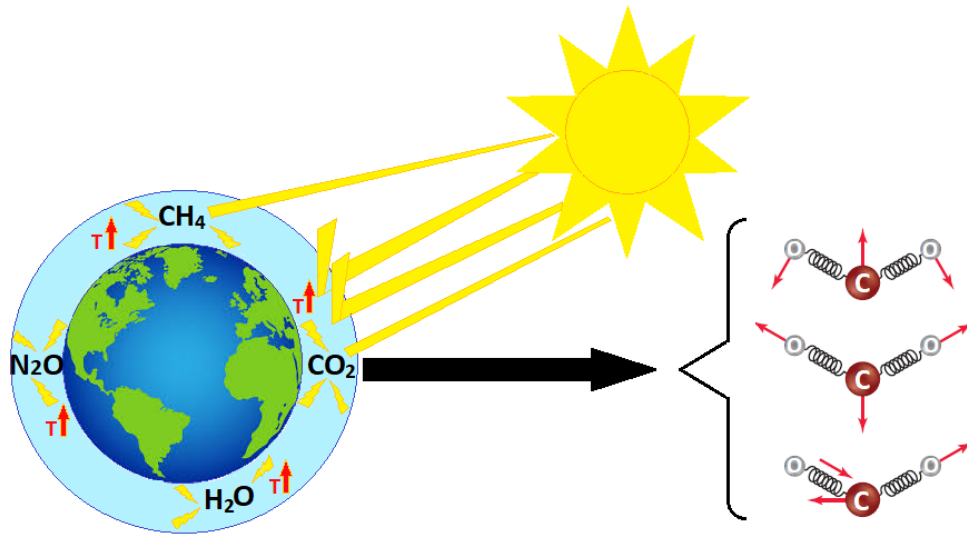


Figure I-10 : A gauche : Schéma du réfléchissement des rayonnements solaires par la Terre et son l'atmosphère. A droite : Types de vibrations créées au sein des molécules « à effet de serre » lors de l'absorption de la partie non réfléchi de ces rayonnements.

Cette vibration thermique perdure tant que l'énergie infrarouge absorbée n'est pas dissipée au sein de ces molécules et ces molécules relâchent cette énergie sous forme thermique même si le soleil, c'est-à-dire la source de rayonnement n'est plus là. Et ce relâchement d'énergie se poursuit sous forme de rayonnement thermique, montré par l'**Equation I-6** :

$$E = kT \text{ (ég I-6)}$$

Avec

E = Energie thermique (J)

T = Température (K)

k = Constante de Boltzmann ($k \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

Ce rayonnement thermique issu de la vibration de certaines molécules augmente la température globale, phénomène physique appelé « Effet de serre ». Cet effet de serre trouve son origine dans l'absorption thermique des rayonnements solaires par les molécules ayant un moment dipolaire « μ ». Toutes les molécules n'ont pas ce moment dipolaire « μ » et donc celles qui ne l'ont pas n'ont aucune influence sur l'effet de serre. Ce moment dipolaire « μ » est la somme vectorielle des différences d'électronégativité entre les atomes constituant la molécule en question.

Les molécules n'ayant aucun moment dipolaire, telles que N_2 ($\approx 78\%$ de l'atmosphère) et O_2 ($\approx 21\%$ de l'atmosphère), ainsi que Ar ($\approx 1\%$ de l'atmosphère) ne participent pas à l'augmentation de la température par effet de serre.

La vapeur d'eau piégée dans l'atmosphère est la première cause de l'effet de serre ^(I-11) car cette molécule présente une forte différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Mais la vapeur d'eau ayant une concentration presque stable dans le temps, due à l'évaporation des océans et la retombée des pluies, cette augmentation de la température atmosphérique vient du CO_2 , la 2^{ème} molécule responsable de l'effet de serre comme nous pouvons le voir sur le **tableau I-3**.

Tableau I-3 : Principaux gaz à effet de serre avec leurs concentrations, leur durée de vie moyenne, ainsi que leur potentiel de réchauffement global (PRG) dans l'atmosphère. Source : Intergovernmental Panel on Climate Change Fifth Assessment Report. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter08_FINAL.pdf

Concentrations atmosphériques en volume, durée de séjour et potentiel de réchauffement des principaux gaz à effet de serre

Gaz à effet de serre	Formule	Concentration préindustrielle	Concentration actuelle	Durée de séjour (ans)	PRG à 100 ans
Vapeur d'eau	H ₂ O	3 ‰	3 ‰	~0,02 (1–2 semaines)	ns
Dioxyde de carbone	CO ₂	280 ppm	412 ppm	100	1
Méthane	CH ₄	0,6 à 0,7 ppm	1,8 ppm	12	25
Protoxyde d'azote	N ₂ O	0,270 ppm	0,327 ppm	114	298
Dichlorodifluorométhane (CFC-12)	CCl ₂ F ₂	0	0,52 ppb	100	10 900
Chlorodifluorométhane (HCFC-22)	CHClF ₂	0	0,105 ppb	12	1 810
Tétrafluorométhane	CF ₄	0	0,070 ppb	50 000	7 390
Hexafluorure de soufre	SF ₆	0	0,008 ppb	3 200	22 800

Contrairement à la quantité de la vapeur d'eau dans l'atmosphère qui est d'origine naturelle et en quantité invariable par les activités anthropogéniques, la quantité de CO₂ varie fortement dans les zones industrielles et urbaines. La combustion des ressources fossiles comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon sont les principales sources d'émission du CO₂. L'émission de ces gaz à effet de serre, plus particulièrement du CO₂ vient des pays industrialisés qui sont aussi les plus gros consommateurs des ressources fossiles (**Figure I-11**).

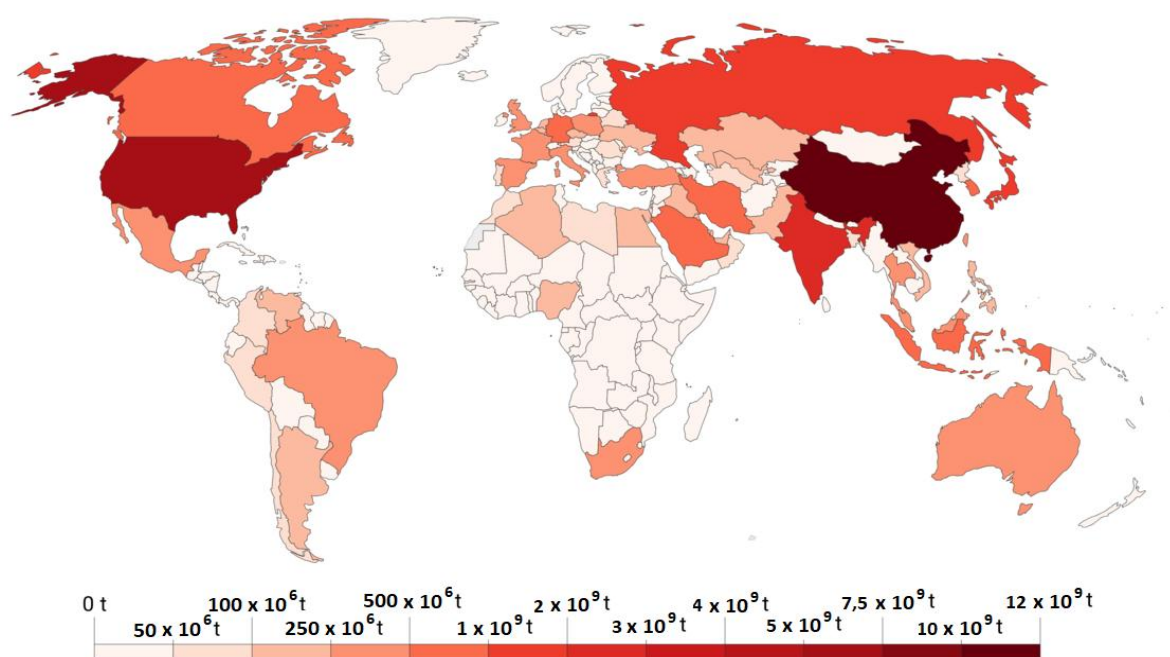


Figure I-11 : Émissions globales de CO₂ par an et par pays en 2016. Source : <https://ourworldindata.org/co2-emissions>

Cette augmentation de température par les gaz ayant un moment dipolaire vient en grande partie par le CO₂ anthropogénique car sa concentration est très élevée devant le reste (sauf devant celle de la vapeur d'eau) de ces gaz, mais d'autres gaz avec un plus grand PRG (Potentiel de Réchauffement Global, voir le tableau cité plus haut) comme CF₄, CCl₂F₂ ou SF₆ sont également, voir même plus « dangereux », surtout ayant une durée de vie extrêmement longue comparée à celle du CO₂, dû à leur stabilité cinétique et thermodynamique.

La déforestation actuelle diminuant fortement les surfaces vertes, la quantité absorbable par la flore terrestre diminue d'avantage et participe indirectement à l'augmentation du CO₂ atmosphérique, sans parler des feux de forêt naturels qui ont lieu dans plusieurs continents tous les ans qui participent à ce réchauffement climatique. Le cycle naturel du carbone est aussi affecté par ce réchauffement climatique de telle sorte qu'il dépend du climat et réciproquement.

Le CO₂ et le méthane atmosphériques contribuent à l'effet de serre et une augmentation de leur taux est l'un des facteurs principaux ayant une influence sur cette augmentation globale de la température. Le réchauffement climatique à son tour diminue la dissolution du CO₂ dans les océans comme expliqué plus haut. Si cette température augmente, la capacité de stockage inorganique des océans diminue et ils se mettent à rejeter eux-mêmes du CO₂ dissout. L'enclenchement d'un tel cercle se rajoute aux activités anthropologiques, rendant la situation très alarmante.

IB. Systèmes électrochimiques pour la réduction du CO₂

IB₁. Électrochimie et processus redox, notions d'oxydation/réduction, potentiels standards

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui étudie les phénomènes chimiques avec le transfert d'un ou plusieurs électrons entre réactifs comme le montre si bien le nom de ce domaine, composé de mot électro (venant d'électron) et chimie. C'est un domaine de la chimie tellement vaste qu'il prend une place à part dans les études. Beaucoup de phénomènes bien connus du grand public sont de nature électrochimique, comme la formation de la rouille sur le fer, la transformation du vin en vinaigre, la fermentation du blé en bière, le noircissement des objets en argent, la combustion du bois etc. Même la respiration humaine et animale, qui nécessite un apport en O₂ avec un rejet de CO₂ est de nature électrochimique.

Il arrive souvent que dans les milieux électrochimiquement réactifs, il y ait plusieurs oxydants et plusieurs réducteurs. Les réactions redox correspondantes se font alors préférentiellement de façon spontanée entre certains de ces réactifs au lieu les faire intervenir tous en même temps. Dans un milieu donné avec plusieurs couples redox présents, la réaction majoritaire se fait de façon préférentielle entre l'oxydant du couple redox ayant le plus haut Potentiel de Nernst avec le réducteur du couple redox ayant le plus bas Potentiel de Nernst. Ce Potentiel de Nernst d'un couple dépend du Potentiel Standard de ce couple, noté E⁰, de la température du milieu, ainsi que de la constante d'équilibre de la réaction redox qui elle-même dépend de l'activité des espèces mis en jeu.

Pour une réaction redox de forme Ox + ne⁻ = Red, ce potentiel se trouve sous la forme donnée par l'**Equation I-7**.

$$E^N_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (\text{eq I-7})$$

Avec:

E^N_{Ox/Red} : Le potentiel de Nernst du couple Ox/Red en Volt,

E⁰_{Ox/Red} : Le potentiel standard du couple Ox/Red en Volt

R : La constante des gaz parfaits (R ≈ 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T : La température absolue en Kelvin

n : Le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction redox Ox + ne⁻ = Red

F : La constante de Faraday (F ≈ 96 485 C/mol)

E⁰_{Ox/Red} est la grandeur clé pour prédire les réactions faisant intervenir le couple en question. Cette grandeur est souvent calculée et donnée par rapport au potentiel de l'ENH (Électrode Normale à Hydrogène) pour les espèces communes comme c'est illustré par le **Tableau I-4**.

Tableau I-4 : Potentiels standards par rapport à ENH des espèces inorganiques communes. Source : <https://sites.google.com/a/ramapocentral.net/ap-chemistry/chapter-17-electrochemistry/standard-reduction-potentials>

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	1.99	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.16
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1.60	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.036
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.35
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.21	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.50
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.73
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.09	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	1.00	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	0.99	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.954	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	-2.23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.37
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.80	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.68	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.90
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.92
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.52		

IB₂. Notion d'anode/cathode, d'électrolyte et rôle de l'électrode de référence, surtension

Les conducteurs électriques jouant le rôle de surface où se déroulent les réactions électrochimiques sont appelés «électrodes». La quasi-totalité des électrodes sont des solides et il y a deux types d'électrode au niveau électrochimique : L'anode qui est le siège des réactions d'oxydation et la cathode qui est le siège des réactions de réduction. Ces électrodes dans un système électrochimique sont trempées dans un milieu appelé électrolyte qui est un conducteur ionique et isolant électronique.

Outre l'anode et la cathode, il existe une troisième électrode, très utilisée dans la recherche (mais absente en industrie de l'électrolyse) appelée « électrode de référence » qui est composée d'un couple redox ayant un potentiel fixe et connu. Elle sert à mesurer la différence de potentiel que prend l'anode ou la cathode par rapport au potentiel de ce couple « témoin ».

L'électrode de référence la plus utilisée dans la littérature est celle du couple H^+/H_2 également notée ENH qui a une valeur de 0 V par définition. Dans la recherche par contre, étant difficile et dangereux à mettre en place, cette électrode de référence à hydrogène est remplacée par d'autres couples comme le mercure/calomel dont $E(Hg/Hg_2Cl_2)$ vaut 0,241 V/ENH, l'argent/chlorure d'argent dont $E(Ag/AgCl)$ vaut 0,197 V/ENH ou le cuivre/sulfate de cuivre dont $E(Cu/CuSO_4)$ vaut 0,314 V/ENH, ces couples ayant tous un potentiel redox différent de celui du couple H^+/H_2 dont la conversion de l'un à l'autre reste aisée.

Il y a également un autre paramètre qui influe fortement les valeurs réelles des potentiels à attendre pour démarrer les réactions redox. Ce paramètre est appelé la surtension. Elle se note η et est mesurée en Volt tout comme le potentiel thermodynamique qui est connu et tabulé pour chaque couple redox. La surtension est négative pour une réaction de réduction et positive pour une réaction d'oxydation. Elle influe le potentiel réel du démarrage de la réaction redox tel que c'est montré par l'**Equation I-8**.

$$E_{\text{réel}} = E_{\text{théorique}} + \eta \text{ (eq I-8)}$$

Avec :

$E_{\text{réel}}$: Le potentiel auquel la réaction démarre réellement.

$E_{\text{théorique}}$: Le potentiel auquel la réaction est censée démarrer théoriquement.

η : La différence de potentiel qu'il faut ajouter pour démarrer la réaction.

La surtension est surtout liée à la nature de l'électrode sur laquelle se passe une réaction définie. Par exemple, le potentiel auquel le proton doit se réduire en H_2 dans un milieu acide de 1 M est 0 V/ENH. Mais en réalité, le potentiel réel trouvé empiriquement pour le démarrage de cette réaction diffère grandement si elle est réalisée sur une électrode plutôt qu'une autre.

Tableau I-5 : Surtension nécessaire pour la réduction de H^+ en H_2 en fonction de l'électrode choisie.

Hydrogen reaction					
Metal	Temp., °C	Electrolyte	b_c, V	$i_0, A/cm^2$	$-\eta [1 mA/cm^2], V$
Pt (smooth)	20	1 N HCl	0.03	10^{-3}	0.00
	25	0.1 N NaOH	0.11	6.8×10^{-5}	0.13
Pd	20	0.6 N HCl	0.03	2×10^{-4}	0.02
Mo	20	1 N HCl	0.04	10^{-6}	0.12
Au	20	1 N HCl	0.05	10^{-6}	0.15
Ta	20	1 N HCl	0.08	10^{-5}	0.16
W	20	5 N HCl	0.11	10^{-5}	0.22
Ag	20	0.1 N HCl	0.09	5×10^{-7}	0.30
Ni	20	0.1 N HCl	0.10	8×10^{-7}	0.31
	20	0.12 N NaOH	0.10	4×10^{-7}	0.34
Bi	20	1 N HCl	0.10	10^{-7}	0.40
Nb	20	1 N HCl	0.10	10^{-7}	0.40
Fe	16	1 N HCl	0.15	10^{-6}	0.45
	25	4% NaCl pH 1-4	0.10	10^{-7}	0.40
Cu	20	0.1 N HCl	0.12	2×10^{-7}	0.44
	20	0.15 N NaOH	0.12	1×10^{-6}	0.36
Sb	20	2 N H_2SO_4	0.10	10^{-9}	0.60
Al	20	2 N H_2SO_4	0.10	10^{-10}	0.70
Be	20	1 N HCl	0.12	10^{-9}	0.72
Sn	20	1 N HCl	0.15	10^{-8}	0.75
Cd	16	1 N HCl	0.20	10^{-7}	0.80
Zn	20	1 N H_2SO_4	0.12	1.6×10^{-11}	0.94
Hg	20	0.1 N HCl	0.12	7×10^{-13}	1.10
	20	0.1 N H_2SO_4	0.12	2×10^{-13}	1.16
	20	0.1 N NaOH	0.10	3×10^{-15}	1.15
	20	0.01-8 N HCl	0.12	2×10^{-13}	1.16

Comme nous le voyons sur le **Tableau I-5**, cette surtension à ajouter au potentiel thermodynamique est 0 V quand il s'agit de la réduction du proton H^+ en H_2 sur une électrode de platine. C'est-à-dire que la réduction en question démarre réellement au même potentiel thermodynamique.

Alors que la même réaction sur une électrode de gouttes de mercure nécessite -1,10 V de plus, c'est-à-dire qu'elle démarre à -1,10 V/ENH au lieu de 0 V/ENH. Dans certains cas, il est préférable d'avoir une surtension minimale pour démarrer une réaction spécifique. Dans d'autres cas, il est préférable d'avoir une surtension maximale pour une réaction spécifique afin de l'empêcher d'avoir lieu.

IB₃. Conversion d'énergie à partir du CO₂

Comme cela a déjà été discuté, le degré d'oxydation du carbone dans la molécule de CO₂ est +IV. Le carbone ayant une configuration électronique de 1s²2s²2p² à l'état élémentaire, il se trouve au degré d'oxydation maximal lorsqu'il met en jeu ses 4 électrons de valence en adoptant une nouvelle configuration électronique de 1s²2s¹2p³. Ainsi, il devient évident que le carbone au sein du CO₂ ne peut plus être oxydé par manque d'électron de valence à lui arracher, il ne peut être que réduit. Les carbonates CO₃²⁻ et les hydrocarbonates HCO₃⁻ sont soumis aux mêmes interdictions électroniques (idem pour CF₄, CCl₄...) car le degré d'oxydation du carbone y est toujours maximal. Par contre le carbone du CO₂ peut être réduit aux différents degrés d'oxydation suivant le produit de la réduction en question.

Dans toute la chimie, c'est probablement l'élément qui forme le plus de familles de molécules avec des degrés d'oxydation différents, ces molécules appartenant aux grandes familles de molécules organiques carbonées comme les alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques, alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. C'est donc sous la forme de ces molécules « carburants » que l'énergie peut être stockée par la réduction du CO₂ dont le nombre de réservoirs chimiques (les molécules issues de cette réduction) de stockage est le plus large. Une partie de ces molécules, les réactions correspondantes et les potentiels théoriques sont donnés par le **tableau I-6**.

Tableau I-6 : Une partie des produits de réduction du CO₂ avec les réactions et les potentiels théoriques correspondants.

Produits	Réaction redox	V/ENH
HCOO⁻ (formiate)	CO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ = HCOO ⁻ + OH ⁻	-1,078
CO (monoxyde de carbone)	CO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ = CO + 2OH ⁻	-0,934
HCHO (formaldéhyde)	CO ₂ + 3H ₂ O + 4e ⁻ = HCHO + 4OH ⁻	-0,898
CH₃OH (méthanol)	CO ₂ + 5H ₂ O + 6e ⁻ = CH ₃ OH + 6OH ⁻	-0,812
C₂H₄ (éthylène)	2CO ₂ + 8H ₂ O + 12e ⁻ = C ₂ H ₄ + 12OH ⁻	-0,764
C₂H₅OH (éthanol)	2CO ₂ + 9H ₂ O + 12e ⁻ = C ₂ H ₅ OH + 12OH ⁻	-0,744
CH₄ (méthane)	CO ₂ + 6H ₂ O + 8e ⁻ = CH ₄ + 8OH ⁻	-0,659
C (carbone solide)	CO ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ = C + 2H ₂ O	-0,627
C₂O₄²⁻ (oxalate)	2CO ₂ + 2e ⁻ = C ₂ O ₄ ²⁻	-0,590
H₂C₂O₄ (acide oxalique)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ C ₂ O ₄	-0,500
HCOOH (acide formique)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = HCOOH	-0,250
C (carbone solide)	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = C + 2H ₂ O	-0,210
CO (monoxyde de carbone)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = CO + H ₂ O	-0,106
HCHO (éthanal)	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = HCHO + H ₂ O	-0,070
CH₃OH (méthanol)	CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ = CH ₃ OH + H ₂ O	0,016
CH₂CH₂ (éthylène)	2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ = C ₂ H ₄ + 4H ₂ O	0,064
C₂H₅OH (éthanol)	2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ = C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O	0,084
CH₄ (méthane)	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ = CH ₄ + 2H ₂ O	0,169

Les produits obtenus à partir de la réduction électrochimique du CO₂ cités sur le **Tableau I-6** n'ont pas tous le même degré d'oxydation, vu le nombre différent d'électrons échangés. Ils ne se forment pas non plus au même potentiel, ceci veut dire que lors d'une mesure de voltampérométrie linéaire ou cyclique avec un balayage en potentiel entre deux valeurs, il est fort probable d'avoir un produit de réduction de plus lorsqu'on franchit à chaque fois une valeur listée sur ce tableau à condition d'avoir le même milieu.

Les surtensions liées à la nature de l'électrode pour les réactions de réduction du CO₂ changent également les valeurs réelles des potentiels respectifs. Ces valeurs réelles varient entre elles, certaines s'éloignent, d'autres se rapprochent, rendant impossible l'isolation d'une réaction de réduction du CO₂ pour n'avoir qu'un seul produit. Ces produits peuvent être solides qui se déposent

sur la cathode, gazeux qui quittent le milieu électrolytique ou liquides qui s'y mélangent.

Une partie de ces produits ne se forme qu'en présence d'une source de proton comme les acides de Bronsted don't l'eau, l'autre partie par contre, uniquement en présence de l'eau seule. Dans toutes les mesures électrochimiques faites dans cette thèse, l'eau H₂O a été prise comme source de proton H⁺. Que ce soit en présence ou en absence de H⁺, tous les produits formés sont des molécules qui ont industriellement plus de valeur que le CO₂ lui-même, en tant que solvant, réactifs ou carburants. Ainsi ces réductions électrochimiques du CO₂ en ces molécules d'alcane, d'alcène, d'alcool, d'aldéhyde etc. donnent la possibilité de stocker de l'énergie chimique en leur sein qui sera relibérée lors de leur combustion.

Dans la littérature scientifique, pour étudier ces produits de réduction ainsi que les surtensions suivant l'électrode utilisée, plusieurs matériaux ont été caractérisés comme électrodes pour la réduction électrochimique du CO₂. Certains se sont avérés intéressants d'un point de vue de performance électrochimique, rendement, abaissement de l'énergie d'activation (surtension), leur facilité d'élaboration et leur coût économique. Il est possible de citer le cas des métaux usuels qui ont été largement étudiés^(I-12,13) en tant qu'électrodes pour la réduction du CO₂ dans différents milieux, surtout aqueux. Le **Tableau I-7** récapitule les différences entre les métaux usuels ayant déjà été utilisés en tant qu'électrode pour la réduction directe du CO₂ dans un milieu aqueux.

Tableau I-7 : Potentiels réels de démarrage de la réduction du CO₂, produits formés et rendements faradiques correspondants sur différentes électrodes. Les électrolyses sont faites à 18 °C dans un milieu aqueux et basique avec 0.1 M KHCO₃ comme électrolyte support.

Électrode	E _{réel} (V/ENH)	J (mA/cm ²)	Efficacité faradique (%)					Total
			CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOO ⁻	H ₂	
Pb	-1,63	5	0,0	0,0	0,0	97,4	5,0	102,4
Cd	-1,63	5	1,3	0,0	13,9	78,4	9,4	103,0
Ti	-1,60	5	0,0	0,0		0,0	99,7	99,7
Tl	-1,60	5	0,0	0,0	0,0	95,1	6,2	101,3
In	-1,55	5	0,0	0,0	2,1	94,9	3,3	100,3
Zn	-1,54	5	0,0	0,0	79,4	6,1	9,9	95,4
Hg	-1,51	0,5	0,0	0,0	0,0	99,5	0,0	99,5
Ni	-1,48	5	1,8	0,1	0,0	1,4	88,9	92,4
Sn	-1,48	5	0,0	0,0	7,1	88,4	4,6	100,1
Cu	-1,44	5	33,3	25,5	1,3	9,4	20,5	103,5
Ag	-1,37	5	0,0	0,0	81,5	0,8	12,4	94,6
Ga	-1,24	5	0,0	0,0	23,2	0,0	79,0	102,0
Pd	-1,20	5	2,9	0,0	28,3	2,8	26,2	60,2
Au	-1,14	5	0,0	0,0	87,1	0,7	10,2	98,0
Pt	-1,07	5	0,0	0,0	0,0	0,1	95,7	95,8
Fe	-0,91	5	0,0	0,0	0,0	0,0	94,8	94,8

Ces métaux peuvent être regroupés en fonction de plusieurs critères, à savoir en fonction de la valeur du potentiel auquel le CO₂ commence à se réduire sur ces métaux, en fonction des produits majoritaires obtenus ou alors en fonction de leur discrimination vis-à-vis de la réduction du proton (imposition d'une surtension élevée par le métal en question pour la réaction 2H⁺ + 2e⁻ = H₂).

Parmi les métaux listés sur le **Tableau I-7**, celui qui discrimine le mieux la réduction du proton, nous trouvons le Hg qui ne réduit que le CO₂ et bloque celle du H⁺, comme c'est visible au niveau de son efficacité faradique de 0% concernant la réaction 2H⁺ + 2e⁻ = H₂, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de concurrence entre ces deux réductions et seule celle du CO₂ a lieu si l'électrode est le mercure. Outre le mercure, d'autres métaux de cette liste, à savoir l'indium, l'étain, le plomb, le thallium, le cadmium et le zinc discriminent aussi la réduction du proton (moins de 10% du courant total est consacré à la réduction du H⁺), mais moins que le mercure.

La seconde catégorie des métaux regroupe ceux qui ne discriminent aucune des deux réductions et le courant de réduction sert également, en fraction non négligeable (plus de 10% du courant total est consacré à la réduction du H^+), à réduire le H^+ . Nous pouvons citer les métaux tels que le palladium, le cuivre, l'argent et l'or. La troisième catégorie des métaux sur le **Tableau I-7** regroupe ceux qui favorisent surtout la réduction du proton (plus de 80% du courant total est consacré à la réduction du H^+) et discrimine celle du CO_2 , à savoir le titane, le platine, le fer, le nickel et le gallium. Pour pouvoir réduire le CO_2 sur ces dernières électrodes métalliques, la réduction doit avoir lieu dans un lieu aprotique.

D'après les réactions thermodynamiques de la réduction du CO_2 sur le **Tableau I-6**, les seuls réactifs sont le CO_2 lui-même et pour une bonne partie de ces réactions, une source de proton et/ou l'eau demeure indispensable. Or c'est loin d'être aussi simple en pratique, puisqu'il faut un bon catalyseur pour ramener les potentiels réels de réduction aux valeurs théoriques de potentiel données sur le **Tableau I-6** et ce catalyseur doit être assez discriminant au niveau de la réduction parasite parallèle du H^+ . En outre, ce catalyseur doit être stable en présence d'acides ou d'eau et sa synthèse doit être peu compliquée tout en faisant intervenir des précurseurs abondants et pas chers.

Outre le catalyseur, l'électrode elle-même joue un rôle primordial, car c'est directement l'électrode qui impose une surtension et sa surface développée régit les courants (les vitesses) de transformation.

IB₄. Catalyse, électrocatalyse et énergie d'activation.

Dans tout domaine de la chimie moderne, une partie des réactions qui sont industriellement importantes ne peuvent pas avoir lieu dans des conditions normales en employant simplement des précurseurs prévus pour ces réactions. L'autre partie de ces réactions industriellement importantes ne donne simplement pas les produits désirés. L'augmentation de la température et/ou de la pression n'améliore pas les résultats car ces paramètres ne favorisent que l'obtention des produits thermodynamiquement prévus. Donc pour ces réactions énergétiquement impossibles ou pour dévier le chemin réactionnel afin d'obtenir des produits autres que ceux thermodynamiquement prévus, une catégorie de réactifs appelés catalyseurs, spécifiques pour chaque réaction sont employés.

Le domaine de la chimie étudiant les catalyseurs, le mécanisme catalytique et les chemins réactionnels s'appelle la catalyse. La catalyse est très présente aujourd'hui en chimie car certaines réactions industriellement primordiales se font uniquement en conditions de catalyse. Les réactions catalytiques font intervenir, souvent en très petites quantités par rapport aux précurseurs, des surfaces, des réactifs solubles ou des gaz qui jouent le rôle de catalyseur. La plupart des catalyseurs montrent leur efficacité même si elles se trouvent en très petites quantités par rapport aux réactifs principaux, car ils sont régénérés dès leur première utilisation comme c'est montré sur le schéma de gauche de la **Figure I-12**. Lors d'une réaction catalytique, un catalyseur se lie de façon chimique à l'un des réactifs et l'ensemble « catalyseur-réactif » se trouve sous une forme d'intermédiaire réactionnel dans un état d'énergie « perturbé » avec une barrière énergétique plus basse à franchir afin de réagir avec l'autre réactif. Cet état perturbé de l'intermédiaire « catalyseur-réactif » réagit beaucoup plus rapidement que le réactif en question seul. Une fois la réaction terminée entre 2 premières molécules des 2 réactifs, le catalyseur ainsi libéré se combine une par une au reste des molécules de l'un de ces réactifs pour continuer la réaction avec le reste du 2^{ème} réactif qui n'a pas encore réagi. Ainsi la réaction ne s'arrête que lorsque l'un des réactifs est complètement consommé comme c'est illustré avec le catalyseur de Wilkinson sur le schéma réactionnel de droite de la **Figure I-12**.

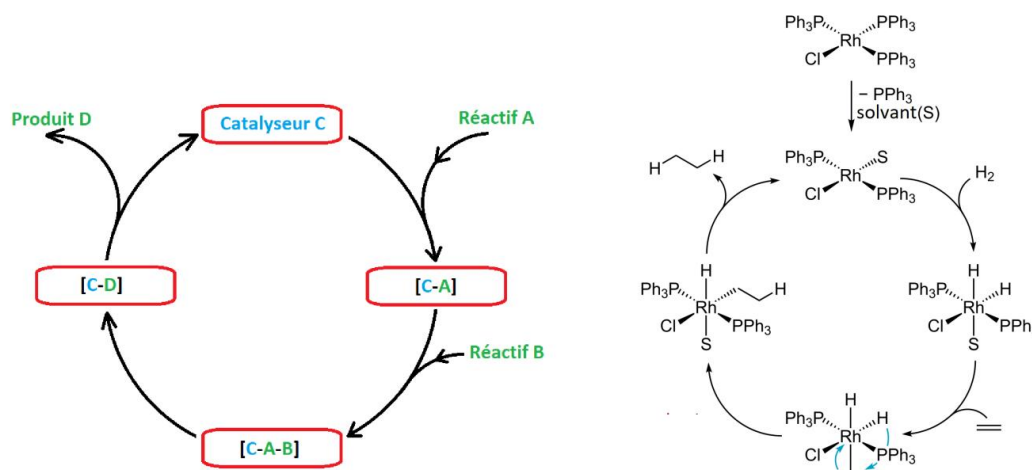


Figure I-12 : A gauche : Schéma de la catalyse, A droite : L'hydrogénation des alcènes avec le catalyseur de Wilkinson, Chlorotris(triphénylphosphine)rhodium(I)

Un catalyseur a plusieurs utilisations, à savoir la réalisation d'une réaction par baisse d'énergie de démarrage autrement impossible, l'augmentation de la vitesse de réaction en transformant plus de réactifs en produits en un temps donné, la possibilité d'obtenir des produits autres que ceux thermodynamiquement prévus par changement du chemin réactionnel et l'application d'une certaine sélectivité envers un produit donné en bloquant le reste des produits possibles à obtenir dans les mêmes conditions.

Ainsi il est possible de « dévier » le chemin et le mécanisme réactionnel de certaines réactions en utilisant un catalyseur adapté. Dans de tels cas, la présence d'un catalyseur change radicalement les niveaux énergétiques des produits possibles à obtenir, de telle sorte que ceux qui étaient thermodynamiquement favorables dans des conditions sans catalyseur deviennent défavorisés par le catalyseur en question qui baisse d'avantage l'énergie d'un autre produit en le rendant par ce fait le produit le plus stable, donc le produit majoritaire ou unique à obtenir.

Par exemple l'oxydation du propène^(I-14) par l'oxygène moléculaire sans catalyseur donne des produits légers obtenus par la division de la double liaison par la molécule de dioxygène, qui sont le méthanal et l'éthanal (**Figure I-13**). Toujours sans catalyseur, une oxydation plus poussée, appelée également la combustion, donne finalement du CO_2 qui est le produit le plus commun de toutes les combustions des molécules hydrocarburées et carbohydratées. Ceci n'a pas lieu lors de l'utilisation du catalyseur de molybdate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ qui, en première étape réagit lui-même en donnant un électron à la molécule, la rendant radicalaire. Ensuite le captage de l'oxygène se fait par le site radicalaire $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ qui forme du propenal tout en empêchant le dioxygène d'attaquer la double liaison pour former du méthanal et de l'éthanal (**Figure I-13**).

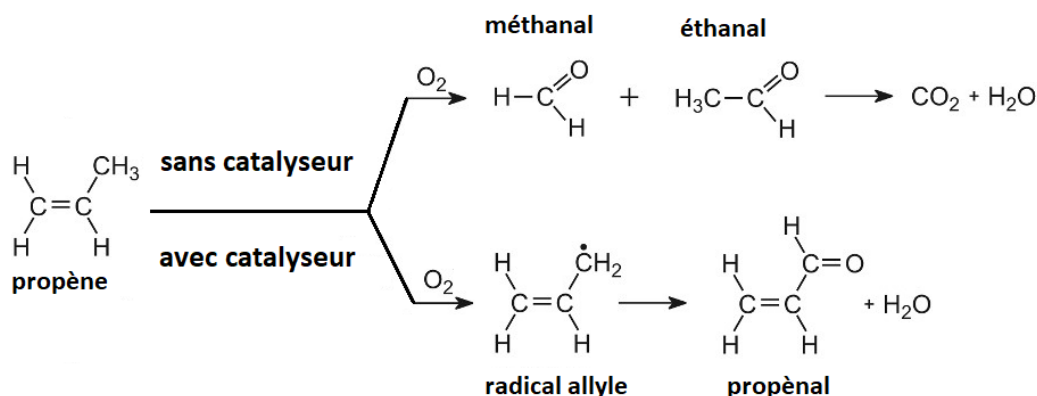


Figure I-13 : Schéma de l'oxydation du propène par deux différentes voies. Différence des produits de l'oxydation du propène avec et sans catalyseur $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.

En chimie, les réactions catalytiques peuvent être acido-basiques ou électrochimiques. Lors d'une réaction catalytique simple, dit également acido-basique, le catalyseur en question est soit un acide, soit une base. Ces acides ou bases réagissent avec l'un des réactifs en le protonant ou en le déprotonant, le rendant par ce fait thermodynamiquement instable, prêt à réagir. Lors de ces réactions catalytiques simples, le degré d'oxydation de l'élément central du catalyseur en question ne change pas, ces réactions comprennent les alkylations, les sulfonations, les estérifications, les aldolisations etc. La seconde catégorie des réactions catalytiques est régie par l'électrocatalyse, c'est le cas de toutes les réactions redox qui se font à l'aide d'un catalyseur dont le centre actif change de degré d'oxydation en se liant au réactif pour former l'intermédiaire réactionnel « catalyse-réactif » instable. C'est la raison pour laquelle la plupart des catalyseurs moléculaires ont un centre métallique actif qui est un métal de transition ayant plusieurs couples redox possibles. Il est possible de citer le cas du NiCyclam qui joue le rôle de catalyseur pour la réduction du CO_2 ^(I-15), un mécanisme catalytique différent d'une catalyse acide commune dont le mécanisme réactionnel reste, si l'on ose dire, plus « simple à prévoir » (**Figure I-14**).

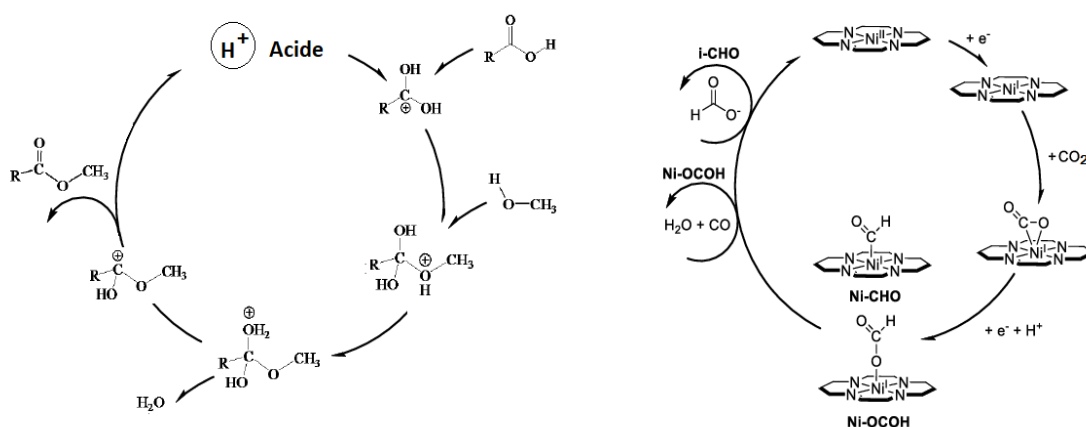


Figure I-14: A gauche : Catalyse acide de la réaction entre l'acide acétique et le méthanol. A droite : Electrocatalyse de la réduction électrochimique du CO_2 à l'aide du NiCyclam

Mais les catalyseurs entre eux ne se valent pas tous non plus. L'un des critères de comparaison est la baisse de la surtension. Pour comprendre la notion de surtension, il faut comprendre la notion d'énergie d'activation. Pour qu'une réaction soit thermodynamiquement favorable, il faut que l'enthalpie libre globale de la réaction soit suffisamment négative.

Quand cette enthalpie globale est proche de zéro, voire même positive, ceci veut dire que les réactifs eux-mêmes sont chimiquement autant, voire même plus stables que les produits qu'ils sont censés donner lors de leur réaction. Outre ce paramètre important d'enthalpie globale de la réaction entre celle des produits et celle des réactifs, il existe un autre paramètre, appelé l'énergie d'activation, qui joue un rôle primordial pour permettre ces réactions d'avoir lieu ou pas, qu'elles soient thermodynamiquement favorables ou pas, ces deux cas étant schématisés sur la **Figure I-15**.

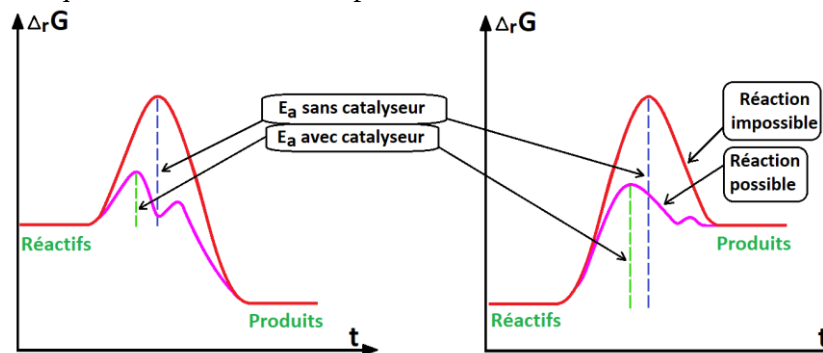


Figure I-15 : La catalyse d'une réaction thermodynamiquement favorable à gauche et pas favorable à droite.

Il faut également ajouter qu'une partie des réactions thermodynamiquement favorables a des énergies d'activation élevées qui sont énergétiquement difficiles à franchir pour qu'elles se produisent. Sans cette énergie d'activation, la quasi-totalité des réactions ayant une enthalpie globale négative auraient lieu immédiatement. Par exemple, le potentiel standard des couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ sont respectivement 1,70 V/ENH, 1,68 V/ENH et 1,33 V/ENH à pH=0^(I-16), ce qui veut dire que par rapport au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui a un potentiel de 1,23 V/ENH à pH=0, les oxydants de ces couples devraient normalement oxyder instantanément l'eau en O_2 et leurs solutions dans l'eau devraient avoir des durées de vie très courtes, en se fiant à la formule de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0$ qui a des valeurs négatives pour les réactions citées précédemment.

Or en réalité, il est possible de préparer des solutions de ces couples dans l'eau acidifiée et les garder pendant longtemps sans voir un quelconque dégagement de bulles d'oxygène ou une perte de couleur (Ce^{4+} est jaune fluo, MnO_4^- est pourpre, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est rouge-orangée).

L'obstacle chimique au bon déroulement de ces réactions est cette énergie d'activation posée par un autre aspect très important à prendre en compte : la cinétique. Si la cinétique est bloquée, même si la réaction est thermodynamiquement favorable avec une enthalpie globale négative, elle n'aura pas lieu.

Pour abaisser l'énergie d'activation qui joue le rôle de barrière énergétique à franchir et améliorer la cinétique de la réaction (**Figure I-15**), les catalyseurs font partie des meilleures solutions. Comme ceci a été dit plus haut, les catalyseurs sont capables de rendre possibles certaines réactions thermodynamiquement pas favorables comme c'est le cas de la réaction de photosynthèse. Car lors de la réaction de photosynthèse, le catalyseur sous forme de chlorophylles vertes transforme une molécule plus stable, le CO_2 , en une molécule plus réactive comme le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Cette transformation a lieu en parallèle avec une autre réaction thermodynamiquement pas favorable, celle de l'oxydation du H_2O en O_2 .

Ainsi, nous pouvons dire qu'à l'aide d'un catalyseur, il est possible de former des produits qui sont plus réactifs que les réactifs de départ et qui se trouvent plus haut en énergie que ces derniers (**Figure I-15**). Le CO_2 en général étant une molécule stable, sa réduction efficace en un produit donné n'est possible que par l'emploi d'un catalyseur spécifique comme dans le cas de la réduction en glucose.

IB₅. Catalyseurs homogènes et hétérogènes, ligand organique et centre métallique : rôles et propriétés

Les catalyseurs peuvent se trouver sous différentes formes, à savoir des surfaces solides, des composés moléculaires ou ioniques solubles et plus rarement sous forme de gaz présent dans le milieu réactionnel. En fonction de la forme physique sous laquelle un catalyseur est présent dans un milieu donné, les catalyseurs se regroupent en 2 groupes : Catalyseurs hétérogènes et homogènes. Si un catalyseur est de même phase physique que le réactif et le milieu réactionnel, c'est une catalyse homogène.

Plusieurs réactifs de phases physiques différentes peuvent se retrouver impliqués dans un catalyse homogène, il suffit que leur phase physique finale au sein du solvant soit similaires à celui-ci, les gaz solvatés et les sels dissouts comme c'est le cas montré par la **Figure I-16** qui illustre la réduction du CO_2 (gaz solvaté) en CO (gaz solvaté) à l'aide de la tétraphénylporphyrine de fer (solide dissout) dans un milieu électrolytique liquide.

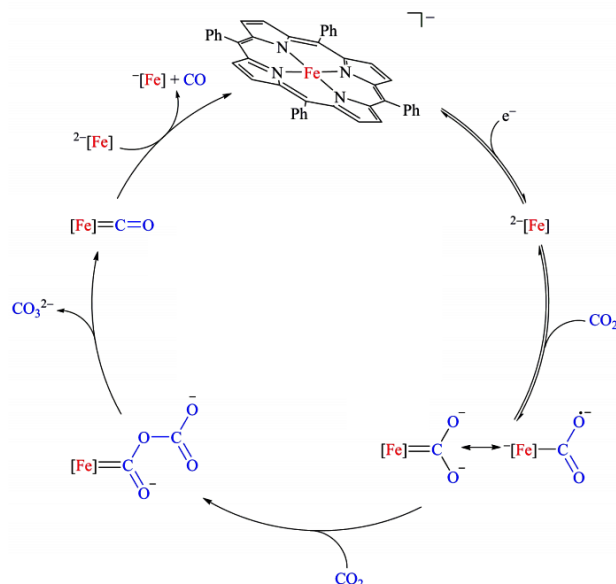


Figure I-16 : Catalyse homogène de la réduction du CO_2 en CO par la tétraphénylporphyrine de fer, tous les réactifs étant solubilisés dans un milieu liquide.

La seconde catégorie des réactions catalytiques en chimie sont régies par l'hétérocatalyse, faisant intervenir des catalyseurs et des réactifs qui diffèrent par leur état physique. Par exemple la fameuse réaction de la réduction des alcènes par le dihydrogène sur une surface catalytique en platine solide est une hétérocatalyse dont le schéma réactionnel est illustré par la **Figure I-17**.

Dans un cas d'hétérocatalyse, les intermédiaires réactionnels ne se forment qu'à la surface active du catalyseur employé (**Figure I-17**). Pour cette raison, il est très fréquent de voir des hétérocatalyseurs employés sous forme finement divisée afin d'en augmenter la surface active disponible comme site réactif.

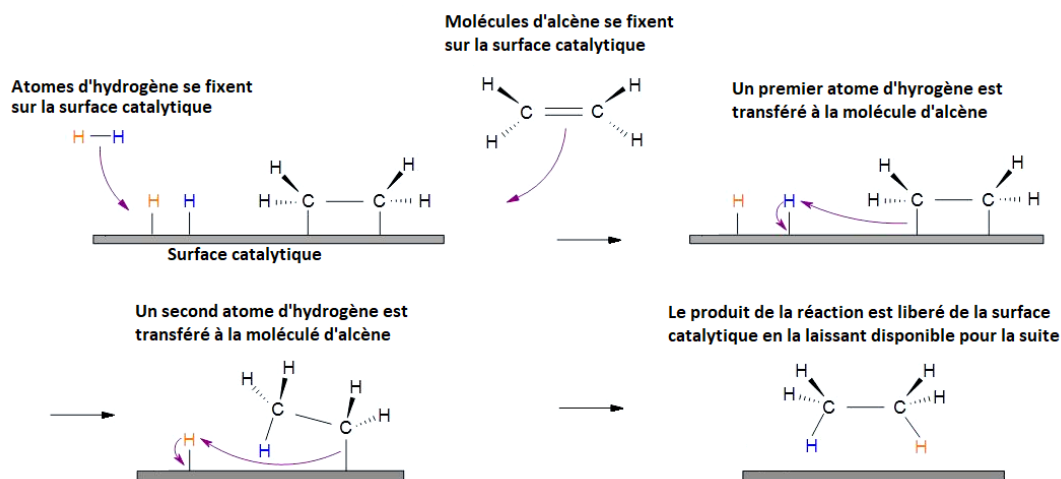


Figure I-17 : Mécanisme réactionnel d'une hétérocatalyse se déroulant à la surface active catalytique. Ici, la réduction des alcènes par le dihydrogène sur une surface catalytique en platine solide.

Dans cette thèse, la quasi-totalité des catalyseurs moléculaires à base de fer, de cobalt et de nickel a été employée dans des solvants pouvant les dissoudre en parallèle à leur saturation par le CO_2 . Comme le réactif principal (CO_2) et les catalyseurs en question (sels organométalliques solubles) étaient des espèces solubilisées (malgré le fait que le CO_2 soit un gaz et les catalyseurs des sels solides), il s'agit ici de l'homocatalyse également.

Chimiquement, les catalyseurs existent et agissent sous différentes formes, à savoir sous formes gazeuses, liquides protiques et aprotiques, métaux, composés insolubles et sels ioniques solubles. Quand il s'agit d'utiliser des catalyseurs sous cette dernière forme, il est particulièrement important

de savoir sur quel site actif au sein du sel en question la catalyse se réalise. Suivant les propriétés catalytiques du site actif, la catalyse peut se faire par le cation, par l'anion ou par le sel entier. Par exemple lors de l'hydrogénation d'un alcyne diphenylique, seul le cation Ni^{2+} du sel correspondant joue le rôle catalytique. Pour une réaction de catalyse basique entre une cétone et un acide carboxylique, seul l'anion OH^- joue le rôle catalytique.

Ceci diffère par contre lors d'une catalyse Friedel-Crafts où le catalyseur est le sel entier comme AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , LiCl et ces réactions en question ne se font pas en présence seule de ces cations ou de ces anions dans le milieu réactionnel, mais en présence du sel entier. Ces trois cas différents sont illustrés sur la **Figure I-18**.

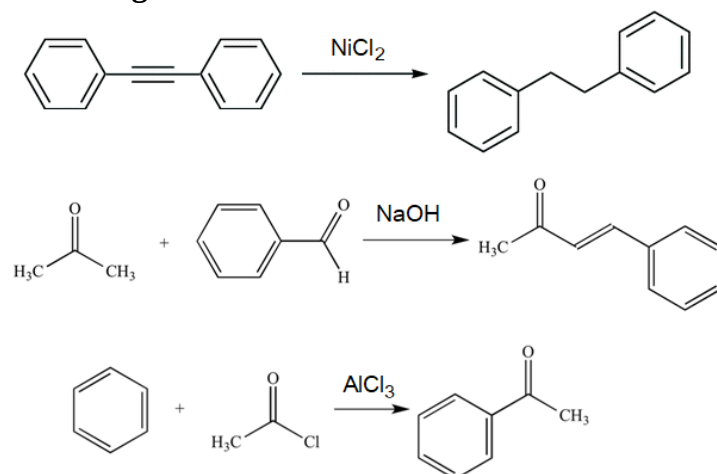


Figure I-18 : Exemples différents de cas de catalyse qui se fait par un cation (Ni^{2+}), par un anion (OH^-) et par un sel entier (AlCl_3).

Outre ces catalyseurs sous forme de sels solubles, il existe une 4^{ème} catégorie de catalyseurs homogènes qui comprennent les sels ioniques ayant soit leur cation, soit leur anion sous forme de ligands organiques neutres ou chargés entourant et piégeant le centre métallique catalytique qui est formé d'un métal de transition pouvant changer son degré d'oxydation facilement (**Figure I-19**) sans être hydrolysé ou attaqué par le solvant ou les réactifs du milieu. Les catalyseurs utilisés dans ces travaux de recherches sont quasi tous de cette 4^{ème} catégorie qui regroupe l'ensemble des molécules organométalliques à base de métaux de transition qui sont connus pour leur capacité à former des sels complexes.

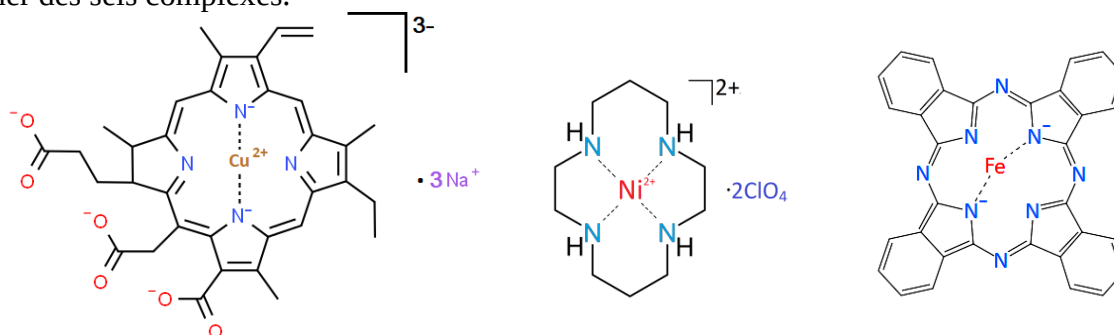


Figure I-19 : Exemple de catalyseurs où le site actif est sous forme anionique (Chlorophyllin-Cuprate(II) de sodium), cationique (Perchlorate de Ni(II)-Cyclam) et sous forme neutre (Phtalocyanine de fer(II)).

Dans certains d'entre eux l'ensemble « métal-ligand » est anionique même si le centre métallique est chargé positivement comme c'est le cas du Chlorophyllin-Cuprate(II) de Sodium (**Figure I-19**). Dans d'autres cas le ligand est neutre au sein de l'ensemble « métal-ligand » et ne joue que le rôle stabilisateur du centre métallique chargé positivement comme dans le catalyseur Perchlorate de Nickel(II)-Cyclam (**Figure I-19**). Il y a aussi une 3^{ème} forme de catalyseurs moléculaires organométalliques où le ligand entourant le centre métallique en son sein est naturellement chargé négativement et peut jouer à lui seul le rôle d'anion qui entoure son cation comme c'est le cas chez Phtalocyanine de fer(II) (**Figure I-19**).

Lors d'une oxydation ou d'une réduction venant de l'ensemble « métal-ligand », dans la majorité des cas c'est uniquement le centre métallique qui est à l'origine du transfert d'électron. Dans des cas comme celui-ci, le courant détecté par Voltampérométrie est souvent réversible. Mais il arrive également, mais plus rarement, que le transfert d'électron vienne du centre métallique, mais aussi de l'oxydation ou de la réduction du ligand, parfois menant à sa destruction, alors le courant issu de ce transfert d'électron n'est pas réversible. Pour cette raison, lors de la synthèse et de l'utilisation de ces catalyseurs moléculaires organométalliques, il est très important de choisir des ligands particulièrement stables au niveau redox et au niveau acido-basique pour les empêcher d'être détruits sur les électrodes, mais aussi dans le milieu électrolytique.

Outre leur rôle de stabilisateur du centre métallique chargé, les ligands peuvent aussi déplacer le potentiel redox du couple catalytique M^{Ox}/M^{Red} en rendant stable la forme oxydée M^{Ox} ou la forme réduite M^{Red} de l'atome de métal central. Si le ligand diminue le potentiel redox du couple catalytique, la vague voltampérométrique caractéristique en question se déplace vers les valeurs négatives sur l'axe des potentiels, ceci veut dire que le ligand stabilise M^{Ox} par rapport au M^{Red} (il devient plus facile d'obtenir la forme oxydée du couple redox en question). Au contraire, si le ligand augmente le potentiel redox du couple catalytique, la vague voltampérométrique caractéristique en question se déplace vers les valeurs positives sur l'axe des potentiels, ce qui veut dire que le ligand stabilise M^{Red} par rapport au M^{Ox} (il devient plus facile d'obtenir la forme réduite du couple redox en question).

Par exemple le potentiel redox du couple $Cu^{2+}Salen(Ph)_4/Cu^+Salen(Ph)_4$ (énantiomère S) est -1,8 V/FeCp₂^{0/+} (voltampérogramme noir, **Figure I-20**), mais si ces groupements phényles sont remplacés par des hydrogènes, le potentiel redox de la vague en question se déplace vers -1,7 V/FeCp₂^{0/+} (voltampérogramme bleu, **Figure I-20**), ce qui veut dire que ce changement de groupement sur le ligand (donc un changement de ligand) stabilise le cation Cu^+ , puisqu'il ne faut appliquer « que » -1,7 V/FeCp₂^{0/+} au lieu de -1,8 V/FeCp₂^{0/+} pour l'obtenir.

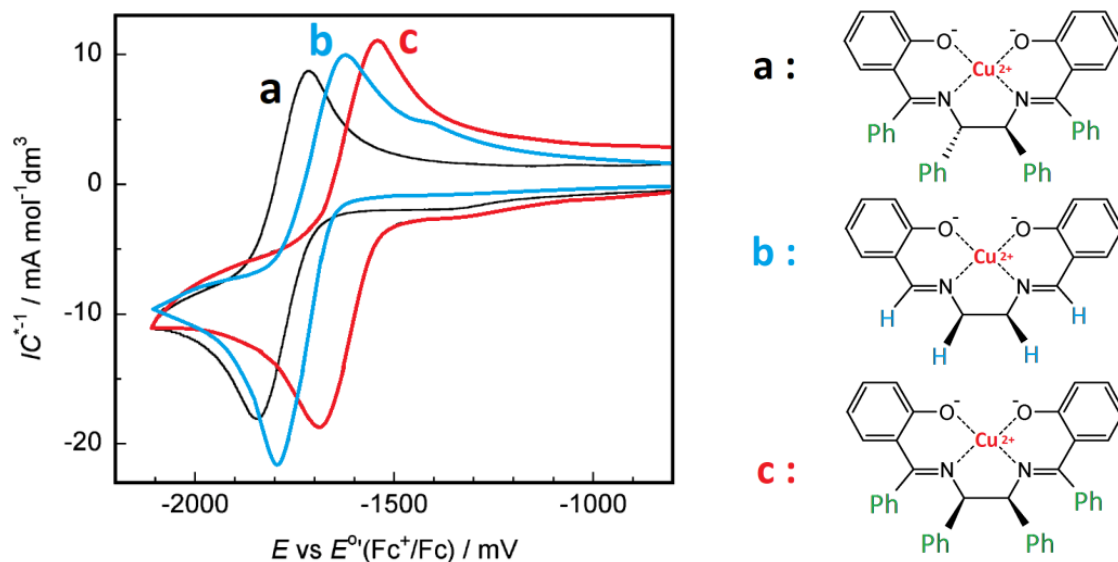


Figure I-20 : Changement du potentiel redox du centre métallique du couple $Cu^{2+}Salen(Ph)_4/Cu^+Salen(Ph)_4$ en fonction des groupements, mais aussi de sa position stéréoisomérique sur le ligand. a : $Cu^{2+}Salen(Ph)_4/Cu^+Salen(Ph)_4$ (S), b : $Cu^{2+}Salen(H)_4/Cu^+Salen(H)_4$, c : $Cu^{2+}Salen(Ph)_4/Cu^+Salen(Ph)_4$ (R).

Non seulement le remplacement des groupements sur un même ligand a un effet stabilisateur/déstabilisateur qui déplace le potentiel de la vague caractéristique en question, mais même la stéréoisomérisation de ces mêmes groupements a une influence sur le couple redox. Si l'un des groupements phényle du couple $Cu^{2+}Salen(Ph)_4/Cu^+Salen(Ph)_4$ change de position par rapport au plan optique, le ligand devient l'énantiomère R, ceci stabilise d'avantage le cation Cu^+ et déplace par la même occasion le potentiel redox de -1,8 V/FeCp₂^{0/+} vers -1,6 V/FeCp₂^{0/+}

(voltampérogramme rouge, **Figure I-20**). Ce cas de figure d'influence des groupements substitués a été observé avec certains de nos catalyseurs (**chapitre III**). En plus d'agir sur la stabilité de la forme oxydée ou réduite du couple central M^{Ox}/M^{Red} , les ligands peuvent aussi activer ou bloquer les transferts d'électrons des autres couples M^{Ox}/M^{Red} possibles du métal en question si jamais il est capable de former plusieurs couples M^{Ox}/M^{Red} lors d'un balayage large en potentiel sans altérer chimiquement le ligand lui-même (**Figure I-21**). Ainsi pour un métal de transition comme cobalt entouré d'un ligand organique ayant des groupements précis, il est possible d'obtenir la signature électrochimique des couples Co^+/Co^0 , Co^{2+}/Co^+ et Co^{3+}/Co^{2+} en partant des potentiels négatifs vers les potentiels positifs quand le ligand en question contient des groupements tels que -PhCN (benzonitrile), -Ph (phényle), -PhOCH₃ (méthoxyphényle) et -PhN(CH₃)₂ (diméthylaniline) (**Figure I-21**).

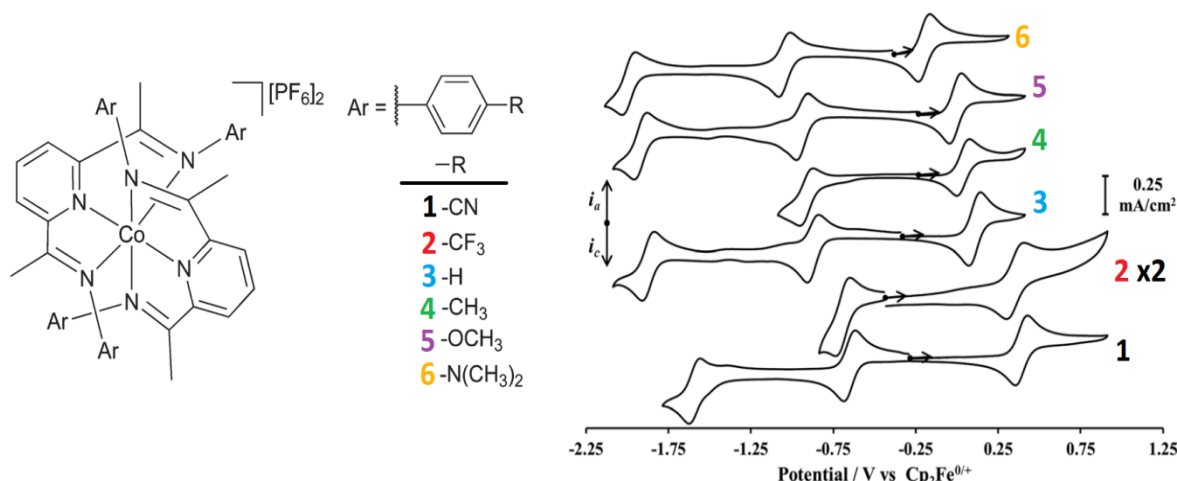


Figure I-21 : Elargissement de la fenêtre de balayage et l'apparition du 3^{ème} couple redox et le déplacement des vagues redox en question pour les mêmes échanges électroniques en fonction de groupe attaché au ligand organique.

Si le ligand entourant le centre métallique contient des groupements -CF₃ (trifluorométhyle) et -CH₃ (méthyle), dans ce cas le ligand ne stabilise pas assez la forme Co^0 du couple Co^+/Co^0 pour en voir la signature de façon électrochimique. Il devient également intéressant de voir sur la **Figure I-21** que la substitution d'un groupe par un autre déplace également le potentiel redox d'un couple M^{Ox}/M^{Red} donné. Ceci a une importance capitale, car avec le groupement -PhCN, pour une réaction de réduction (en balayant de droite à gauche sur l'axe des potentiels) catalysée par le couple Co^{2+}/Co^+ (les vagues redox du milieu sur les voltampérogrammes cycliques présentés sur la **Figure I-21**) il est possible de démarrer la catalyse avant -0,75 V/ $Cp_2Fe^{0/+}$, alors qu'avec le groupement -PhN(CH₃)₂ la catalyse démarrera après -0,75 V/ $Cp_2Fe^{0/+}$, ce qui donne la possibilité d'isoler ou discriminer un produit de réduction si jamais son potentiel redox se trouve entre ces deux vagues voltampérométriques.

IB₆. Catalyseurs déjà étudiés dans la littérature vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂

Concernant la réduction du CO₂, des nanoparticules métalliques, des mousses de métaux onéreux ou des catalyseurs organométalliques à base de métaux de transition précieux comme le rhodium, le rhénium, l'iridium, le platine, l'or, l'osmium, l'argent et le cuivre (semi-précieux) ont été largement étudiés, donnant des résultats plus ou moins satisfaisants. Les études effectuées jusqu'ici au niveau des catalyseurs organométalliques pour la réduction électrochimique peuvent être regroupés selon les métaux de transition qui jouent le rôle de centre électroactif entouré de diverses familles de ligands organiques. Les groupes Kubiak et Cowan ont étudié la réduction électrocatalytique du CO₂ avec des complexes de bipyridine de métaux du **groupe VI** du tableau périodique.

Ces complexes sous forme de métal tétracarbonyle bipyridyle, $[M(R\text{-bpy})(CO)_4]$ ($M=Mo, W$; $R=H, tBu$) sont actifs pour la réduction du CO_2 en CO dans l'acétonitrile avec une efficacité faradique considérable^(I-17) à un potentiel de -2,3 V/ECS qui correspond à -2,7 V/ $FeCp_2^{0/+}$. Les vitesses de réaction sont significativement plus lentes que celle des réactions de réduction du CO_2 effectuées dans les mêmes conditions à l'aide des catalyseurs organométalliques contenant les métaux du **groupe VII** du tableau périodique. Concernant l'influence de la nature de l'électrode utilisée, le potentiel de démarrage des réactions de réduction du CO_2 en présence des catalyseurs de structure $[M(bpy)(CO)_4]$ ($M=Mo, W, Cr$) a été décalé vers les valeurs positives sur les électrodes d'or par rapport aux électrodes de carbone vitreux.^(I-18)

L'emploi d'autres complexes organométalliques à base des métaux du **groupe VI** avec des ligands bidentés modifiés^(I-19) sous forme de $[Mo(CO)_2-(\eta^3\text{-allyl})(\alpha\text{-diamine})(NCS)]$ ^(I-20) a également montré de modestes augmentations du courant catalytique en présence du CO_2 . Les analogues de la pyridine monoimine sous forme de $[(PMI)\text{-}Mo(CO)_4]$ ont montré un comportement catalytique vis-à-vis de la réduction du CO_2 lors du premier voltampérogramme cyclique, mais cet effet catalytique a été considérablement atténué pendant le second balayage.^(I-21) Grice et ses collègues ont montré que les complexes de carbonyles des métaux du **groupe VI** sans autres ligands « complexes » sont capables de réduire le CO_2 . Parmi ces catalyseurs, $[Mo(CO)_6]$ était le plus actif de cette série, produisant du CO à -2,8 V/ $FeCp_2^{0/+}$ (jusqu'à 95 % de rendement faradique pour CO) tandis que les analogues avec les métaux du groupe VII comme $Re_2(CO)_{10}$ et $Mn_2(CO)_{10}$ n'étaient pas catalytiquement actifs.^(I-22)

La réactivité des métallocènes contenant des métaux **des groupes IV, V et VI** sous forme de $[Cp_2MCl_2]$ vis-à-vis de la réduction du CO_2 a également été étudiée par le même groupe de chercheurs. Les complexes du niobium, du molybdène et du tungstène réduisent le CO_2 en CO , mais à des potentiels très négatifs, autour de -3 V/ $FeCp_2^{0/+}$ et ce, avec de faibles rendements de courant. Ils ont découvert que la présence des ligands encombrants tels que la bipyridine et des ligands électroactifs similaires n'est pas nécessaire pour la réduction du CO_2 .^(I-23)

Concernant les catalyseurs organométalliques à base de métaux du **groupe VII** du tableau périodique, Lehn et ses collègues ont décrit pour la première fois l'activité électrocatalytique du $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ pour la réduction du CO_2 en 1984.^(I-24) Cette molécule, également appelée catalyseur de Lehn, réduit le CO_2 en CO à -1,49 V/ECS (environ -1,9 V/ $FeCp_2^{0/+}$) dans un mélange de DMF/ H_2O en proportion 9:1 avec une très haute sélectivité pour la formation du CO comparée à la formation du H_2 (le rendement faradique pour CO étant environ 98%). Cependant le taux de catalyse défini par la fréquence de renouvellement (TOF) était relativement lent (TOF = 21,4 h^{-1}).

Ce catalyseur avait un désavantage majeur, la dimérisation de la molécule avec la formation des liaisons Re-Re à la suite d'une réduction d'un électron de ce catalyseur sur l'électrode, observée par des études de spectroélectrochimie infrarouge (IR-SEC). Une réduction supplémentaire était alors nécessaire pour rompre la liaison Re-Re afin de régénérer le catalyseur de départ, consommant de ce fait plus d'énergie. Le greffage des groupes t-butyle aux positions 4,4 de la structure chimique du catalyseur en question (pour le rendre encombrant) a donné une structure de type $[Re(tBu\text{-}bpy)(CO)_3Cl]$ et cela a augmenté le taux de réduction du CO_2 de façon spectaculaire.^(I-25) Une autre solution a été de remplacer le ligand halogénure par un ligand chélateur de type phosphazane (PNP) dans un catalyseur de structure proche $[Re(bpy)(PNP)(CO)_2]OTf$, pour empêcher la dimérisation du catalyseur.^(I-26)

Au niveau des métaux du **groupe VIII**, nous pouvons dire que les porphyrines de Fer ont été largement étudiées pour la réduction électrocatalytique du CO_2 au cours des trois dernières décennies, en particulier par Savéant et ses collaborateurs.^(I-27,28) Les tetraphénylporphyrines de $Fe(III)$ utilisés par Savéant et ses collègues subissent trois séquences de réduction à $1e^-$ dans le diméthylformamide (DMF) sous argon. Le courant augmente à la troisième réduction (environ -1,6

V/ECS) sous CO₂, correspondant à la réduction électrocatalytique du CO₂ au CO (**Figure I-22**).

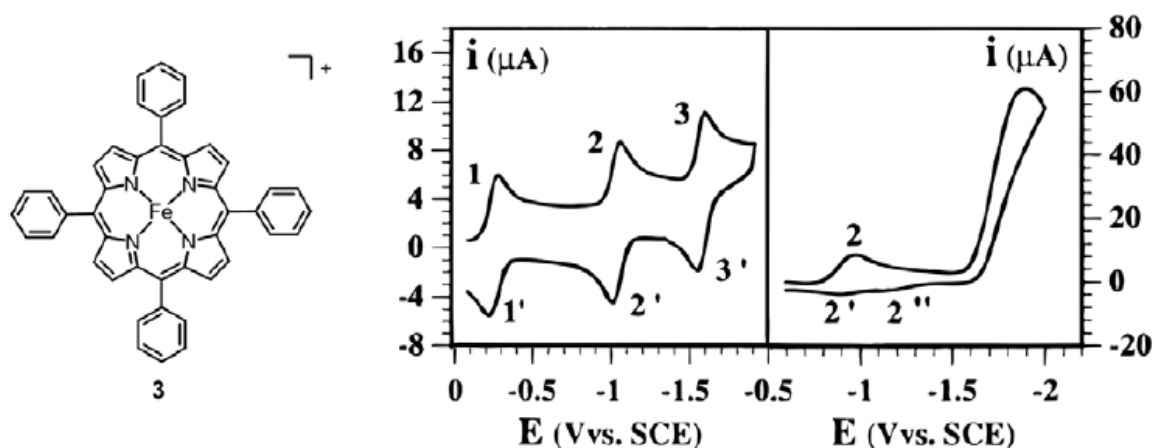


Figure I-22 : La structure (à gauche) et la signature électrochimique du tétraphénylporphyrine de Fe(III) dans du DMF avec 0,1 M Et₄NClO₄ (au milieu) et la catalyse en sa présence lorsque le milieu est saturé en CO₂ (à droite). Ces voltampérogrammes sont tracés selon la convention anglo-saxonne (l'inverse de celle d'IUPAC).

Cependant, l'électrolyse à -1,8 V/ECS (environ -2,2 V/FeCp₂^{0/+}) a révélé que le catalyseur se dégrade rapidement dans ces conditions catalytiques, peut-être par une carboxylation et/ou par une hydrogénation du ligand porphyrine.^(I-29) Les complexes du ruthénium et d'osmium de structure [M(bpy)(CO)₂Cl₂] subissent une polymérisation sur l'électrode pendant leur réduction donnant des films de polymères hétérogènes qui sont actifs pour la réduction du CO₂ en CO et en formiate.^(I-30,31) Le greffage des substituants volumineux sur le ligand bipyridine pour empêcher la dimérisation métal-métal a été effectué et il a été montré que le greffage de groupes mésityle à la position 6,6 du ligand empêche la polymérisation et rend ce catalyseur actif pour la réduction du CO₂ en CO avec un rendement faradique de 95% à -2,2 V/FeCp₂^{0/+} en présence de phénol.^(I-32)

Min et ses collaborateurs ont synthétisé un catalyseur organométallique à base de Ru avec un ligand bipyridine greffé d'un groupement aminophosphine en position 6 du ligand.^(I-33) Une production de courant de réduction a été observée lors de la dissolution du CO₂ dans d'acétonitrile. Le courant a augmenté d'avantage lorsque de l'eau a été ajoutée au milieu jusqu'à une concentration de 3 %. L'électrolyse à potentiel contrôlé a montré que le catalyseur produisait du CO avec un rendement faradique de 60,7% et du formiate avec un rendement faradique de 37,3%, avec des traces de H₂ venant du mélange de 3% H₂O dans l'acétonitrile. Ce catalyseur a également montré une stabilité pendant 24 h, mais il a été dégradé par la suite.

Pour les métaux du **groupe IX**, il a également été démontré que les porphyrines de cobalt présentent une excellente activité électrocatalytique pour la réduction de CO₂.^(I-34,35,36) Le monoxyde de carbone est le principal produit de réduction de CO₂ mais la sélectivité pour la formation du H₂ varie selon le pH de la solution. L'hydrogène domine à pH=1, mais à pH=3 le CO devient le produit majeur avec une concentration de 60%.^(I-37) La conversion électrochimique du CO₂ en CO par des catalyseurs au Co(II) porteurs de ligands tétradentés tétraazotés sur une électrode de carbone vitreux a été étudiée par Wang et ses collègues.^(I-38) Le catalyseur le plus efficace était le cis-[Co(PDP)Cl₂] (PDP = 1,10-bis(2-pyridinylméthyl)-2,20-bipyrrolidine) et avait un rendement faradique de 96% à -1,7 V/ECS (environ -2,1 V/FeCp₂^{0/+}) sans évolution concurrente de H₂.

Concernant les métaux du **groupe X**, le premier article mettant en lumière la réduction électrocatalytique du CO₂ avec les catalyseurs moléculaires à base de nickel et de cobalt a été publié par Eisenberg et ses collègues en 1980.^(I-39) Des rendements faradiques considérables (jusqu'à 65 %) pour la formation du CO utilisant des dérivés de Ni(II) cyclam ont été atteints dans un mélange d'eau et d'acétonitrile avec une proportion de 2:1 entre les potentiels -1,5 V/ECS et -1,6 V/ECS (environ -1,9 V/FeCp₂^{0/+} et -2,0 V/FeCp₂^{0/+}) sur une électrode de Hg métallique. L'hydrogène

moléculaire constituait le produit secondaire.

Ensuite Sauvage et ses collègues ont montré que $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ est exceptionnellement sélectif pour le CO (rendement faradique autour de 96%) dans l'eau pure à -1,05 V/ENH sur une électrode de Hg.^(I-40,41)

Les bases de Schiff (azométhine) ont été largement explorées comme des ligands tétradentés planaires pour la catalyse, mais n'ont été étudiés que récemment pour la réduction du CO₂. Une série de complexes de base de Schiff entourant des centres électroactifs de Ni(II) et Cu(II) a montré une amélioration des courants de réduction du CO₂^(I-42,43), mais des études supplémentaires sont nécessaires pour quantifier leur activité de façon plus précises.

Mukherjee et ses collègues ont préparé des matériaux de cathodes contenant des complexes organométallique à base de Ni(II) et Cu(II) entourés des ligands salen qui ont efficacement réduit le CO₂ en CO.^(I-44)

Outre les cyclams et les macrocycles similaires, plusieurs groupes de recherche ont essayé de développer de nouveaux catalyseurs contenant des ligands azotés pour la réduction du CO₂. Une série de complexes à base de Ni(II) avec un ligand carbène-pyridine n-hétérocyclique a donné du CO comme produit principal de réduction de CO₂ vers -1,5 V/ECS (environ -1,9 V/FeCp₂^{0/+}) sur une électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile.^(I-45,46)

Les phosphines métalliques du **groupe X** ont été étudiées principalement par le groupe Dubois dans les années 1990 et 2000.^(I-47,48,49) Des catalyseurs organométalliques de structure chimique $[\text{Pd}(\text{triphosphine})(\text{S})](\text{BF}_4)_2$ ont été sélectionnés pour la réduction du CO₂.^(I-49) Ils ont constaté que les triphosphines avec un ligand labile supplémentaire au sein de leur structure produisent du CO. Plus tard d'autres études avec des ligands tétraphosphines ont montré que ces derniers donnent plutôt des formiates comme produits principaux. Le remplacement d'une ou de plusieurs phosphines par des hétéroatomes a entraîné une perte complète d'activité catalytique.

Durant nos travaux de recherche, nous avons pris comme catalyseurs homogènes, des molécules organométalliques contenant des ligands organiques chélatants tels que les clathrochélates, les phthalocyanines, les porphyrines, les cyclams et les trens entourant des centres électroactifs non pas faits de métaux rares et chers, mais de la famille de fer, de cobalt et de nickel qui restent largement plus accessibles que les métaux précieux cités précédemment.

IC. Systèmes photoélectrochimiques pour la réduction du CO₂

IC₁. Photoélectrochimie dans la nature et photosynthèse

La photoélectrochimie est une branche de l'électrochimie qui étudie les réactions faisant intervenir des transferts d'électrons issus d'une absorption de la lumière et de la photoexcitation d'un ou de plusieurs des réactifs. Le début de la photographie moderne doit son existence à une réaction photoélectrochimique bien connue, à savoir la photoréduction des sels d'halogénures d'argent (AgBr, AgCl, AgI...) en argent métallique par l'absorption de la lumière par ces sels photosensibles. Cette réaction de photoréduction a lieu lorsque la surface d'un grain d'halogénure d'argent est illuminée par la lumière visible.

Cette lumière étant absorbée par les anions Br⁻ (ou Cl⁻, I⁻), un photoélectron est généré lors du passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction par ces anions Br⁻. Ce photoélectron relâché se combine avec un cation Ag_i⁺ interstitiel pour créer un atome d'argent métallique Ag_i⁰ qui sous forme très fine et divisée, paraît noir sur la photo. Les anions de Br⁻ ayant perdu un électron pour devenir 2 par 2 des molécules de Br₂, sont lavés par une solution spécifique dans laquelle le photographe trempe et lave les photos. Ainsi on peut dire qu'une telle photo noir et

blanc n'est issue que d'une réaction de photoréduction rapide et « contrôlée » des ions d'argent.

Pour résumer, lorsqu'un film photographique ayant du AgBr étalé de façon homogénéique à sa surface est soumis à un flux de lumière, les photons incidents produisent des électrons au sein du cristal de AgBr qui réduisent à leur tour les ions Ag_i^+ pour former de l'argent sous forme métallique qui paraît noir. Plus il y a de photons incidents sur une partie illuminée, plus grande sera la concentration en atomes d'argent réduits. La surface du film a alors un gradient de concentration en argent métallique, ce gradient de concentration étant issu de la variation d'intensité lumineuse frappant sa surface et produisant une image naissante (**Figure I-23**).



Figure I-23 : Photographies obtenues par contraste entre le gel de AgBr incolore et les ions Ag^0 photoréduits noirs à partir des Ag^+ .

Il n'y pas que certains sels photosensibles qui donnent naissance à des réactions photoélectrochimiques, il y a également des catalyseurs moléculaires photosensibles qui sont capables d'absorber la lumière et s'exciter de façon énergétique. Cette excitation issue de l'absorption de la lumière active le site catalytique de la molécule de catalyseur, lui permettant de se lier aux précurseurs thermodynamiquement stables et de les rendre réactifs, donc prêt à réagir de façon photocatalytique. L'une des familles de ces photocatalyseurs est la famille des chlorophylles, très connues pour leur rôle primordial dans la fameuse réaction de photosynthèse.

La photoréduction appelée « photosynthèse » permet aux plantes vertes de capter et restituer sous forme de glucides le CO_2 libéré à l'atmosphère par la respiration et la décomposition des êtres vivants, cette réaction étant illustrée par l'**Equation I-19**.



Cette réaction photo-assistée n'est pas possible sans les chlorophylles, car ces catalyseurs moléculaires de couleur verte (contenus dans des cellules appelées chloroplastes qui sont à l'origine de la couleur verte des feuilles des plantes) constitués d'un ligand porphyrine englobant un centre métallique de Mg abaissent la barrière d'énergie à franchir pour démarrer la réaction thermodynamiquement pas favorable.

Comme cela a été illustré précédemment, le changement du ligand ou d'un groupement chimique attaché à ce ligand influence le potentiel redox du couple central, le rendant plus proche ou plus éloigné du potentiel de réduction d'une molécule donnée, cette molécule étant le CO_2 dans le cas de photosynthèse. Concernant les molécules de la famille des chlorophylles, seuls quelques groupements chimiques précis permettent à cet ensemble « métal-ligand » d'être catalytique pour la réduction du CO_2 en glucose $C_6H_{12}O_6$. Ces groupements bien précis sont montrés sur la **Figure I-24** au sein de la structure chimique du catalyseur organométallique en question.

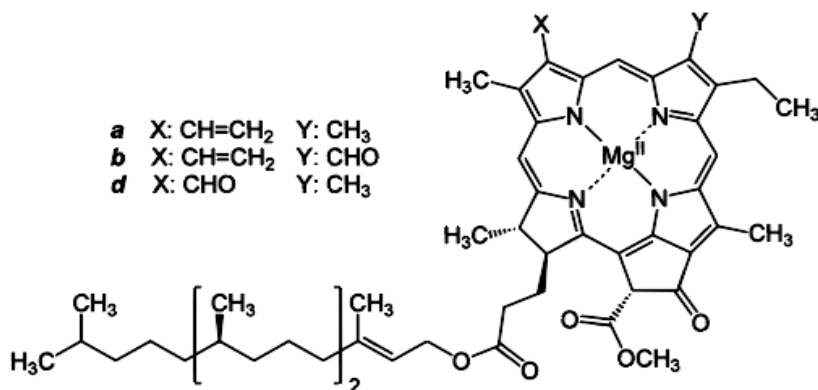
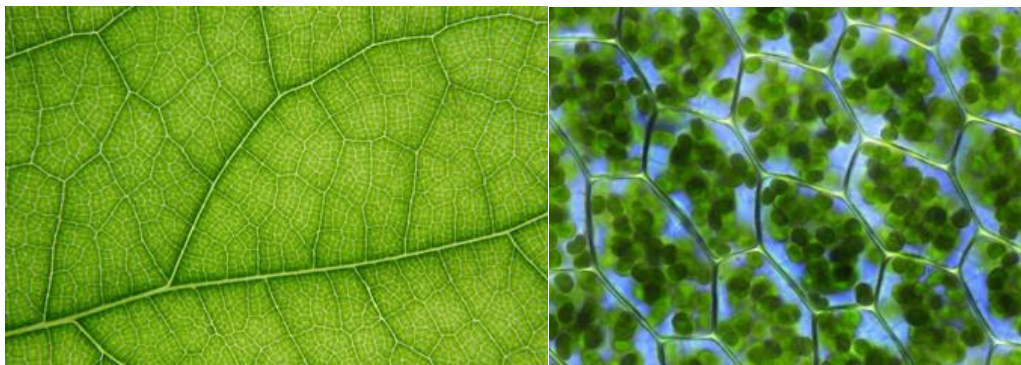


Figure I-24 : Feuille verte les chloroplastes (en haut à gauche), zoom sur les chloroplastes (en haut à droite) et structure chimique des chlorophylles, catalyseurs de la photosynthèse (en bas).

Ces catalyseurs moléculaires chlorophylles sont photoactivés par des photons, c'est-à-dire que cette réaction de photoréduction catalytique n'a lieu que sous illumination. Ils absorbent la lumière visible, mais pas sur toutes ses longueurs d'onde.

La réaction de photoréduction du CO_2 sur les feuilles des plantes vertes nécessite des longueurs d'onde bien précises correspondant à des couleurs de lumière qui sont le bleu et le rouge. La forme « a » du catalyseur est capable d'absorber la partie plus énergétique de la lumière bleue comparé à celle absorbée par la forme « b » (Figure I-25). Par contre la forme « a » du catalyseur absorbe la partie moins énergétique de la lumière rouge que celle absorbée par la forme « b ». Ceci montre effectivement que le changement de groupement sur le ligand a également un effet sur l'absorption de la lumière par le photo-catalyseur en question.

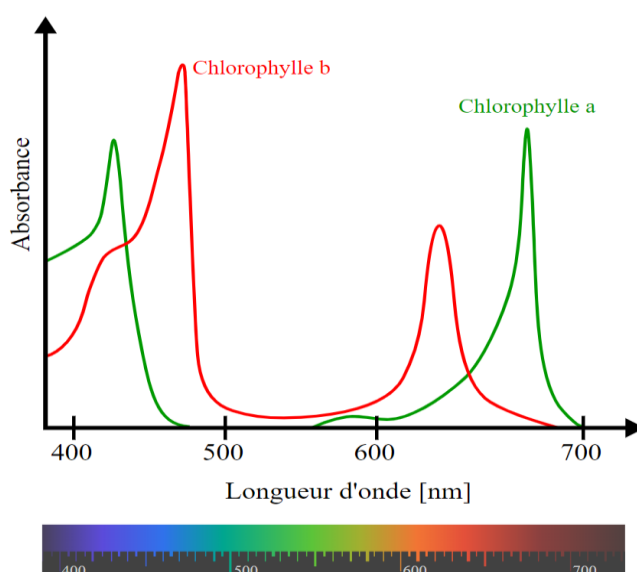
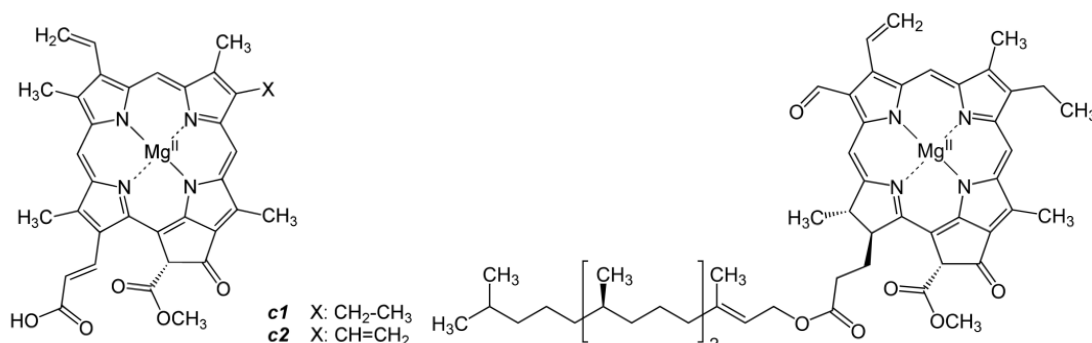


Figure I-25 : Absorption de la lumière visible par les catalyseurs moléculaires organométalliques dits chlorophylles a et b. Seules les couleurs bleues et rouges sont absorbées.

Si avec le temps, les feuilles vertes se colorent en jaune, en orange et en rouge, il s'agit de la destruction de ces catalyseurs au sein de ces feuilles vertes et leur destruction laisse la place respectivement aux lutéines, aux bêta-carotènes et aux anthocyanines. Ainsi la réaction de photosynthèse n'est plus possible sur ces feuilles de couleurs différentes et la photoréduction du CO_2 en glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ n'a plus lieu.

Ces chlorophylles catalytiques de formes a, b et d sont produits par la plupart des plantes vertes pour la photosynthèse, mais il y a également certaines bactéries qui produisent d'autres chlorophylles catalytiques, plus rares, appelés chlorophylles c_1 , c_2 et f qui sont très similaires à ceux produits par les plantes au niveau structure chimique (**Figure I-26**).

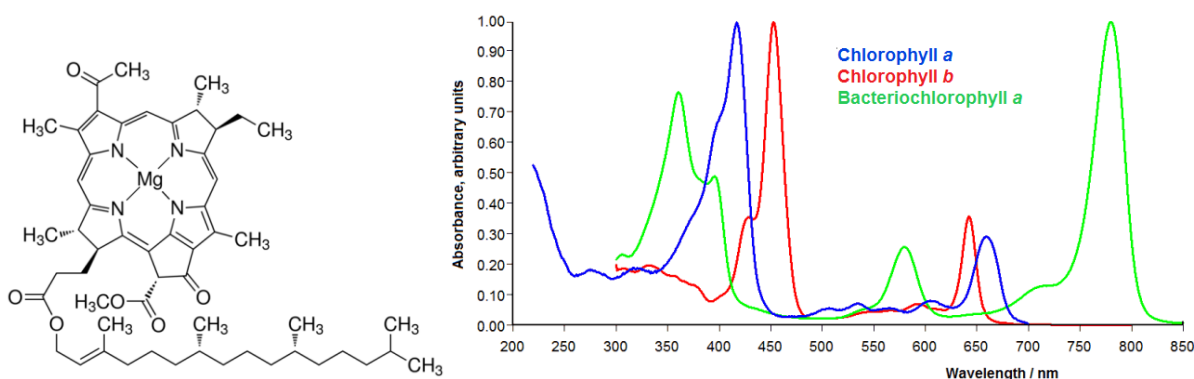


Il y a également une autre version plus rare de cette photoréduction rencontrée dans la nature chez des bactéries anaérobiques, se faisant sans eau, mais toujours sous condition d'illumination. Il s'agit de la photosynthèse anoxique où une molécule de sulfure d'hydrogène H_2S remplace l'eau pour la photoréduction du CO_2 (**Equation I-19**).



Comme la réaction de photoréduction anoxique citée par l'**Equation I-19**, cette photosynthèse ne produit pas de dioxygène comme sous-produit, mais du soufre élémentaire. Le catalyseur moléculaire sous forme de « métal-ligand » grâce auquel cette forme de photosynthèse se réalise s'appelle le bactériochlorophylle.

Ce catalyseur proche des chlorophylles est synthétisé par différentes bactéries autotrophes. Sa structure chimique est proche de celle des chlorophylles, mais ayant des groupements chimiques différents attachés à son ligand porphyrine, il montre un comportement loin de celui des chlorophylles, en absorbant quasi uniquement de la lumière invisible sous forme d'ultraviolet et d'infrarouge comme montré sur la **Figure I-27**.



IC₂. Semiconducteurs de type « p », « n » et « i », dopage

Comme expliqué dans la **partie IB₂**, une électrode est une surface conductrice électronique qui joue le rôle de siège des réactions redox dans un système électrochimique. Il y a également une autre catégorie d'électrodes, appelées photoélectrodes qui sont des surfaces non pas conductrices mais semiconductrices. La semiconductivité est un phénomène physique bien connu au sein des matériaux appelés semiconducteurs. Ces matériaux semiconducteurs, comparés aux métaux, ont une résistivité (l'inverse d'une conductivité) électronique supérieure à celles des métaux, mais très inférieure à celle des isolants (**Figure I-28**).

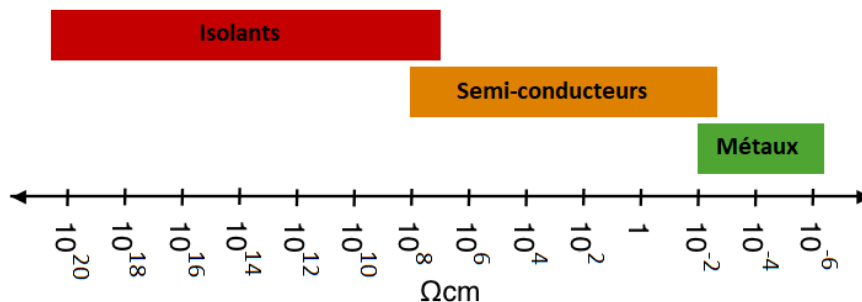


Figure I-28 : Echelle de résistivités des isolants, des semiconducteurs et des métaux.

Les semiconducteurs diffèrent des métaux et des isolants par leur structure électronique bien spécifique qui leur confèrent des propriétés uniques comme la conductivité nettement améliorée par l'absorption de la lumière, par l'augmentation de température et par le dopage. Comme c'est bien connu, les métaux sont de très bons conducteurs électroniques et leur conductivité diminue, c'est-à-dire que leur résistivité augmente lorsque la température augmente (**Figure I-29**). Chez les matériaux semiconducteurs c'est le comportement inverse, lorsque la température augmente, les matériaux semiconducteurs voient leur conductivité électronique augmenter et leur résistivité diminuer (**Figure I-29**).

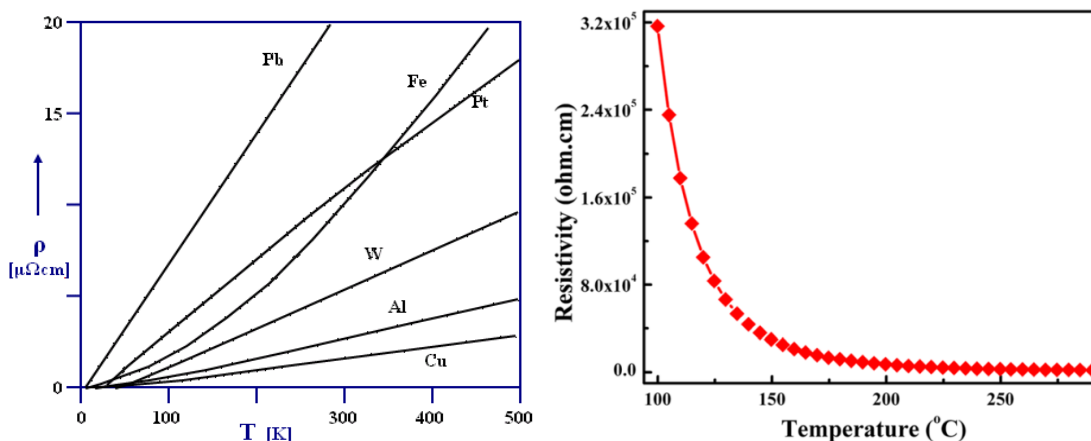


Figure I-29 : Comportement de quelques métaux comparés à celui du silicium, un semiconducteur exemplaire.

Pour qu'un matériau puisse conduire le courant électrique par le mouvement des électrons, il faut que les électrons de valence du composé chimique dont ce matériau est fait puissent « sauter » de la bande de valence à la bande de conduction. Ces bandes sont en effet des niveaux d'énergies bien spécifiques à chaque matériau, schématisé sur la **Figure I-30**.

Lorsque les électrons sautent de la bande de valence à la bande de conduction, ils traversent un niveau d'énergie appelée le niveau de Fermi, un niveau en dessous duquel le matériau a un comportement d'isolant électronique car ses électrons sont bloqués à la bande de valence et au dessus duquel le matériau a un comportement conducteur électronique car ses électrons ont réussi à passer à la bande de conduction.

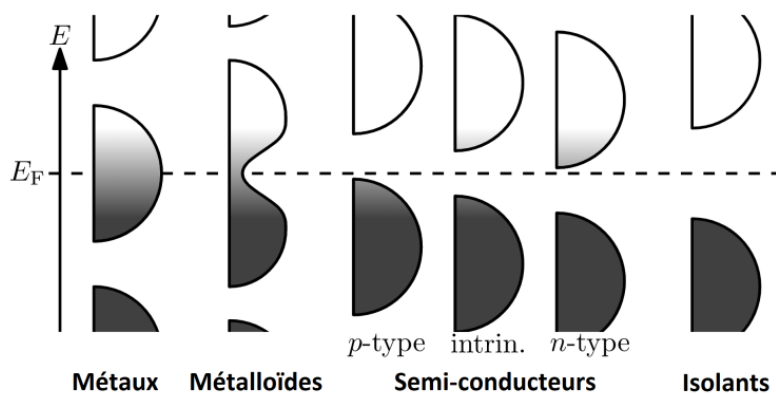


Figure I-30 : La disposition du niveau de Fermi, de la bande de valence et de la bande de conduction suivant la nature des matériaux.

Chez les métaux la bande de valence et la bande de conduction se superposent au niveau de Fermi, ce qui veut dire que le niveau de Fermi étant à l'intérieur de cette partie superposée, les métaux sont conducteurs électroniques dans n'importe quelles conditions et leurs électrons passent de leur bande de valence à leur bande de conduction sans aucune difficulté.

Cette superposition des 2 bandes en question est plus « étroite » chez les matériaux faits d'éléments métalloïdes tels que l'arsenic, le bismuth, l'antimoine, l'étain- α , mais aussi de composés ayant des propriétés semi-métalliques tels que le graphite et tellure de mercure HgTe. Ces éléments et ces composés peuvent être vus tantôt comme métaux, tantôt comme semiconducteurs, tantôt comme isolants suivant la façon dont ils sont comparés aux métaux, aux non-métaux et aux semiconducteurs « types ».

Chez les isolants par contre, la bande de valence et la bande de conduction sont toutes les deux éloignées de façon égale du niveau de Fermi et la distance entre ces 2 bandes est trop grande pour qu'un électron puisse « sauter » de la bande de valence à la bande de conduction pour assurer une quelconque conduction électronique.

Les matériaux semiconducteurs ont leur place bien particulière parmi les catégories citées récemment par la façon donc leur bande de valence et leur bande de conduction sont placées par rapport au niveau de Fermi. Dans un matériau semiconducteur les 2 bandes sont séparées et ne se touchent pas, mais elles ne sont pas trop éloignées l'une de l'autre comme c'est le cas chez les matériaux isolants (**Figure I-30**). Cette distance énergétique qui sépare les 2 bandes est appelée le « band gap » ou la bande interdite. Ainsi, avec un peu d'apport énergétique, il est possible « d'aider » un électron à surmonter cette bande interdite et à sauter de la bande de valence à la bande de conduction pour assurer une conductivité électronique. Cette énergie fournie peut être sous forme de chaleur ou d'irradiation lumineuse et doit être supérieure à la valeur de la bande interdite, mesurée en électronvolt (eV). Il est admis en physique des semiconducteurs que dès qu'un matériau a une bande interdite (bande gap) inférieure à 6 eV, c'est un semiconducteur, si sa bande interdite est supérieure à 6 eV, il peut être vu comme un isolant.

L'emplacement par rapport au niveau de Fermi de ces deux bandes en question d'un matériau semiconducteur donne une information capitale sur la nature de sa conductivité électronique. Si c'est la bande de valence qui est proche du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction, alors le matériau est dit de type « p » venant du mot « positif », ce qui veut dire qu'il y a un déficit d'électrons au sein du matériau et sa conductivité électronique est assurée par le mouvement des trous chargés positivement et qui sont notés h^+ (h = hole = trou en anglais). Si c'est la bande de conduction qui est proche du niveau de Fermi par rapport à la bande de valence, alors le matériau est dit de type « n » venant du mot « négatif », ce qui veut dire qu'il y a un surplus d'électrons au sein du matériau et que sa conductivité électronique est assurée par le mouvement des électrons qui

sont naturellement chargés négativement et qui sont notés e^- . Si les 2 bandes sont séparées de la même distance à partir du niveau de Fermi, alors le matériau est dit de type « i » venant du mot « intrinsèque », ce qui veut dire qu'il y a autant d'électrons que de trous créés lors de l'excitation et que sa conduction électronique peut être assurée aussi bien par les électrons que par les trous.

Les semiconducteurs étudiés en chimie des matériaux sont divisés en 3 catégories en fonction de leur type n, p et i. Il est également possible de doper un semiconducteur de type i par un élément ayant un surplus d'électrons pour le transformer en semiconducteur de type « n » tout comme il est possible de le doper par un élément déficitaire en électrons pour le transformer en semiconducteur de type « p ». Par exemple le silicium qui est à l'état élémentaire un semiconducteur de type « i » a 4 électrons de valence, car situé sur la même colonne que le carbone. Lors du dopage du silicium par un élément de la colonne précédente comme le bore qui n'en a que 3 électrons de valence, ces atomes de bore remplacent une partie des atomes de silicium dans la structure cristalline en créant un déficit d'électrons, autrement dit un surplus de trous. Ainsi la conductivité est augmentée et est assurée par les trous fraîchement créés. Au contraire, si le silicium est dopé par un élément de la colonne suivante comme l'azote qui a 5 électrons de valence, ces atomes d'azote remplacent également une partie des atomes de silicium dans la structure cristalline en créant un surplus d'électrons, autrement dit un déficit en trous. Dans ce cas la conductivité est augmentée aussi, mais elle est assurée cette fois-ci par les électrons fraîchement ramenés.

Les matériaux semiconducteurs ont plein de propriétés intéressantes qui sont exploitées dans l'industrie photovoltaïque et dans la chimie photocatalytique. Cette propriété d'absorption de la lumière par les matériaux semiconducteurs est à l'origine de l'industrie photovoltaïque qui utilise le silicium de façon très majoritaire devant le reste des autres semiconducteurs dont une grande partie est illustrée par la **Figure I-31**.

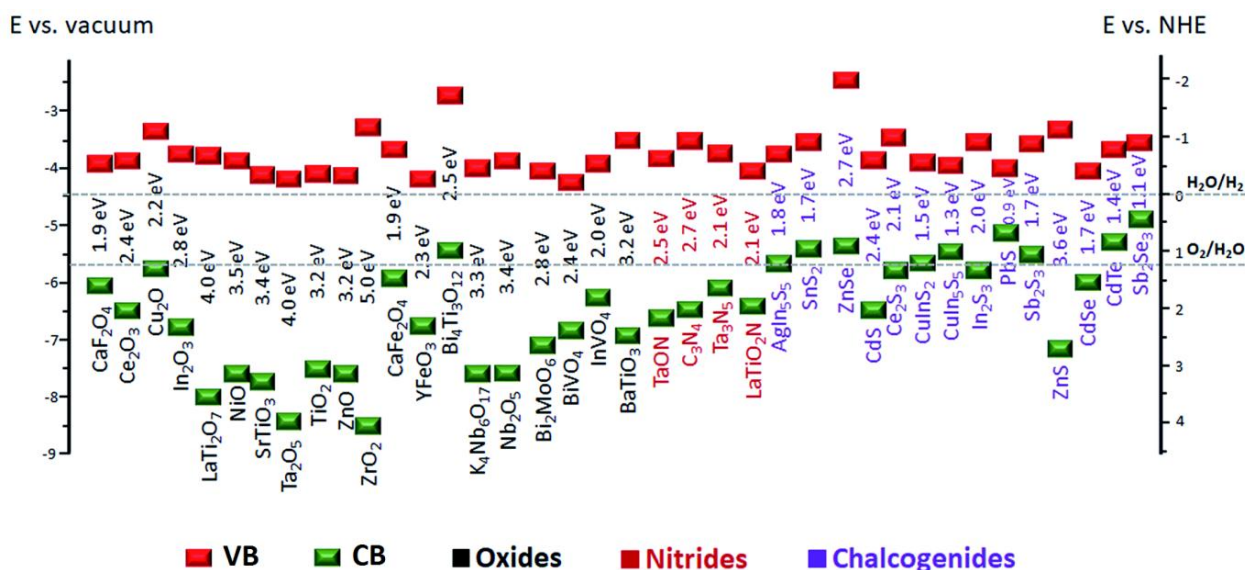


Figure I-31 : Comparaison des semiconducteurs communs suivant leur bande interdite et les fenêtres de potentiel dans lesquelles ils peuvent être employés comme photoélectrodes. Source : Lu Qipeng et al., Adv. Mater., 28, 1917–1933, 2016

Le silicium qui est massivement utilisé en industrie photovoltaïque grâce à sa faible bande interdite (1,1 eV) ne peut pas être utilisé pour les réactions photocatalytiques nécessitant des potentiels appliqués en dehors de -0,5 V/ENH et 0,5 V/ENH. D'après la comparaison des semiconducteurs usuels sur la **Figure I-31**, il est possible de voir qu'il y a beaucoup d'alternatifs au silicium pour les réactions photocatalytiques nécessitant des potentiels appliqués en dehors de -0,5 V/ENH et 0,5 V/ENH.

C'est la raison pour laquelle beaucoup d'autres semiconducteurs ont été étudiés pour diverses réactions photocatalytiques qui utilisent désormais, pour la quasi-totalité, des semiconducteurs à

base de composés binaires, ternaires et quaternaires comme le TiO_2 , BaTaO_3 ou LaTiO_2N plutôt que des semiconducteurs purement élémentaires comme le silicium ou le germanium.

IC₃. Semiconducteurs déjà utilisés pour la réduction photoélectrocatalytique du CO_2

Jusqu'ici plusieurs matériaux, outre les métaux purs et le carbone, ont été employés par les chercheurs divers pour trouver de bonnes électrodes pour la réduction du CO_2 . Ces matériaux investigués font partie de la famille des oxydes, de sulfures, de séléniures, d'alliages métalliques et autres, ceci étant toujours pour optimiser 2 paramètres, à savoir l'augmentation du courant de réduction et diminution de la surtension. En outre ces matériaux sont aussi sélectionnés pour le nombre de produits qu'ils peuvent donner à l'issue de la réduction du CO_2 en cas de leur utilisation comme électrodes, plus précisément comme cathodes.

Comme c'est bien illustré par **Tableau I-7** dans la **partie IB₃** de ce chapitre, les électrodes métalliques conventionnelles se différencient grandement au niveau de surtension de réduction du CO_2 , ainsi qu'au niveau de produits de réduction dans un milieu aqueux. Ces différences de comportement électrochimiques au niveau de ces électrodes découlent de la différence de leurs natures entre elles et permet de discriminer certaines et de sélectionner d'autres en tant que des électrodes conventionnelles.

Pour ce qui est des électrodes semiconductrices, donc des photoélectrodes, plusieurs d'entre elles ont été également testées dans un milieu aqueux à $\text{pH}=7$ vis-à-vis de la réduction du CO_2 et les différences ont été analysées et discutées^(I-50). La **Figure I-32** compare différents matériaux semiconducteurs employés en tant que photoélectrodes pour la réduction du CO_2 dans un milieu aqueux à $\text{pH}=7$, suivant la fenêtre de potentiel, ainsi que les réactions possibles dans ces fenêtres de potentiels^(I-51).

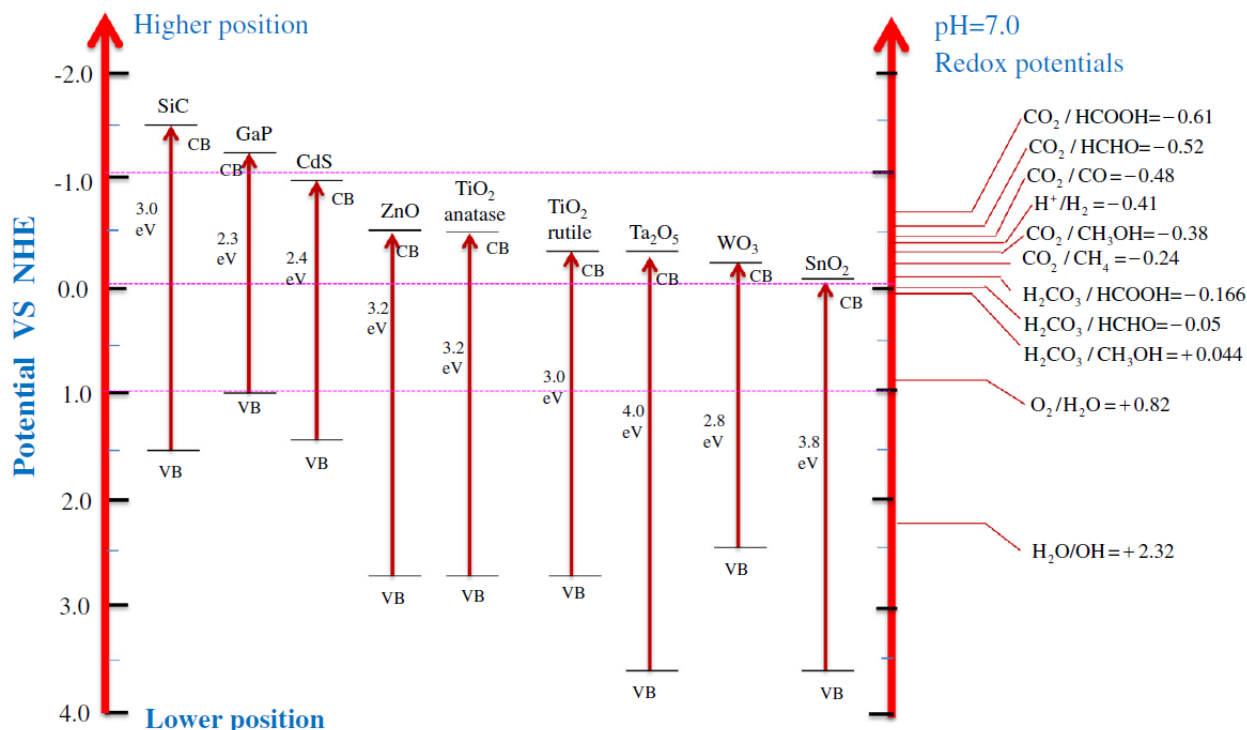


Figure I-32: Comparaison des produits majoritaires obtenus suivant la largeur de la bande interdite des semiconducteurs usuels employés comme photoélectrodes pour la réduction photoélectrocatalytique du CO_2 dans un milieu aqueux à $\text{pH}=7$.

Nous voyons donc sur la **Figure I-32** que certains matériaux semiconducteurs ne peuvent pas être utilisés en tant que photoélectrodes pour obtenir certains produits, par exemple le méthane, le méthanol, le monoxyde de carbone, le méthanal et l'acide formique ne se forment pas sur une

électrode faite de SnO_2 si le précurseur direct est le CO_2 . Par contre si le précurseur direct est l'acide carbonique (H_2CO_3), ils peuvent se former sur cette électrode semiconductrice photoactive. Les potentiels correspondants qui donnent le même produit diffèrent si l'oxydant est le CO_2 ou H_2CO_3 dans ce cas, par exemple le potentiel redox du couple CO_2/HCHO est de -0,52 V/ENH, se trouvant en dehors de la fenêtre de potentiels dans laquelle l'électrode de SnO_2 est photoactive, alors qu'elle est de -0,05 V/ENH pour le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCHO}$, une valeur qui se trouve bien à l'intérieur de la fenêtre de potentiels dans laquelle l'électrode de SnO_2 est photoactive.

Pour le milieu aqueux, le CO_2 et H_2CO_3 sont tous les deux présents comme précurseur (H_2CO_3 se forme à partir du CO_2 s'il est dissout dans l'eau), mais pour un milieu aprotique comme acétonitrile seul le CO_2 peut être employé comme précurseur (H_2CO_3 ne se forme pas dans l'acétonitrile qui est un solvant aprotique et qui n'est pas une source d'oxygène) dans une réaction de réduction du CO_2 . Les matériaux semiconducteurs employables comme photoélectrodes à la fois dans un milieu protique (aqueux) ou aprotique (acétonitrile) pour pouvoir observer la plupart des produits de réduction sont donc ceux qui ont une large bande interdite et qui ont une fenêtre de potentiels englobant les potentiels redox des réactions de réduction du CO_2 ou de H_2CO_3 . Ce sont donc les électrodes à base de TiO_2 (anatase), de ZnO , CdS , GaP et SiC qui peuvent être prises pour pouvoir être étudiées pour le plus grand nombre de cas de produits, dans un milieu contenant le CO_2 et le H_2CO_3 ou seulement le CO_2 comme précurseur de réduction.

En outre, ces électrodes doivent être à base de matériaux semiconducteurs nanostructurables, abondant et dont l'élaboration reste relativement peu complexe et peu énergivore. Le TiO_2 est l'un des matériaux semiconducteurs les plus étudiés pour les réactions photocatalytiques, notamment pour la photodissociation de l'eau et pour la photoxydation des molécules organiques polluantes, mais aussi pour les réactions photocatalytiques concernant le CO_2 . La littérature scientifique décrit les utilisations diverses de ce matériau d'électrode photoactif, ainsi que les modifications faites le concernant par diverses équipes de recherche depuis la naissance de l'intérêt pour la photoélectrochimie appliquée au CO_2 .

Il est indiqué dans la littérature que le CO_2 peut agir comme un accepteur d'électrons lorsque l'atome de carbone électrophile du CO_2 interagit avec les centres électroniques de surface de l'électrode ou les sites basiques de Lewis.^(I-52) Donc l'une des stratégies de modification de surface pour améliorer l'adsorption et l'activation du CO_2 est l'introduction de sites basiques à la surface des photocatalyseurs, le TiO_2 y compris. Certains hydroxydes ou oxydes basiques solides tels que NaOH , MgO , CaO , ZrO_2 et Ga_2O_3 peuvent agir comme donneurs d'électrons pour l'interaction avec l'atome de carbone dans CO_2 .^(I-53,54,55) Ye et ses collègues ont modifié la surface du TiO_2 avec du NaOH solide et démontré que le NaOH pourrait favoriser la chimisorption, l'activation et la photoréduction du CO_2 en CH_4 sur le TiO_2 sans charger la surface de ce dernier de cocatalyseurs de métaux nobles. La quantité optimisée de NaOH sur le TiO_2 était de 3 % en poids et l'échantillon correspondant a généré 52 $\mu\text{mol/g}$ de CH_4 en 6 heures tandis que le TiO_2 nu pouvait à peine montrer une activité pour l'évolution du CH_4 .^(I-54)

Le MgO est un matériau isolant, mais Kohno et ses collègues ont découvert que le MgO présentait une activité pour la réduction du CO_2 en CO sous irradiation avec H_2 comme réducteur.^(I-56) Un nouveau mécanisme a été proposé, selon lequel l'activation du CO_2 adsorbé sur MgO sous irradiation pourrait générer le radical CO_2^- , qui peut ensuite être réduit en formate bidenté à la surface par H_2 ou CH_4 dans des conditions d'obscurité. Ce formate bidenté en surface peut réduire davantage le CO_2 en CO en phase gazeuse sous photoirradiation.^(I-56,57) Ce mécanisme proposé peut également expliquer la photoréduction du CO_2 sur ZrO_2 .^(I-58) Cependant, le mécanisme de photoréduction du CO_2 sur Ga_2O_3 était légèrement différent de celui sur ZrO_2 ou MgO , qui impliquait plutôt des espèces ayant des bicarbonates monodentés en surface.^(I-59)

Récemment, la décoration de la surface du TiO_2 en MgO pour une réduction photocatalytique

améliorée du CO₂ a été proposé et investiguée par Wang et ses collègues.^(I-53,55) Ils ont découvert que l'ajout de MgO sur la surface du TiO₂ pouvait améliorer la génération du CO pendant la photoréduction du CO₂ avec de la vapeur de H₂O dans des conditions ambiantes. Une augmentation significative de la formation de CH₄ jusqu'à 2,2 μmol en 10 heures a été observée en combinant le MgO avec le Pt-TiO₂.

Outre les hydroxydes et oxydes basiques, les groupes amine ont été largement utilisés en tant que bases de Lewis courantes pour le captage du CO₂ dans l'industrie.^(I-60) Les interactions chimiques entre les groupes amine et le CO₂ conduisent à la formation de carbamate/bicarbonate qui peut se transformer en carbonate par hydrolyse. Liao et al. ont synthétisé des nanoparticules de TiO₂ ayant des fonctions amine par une approche solvothermique entre TiCl₄ et monoéthanolamine (MEA). Les échantillons de TiO₂ fonctionnalisés par MEA (MEA-TiO₂) présentaient des taux de photoconversion du CO₂ en CO jusqu'à 67 ppm/h, une valeur beaucoup plus élevée que celle obtenue sur le TiO₂ nu ou sur le TiO₂ fonctionnalisé par des hydroxyles (EG-TiO₂), ce qui était dû à l'amélioration de la chimisorption, de l'activation du CO₂ et du transfert de charge du TiO₂ excité sur MEA-TiO₂.^(I-61)

Concernant les cocatalyseurs métalliques utilisés pour décorer la surface du TiO₂, en utilisant la technique de FTIR, une étude sur l'activation et la dissociation photoinduites du CO₂ sur des métaux nobles réduits et déposés sur le TiO₂ a montré que la capacité de dissociation du CO₂ était corrélée au travail de sortie (l'énergie minimum, mesurée en électronvolts, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal. Il est égal approximativement à la moitié de l'énergie d'ionisation d'un atome libre du même métal.) des métaux polycristallins sur le TiO₂.^(I-62)

En analysant le travail de sortie entre le TiO₂ et les métaux nobles polycristallins, cette étude affirme que lors de l'illumination, les électrons peuvent passer du TiO₂ aux métaux nobles (Pt, Ir et Rh) qui ont un plus grand travail de sortie à l'interface. Ensuite, le retour d'électrons des orbitales d de ces métaux nobles dans l'orbitale π* (C–O) du CO₂ conduit à la formation d'espèces CO₂^{δ-•} courbées, puis au CO adsorbé. Cependant, il n'y a pas eu de génération de CO adsorbé sur Ru /TiO₂ en raison du plus petit travail de sortie du Ru et de l'absence de force motrice pour que les électrons passent du TiO₂ au Ru.^(I-62)

Tanaka et al. ont découvert que les nanoparticules de Pt étaient les sites actifs pour la dissociation du CO₂ afin de former des atomes d'oxygène et du CO chimisorbés accompagnés d'espèces de carbonate bidenté sur le TiO₂.^(I-63) Les nanoparticules de métaux nobles agissent comme des centres de piégeage d'électrons et favorisent la séparation électron-trou, conduisant ainsi à une amélioration significative de l'activité de photoréduction du semiconducteur en question vis-à-vis de la réduction photocatalytique du CO₂.

Quant à la diversité des produits issus de la photoréduction du CO₂, les cocatalyseurs pourraient également affecter la sélectivité des produits. Hori et ses collaborateurs ont mené une série d'enquêtes sur l'électroréduction du CO₂ et ont découvert que les métaux électrocatalytiques pouvaient être généralement divisés en quatre groupes en fonction de la sélectivité du produit.^(I-64,65,66)

Les différents produits de réduction du CO₂ sont principalement le résultat de différentes propriétés intermédiaires d'adsorption du CO et de surtensions de réduction de H⁺ et de CO₂ venant des particules métalliques en question. Les métaux à grande surtension de réduction de H⁺ et de CO₂ et ayant des propriétés d'adsorption de CO négligeables, tels que Pb et Hg forment majoritairement

des formates (HCOO^-) comme produit de réduction. Le produit majoritaire devient le CO lorsque les particules métalliques en question possèdent une surtension moyenne de réduction de H^+ et une faible force d'adsorption de CO, comme l'Au et le Zn. Lorsque les particules métalliques ont une faible surtension de réduction de H^+ et une forte adsorption de CO, tels que Pt et Fe, le produit principal de la réaction est la réduction de l'eau en H_2 . Le Cu est un cocatalyseur spécial pour la réduction du CO_2 et il peut favoriser une réduction plus poussée du CO_2 , dépassant la formation du CO pour aller jusqu'à la formation des espèces plus réduites, telles que le CH_4 et le CH_3OH en quantités importantes.^(1-67,68)

Quant à la photoréduction du CO_2 , Ishitani et al. ont étudié les effets des métaux déposés sur le TiO_2 pour la photoréduction du CO_2 .⁽¹⁻⁶⁹⁾ Ils ont découvert que le chargement de métaux, tels que le Pd, le Pt, l'Au, etc., pouvait grandement favoriser la photoactivité et la sélectivité du TiO_2 pour la réduction du CO_2 . Par exemple, ils ont découvert qu'en utilisant du TiO_2 traité par des procédures de calcination et de lavage pour éliminer les adsorbats organiques, le CO était généré photocatalytiquement en tant que produit majeur, avec une très petite quantité de CH_4 , à partir d'une suspension aqueuse sous atmosphère de CO_2 . Cependant, lors du dépôt de Pd à la surface de TiO_2 , le photocatalyseur Pd- TiO_2 tel que préparé a présenté une génération préférentielle de CH_4 à la place de CO.⁽¹⁻⁷⁰⁾

Généralement, les cocatalyseurs déposés pourraient servir de pièges à électrons et conduire à des densités d'électrons locales élevées autour d'eux, ce qui peut favoriser le processus de transfert d'électrons multiples de la réaction de génération de CH_4 . De plus, l'ajout de cocatalyseurs pourrait modifier l'hydrophilie de la surface du photocatalyseur, entraînant une disponibilité différente des groupes hydroxyde de surface, de sorte que la distribution du produit de photoréduction du CO_2 pourrait être contrôlée et ajustée.

Concernant les photoélectrodes étudiées durant nos travaux de recherche, nous avons testé comme matériaux d'électrode des oxydes tels que le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de nickel (NiO) ou des sulfures comme le sulfure d'antimoine (Sb_2S_3). Nous avons effectué des modifications physico-chimiques en les nanostructurant par anodisation électrochimique, en effectuant des dépôts par ALD, en les dopant par un élément conducteur comme le carbone et en les nanodécorant par des nanoparticules (nanoprismes) d'argent afin de voir l'effet de chaque modification.

Nous avons également pu voir l'influence de la nature de ces matériaux semiconducteurs sur la photoréduction du CO_2 , puisque les matériaux que nous avons étudiés représentent chacun un type de semiconducteur, le TiO_2 pour le type « n » (conductivité par les électrons), le NiO pour le type « p » (conductivité par les trous) et le Sb_2S_3 pour le type « i » (conductivité intrinsèque par les électrons et les trous). Ils sont également différents suivant leur bande interdite correspondante qui permet aux uns d'absorber dans la gamme visible de la lumière (pour Sb_2S_3) tandis que pour les autres (TiO_2 et NiO) l'excitation est surtout issue de la gamme ultraviolette de la lumière solaire. Ainsi nous avons pu avoir une vue générale des matériaux semiconducteurs pour leur utilisation vis-à-vis d'une réaction spécifique (ici la photoélectroréduction du CO_2) dans un milieu protique (aqueux) et aprotique (acétonitrile), ce qui sera largement discuté dans le **chapitre IV**.

ID. Objectifs du travail de thèse

L'objectif principal de ces travaux de recherche est divisé en trois étapes bien distinctes. La première étape consiste d'abord à élaborer et caractériser des photoélectrodes nanostructurées avant d'effectuer la réduction électrochimique du CO_2 à l'aide de ces électrodes photoactives nanostructurées dans un milieu polaire protique (aqueux) et polaire aprotique (acétonitrile). A l'issue de ces séries de mesures, le comportement photocatalytique de ces électrodes est discuté de façon à les utiliser en tant que photoanode, photocathode ou les deux vis-à-vis de la photoélectroréduction du CO_2 .

La seconde étape s'intéresse à la synthèse, la caractérisation et l'emploi des catalyseurs organométalliques à base de métaux abondants et peu chers comme le fer, le cobalt et le nickel dans une série de réduction électrochimique du CO_2 sur une électrode conventionnelle neutre et non photoactive comme le carbone vitreux. Une fois ces mesures terminées, le(s) meilleur(s) de ces catalyseurs organométalliques est (sont) sélectionné(s) en fonction de paramètres comme la surtension de réduction du CO_2 (énergie nécessaire pour démarrer la réaction) et la densité de courant (vitesse de transformation du CO_2 en d'autres molécules) observés.

La troisième étape consiste à trouver des moyens de coupler les catalyseurs organométalliques avec les photoélectrodes nanostructurées par différentes techniques physiques comme drop casting ou chimiques comme électrogreffage. Les réussites, les échecs et les discussions permettront de savoir si le couplage de ces catalyseurs avec les électrodes élaborées a un effet positif vis-à-vis de la photoélectroréduction du CO_2 et si oui, étudier les voies les plus pratiques et polyvalentes de combinaisons catalyseurs/électrodes pour voir quelles sont les améliorations possibles à effectuer au niveau des perspectives futures.

Chapitre II –

Techniques expérimentales et méthodologies mises en œuvre

IIA. Techniques d'élaboration

IIA₁. Technique d'anodisation et traitement thermique des électrodes

Une partie de nos travaux s'est focalisée sur l'élaboration d'électrodes nanostructurées, basées sur la mise en œuvre d'oxydes de métaux de transition, comme le TiO_2 ou encore le NiO . S'agissant des électrodes de TiO_2 nous avons opté pour la nanostructuration sous forme de nanotubes plutôt que d'utiliser ce matériau photoactif sous forme de nanoparticules. Ceci présente plusieurs avantages au niveau de la stabilité physique et mécanique de l'électrode ainsi que quelques points non négligeables au niveau de l'adhérence au collecteur de courant.

Pour faire croître des couches auto-ordonnées de nanotubes de TiO_2 , la technique appelée anodisation électrochimique a été utilisée. C'est une technique qui consiste à mettre en œuvre une feuille de Ti de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur en tant que substrat métallique à oxyder, mais aussi comme collecteur de courant par la suite lors des caractérisations photoélectrochimiques.

La technique d'anodisation électrochimique ne nécessite pas de températures élevées, ni de précurseurs trop onéreux, mais elle nécessite l'utilisation d'une source soluble d'ions fluorures. L'utilisation d'une source d'ions fluorures a un but bien précis. En effet la croissance de la couche de TiO_2 pendant l'anodisation électrochimique étant homogène et uniforme, il faut des ions fluorures pour pouvoir « piéger » cette couche et la dissoudre partiellement afin d'obtenir un réseau de nanotubes^(II-1).

Les fluorures se lient de façon plus forte aux cations métalliques grâce à l'électronégativité du fluor et sont capables de déplacer l'oxygène de la quasi-totalité des oxydes, que ce soit des oxydes d'éléments non métalliques tels que H_2O ou des oxydes d'éléments métalloïdes comme SiO_2 ou carrément des oxydes métalliques comme TiO_2 . C'est la raison pour laquelle l'acide fluorhydrique est le solvant universel de choix dans l'industrie métallurgie ou celle de semi-conducteurs^(II-2).

Dans le cadre de nos travaux, deux milieux différents ont été utilisés comme électrolytes d'anodisation électrochimique, l'eau (18,2 M Ω , MilliQ $^{\text{®}}$) et l'éthylène glycol (99,8%, Sigma Aldrich). L'acide fluorhydrique (40%, Sigma Aldrich) et le fluorure d'ammonium (98%, Sigma Aldrich) ont été choisis comme sources solubles d'ions fluorures respectivement pour l'eau et l'éthylène glycol. Les feuilles de titane (0,1 mm, 99,9%, Advent Research Materials) ont été polies pendant 5 minutes avec des papiers abrasifs de rugosité P600 et P800 et nettoyées ensuite aux ultrasons dans des bains d'acétone, d'iso-propanol et d'éthanol techniques (95%) durant 10 minutes chacun avant d'être lavées à l'eau pure (18,2 M Ω , MilliQ $^{\text{®}}$) et séchées sous un flux d'argon.

Les appareils utilisés pour l'anodisation sont des potentiostats de modèle Solartron Modulab comportant un module haute tension et Parstat 2273 pouvant appliquer jusqu'à 100 V à l'aide d'un pont diviseur de tension. D'autres appareils (des sources d'alimentation électrique pouvant être utilisées comme générateurs de courant/tension pouvant aller jusqu'à 3 A / 84 V) ont également été employés pendant ces travaux de recherche et les résultats au niveau morphologie des nt- TiO_2 sont quasi-identiques avec ceux issus des potentiostats, montrant que le choix d'appareil importe peu devant la maîtrise des paramètres physico-chimiques.

Le milieu aqueux nécessite également l'utilisation d'un sel support stable tel que NaH_2PO_4 qui a été obtenu lors d'un mélange stœchiométrique de 1 M NaOH ($\geq 99,0$ %, Sigma Aldrich), de 1 M H_3PO_4 (≥ 85 %, Sigma Aldrich). Ainsi, 2 électrolytes différents ont été préparés, celui à base aqueuse comprenant 1 M NaH_2PO_4 + 0,5 %_{mass.} HF et celui à base d'éthylène glycol comprenant 0,5 %_{mass.} NH_4F et 1%_{vol.} H_2O .

Pour l'élaboration de nos électrodes de nt-TiO_2 , nous avons pu utiliser deux types de cellules d'anodisation (**Figure II-1**) qui ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients.

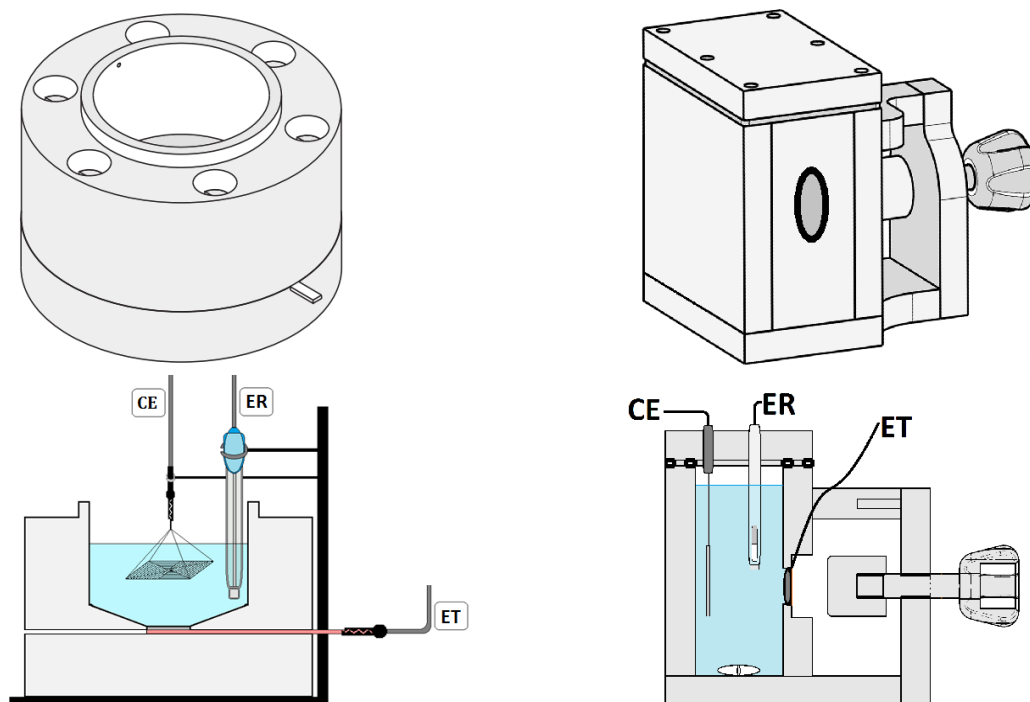


Figure II-1 : Cellules d'anodisation employées pour l'élaboration des électrodes nanostructurées. A gauche : cellule horizontale ; A droite : cellule verticale.

La cellule horizontale (**Figure II-1**, à gauche) est constituée d'un compartiment cylindrique et d'une plaque de téflon qui pressent et maintiennent la feuille de titane et la plaque de cuivre (contact électrique qui se positionne à l'arrière de la feuille de titane) entre eux en étant serrés l'un contre l'autre par des vis. Le compartiment du dessus possède une fenêtre circulaire qui laisse une aire circulaire de la surface de la feuille de titane exposée à l'électrolyte. La contre électrode (grille de Pt) et l'électrode de référence (Ag/AgCl) trempent directement dans l'électrolyte.

La cellule verticale (**Figure II-1**, à droite) par contre est de forme parallélépipédique rectangle dont l'une des parois a une fenêtre d'exposition circulaire à travers laquelle la feuille de titane est en contact avec l'électrolyte.

La cellule horizontale (**Figure II-1**, à gauche) a l'avantage d'être plus économe en électrolyte, mais elle a l'inconvénient d'être difficilement manipulable s'agissant de la mise en place de l'échantillon ou encore de l'impossibilité d'agiter la solution à l'aide d'un barreau aimanté.

La cellule verticale (**Figure II-1**, à droite) permet un placement aisé de l'échantillon ainsi que l'agitation en cours d'anodisation.

C'est ainsi la cellule verticale qui a été majoritairement utilisée pour l'anodisation des feuilles de titane et de nickel. Une plaque de platine a été employée comme contre-électrode placée à une distance de 1 cm de l'électrode de travail (échantillon) (**Figure II-2**), constituant l'anode (feuille de titane ou de nickel). Un barreau aimanté a permis l'agitation du milieu afin d'homogénéiser la concentration des fluorures au sein de l'électrolyte (**Figure II-2**).

Lors de l'anodisation (l'oxydation forcée) de la feuille métallique (Ti, Ni) portée en anode, la réduction des protons contenus dans l'électrolyte aqueux se produit et conduit à la formation de bulles d'hydrogène sur la contre-électrode de platine (**Figure II-2**).

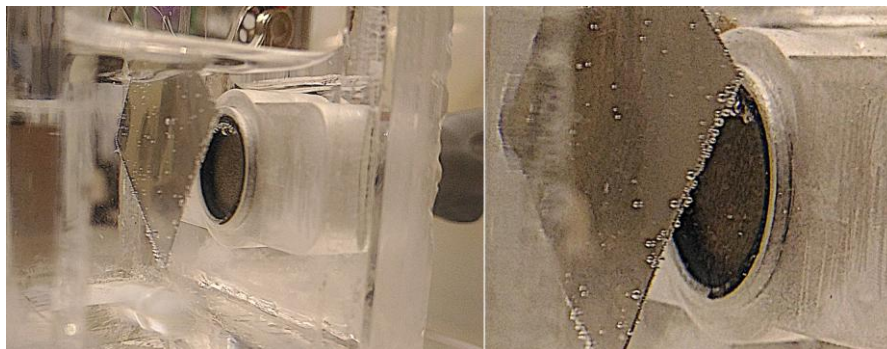


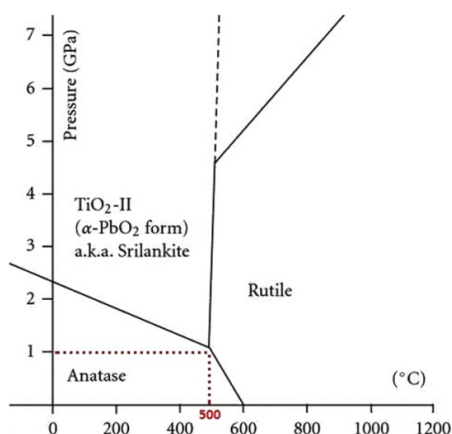
Figure II-2 : Observation de bulles d'hydrogène sur la contre-électrode en platine lors de l'oxydation forcée d'une zone circulaire d'une feuille de titane dans une cellule d'anodisation verticale contenant un électrolyte à base d'éthylène glycol.

Les anodisations ont une durée minimale de 30 minutes et peuvent se poursuivre au-delà de 4 heures. Une fois l'anodisation terminée, les échantillons de nt-TiO₂/Ti fraîchement élaborés sont rincés à l'eau distillée et séchés sous un flux d'argon.

Certaines anodisations du titane ont été conduites en présence de carbonates contenus dans l'électrolyte d'éthylène glycol. Le carbonate de sodium (Na₂CO₃) a été utilisé comme source d'ions carbonates, mais sa concentration dans l'électrolyte d'éthylène glycol reste limitée à 0,03 M du fait de sa très faible solubilité dans ce solvant. Le procédé d'élaboration de ces électrodes de nt-TiO₂/Ti dopées au carbone est similaire à celui décrit précédemment.

Cette technique d'anodisation a été employée pour élaborer une partie des électrodes de NiO/Ni nanostructurées également. Les conditions opératoires (solvant, quantité d'eau, concentration de fluorures) et paramètres contrôlés (temps d'anodisation, tension appliquée) restent identiques à celles des électrodes de nt-TiO₂/Ti. Une fois les échantillons de nt-TiO₂/Ti, de nt-TiO₂/Ti dopé au carbone et de nt-NiO/Ni séchés, nous avons effectué des traitements thermiques sous air permettant la cristallisation des oxydes correspondants. Pour les électrodes de nt-TiO₂/Ti (pur ou dopé au carbone), une température de recuit de 450°C a été appliquée pendant 2 heures, sous air. Une rampe de 5°C/min a été choisie pour atteindre la température souhaitée (450°C).

Le refroidissement a été naturel, à l'intérieur du four afin d'éviter tout choc thermique. La température de traitement thermique ne doit pas dépasser les 470°C car c'est la phase anatase qui est recherchée. Au dessus de 470°C la phase rutile risque d'apparaître avec l'impossibilité de revenir à la phase anatase (discuté dans le **chapitre IV**). A 500°C, la phase rutile apparait et est déjà détectée, que ce soit pour le TiO₂ macrométrique (massif) ou pour le TiO₂ nanométrique, ceci étant prédit par le diagramme de phase du TiO₂ (**Figure II-3**, à gauche) et vérifié expérimentalement par des mesures DRX pour le TiO₂ nanométrique^(II-3). (**Figure II-3**, à droite).



Temperature of calcinations (°C)	Main phase of TiO ₂ identified by XRD	Other phase of TiO ₂ identified by XRD
150	Amorphous	-
400	Anatase	-
500	Anatase	Rutile
600	Anatase + rutile	-
700	Rutile	Anatase
800	Rutile	-

Figure II-3 : Diagramme de phase de TiO₂ à l'échelle macrométrique (massif) et les phases obtenues expérimentalement à l'échelle nanométrique en fonction de la température de traitement thermique.

Concernant les électrodes de NiO/Ni, la phase cristallographique des échantillons fraîchement préparés est la phase amorphe. Un traitement thermique sous air à 400°C (T doit être au dessus de 300 °C) pendant 2 heures avec une rampe de 5°C/min permet de cristalliser facilement l'oxyde de nickel^(II-3). Le refroidissement est toujours naturel, effectué directement dans le four fermé, de façon à éviter les chocs thermiques. Tous les traitements thermiques durant nos travaux ont été effectués dans un four de marque VECSTAR programmable qui peut monter jusqu'à 1400°C (**Figure II-4**).



Figure II-4 : Images du four utilisé pour les traitements thermiques. Marque VECSTAR, $T_{max} = 1400^{\circ}\text{C}$.

Outre l'anodisation électrochimique, une synthèse aqueuse a également été effectuée pour obtenir de l'oxyde de nickel nanométrique. Cette synthèse s'effectue grâce à la complexation des ions Ni^{2+} par des ligands diméthyleglycoxymes, suivie d'une précipitation du complexe sur une surface de nickel métallique. Les électrodes ainsi préparées sont traitées thermiquement de la même manière que celles élaborées par anodisation électrochimique. L'oxyde de nickel ainsi obtenu se trouve sous forme de nanofils. Les étapes et les réactions de cette synthèse sont décrites de façon plus approfondie dans le **chapitre IV**.

IIA₂. Couches fonctionnelles élaborées par dépôt de couches atomiques

Lors de l'élaboration de plusieurs séries d'électrodes nanostructurées à base de TiO_2 , une partie des échantillons a été réservée pour y déposer, couche atomique par couche atomique, un autre semi-conducteur aux propriétés intéressantes (absorption de lumière dans le spectre visible, nature semi-conductrice intrinsèque, possibilité de dépôt sur d'autres matériaux), à savoir le sulfure d'antimoine (Sb_2S_3). Ce matériau semi-conducteur, le sulfure d'antimoine, a été déposé sur les électrodes de TiO_2/Ti par la technique appelée ALD (Atomic Layer Deposition), traduite littéralement comme dépôt par couche atomique. Cette technique permet de déposer atome par atome et couche sur couche une série de matériaux qui s'y prêtent^(II-5).

Pour pouvoir déposer atome par atome un dépôt sur un substrat, des précurseurs contenant chacun un ou plusieurs des atomes de ce dépôt sont nécessaires. Un premier précurseur est d'abord injecté dans la chambre réactionnelle où se trouve le substrat fixé et orienté suivant les paramètres souhaités. Une partie du premier précurseur réagit donc avec le substrat et le couvre d'une monocouche d'un atome donné, produisant au passage des sous-produits. Ces dépôts sont autolimitants, c'est-à-dire qu'une fois que le substrat est couvert, la réaction s'estompe. Ensuite le reste de ce précurseur, ainsi que les sous produits sont aspirés de la chambre réactionnelle à l'aide d'un gaz inerte. S'en suit l'injection du second précurseur qui, à son tour, réagit avec la monocouche fraîchement déposée par le premier précurseur et qui produit également des sous-produits issus de ce second dépôt.

La réaction entre le second précurseur et la monocouche issue du premier précurseur étant toujours autolimitante, l'aspiration du surplus du second précurseur, ainsi que les sous-produits de ce second dépôt devient systématique entre chaque « construction » de dépôt atome par atome. Ce procédé est illustré par le schéma^(II-6) montré sur la **Figure II-5**.

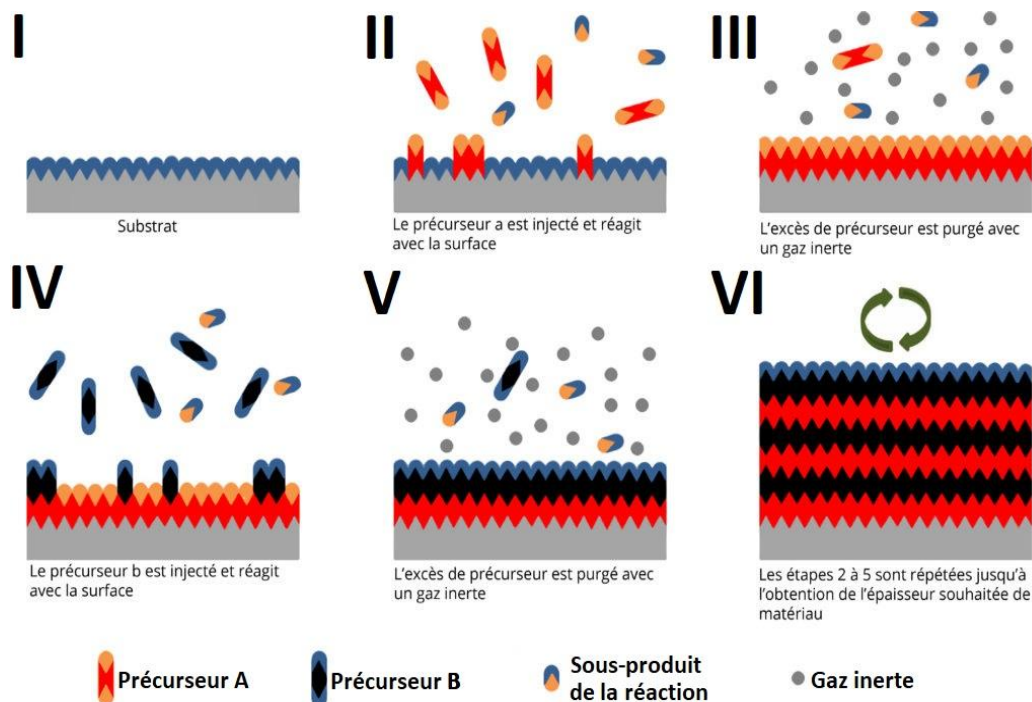


Figure II-5 : Schéma illustrant le dépôt par couche atomique sur un substrat donné, en 6 étapes distinctes.

Pour nos dépôts de Sb_2S_3 sur les électrodes à base de nt- TiO_2 , nous avons travaillé en collaboration avec le groupe du Prof. Julien Bachmann de l'Université d'Erlangen-Nuremberg (Allemagne). Chaque cycle de dépôt comportant une partie d'exposition aux précurseurs du substrat de nt- TiO_2 pendant 50 secondes, suivie d'une partie de purge des sous-produits pendant 60 s a été réalisé à 120 °C dans un réacteur « fait maison » en partant des précurseurs suivants : le tris(diméthylamido) d'antimoine III ($\text{Sb}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) comme source d'antimoine III et de sulfure d'hydrogène (H_2S) comme source de soufre II qui forment ensemble un dépôt de Sb_2S_3 mince amorphe sur les nt- TiO_2 (équation II-2)^(II-7).



Ensuite un recuit pendant 2 heures à 300°C sous argon a été effectué pour cristalliser ce dernier. Le dépôt de Sb_2S_3 présente une épaisseur d'environ 10 nm (mesure effectuée par spectroscopie ellipsométrique). Les premières images MEB ont montré qu'il y avait une nécessité d'optimiser les paramètres de dépôt, car la couche de Sb_2S_3 bouchait les ouvertures des nt- TiO_2 en démouillant lors du recuit, mais ce problème a été corrigé par la suite pour avoir le rapport d'aspect désiré (voir le chapitre IV).

IIB. Techniques d'analyse physico-chimique

IIB₁. Diffraction des Rayons X

La cristallinité de nos électrodes semi-conductrices à base de TiO_2 , de Sb_2S_3 et de NiO a été caractérisée de façon systématique par la technique connue sous le nom de Diffraction des Rayons X. La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique puissante non destructive qui permet de déterminer si un matériau analysé est cristallin^(II-8). Si le matériau l'est, ceci permet également de connaître les positions des atomes dans un cristal et l'identification du composé, ainsi que la phase cristalline en question par comparaison avec des bases de données obtenues sur des

matériaux et des phases cristallines purs pris comme références.

Cette technique trouve son origine dans l'interaction des Rayons X avec la matière. La production de ces rayons X se fait grâce aux électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement (à gauche, **Figure II-6**). Ces électrons sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) grâce à un tube dans le but de bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Deux types de tube à RX sont utilisés de nos jours, un fait de molybdène, le second fait de cuivre.

Les matériaux dont l'identité doit être déterminée par la technique DRX doivent être cristallins. Cette condition est obligatoire pour obtenir des pics caractéristiques d'un cristal donné (dans notre cas, cristaux de TiO_2 , de Sb_2S_3 et de NiO), car les cristaux sont composés d'une répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), également appelés nœuds (à droite, **Figure II-6**).

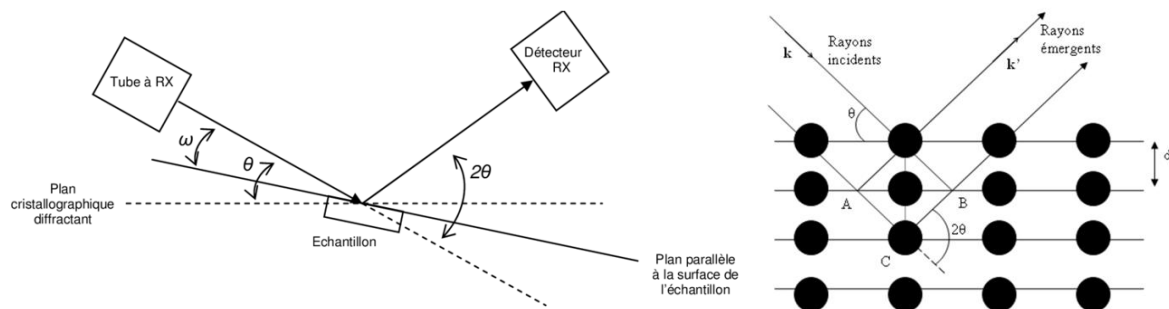


Figure II-6: Schéma du scan d'un échantillon par des Rayons X (à gauche) et la réflexion des Rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (à droite).

Ces nœuds (à droite, **Figure II-6**) sont situés sur des plans parallèles, appelés plans réticulaires qui à leur tour, sont espacés les uns des autres d'une distance d . L'angle θ (thêta, appelé l'angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de Rayons X sur ces plans réticulaires. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux représentés sur la **Figure II-6** est montrée par la somme de $(AC + CB)$ qui est égale à $2d \cdot \sin\theta$.

Ces rayons lumineux interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. Cette proportionnalité est donnée par la loi de Bragg qui est illustrée par l'équation II-2.

$$p\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{eq II-2})$$

Lorsque le matériau n'est pas monocristallin, il est possible de l'analyser sous forme de poudre qui est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles afin d'obtenir un diffractogramme. Ce diffractogramme peut donc être vu comme une signature ou une empreinte de la phase cristalline sous laquelle se trouve la poudre.

Les pics observés sur un diffractogramme donnent plusieurs informations cruciales au niveau de l'identité du matériau analysé. La position de ces pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Si plusieurs échantillons d'un même matériau sont analysés après avoir été traités différemment selon des conditions précises, il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température. Ceci permet également de caractériser une transition de phase entre ces traitements consécutifs d'un même matériau.

Si le diffractogramme ne présente pas de pics visibles, le matériau en question est fort probablement amorphe, c'est-à-dire non cristallin. Son diffractogramme se trouve donc sous une forme patatoïde (**Figure II-7**), propriété partagée avec quasiment tous les matériaux amorphes, le verre y compris. S'il s'agit d'un polymère, il est possible d'observer un mélange de cristallinité avec la phase amorphe en même temps, car les matériaux polymères sont en général des matériaux semi-cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent sur leur diffractogramme des pics facilement détectables, ainsi qu'un signal patatoïde large correspondant à la phase amorphe (**Figure II-7**). Le rapport d'intensités entre celle des pics et celle du signal patatoïde permet de remonter au taux de cristallinité du polymère en question.

S'il s'agit d'un matériau parfaitement cristallisé, dans ce cas les pics nets, leur intensité, leur position, ainsi que la finesse de leur forme peuvent être comparées à celles des matériaux purs référencés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diffractogrammes de référence^(II-9). Il devient donc aisé de vérifier un résultat de synthèse comme la cristallinité ou la présence d'impureté dans le matériau élaboré.

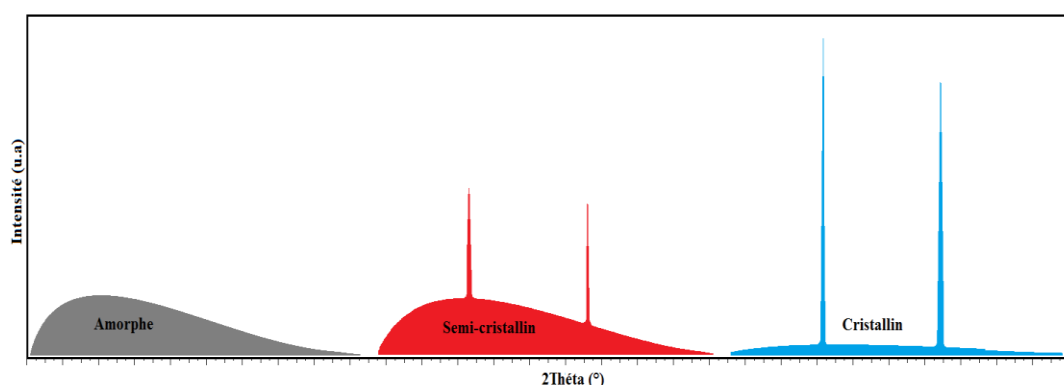


Figure II-7 : Allure d'un diffractogramme exemplaire suivant la cristallinité d'un matériau.

Lors de nos travaux de recherche, le diffractomètre que nous avons utilisé pour les caractérisations est de marque Philips, de modèle X'Pert PW 3040/60 à tube de cuivre (**Figure II-8**).



Figure II-8 : Photographies du diffractomètre utilisé pour les analyses. Modèle Philips X'Pert PW 3040/60 à tube de cuivre.

A gauche : Image générale du diffractomètre. A droite : Image de la chambre d'analyse.

Le logiciel d'attribution des pics est X'Pert Data qui a également une base de données de diffractogrammes « références » afin de pouvoir comparer avec eux les diffractogrammes expérimentaux obtenus lors des caractérisations de nos électrodes.

IIB₂. Microscopie Électronique à Balayage ou MEB

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique de microscopie non destructive d'observation de morphologie de surface d'un matériau suffisamment conducteur. Cette technique permet des mesures qualitatives et quantitatives au niveau de la longueur, de la largeur et de la profondeur si l'échantillon du matériau à observer a bien été préparé. La plupart des échantillons non conducteurs peut également être observée par cette technique s'ils sont métallisés^(II-10).

Elle trouve son origine dans le phénomène d'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon à analyser (à gauche, **Figure II-9**). Le faisceau d'électron est issu d'une source appelée canon à électron, généralement en tungstène chauffé. Une fois le faisceau créé, une anode placée à proximité attire et dirige ce faisceau d'électrons en l'accélérant jusqu'à une dizaine de keV d'énergie par l'application d'une tension réglable de 0,1 à 30 kV. Le faisceau ainsi redirigé est ensuite modulé et concentré grâce à une lentille électromagnétique qui envoie le faisceau concentré vers la surface de l'échantillon (à gauche, **Figure II-9**)^(II-10).

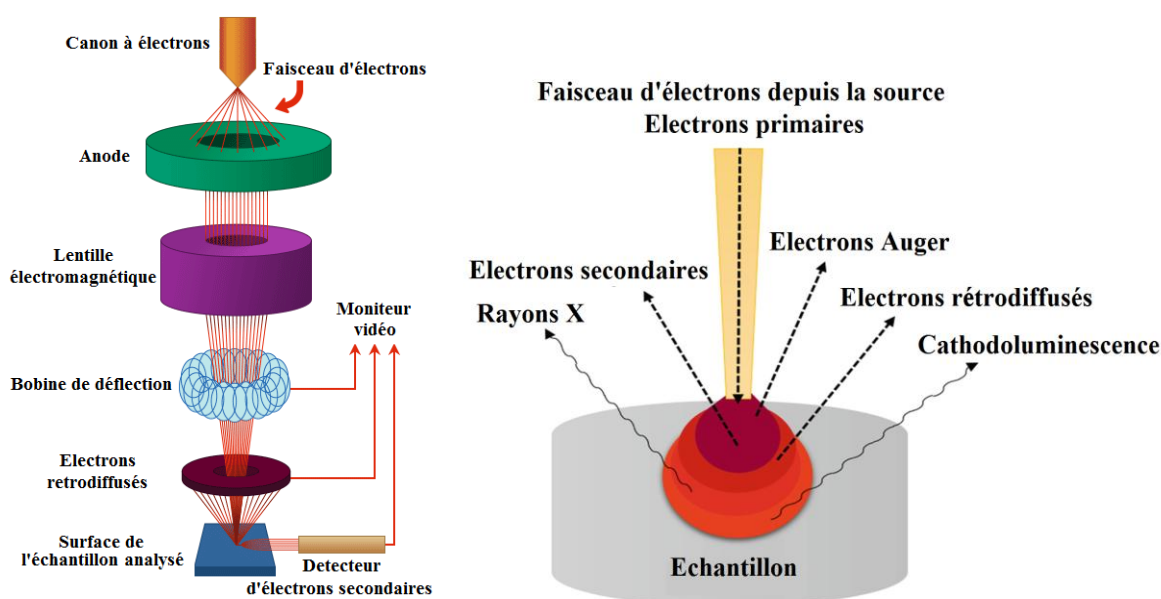


Figure II-9 : A gauche : Schéma de principe de fonctionnement d'une MEB. A droite : Schéma d'interaction du faisceau d'électrons primaire avec la surface d'un échantillon à analyser.

Une fois que l'interaction de ce faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon a lieu, la surface « bombardée » par des électrons primaires émet à son tour un flux d'électrons secondaires (à droite, **Figure II-9**) qui est détecté, capté et analysé par le détecteur d'électrons secondaires placé près de la surface de l'échantillon qui envoie ces signaux au moniteur afin de « construire » une image en noir et blanc de la surface analysée (à gauche, **Figure II-9**).

Cependant, les électrons secondaires ne sont pas les seuls à être exploités lors de ces interactions « flux-matière », la MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon comme l'émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible (cathodoluminescence). Chacune de ces interactions est significative de la topographie et/ou de la composition de la surface et ces électrons sont également détectés, captés et redirigés vers le moniteur par d'autres détecteurs comme celui d'électrons rétrodiffusés ou la bobine de déflexion (à gauche, **Figure II-9**) dont est équipé le microscope électronique à balayage^(II-10).

Cette technique permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ sur des surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des

échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus), également appelée TEM. Les images MEB, quel que soit le domaine d'application, attirent l'attention en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ comme nous pouvons constater ceci sur les images montrées à titre d'exemple à différentes échelles, illustrées par la **Figure II-10**.

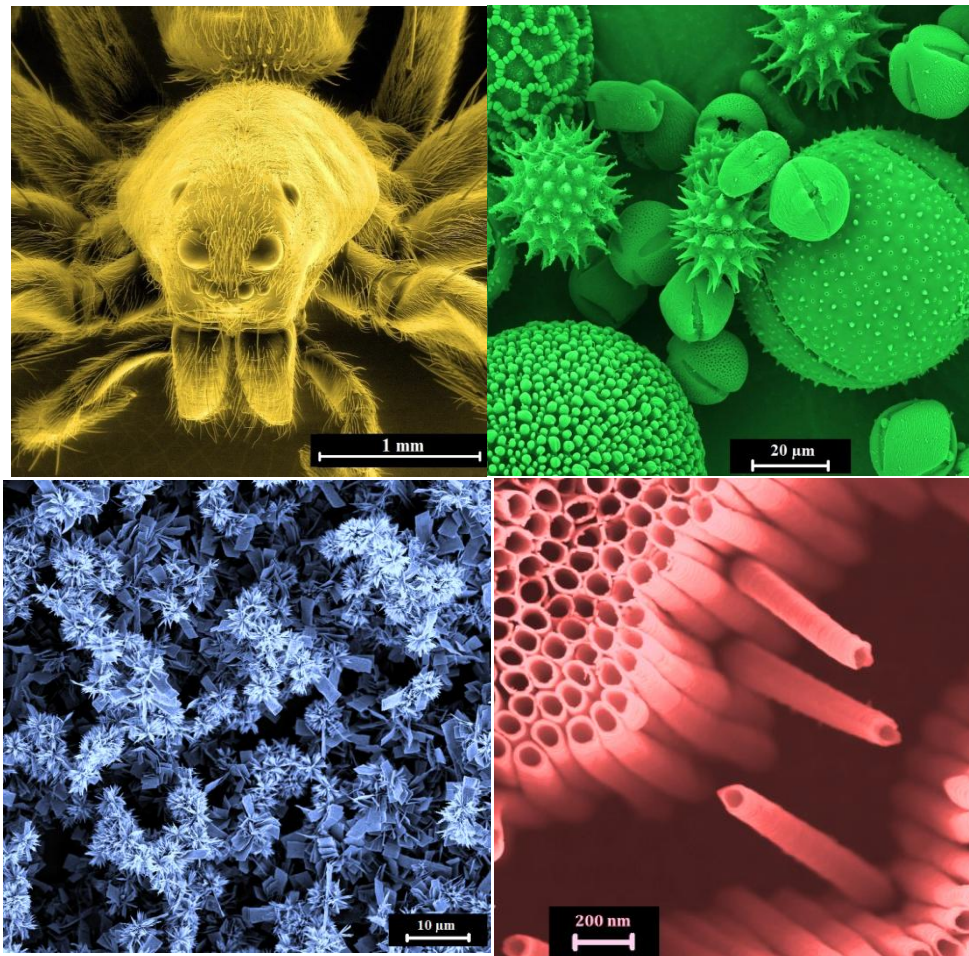


Figure II-10 : Images MEB (en fausses couleurs) exemplaires allant de l'échelle millimétrique jusqu'à l'échelle nanométrique. En haut à gauche : Tête agrandie d'une araignée faisant apparaître son duvet. En haut à droite : Pollens sphériques de différentes espèces de plante. En bas à gauche : Morphologie en forme de feuillets et de fleurs de Co_3O_4 élaboré par synthèse hydrothermale. En bas à droite : Nanotubes de TiO_2 hautement ordonnés, obtenus par anodisation électrochimique.

La MEB conventionnelle utilise un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar) dans la chambre d'échantillons du microscope. Les échantillons analysés peuvent être massifs, de dimension allant de quelques µm (particules, poudre) à une dizaine de cm de diamètre (feuilles, plaques). Ils doivent résister à une dépression issue du vide créé dans la chambre d'échantillon sans toutefois la polluer. La préparation des échantillons est facile.

L'observation par MEB peut également être utilisée à pression contrôlée (aussi appelée « environnemental » ou « low vacuum ») qui permet l'observation à pression réduite allant jusqu'à 30 mbar, une dépression à laquelle il est possible d'examiner les échantillons humides ou gras (tissus vivants, échantillons biologiques), les isolants sans métallisation préalable (céramiques, certains polymères) et même des échantillons en présence de liquides.

Si le microscope est équipé de détecteurs appropriés, il permet de faire entre autres de la microanalyse X, aussi appelée EDX ou EDS, autrement dit analyse élémentaire locale. L'utilisation

d'un détecteur spécialisé (à semi-conducteur ou à scintillateur) permet de faire ressortir un contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents.

Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire, alors qu'un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief. Il est alors riche de possibilités, en particulier comme base pour une analyse d'image d'un échantillon de composition hétérogène.

Durant nos travaux de recherches, nous avons utilisé un MEB de marque SIGMA ZEISS dont l'utilisation reste relativement aisée. Ce MEB intègre plusieurs détecteurs dont un permettant les analyses EDS (ou EDX) (**Figure II-11**).



Figure II-11 : Photographies du microscope électronique à balayage de modèle SIGMA ZEISS HD. A gauche : Image de l'installation complète « Microscope sur poste de travail ». A droite : l'image de la chambre d'échantillons vue du dessus (en haut) et vue grâce à la caméra installée à l'intérieur (en bas).

Nos échantillons étant tous des semi-conducteurs (TiO_2 , NiO , Sb_2S_3) sur conducteurs (support de contact électrique, Ti métallique, Ni métallique...), nous n'avons pas eu besoin de les métalliser afin d'éviter les chargements en flux d'électrons piégés.

IIB₃ : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectroscopy : XPS) est une méthode de mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. Lors d'une mesure XPS, l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une longueur d'onde donnée et cet échantillon émet un photoélectron qui est par la suite détecté^(II-12). Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément composant la surface de l'échantillon, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon en surface. Pour pouvoir simplement détecter un élément, cet élément doit avoir une concentration supérieure à 0,1 % dans la composition en surface et pour pouvoir mesurer de façon précise sa quantité, il doit avoir une concentration au moins égale à 5 %^(II-12). Cette technique est qualitative et semi-quantitative, car il y a des effets de matrice et la surface n'est pas homogène. Conducteurs ou non conducteurs, le XPS peut être utilisé sur tous les solides et peut sonder jusqu'à une profondeur de 10 nm de la surface de l'échantillon. La profondeur de l'analyse de surface d'un échantillon peut être modifiée en variant l'énergie des photons émis ou en inclinant l'angle de l'échantillon par rapport aux rayons X. La technique XPS comporte cependant certaines limites. Elle ne peut pas détecter l'ensemble des éléments et la surface de l'échantillon solide doit posséder les éléments détectables au XPS, à savoir du lithium jusqu'à

l'uranium sur le tableau périodique des éléments. Les atomes d'hydrogène et d'hélium n'ont que des électrons de valence, par conséquent ils ne peuvent pas être observés par le XPS^(II-12).

Le principe de la technique d'analyse XPS repose sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique (**Figure II-12**). La gamme d'énergie des rayons X se trouve entre 0 et 1 000 eV^(II-12). Ce qui veut dire que lorsque l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande, un électron de cœur du solide est émis. L'atome se retrouve alors sous forme ionisée.

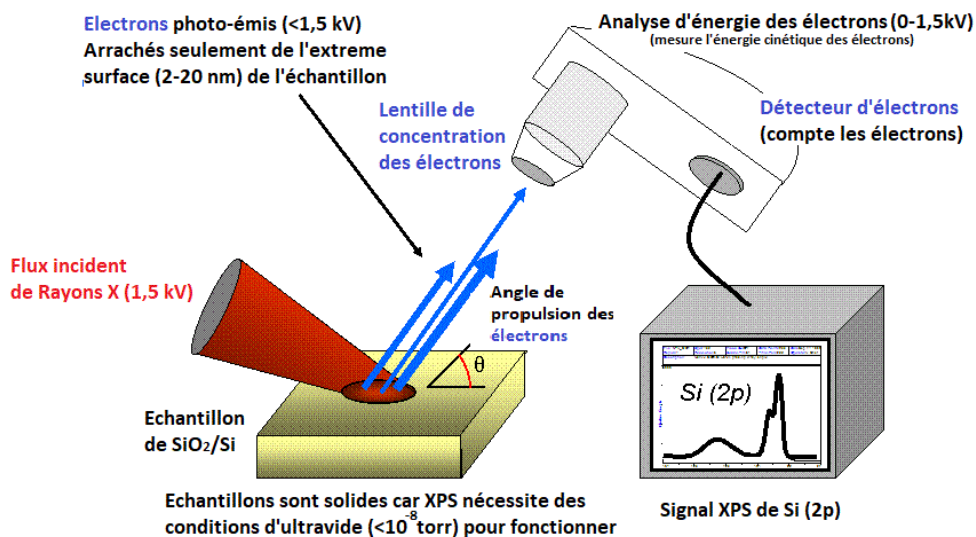


Figure II-12 : Principe de fonctionnement de la technique d'analyse XPS.

L'énergie cinétique de ces photoélectrons émis est alors mesurée et présentée sous la forme d'un spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée (**Figure II-12**) grâce à la relation $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - \Phi_{\text{spectromètre}}$ où Φ_{spec} représente le travail de sortie du spectromètre^(II-12). Cette relation permet de déterminer les énergies de liaison des électrons émis et donc d'identifier les atomes dont ils proviennent.

Avec cette technique il est possible d'avoir accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale (l'aire sous la courbe) des pics obtenus.

Cette technique est très utilisée dans divers domaines de la science et de la technologie comme la catalyse (catalyseurs à base d'oxyde métallique), l'analyse de défauts (composants métalliques, échec d'adhésion et papier imprimé), le revêtement de verres (revêtements de verre à faible émissivité et verres de contacts), la microélectronique (monocouches auto-assemblées et matériaux LED organiques), la métallurgie des oxydes (oxydation d'un catalyseur à base de cobalt et contamination de l'acier), les polymères (traitement de surface des tissus et cartographie de l'état chimique des polymères) et pour les analyses de routine (caractérisation de fines couches d'or sur l'acier).

La technique d'XPS a plusieurs points forts qui peuvent être vus comme des avantages. D'abord c'est une technique qui permet d'étudier les éléments de la sous-surface pour les systèmes organiques et inorganiques. Il est possible d'obtenir des informations sur les surfaces des plastiques, des surfaces organiques et des polymères. Il est également possible de déterminer le degré d'oxydation des composés inorganiques et la proportion relative de chaque degré d'oxydation d'un élément donnée en interprétant les pics obtenus.

L'appareil de mesures XPS que nous avons utilisé est un spectromètre de marque Thermo Scientific, de modèle K-Alpha (**Figure II-13**) qui permet d'analyser tous les types d'échantillons solides (taille maximale des échantillons 60 x 60 x 20 mm) ou des poudres. Il comprend un canon à ions qui permet de mesurer des profils en profondeur couplé à un système de compensation de charge rendant possible l'analyse des échantillons isolants avec un module d'inclinaison permettant également des analyses en résolution angulaire.

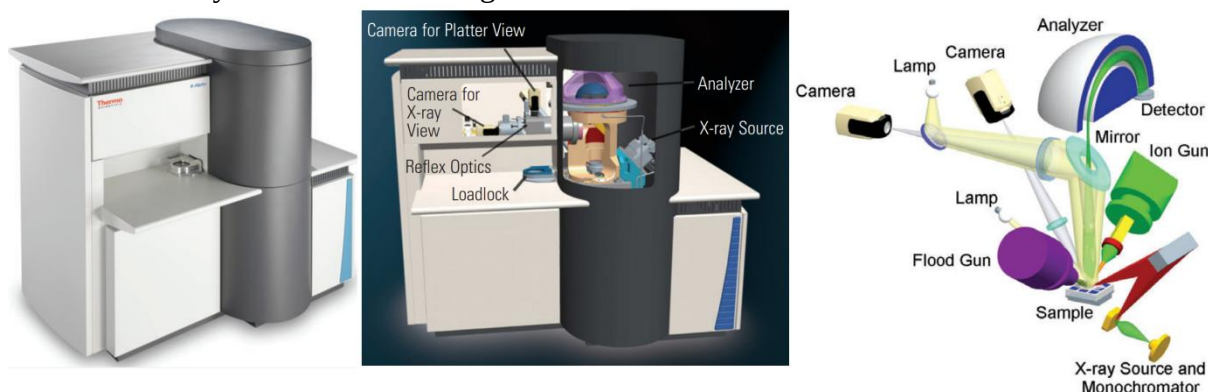


Figure II-13 : Spectromètre XPS Thermo Scientific K-Alpha. À gauche, vue globale. Au milieu, détails des composants. À droite, géométrie intérieure montrant le système d'analyse.

IIC. Méthodes électrochimiques

IIC₁. Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique basée sur l'apparition, l'observation et la variation d'un courant faradique en fonction du balayage contrôlé du potentiel électrique appliqué à un système électrochimique à trois électrodes. Pour obtenir un voltampérogramme cyclique, le potentiel appliqué doit varier suivant un cycle fermé entre deux potentiels qui délimitent une plage appelée fenêtre de potentiels. Cette fenêtre de potentiels contient le balayage en potentiel en son sein et ne donne des informations sur les réactions redox que si elles interviennent aux potentiels compris dans cette fenêtre. Un cycle complet est composé de deux balayages en potentiel dans des sens opposés, le second balayage démarrant après la fin du premier, peu importe si l'on balaie à partir des potentiels plus bas vers les potentiels plus élevés ou l'inverse.

Le balayage en potentiel à l'intérieur de cette fenêtre est caractérisé par une vitesse de balayage, notée v et se trouvant sous forme de potentiel/temps, ayant pour unité V/s. La vitesse de balayage a un impact sur les courants faradiques obtenus, de façon à obtenir des courants faradiques plus élevés si cette vitesse est grande^(II-13) (voir la relation entre i (ou j) et V dans le **chapitre III**).

Cependant, les courants faradiques dépendent également de la constante (ou coefficient) de diffusion (notée D) des espèces redox en solution (voir la relation entre i (ou j) et D dans le **chapitre III**), plus ces espèces diffusent lentement, plus le temps pour atteindre l'électrode à laquelle aura lieu un processus d'oxydoréduction est long. Si la vitesse de balayage est trop grande (supérieure à 200 mV/s), certaines espèces (molécules de grande taille ou ions, ayant un petit coefficient de diffusion D) n'ont pas le temps de diffuser jusqu'à l'électrode pour y être détectées et seules les espèces les plus rapides à diffuser donneront des courants faradiques avec ces grandes vitesses de balayage. C'est la raison pour laquelle il est judicieux d'effectuer un balayage lent (autour de 10 mV/s) en potentiels pour obtenir des voltampérogrammes cycliques d'un composé inconnu afin de pouvoir voir même les processus redox des espèces lentes à diffuser, autrement difficiles à « voir » électrochimiquement sur un voltampérogramme.

Pour tracer un voltampérogramme, un appareil spécifique, appelé potentiostat est nécessaire. Cet appareil permet d'imposer un potentiel et mesurer un courant et inversement. Ce potentiostat est relié à une cellule électrochimique qui joue le rôle de chambre réactionnelle contenant les réactifs

redox et l'électrolyte dans lequel sont immergées les électrodes et si nécessaire, le barboteur. L'ensemble des équipements utilisés est illustré sur la **Figure II-14**.



Figure II-14 : Matériel nécessaire afin de préparer une cellule électrochimique conventionnelle à 3 électrodes pour des mesures de voltampérométrie cyclique. En haut : Potentiostat VoltaLab : à gauche, vue de face, à droite, vue de derrière. En bas : Composants de la cellule électrochimique. De gauche à droite : Barboteur pour purger l'électrolyte de l'oxygène dissous, pont électrochimique contenant un fritté afin de séparer l'électrolyte de l'électrode de référence, l'électrode de référence à calomel saturée en KCl, la contre-électrode en fil de platine en forme de bobine, l'électrode de travail au carbone vitreux poli entouré d'un tube en verre, cellule électrochimique conique en verre à double paroi ayant des ouvertures verticale.

L'électrode de référence est connectée en parallèle à l'électrode de travail tandis que cette dernière est branchée en série à la contre électrode. L'ensemble « cellule-électrolyte-électrodes » est relié au potentiostat par 3 câbles qui jouent le rôle de contact électrique avec les électrodes en question pour imposer le potentiel et collecter le courant (ou la densité de courant). Un ordinateur avec une application dédiée permet de contrôler les paramètres expérimentaux à travers le potentiostat qui lui est connecté. La contre-électrode est constituée d'une plaque de platine ayant une surface géométrique (1 cm^2) environ dix fois supérieure à celle de l'électrode de travail ($0,07 \text{ cm}^2$). Le choix de la différence de surface active entre l'électrode de travail et la contre-électrode a un objectif bien précis : comme le courant circulant entre les deux électrodes est strictement identique peu importe le pôle électrochimique, la densité de courant mesurée sera dix fois plus élevée à l'électrode de travail par rapport à la contre-électrode, permettant à l'expérimentateur de bien observer les courants les plus faibles sur l'électrode de travail.

L'électrode de référence utilisée peut être au calomel saturée en KCl ou au chlorure d'argent saturé en KCl (dont les potentiels redox sont respectivement $0,241 \text{ V/ENH}$ et $0,197 \text{ V/ENH}$) les deux pouvant être ramenées à celle du couple Ferrocénium/Ferrocène par la suite. Ceci permet de prendre en compte le potentiel de jonction liquide entre deux milieux différents, à savoir le milieu d'analyse qui est l'acétonitrile chargé en $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ et le milieu aqueux chargé en KCl à l'intérieur du tube de l'électrode de référence. Tout au long des mesures électrochimiques, il n'y a pas de changement de conductivité du milieu dans lequel le CO_2 est dissout, car le KCl qui peut passer dans l'acétonitrile par différence de potentiel chimique n'est pas soluble dans celui-ci. Il en est de même

pour $(C_4H_9)_4NPF_6$ qui n'est pas soluble dans l'eau. Un pont de protection sépare l'électrode de référence du milieu direct, tout en assurant le contact électrochimique entre ces derniers pour que la variation du potentiel à l'électrode de travail puisse être quantifiée grâce au potentiel fixe et connu de l'électrode de référence. Les mesures électrochimiques ainsi faites ont été séparées en trois ensembles distincts en fonction du centre métallique des catalyseurs correspondants.

La chambre réactionnelle, à savoir la cellule électrochimique est également reliée à une source de gaz en parallèle, de l'argon pour la purge ou du dioxyde de carbone pour l'alimentation en réactif. Le schéma caractérisant cet ensemble est illustré sur la **Figure II-15**.

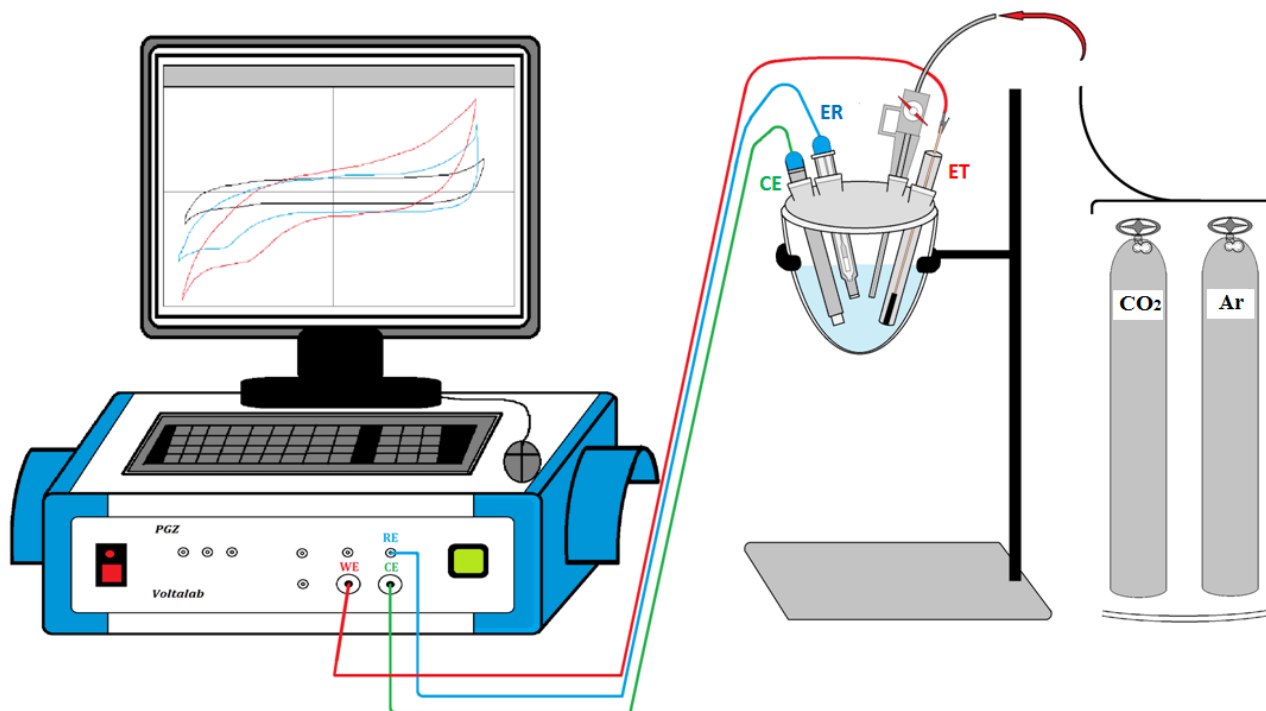


Figure II-15 : Schéma montrant l'installation de l'ensemble des dispositifs électrochimiques pour les mesures de voltampérométrie cyclique. À gauche le poste de travail avec l'ordinateur et le potentiostat, au milieu la cellule électrochimique contenant l'électrolyte, les réactifs et les électrodes, à droite les sources de flux de gaz pour purger le milieu et l'alimenter en gaz réactif.

Dans ce type de systèmes électrochimiques à trois électrodes le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les courbes i (ou j) = $f(E)$ des cycles voltampérométriques peuvent se trouver sous forme de vagues redox qui, par leur position sur l'axe des potentiels, par leur hauteur sur l'axe des courants ou simplement par leur forme générale, peuvent donner beaucoup d'informations cruciales telles que la présence d'une réaction redox venant d'un réactif, la présence d'impuretés électroactives, l'identification des espèces rapides ou lentes, leur potentiels redox respectifs, leur concentration en solution, ainsi que la rapidité des processus redox en question.

Pour pouvoir « lire » et interpréter un voltampérogramme cyclique, il faut connaître les règles de base qui peuvent être apprises sur un exemple d'un couple redox rapide échangeant $1 e^-$ dont la signature électrochimique est donnée sur la **Figure II-16**.

La vague redox symétrique représentée sur la **Figure II-16** comporte deux parties, celle de l'oxydation et celle de la réduction. De façon conventionnelle, la partie d'oxydation se trouve au dessus de la droite $i=0$ et la partie de réduction en dessous de cette valeur (attention, c'est l'inverse dans le système anglo-saxon). Mais les deux parties de cette vague redox (**Figure II-16**) ne se joignent pas sur la valeur du courant $i=0$, elles sont distancées d'une valeur de courant qui est appelé courant capacitif. Ce courant capacitif est issu du comportement de la double couche électrochimique existant entre la surface de l'électrode et l'électrolyte qui l'entoure^(II-13). L'électrode et l'électrolyte séparent et concentrent les charges positives et négatives en leur sein dès

qu'un potentiel est imposé à l'électrode, alors ce système comprenant cette séparation et cette accumulation de charges opposées sur la surface de l'électrode et les niveaux les plus proches de l'électrolyte peut être vu comme un condensateur conventionnel qui accumule les charges à sa surface. Plus l'électrode et le milieu sont conducteurs, plus le courant capacitif diminue rapidement, car la décharge de ce pseudo-condensateur devient facile dans un milieu peu résistif.

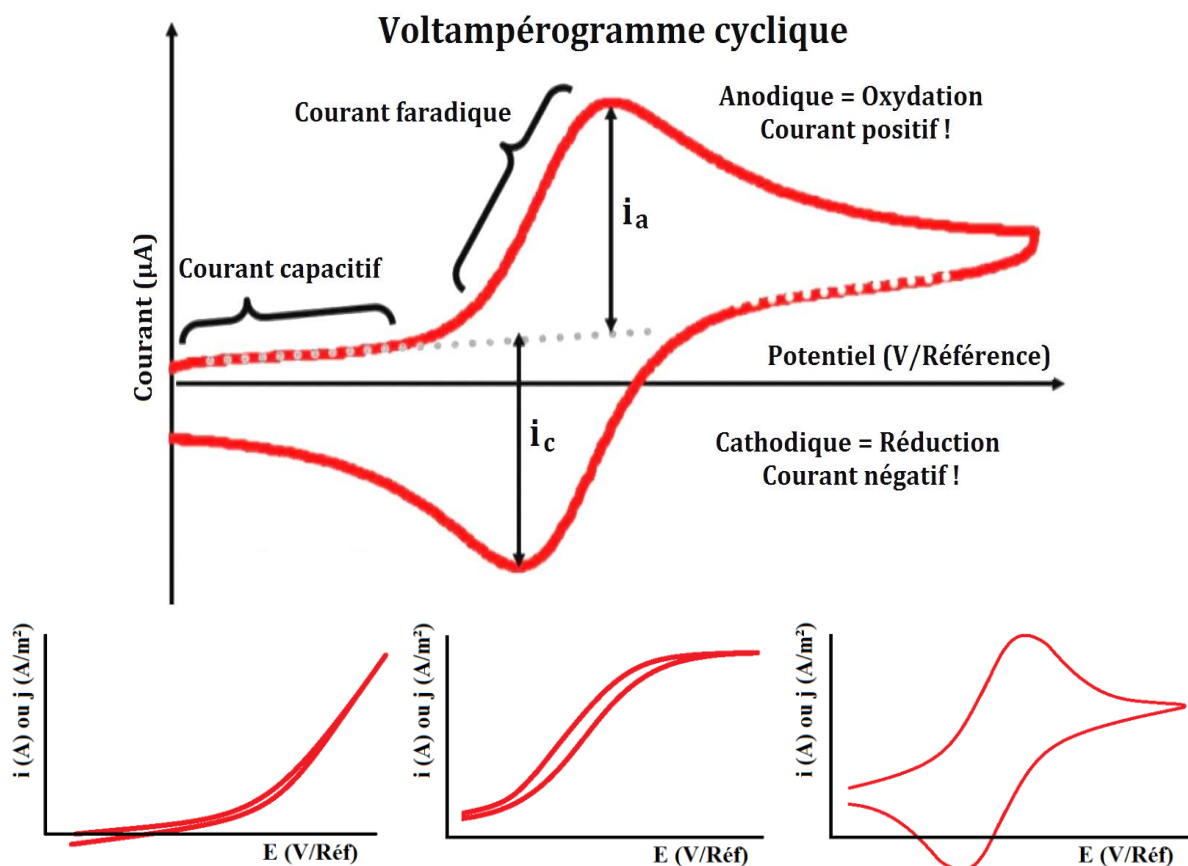


Figure II-16 : Informations à tirer d'une vague redox typique (en haut) et exemples schématiques des formes de vague les plus souvent rencontrées (en bas) en voltampérométrie cyclique.

Ensuite, dès qu'il y a une réaction redox, une augmentation de courant (vers les valeurs plus positives ou plus négatives sur l'axe des i (ou des j) a lieu jusqu'à attendre un pic de maximum à un potentiel donné. Ce courant est appelé courant faradique car il est directement issu d'un échange d'électron venant d'une espèce électroactive. Son point maximum est lié à la concentration maximale de cette espèce électroactive qui est oxydée ou réduite à la surface de l'électrode^(II-13). Le point de potentiel correspondant à ce courant faradique maximal est noté E_{pa} dans le cas d'une oxydation et E_{pc} dans le cas d'une réduction. Ces deux points caractéristiques permettent de déterminer le potentiel redox de l'espèce en question à l'aide de l'équation II-3^(II-13).

$$E_{Ox/Red} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ (éq II-3).}$$

Une fois la concentration maximale de l'espèce électroactive consommée, le courant faradique diminue, que ce soit en oxydation ou en réduction.

Il ne s'agit pas du seul type de vague redox qu'il est possible de rencontrer en voltampérométrie cyclique. Cet exemple fait partie des 3 formes de vagues caractéristiques fréquemment interprétées, illustrées en **Figure II-16**. La forme de vague montrée en bas à gauche (**Figure II-16**) représente une espèce électroactive en concentration « inépuisable », à savoir dans les cas des électrolytes concentrés en réactifs redox (solution saturées en sel soluble) ou alors dans le cas des électrolytes étant eux-mêmes des réactifs redox (comme l'eau par exemple). Dans ce cas de figure, il n'est

jamais possible d'atteindre un point de courant maximal et cette vague elle-même délimite donc la fenêtre de potentiels dans laquelle l'expérimentateur travaille. Pour la même raison, il devient impossible de calculer la concentration de l'espèce en question présente dans l'électrolyte.

L'autre cas de figure est montré par la vague illustrée par le schéma du bas au milieu (**Figure II-16**). Ce cas de figure est rencontré dans les électrolytes au sein desquels les réactifs sont dissous mais pas assez pour avoir une concentration pouvant être vue comme « inépuisable ». Alors lors du tracé du voltampérogramme cyclique en question, l'expérimentateur observe bien un point courant maximal, mais sans voir ce courant diminuer par la suite même s'il balaie vers des potentiels de plus en plus élevés. Ceci forme alors un plateau de diffusion qui est directement issu d'une espèce présente au cœur de l'électrolyte ayant besoin de temps pour arriver jusqu'à la surface de l'électrode. Sa quantité proche de la surface de l'électrode est consommée, mais continuellement renouvelée par l'agitation, la migration et la convection de la quantité non réagie de cette espèce, qui avance du cœur de l'électrolyte vers la surface de l'électrode.

La hauteur du courant permet dans ce cas là de calculer la concentration de l'espèce en question en fonction des conditions de mesure et d'autres paramètres connus, soit par l'équation de Randles-Sevcik (dépendante de variation de la vitesse de balayage, **équation II-4**) s'il s'agit d'un couple réversible donnant un courant de pic, soit par l'équation de Cottrell (dépendante de la variation du temps de réponse, **équation II-5**) ou par l'équation de Fick-Faraday (dépendante de la variation de l'épaisseur de la couche de diffusion, **équation II-6**) s'il s'agit d'un couple donnant un plateau de diffusion.

$$I_p = 0,4463nFAC\sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (\text{éq II-4})$$

$$I_{\text{diff}} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{éq II-5})$$

$$I_{\text{diff}} = nFC\frac{D}{\delta} \quad (\text{éq II-6})$$

Pour nous affranchir du courant capacitif ou pour réduire au maximum sa valeur, un polissage préalable des électrodes de carbone vitreux a été effectué à l'aide d'une polisseuse circulaire (Struers LaboPol-5) et de papier abrasif de grains 6 µm, 3 µm et de 1 µm avec des pâtes diamantées correspondantes (**Figure II-17**).

Durant nos travaux de recherche, l'ensemble des catalyseurs organométalliques à base de métaux de la famille du fer ont été caractérisés dans un milieu polaire aprotique, à savoir l'acétonitrile. L'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium a été pris comme sel support neutre et bien soluble dans l'acétonitrile, sa concentration étant choisie comme 0,1 M. En cas de manque d'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium, il peut être remplacé par le perchlorate de tetrabutylammonium ou par le tétrafluoroborate de tetrabutylammonium.

Une fois le sel support dissout dans l'acétonitrile, un barbotage du milieu avec de l'argon (Argon pur, Alphagaz 2) à l'aide d'un barboteur en verre (**Figure II-14**) a été effectué pendant 45 minutes comme illustré sur la **Figure II-15** pour purger le milieu réactionnel de tout gaz dissout qui peut donner des vagues redox comme celles de l'oxygène de l'air sur les voltampérogrammes. La purge étant terminée, un premier voltampérogramme a été tracé avec au moins 3 cycles afin de vérifier la qualité de la purge et détecter les éventuelles impuretés.

Ensuite les catalyseurs organométalliques ont été dissouts en très faible quantité, à savoir 0,05 mM. Ils n'ont évidemment pas la même solubilité dans l'acétonitrile, mais en gardant leur concentration très faible, nous nous sommes affranchis des problèmes liés à leur solubilité qui peuvent fausser les mesures de courants lors de ces caractérisations par voltampérométrie cyclique. La saturation du milieu en CO₂ et l'ajout d'une source de proton, à savoir l'eau, en quantité volumique 1 (H₂O) : 200 (ACN) ont suivi l'ajout du catalyseur.

Les balayages ont commencé au potentiel d'abandon (ou de circuit ouvert) et à chaque fois les premiers cycles n'ont pas été pris en comptes. Les cycles présentés dans le chapitre II sont tous issus des seconds cycles.

Les voltampérogrammes ont été tracés toujours selon un ordre bien précis pour pouvoir être comparés entre eux par la suite. D'abord c'est la ligne de base qui est tracé, c'est le voltampérogramme du milieu électrolytique sans catalyseur, sans CO_2 et sans source de proton (H_2O). Une fois la ligne de base obtenue, c'est la signature électrochimique du catalyseur organométallique qui est tracé, ceci permet de voir les couples redox électroactifs correspondant.

Ensuite le CO_2 est directement dissout dans le milieu contenant le catalyseur et le voltampérogramme tracé cette fois-ci permet de voir s'il y a effectivement une réduction électrochimique du CO_2 en présence de ce catalyseur ou non. Et à la fin, l'ajout d'une source de proton et le tracé d'un dernier voltampérogramme permettent d'observer l'influence de la présence des protons dans le milieu au niveau du courant de réduction et le potentiel auquel la réduction démarre. Cet ordre a été respecté pour toutes les caractérisations électrochimiques des catalyseurs organométalliques vis-à-vis de la réduction du CO_2 dans l'acétonitrile.

II C₂. Mesures photoélectrochimiques par CV

Des mesures photoélectrochimiques ont fait partie de l'ensemble des caractérisations physico-chimiques des électrodes et des catalyseurs effectuées durant ces travaux de recherche. Ces mesures photoélectrochimiques consistent à utiliser des appareils de pointe comme un potentiostat très précis haut de gamme couplé à un simulateur solaire pouvant fournir une source de lumière dans une large gamme de longueurs d'onde, comprenant également le spectre naturel de la lumière solaire. Le potentiostat doit être haut de gamme, pouvant détecter même les courants aussi faibles que les nanoampères pour évaluer avec une précision considérable les photocourants créés lors de l'illumination de nos électrodes, ces photocourants pouvant être parfois facilement « masqués » (ou « écrasés ») par les courants faradiques si les deux se produisent en même temps.

Ce potentiostat doit avoir également un temps de réponse très court pour détecter immédiatement la réponse à la lumière de nos électrodes semi-conductrices au sein desquelles des recombinaisons « électron-trou » très rapides ont lieu juste après la création de ces paires de charges opposées.

Le potentiostat employé pour nos mesures photoélectrochimiques est AMETEK Solartron Modulab (**Figure II-18**) qui a plusieurs types de chaînes, dont une pour les hautes tensions qui a également été utilisée pour les anodisations précédentes. Ce potentiostat est relié à un ordinateur qui utilise le logiciel Solartron Analytical XM-Studio pour piloter les mesures de voltampérométrie cyclique, de spectroscopie d'impédance électrochimique et d'anodisation potentiostatique.

Comme source de lumière, nous avons utilisé un simulateur solaire également haut de gamme, de marque ASAHI SPECTRA, de modèle MAX-303 (**Figure II-17**) qui contient une lampe à Xénon d'une puissance de 300 Watts^(II-14).

Les échantillons d'électrodes semi-conductrices qui se trouvent dans les cellules photoélectrochimiques sont illuminés grâce à un tube cylindrique noir contenant une lentille focale liée au simulateur solaire par un câble métallique (**Figure II-17**).

Ce câble métallique flexible protège et couvre des fibres optiques dont le rôle est de ramener la lumière depuis la source (simulateur solaire) jusqu'à la lentille (la sortie de la lumière). Cette source de lumière fournit un spectre allant de 235 nm jusqu'à 1050 nm, pouvant être divisé grâce à

plusieurs miroirs prévus à cet effet^(II-14).



Figure II-17: Dispositifs utilisés pour les mesures photoélectrochimiques. En haut à gauche, Potentiostat performant de marque Solartron Modulab ayant plusieurs types de chaînes, dont une pour les hautes tensions, ce potentiostat étant relié à un ordinateur qui utilise le logiciel XM-Studio prévu à cet effet. En haut à droite, Simulateur solaire moderne de marque ASAHI SPECTRA de modèle MAX-303 utilisant une lampe à Xenon de puissance 300W et ayant plusieurs types de filtres, dont un pour les ultraviolets et un pour le spectre visible. Au milieu, cellule photoélectrochimique entière (non détachable) en quartz (silice cristallisée) dont l'une des parois fait office de fenêtre d'illumination non amovible et non changeable avec une pince suspendue pour tenir l'échantillon à illuminer. En bas, cellule photoélectrochimique à plusieurs composants (détachables) en PMMA (polyméthylmétacrylate) dont l'une des parois contient un disque en silice fondue (amorphe) qui fait office de fenêtre d'illumination amovible et changeable, parallèle à la fenêtre d'exposition circulaire de l'échantillon à illuminer qui est serré contre le milieu électrolytique et fixé par derrière par une manivelle.

Deux types de cellules photoélectrochimiques ont été utilisés pour ces caractérisations. La première cellule est commerciale^(II-15), de forme cylindrique et qui est faite entièrement (donc non détachable) de quartz (silice cristallisée) dont l'une des parois joue le rôle de fenêtre d'illumination non parfaitement lisse, à épaisseur fixe, non amovible et non changeable.

Elle contient un gros couvercle en PTFE servant à insérer dans l'électrolyte une pince suspendue pour tenir l'échantillon à illuminer. Elle a 5 entrées, 4 de taille 14/20 (pour la contre-électrode, l'électrode de référence et le barboteur) et 1 de taille 55/50 (pour tenir le couvercle en PTFE qui contient la pince servant à tenir l'échantillon à illuminer)^(II-15).

Cette cellule a plusieurs points faibles comme le fait d'être fabriquée en un seul bloc^(II-15) qui de ce fait peut être rendu inutilisable par une simple fissure. Ensuite le paroi servant de fenêtre d'illumination n'est pas lisse et engendre des pertes et des réflexions à travers son épaisseur.

La disposition de la contre-électrode (en fil spiral de platine contenu dans un tube qui fait le pont avec l'électrolyte), ainsi que celle de l'électrode de référence (peut être au calomel ou au chlorure d'argent) n'est pas idéale non plus, car les lignes de courant ne sont pas en ligne droite entre l'électrode de travail (échantillon illuminé) et la contre-électrode (fil spiral de platine). En outre, l'électrode de référence ne peut pas être mise entre les deux électrodes précédemment citées. Cette cellule a un volume de 250 ml^(II-15) et nécessite donc une quantité considérable d'électrolyte pour pouvoir y immerger l'ensemble des électrodes, ainsi que le barboteur.

La pince en cuivre qui tient l'échantillon et la face arrière de cet échantillon à illuminer ne doivent pas toucher l'électrolyte, donc la hauteur de la pince doit être fixée et la face arrière de l'échantillon doit être couverte avec une bande adhésive en capton. Le seul avantage de cette cellule est sa résistance chimique aux solvants organiques comme l'acétone et l'acétonitrile grâce au quartz dont elle est faite.

La seconde cellule a été conçue et fabriquée sur mesure spécialement pour nos caractérisations photoélectrochimiques. Elle est de forme parallélépipédique et faite de plusieurs composants détachables en PMMA (polyméthylmétacrylate) dont l'un des parois contient un disque en silice fondue (amorphe, meilleur transmetteur des UV que le quartz) qui fait office de fenêtre d'illumination amovible et changeable, situé parallèlement en face à la fenêtre d'exposition circulaire de l'échantillon à illuminer qui est serré contre le milieu électrolytique et fixé par derrière par une manivelle se trouvant à l'arrière de la cellule.

Cette cellule a plusieurs avantages comme le fait d'avoir un volume réduit, car elle ne nécessite que 100 ml d'électrolyte pour être quasi remplie. La disposition des électrodes est idéale également, car l'électrode de travail (échantillon à illuminer) est située parallèlement face à la contre-électrode qui est en forme d'anneau circulaire entourant de l'intérieur le disque de silice fondue (amorphe) à travers lequel la lumière illumine l'échantillon. Ce disque de silice fondue transmet mieux les UV que le quartz. L'électrode de référence (au chlorure d'argent saturé en KCl) est placée du même côté que l'échantillon à illuminer et qui est situé très proche de ce dernier.

Un couvercle rectangulaire fixant la contre-électrode en anneau, l'électrode de référence, ainsi que le barboteur à immerger ferme la cellule. La manivelle qui se trouve derrière la cellule sert à serrer l'échantillon à illuminer vers l'intérieur de la cellule à travers une fenêtre d'exposition circulaire de diamètre 1 cm et de surface 0,78 cm². Son seul inconvénient est sa résistance médiocre aux solvants organiques (dont l'acétonitrile) qui, au bout d'un certain temps, fragilisent les parois de la cellule. La conception de cette cellule photoélectrochimique étant idéale, le seul point à améliorer reste à trouver le bon matériau de fabrication (comme le PTFE, le nylon, le PP...).

Que ce soit avec la cellule commerciale ou avec celle fabriquée sur mesure, les caractérisations photoélectrochimiques ont été conduites systématiquement de la même manière avec le même mode opératoire montré dont l'installation expérimentale est illustrée schématiquement par la **Figure II-18**.

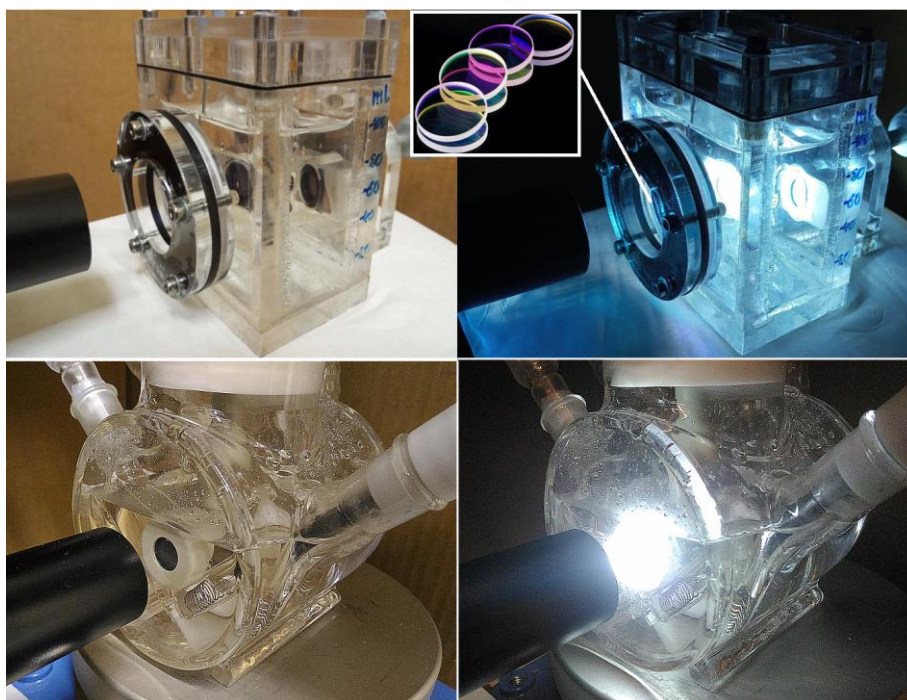
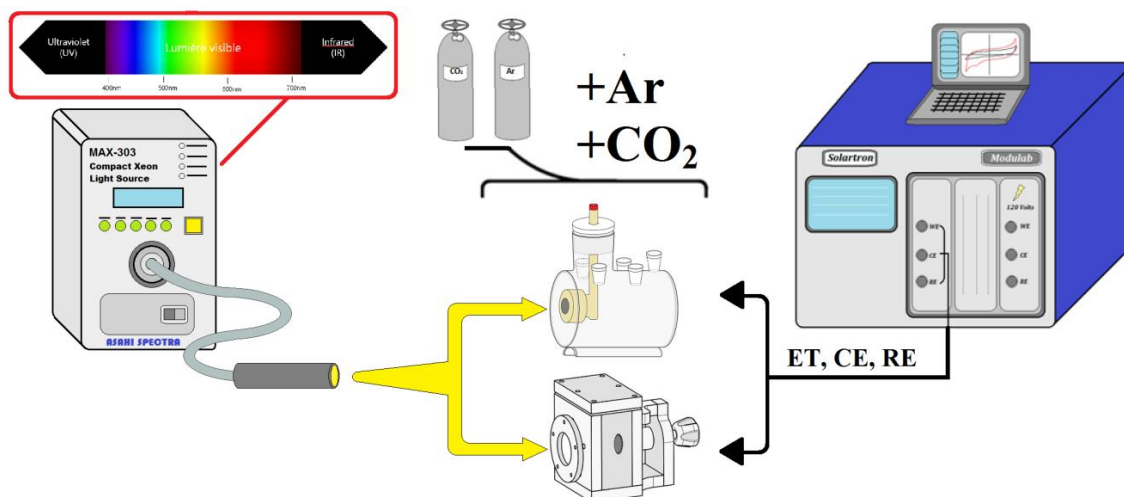


Figure II-18 : En haut, schéma illustrant l'installation expérimentale des mesures photoélectrochimiques. Au milieu, cellule en PMMA faite sur mesure avec son disque de silice fondue, changeable et amovible, transmettant la lumière jusqu'à l'échantillon fixé par une manivelle. En bas, cellule commerciale en quartz avec sa paroi faisant office de fenêtre d'illumination à travers laquelle l'échantillon tenu par un porte-échantillon est illuminé.

Une fois les électrodes et le barboteur immergés dans l'électrolyte contenu dans la cellule photoélectrochimique, une mesure de potentiel d'abandon (également appelé potentiel de circuit ouvert) est effectuée. Ce potentiel d'abandon est le point de départ en balayage pour les cycles suivants.

Un premier barbotage à l'argon pur (Alphagaz 2) est effectué avec un cyclage répété 50 fois qui est stoppé lorsque la vague de réduction de l'oxygène dissout a disparu des voltampérogrammes observés sur l'écran. Les impuretés électroactives susceptibles de s'oxyder ou de se réduire sont consommées pendant le premier cycle et c'est ce premier cycle qui n'est pas considéré lors de l'interprétation des résultats.

Ensuite la ligne de base est tracée avec une vitesse de balayage de 10 mV/s entre 2 points de potentiels qui permettent de voir le comportement global d'une électrode semi-conductrice donnée dans un milieu donné. Ces électrodes et ces fenêtres de potentiels sont mieux décrites dans le chapitre IV avec les voltampérogrammes correspondants.

Une fois les caractérisations par voltampérométrie cyclique commencées, elles sont jointes par des mesures photoélectrochimiques par la suite, c'est-à-dire que chaque série de cycles effectuée dans l'obscurité avec différentes vitesses de balayage (10 mV/s, 30 mV/s, 50mV/s, 100 mV/s) et différentes conditions (électrolyte (H₂O + 0,1 M Na₂SO₄ ou CH₃CN + 0,1 M Bu₄PF₆) seul, électrolyte+CO₂, électrolyte+CO₂+H₂O) est suivi des mêmes cycles sous illumination, toujours avec les mêmes vitesses de balayage et les mêmes conditions électrolytiques.

Concernant la nature de l'illumination qui doit simuler celle venant du soleil, le fait d'utiliser une lampe à Xénon a pour avantage de produire un spectre de lumière qui est similaire à celui de la lumière naturelle^(II-16) du soleil comme montré sur la **Figure II-19**.

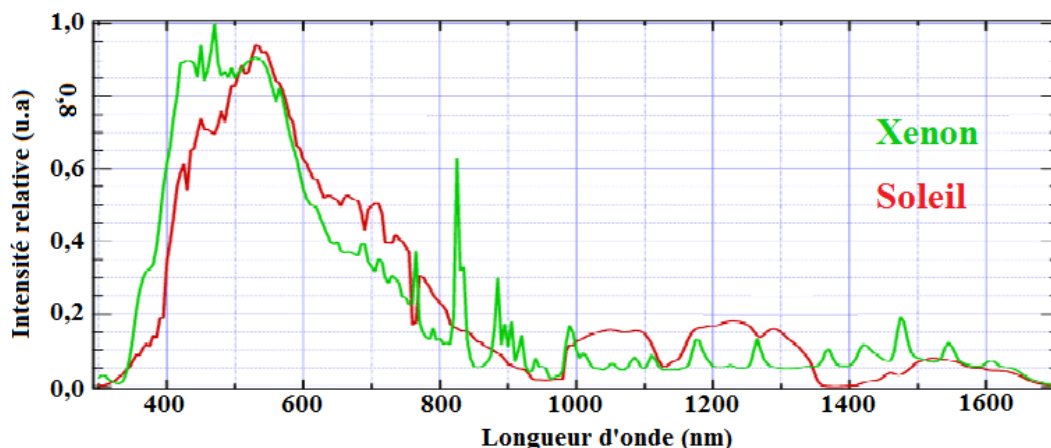


Figure II-19 : Superposition du spectre d'une lampe à Xénon à celui du soleil.

Hormis la partie infrarouge à partir de 800 nm, les deux spectres ont des allures spectrales similaires concernant la partie Visible (400-800 nm) et la partie ultraviolette (<400 nm) d'après la superposition illustrée sur la **Figure II-19**.

La lumière de lampe de Xénon de notre simulateur solaire ASAHI SPECTRA MAX-303 utilisée pour nos mesures photoélectrochimiques fournit un spectre de lumière qui peut être divisé (ou séparé ou filtré) en différentes parties spectrales^(II-17) (**Figure II-20**) qui nous intéressent grâce à des miroirs spécifiques (placés juste devant la source de lumière au sein du simulateur solaire) avant l'envoi de cette lumière filtrée par les fibres optique jusqu'à la cellule et l'échantillon.

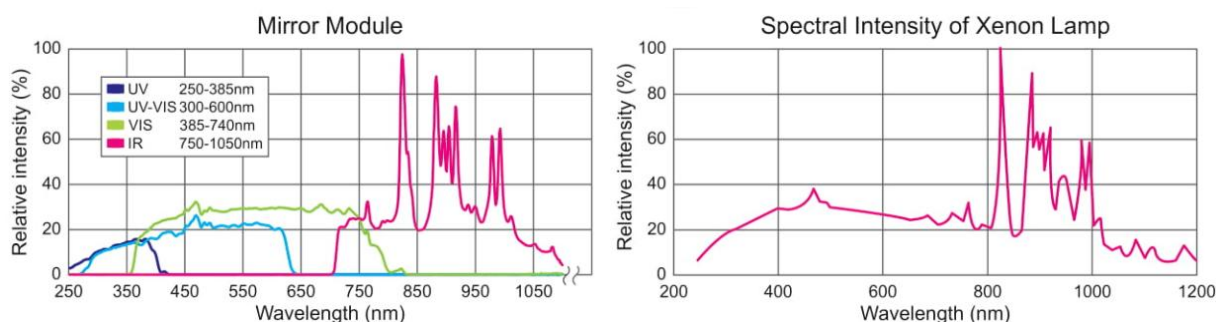
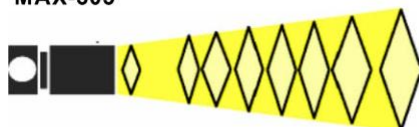


Figure II-20 : Spectre de la lampe à Xénon de ASAHI SPECTRA MAX-303(à droite) et sa séparation en différentes parties spectrales (à gauche) grâce à plusieurs miroirs placés à l'intérieur du simulateur solaire.

La sortie de la lumière de la lentille collimatrice est placée une distance fixe de l'échantillon à illuminer pour chaque mesure afin de ne pas changer l'intensité de la lumière reçue à la surface de l'échantillon. Cette intensité de la lumière de notre lampe à Xénon en fonction de la distance de l'échantillon d'électrode à illuminer est donnée sur la **Figure II-21**, que ce soit pour la lumière UV ou visible^(II-14).

Illuminated Area & Center Illuminance at Different Distance

MAX-303



UV
(250-385nm)

Light Guide
(Quartz)

Collimator Lens
(x 1.0)

VIS
(385-740nm)

Light Guide
(Quartz)

Collimator Lens
(x 1.0)

Detector		A	B	A	B
Distance	Filter Illuminated area	Center Illuminance(lx)	Irradiance (mW/m ²)	Center Illuminance(lx)	Irradiance (mW/m ²)
80mm	21 x 21mm	35.10	73.00	1,318,000	16.40
100mm	26 x 26mm	24.00	49.50	898,000	11.30
200mm	48 x 48mm	6.83	13.80	265,000	3.30
300mm	71 x 71mm	3.16	6.42	122,400	1.55
400mm	93 x 93mm	1.82	3.69	70,800	0.89
500mm	116 x 116mm	1.19	2.42	46,200	0.58
600mm	140 x 140mm	0.83	1.69	32,100	0.40
1000mm	230 x 230mm	0.29	0.59	11,700	0.15

Figure II-21 : Valeurs d'illumination et d'irradiation de l'échantillon en fonction de la distance avec la source lumineuse comportant une lentille collimatrice. Données prises sur le site du fabricant.

Pour égaliser les intensités d'irradiation reçues par les échantillons d'électrodes semi-conductrices placées dans nos deux cellules photoélectrochimiques, un ajustement a été fait avant chaque mesure. La source de lumière a été placée à une distance de 8 cm (80 mm) depuis l'échantillon d'électrode de la cellule faite sur mesure. Un CV sous illumination constante (UV et Visible) a été effectué pour prendre comme référence l'intensité maximale du photocourant produit par un échantillon de TiO₂/Ti plane dans un milieu aqueux ayant 0,1 M de Na₂SO₄ dissout.

Ensuite la cellule commerciale a été mise en place avec le même échantillon d'électrode (TiO₂/Ti plane) et le même électrolyte (0,1 M Na₂SO₄) et surtout avec la même distance « lumière-échantillon » de 8 cm. Un second CV a été effectué cette fois-ci pour connaître l'intensité maximale du photocourant produit par la même électrode dans cette cellule commerciale. Une différence majeure d'intensité de photocourant est apparue, celle issue de la cellule faite sur mesure étant plus importante que celle issue de la cellule commerciale.

Cette différence d'intensité de photocourant vient soit de la différence de qualité et de géométrie des deux fenêtres en question (comme la structure (silice fondue vs quartz), l'épaisseur, la lisseté et la pureté) à travers lesquelles la lumière passe, soit de la différence de disposition de l'électrode de référence et de la contre-électrode au sein des deux cellules photoélectrochimiques. L'électrolyte (liquide transparent) importe peu sur la perte d'intensité de lumière.

Pour palier cette différence d'intensité de photocourant suivant la cellule utilisée, la source de lumière a été rapprochée (pendant le cyclage répétitif par voltampérométrie) de l'échantillon d'électrode semi-conductrice placée dans la cellule commerciale jusqu'à l'obtention de la même intensité de photocourant issu de la cellule faite sur mesure.

La distance « lumière-échantillon » pour avoir la même intensité de photocourant (issue de la cellule faite sur mesure) en utilisant la cellule commerciale a été déterminée comme étant 3 cm, bien inférieure à 8 cm. Ces distances « lumière-échantillon » de 3 cm pour la cellule commerciale et 8 cm pour la cellule faite sur mesure ont été conservées pour toutes les caractérisations photoélectrochimiques pendant toute la durée de thèse.

D'après les données de la **Figure II-21**^(II-14), l'irradiation à une distance de 8 cm par la lampe à Xenon est de 73 mW/cm² si l'échantillon est illuminé par les ultraviolets et de 16,40 mW/cm² si l'échantillon est illuminé par la lumière visible.

Cette différence de puissance d'irradiation est attendue, car les UV sont beaucoup plus énergétiques que la lumière visible grâce à leurs longueurs d'onde plus faibles. Par contre l'illumination (mesurée en lux = unité du flux de lumière, notée lx et qui est égale à 1 lumen/m²) venant de la lumière UV de cette lampe est de 35,10 lx seulement, comparée à l'illumination de 1318000 lx produite par la lumière visible de cette lampe. Cette différence drastique est également attendue, car les UV ne produisent pas de « lumière » et sont invisibles à l'œil humain (mais pas à certaines espèces d'animaux comme les abeilles, qui voient bien les UV) comparées à l'illumination produite par la lumière visible.

Donc pour toutes les mesures photoélectrochimiques, nous considérerons que nos échantillons d'électrodes semi-conductrices circulaires de diamètre de 1 cm (exposés depuis l'intérieur de la cellule faite sur mesure) et de surface de 0,785 cm², placés à 8 cm (ou à 3 cm avec la cellule commerciale) de la source de lumière reçoivent (par rapport à leur surface) une irradiation de ≈ 13 mW s'il sont illuminés uniquement par la lumière visible ou de ≈ 70 mW s'ils sont illuminés par le spectre solaire complet (UV+Visible+Infrarouge).

Pour les mesures photoélectrochimiques par voltampérométrie cyclique faites sous illumination clignotante périodique, la période de clignotement est de 4 secondes, aussi bien pour l'illumination (effet « On ») que pour le repos (effet « Off ») de l'échantillon d'électrode semi-conductrice.

IID. Méthodes d'analyse de produits de réduction

IID₁. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les voltampérogrammes cycliques précédemment obtenus ont permis d'observer le comportement électrochimique des catalyseurs organométalliques et de pouvoir les comparer entre eux vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂. Mais la technique de Voltampérométrie Cyclique ne peut être exploitée seule quand il s'agit de détecter les produits de réduction du CO₂.

Pour ceci, une seconde série de mesures, cette fois ci chromatographiques en phase gazeuse, a été réalisée avec les meilleurs candidats sélectionnés précédemment. Les mesures par chromatographie en phase gazeuse consistent à faire des électrolyses du milieu électrolytique (ici, ACN+Bu₄NPF₆) saturé en CO₂ avec ensuite la répétition des mêmes électrolyses en présence d'une source de proton cette fois-ci.

La chromatographie en phase gazeuse (GC) qui est couplée à nos mesures par voltampérométrie cyclique permet de séparer des molécules d'un mélange gazeux éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés déjà gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur ou gaz vecteur (**Figure II-22**)^(II-21).

Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps, c'est le temps de rétention qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. Les appareils de chromatographie gazeuse sont appelés chromatographes. Ils sont principalement composés de plusieurs parties ayant chacune une fonction. Un système de détendeur-régulateur est présent pour les gaz utilisés (H₂, N₂, He etc.). Sur les chromatographes modernes, on trouve des systèmes électroniques pour la régulation des gaz qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes. Ensuite vient un système d'injection, qui va permettre d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser^(II-21). L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur.

Un four (type chaleur tournante) qui permet une programmation de température ajustable de 20 °C (–100 °C pour certains systèmes) à 450 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide. Les molécules passent par une colonne (capillaire ou remplie) qui peut faire plus de 50 mètres, sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire^(II-21). Finalement un système de détection va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier.

Chromatographie en phase gazeuse

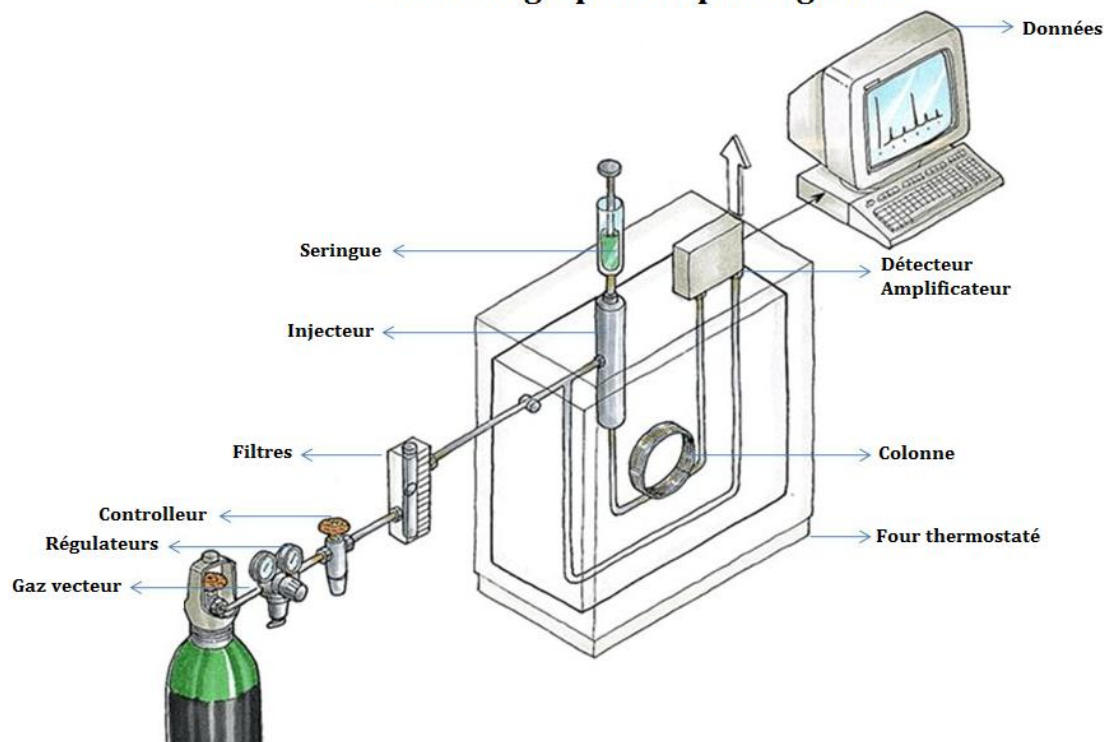


Figure II-22 : Schéma d'une installation pour des mesures par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe utilisé pour détecter les produits gazeux de la réduction électrochimique du CO₂ est Perkin-Elmers Clarus 580 (**Figure II-23**) qui est capable de détecter une très large gamme de molécules volatiles suivant leur temps de rétention spécifique passé dans la colonne chromatographique en bobine à l'intérieur du chromatographe (**Figure II-23**).

La cellule électrochimique d'électrolyse diffère grandement de la cellule utilisée pour les caractérisations électrochimiques précédentes, puisque cette cellule est composée de deux compartiments séparés par un fritté (**Figure II-23**) qui ne laisse passer d'un compartiment à l'autre que les molécules d'acétonitrile et ions du sel support, mais pas les produits de réduction dissouts dans le milieu.

L'électrode de référence peut être au calomel ou au chlorure d'argent (**Figure II-23**) saturé en KCl (les deux peuvent être ramenées par la suite au potentiel du couple ferrocénium/ferrocène), la contre-électrode est une plaque de carbone vitreux (et non pas en platine, pour éviter toute catalyse « parasite » venant de ce métal vis-à-vis de la réduction du CO₂) de surface avoisinant 10 cm² (**Figure II-23**).

L'électrode de travail peut être également une plaque de carbone vitreux ou mieux encore, un disque de carbone vitreux tenu par un porte-échantillon hermétique à 3 contacts électriques en or et ayant une fenêtre d'exposition circulaire de diamètre 1 cm et de surface de 0,78 cm² (**Figure II-23**).

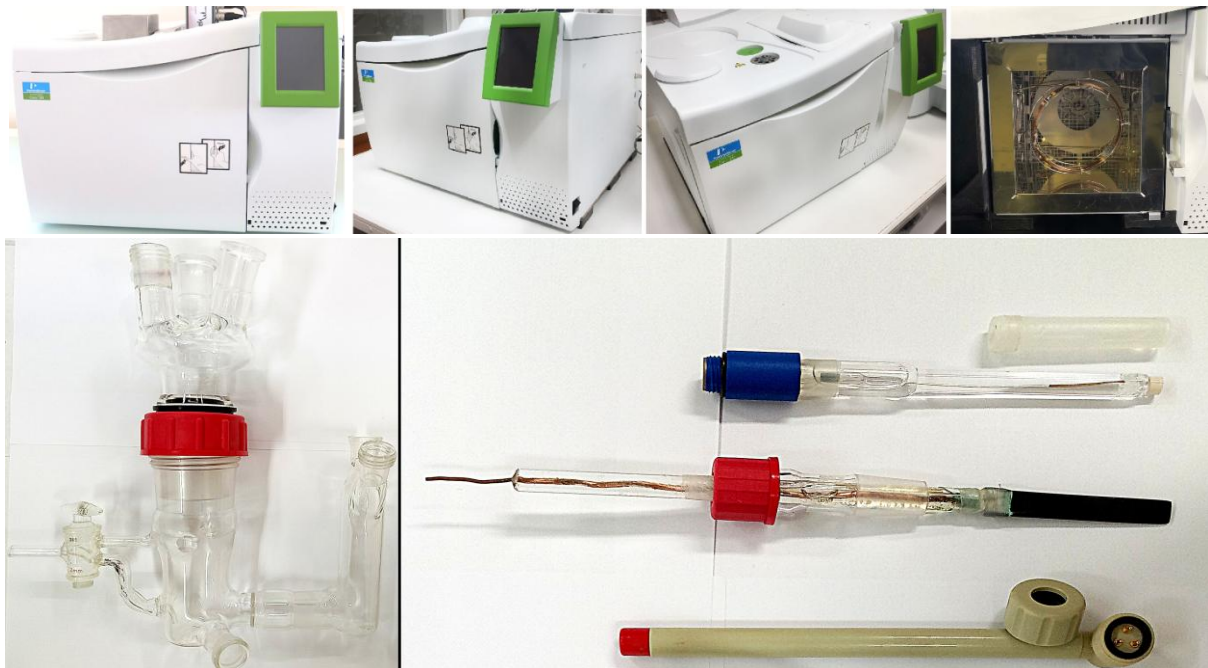


Figure II-23 : Matériel nécessaire afin de préparer une cellule électrochimique conventionnelle à 3 électrodes pour la détection par chromatographie en phase gazeuse des produits de la réduction électrochimique du CO_2 . En haut, chromatographe Perkin-Elmers 580 avec la colonne chromatographique à l'intérieur. En bas, composants du système électrochimique pour une électrolyse. De gauche à droite : Cellule électrochimique à robinet de barbotage faite de deux compartiments séparés par un fritté et ayant des ouvertures verticales et horizontales pour l'insertion des électrodes et évacuation des produits gazeux, porte-échantillon à triple contact électrique pour contenir l'électrode de travail exposée par la fenêtre circulaire du couvercle à visser, la contre-électrode en carbone vitreux en forme de plaque et l'électrode de référence au chlorure d'argent saturé en KCl.

Il y a deux systèmes contrôleurs de l'électrolyse du milieu saturé en CO_2 et contenant le catalyseur organométallique sélectionné, le premier est un système « potentiostat-ordinateur 1 », le second est « chromatographe-ordinateur 2 ». Le premier est un potentiostat relié à un ordinateur grâce auquel l'électrolyse est paramétrée et les courbes de $i=f(E)$, $i=f(t)$ et $Q=f(t)$ sont observées tout au long de la procédure à l'aide du logiciel VoltaMaster 4. La cellule électrochimique d'électrolyse est reliée à ce potentiostat par des câbles des électrodes.

Le second système est le chromatographe qui lui aussi est relié à un autre ordinateur qui pilote quant à lui les paramètres comme la température et la pression concernant le vide créé au sein de la cellule (purge des gaz de l'atmosphère) avant l'électrolyse et l'aspiration des gaz produits, ainsi que la détection des produits gazeux. Ce second système « chromatographe-ordinateur » utilise le logiciel TotalChrome pour cette mesure. Le chromatographe est relié à la cellule d'électrolyse par un tuyau d'aspiration qui est séparé de la cellule par un réfrigérant placé entre les deux.

La cellule électrochimique est également alimentée en Ar et en CO_2 pendant la mise en place du protocole expérimental. Le schéma illustrant l'ensemble de ces deux systèmes de pilotage est illustré par la **Figure II-24**.

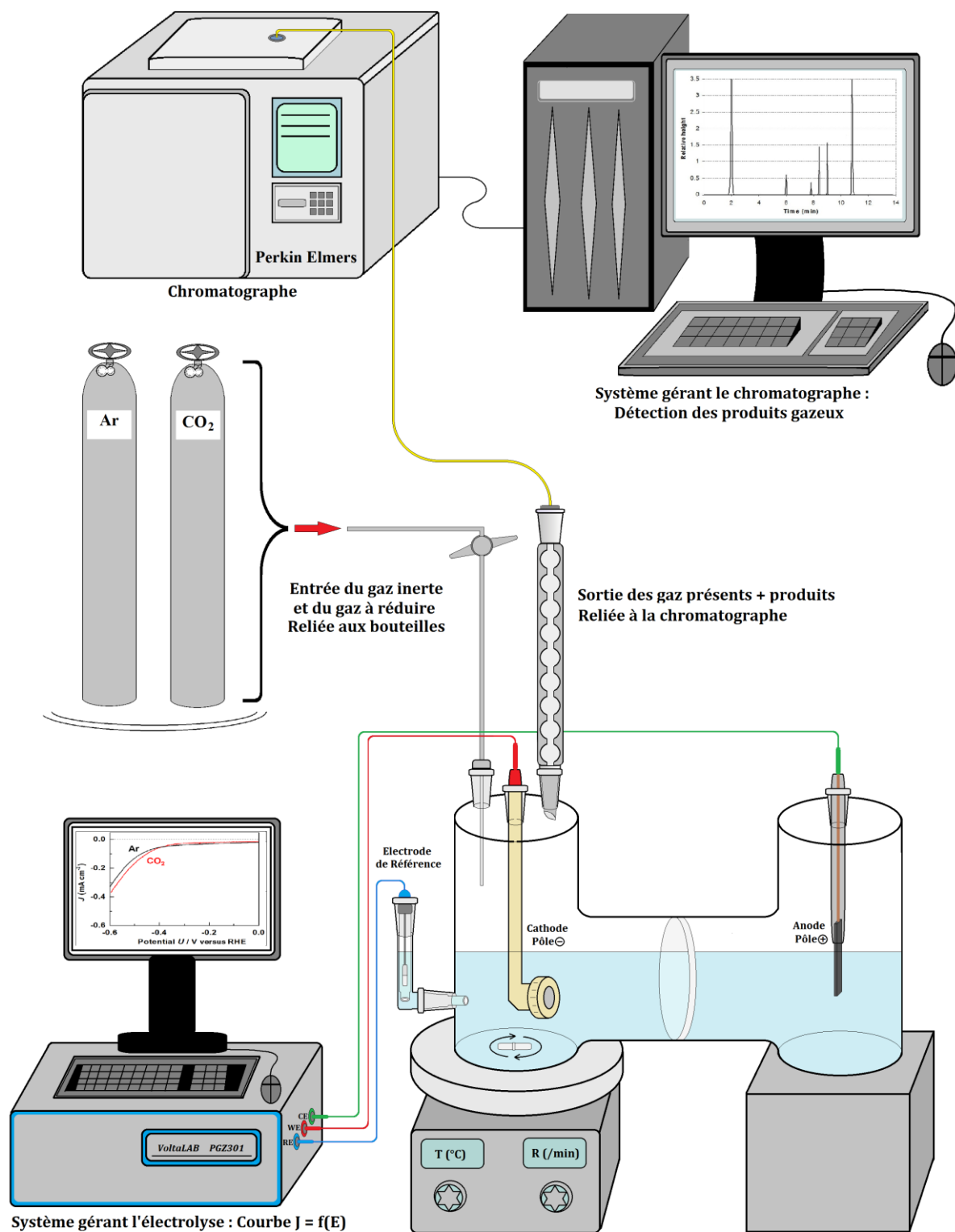


Figure II-24 : Schéma d'illustration du protocole expérimental réunissant le système d'électrolyse à celui de détection par chromatographie en phase gazeuse des produits de la réduction électrochimique du CO_2 . En haut, chromatographe Perkin-Elmers 580 avec son poste de travail. Au milieu, source d'argon et de CO_2 liées à la cellule d'électrolyse. En bas, cellule électrochimique à robinet de barbotage, faite de deux compartiments séparés par un fritté et ayant des ouvertures verticales et horizontales pour l'insertion des électrodes et évacuation des produits gazeux, porte-échantillon à triple contact électrique pour contenir l'électrode de travail exposée par la fenêtre circulaire du couvercle à visser, la contre-électrode en carbone vitreux en forme de plaque et l'électrode de référence au chlorure d'argent saturé en KCl.

IID₂. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ou FTIR

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier ou FTIR est une technique d'analyse chimique dont le principe repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la partie infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire venant des liaisons présentes dans la molécule.

A l'aide d'un spectromètre FTIR, cette absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon (solide, liquide ou gazeux) est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}) ^(II-22). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

Il y a deux types d'acquisition de signal, l'acquisition dispersive et l'acquisition à transformée de Fourier dont les principes sont montrés schématiquement sur la **Figure II-25**.

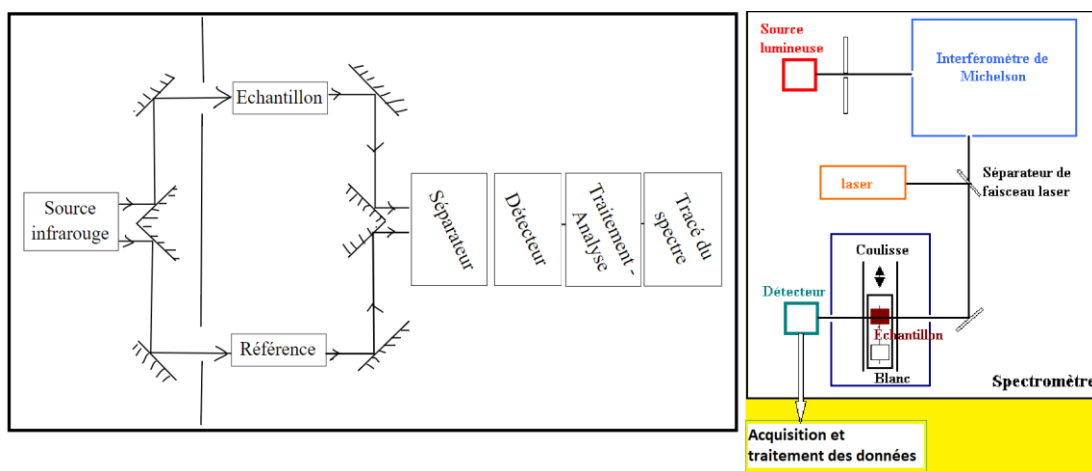


Figure II-25 : Schémas illustrant le principe de fonctionnement d'un spectromètre IR (à gauche) et d'un spectromètre FTIR (à droite).

Dans un spectromètre infrarouge à dispersion (à gauche, **Figure II-25**), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un de ces faisceaux passe au travers de l'échantillon contenant le solide/liquide contenant la molécule à analyser, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le solvant dans lequel la molécule qui nous intéresse a été dissoute, parfois l'air atmosphérique si l'échantillon est pure. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé ^(II-22). L'utilisation d'une référence permet d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. Elle permet également d'éviter la prise en compte des effets de solvant car la référence est habituellement le solvant pur correspondant à celui dans lequel l'échantillon est dissous.

Contrairement à l'acquisition dispersive par un spectromètre IR classique, un spectromètre FTIR (à droite, **Figure II-25**) utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière pour mesurer l'absorption par l'échantillon plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique ^(II-22). Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau plusieurs fois. Quand toutes les données sont obtenues, l'ordinateur qui pilote l'acquisition effectue des calculs pour obtenir l'absorption à chaque longueur d'onde.

Le faisceau qui est produit à partir d'une source de lumière à large bande contient l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. Une fois émise, la lumière passe par un interféromètre de

Michelson (à droite, **Figure II-25**) qui n'est qu'un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration qui dont l'un est piloté et déplacé par un moteur qui fait varier le trajet parcouru par la lumière.

Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre de Michelson. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

L'ordinateur qui convertit les données brutes (la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde) requiert un algorithme commun appelé la transformation de Fourier dont cette technique prend son nom.

Concernant les différences entre les deux types d'acquisition, non seulement l'acquisition des spectres FTIR est beaucoup plus rapide que celle obtenue avec des instruments dispersifs classiques, mais en plus les spectres montrent FTIR un rapport « signal/bruit » significativement plus élevé. En outre, comme l'échelle de longueur d'onde est calibrée avec un laser très précis, les spectres obtenus ont une précision de longueur d'onde bien supérieure à ce qu'il est possible d'obtenir par les appareils IR dispersifs^(II-22).

Que ce soit par l'acquisition dispersive ou à transformée de Fourier, ce sont toujours les modes de vibrations des molécules analysées qui sont à l'origine de l'apparition des pics distincts et spécifiques. Pour pouvoir être analysé par la spectroscopie FTIR, l'échantillon doit contenir des molécules polyatomiques. L'absorption infrarouge par une molécule polyatomique se traduit par deux types de vibration : la vibration d'élongation et la vibration de déformation.

Les molécules peuvent être vues comme des ensembles d'oscillateurs harmoniques couplés mécaniquement. Lorsqu'une lumière infrarouge irradie l'échantillon, tous les oscillateurs sont excités en même temps. Il y a donc plusieurs modes normaux de vibration correspondant chacun aux vibrations d'ensemble de la molécule. Les molécules simples comme le CO₂ ou le H₂O qui sont les molécules centrales de ces travaux de recherche peuvent avoir plusieurs modes de vibrations qui sont illustrés par la **Figure II-26**.

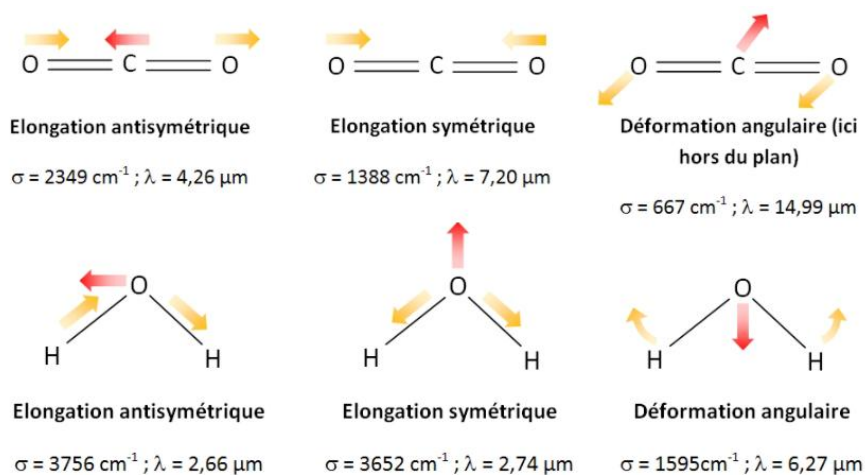


Figure II-26 : Modes de vibration des molécules simples comme le CO₂ (en haut) et le H₂O (en bas) avec les nombres d'onde et de longueur d'onde correspondantes.

Comme illustré sur la **Figure II-26**, une molécule linéaire comme le CO₂ possède des modes de vibrations telles que les vibrations d'élongation antisymétriques quand les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement au mouvement de l'atome de carbone (en haut à gauche, **Figure II-26**), les vibrations d'élongation symétriques où l'atome de carbone est

entraîné vers l'un ou l'autre atome d'oxygène (en haut au milieu, **Figure II-26**) et les vibrations de déformation d'angle dans le plan lorsque les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement à l'atome de carbone (en haut à droite, **Figure II-26**).

Pour ce qui est de l'eau, elle possède des modes de vibrations telles que les vibrations d'élongation antisymétriques lorsqu'une liaison est comprimée (en bas à gauche, **Figure II-26**), les vibrations d'élongation symétriques quand les atomes liés s'approchent ou s'éloignent de façon symétrique (en bas au milieu, **Figure II-26**) et les vibrations de déformation d'angle hors du plan (en bas à droite, **Figure II-26**). A l'instar des molécules comme le CO₂ et le H₂O, toutes les familles de molécules organiques et inorganiques possèdent une ou plusieurs de ces modes de vibration. Leur spectre FTIR représente l'évolution de la transmittance de l'échantillon (c'est la fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente en pourcentage) en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) ou de la longueur d'onde. La **Figure II-27** montre quelques liaisons communes et leur apparition sur un spectre FTIR en fonction de leur nombre d'onde qui leur est propre.

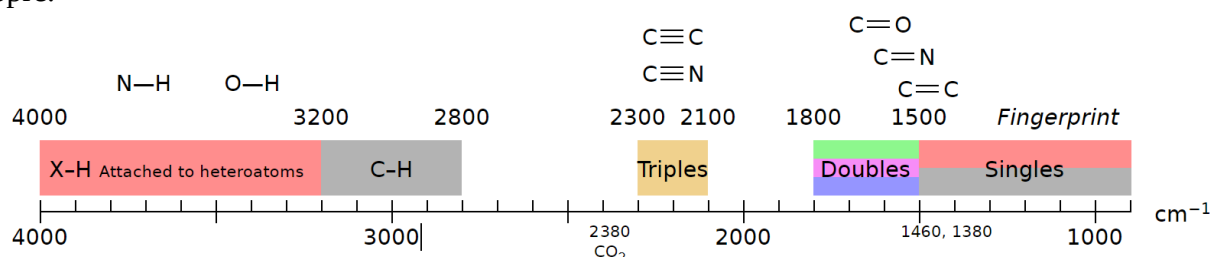


Figure II-27 : Quelques liaisons communes en chimie et les plages de nombre d'onde où ces liaisons sont censées donner des pics sur un spectre FTIR.

Pour pouvoir analyser nos électrolytes contenant les produits liquides de réduction du CO₂ dans l'acétonitrile, nous avons utilisé un spectromètre FTIR de marque BRÜKER et de modèle Vertex 70 (à gauche, **Figure II-28**) qui permet, grâce à ses embouts spécifiques (à droite, **Figure II-28**), de faire des analyses FTIR sur des solides (poudres, pastilles) et des liquides de façon aisée.



Figure II-28 : Spectromètre BRÜKER Vertex 70 (à gauche) et zoom sur son plateau circulaire tenant un échantillon solide par son embout spécifique.

IID₃. Spectroscopie de Masse ou MS

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions ou fragments) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) ^(II-23). Le spectromètre de masse comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions (fragments) produits selon leur rapport m/z , d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal comme illustré sur la **Figure II-29** ^(II-23).

Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z , où m représente la masse et z la valence (ou m/q , q représentant la charge) des ions ou de fragments détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées^(II-23).

Un spectromètre de masse comporte 3 parties, à savoir une source d'ion où les ions sont produits en phase gazeuse à partir des états solides, liquides ou gazeux, ensuite un ou plusieurs analyseurs dans lequel les ions sont manipulés (transportés, tournés, triés, sélectionnés, fragmentés...) et finalement un détecteur qui compte des ions et amplifie leurs signaux et enregistre l'image d'un courant induit par le mouvement des ions^(II-23). Enfin un système informatique qui collecte toutes les données à partir de ces trois éléments pour générer un spectre de masse.

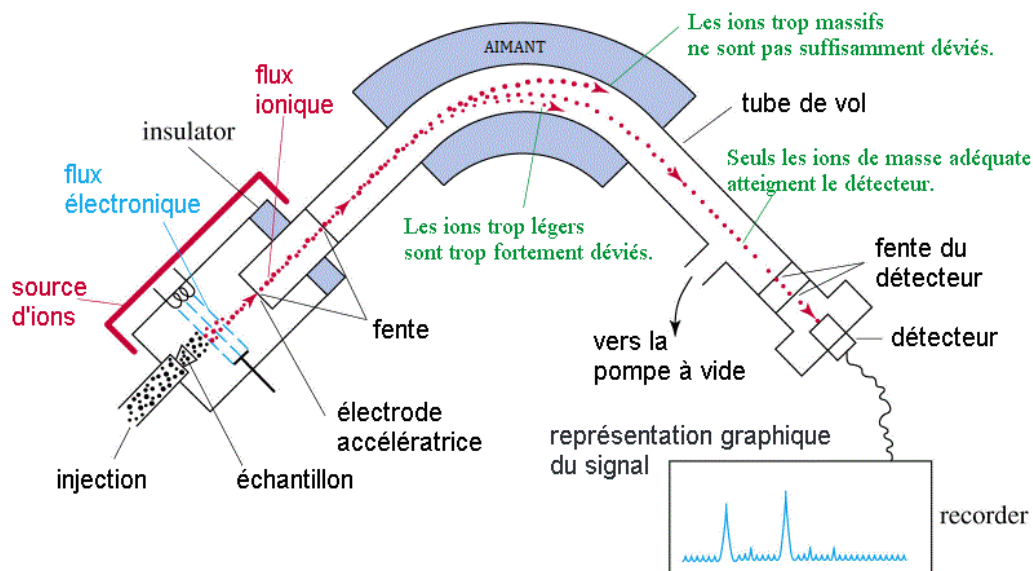


Figure II-29 : Principe de la Spectrométrie de Masse qui schématise la source d'ions qui fragmente l'échantillon introduit dont les fragments chargés sont dirigés vers le détecteur grâce à l'aimant dont la fonction est de dévier les ions suivant leur masse.

Plus une molécule s'ionise facilement, plus sa détection est aisée. Sur un spectre de masse, l'intensité d'un pic dépend de l'abondance relative de l'espèce ionisée par rapport à la quantité totale et de sa capacité à s'ioniser facilement.

Nous avons utilisé cette technique pour nous assurer de la réussite de la synthèse de nos catalyseurs organométalliques qui étaient le Ni-cyclam, le Co-cyclam et le Fe-Cyclam, dissouts dans l'acétonitrile pour les analyses MS. La plateforme instrumentale à la quelle nous avons eu accès pendant nos travaux de recherche possède trois spectromètre de masse, à savoir MicroTOF-Q de chez BRÜKER, ainsi que ITQ900 et Orbitrap Velos Pro de chez Thermofisher Scientific tous les deux (Figure II-30).



Figure II-30 : Spectromètre de Masse utilisés : BRÜKER MicroTOF-Q (à gauche), ITQ900 Thermofisher Scientific (au milieu) et Orbitrap Velos Pro Thermofisher Scientific (à droite).

Chapitre III –

Électrocatalyseurs moléculaires à base de métaux de transition non-précieux (Fe, Co, Ni) pour la réduction électrochimique du CO₂

IIIA. Catalyseurs à base de Fer, de Nickel et de Cobalt : ligands et centres métalliques.

IIIA₁. Métaux de transition et leur utilisation comme électrocatalyseurs.

Les métaux sont utilisés de plusieurs manières différentes en chimie, en particulier pour leurs propriétés (électro)catalytiques. Certains métaux possèdent des propriétés catalytiques de type « acido-basique » que leur confère leur structure électronique appropriée, permettant à leurs formes cationiques de capter des anions sans changer de degré d'oxydation au cours d'une réaction chimique d'intérêt.

Parmi ces métaux, il est possible de citer le fer, l'argent, le cuivre, le titane et l'aluminium^(III-1) qui jouent le rôle d'acide de Lewis lors des réactions de type Friedel-Crafts lors desquelles ces métaux ne changent pas de degré d'oxydation, ni avant, ni pendant, ni après la réaction chimique considérée^(III-2). Il est possible de citer le cas du Fer, un métal qui possède habituellement un degré d'oxydation +III lorsqu'il se trouve sous forme d'ion, et qui présente des propriétés catalytiques par exemple pour l'alkylation des composés aromatiques comme c'est illustré par un mécanisme réactionnel sur la **Figure III-1**. Ces métaux sous leur forme ionique ont la capacité de fixer des anions et ils trouvent leur emploi dans des réactions spécifiques.

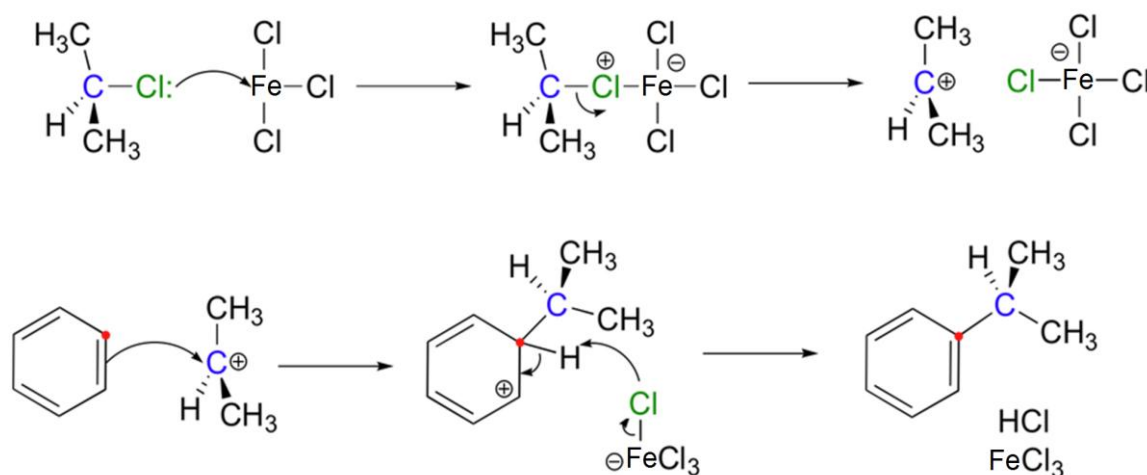


Figure III-1 : Exemple de catalyse faisant intervenir un métal qui ne change pas de degré d'oxydation. Ici une réaction de type Friedel-Crafts, alkylation de benzène catalysée par le chlorure de Fer III.

Outre ces métaux qui ont la capacité de catalyser des réactions acido-basiques, il y a un deuxième groupe de métaux, appelés métaux de transition. Selon la définition de l'IUPAC, un métal de transition est un élément chimique qui possède une sous-couche électronique *d* incomplète ou qui forme de cations métalliques ayant la même sous-couche électronique *d* incomplète^(III-3). Ils ont des propriétés beaucoup plus intéressantes et une employabilité très large dans toutes les applications de la chimie, en particulier dans les applications mettant en jeu la catalyse d'oxydoréduction.

Les métaux de transition se présentent sous forme solide dans les conditions normales de température et de pression et possèdent des masses volumiques et des températures de fusion élevées. Ces métaux ont des propriétés catalytiques différentes du cas cité plus haut (le cas sans changement de degré d'oxydation), car leur efficacité catalytique découle de la faible différence d'énergie entre leurs différents états d'oxydation. Pendant la réaction de catalyse ils changent souvent de degré d'oxydation en se liant aux réactifs et ils retrouvent leur état d'oxydation de départ en libérant les produits formés afin d'être régénérés.

présente un diagramme de comparaison des énergies de liaison de plusieurs métaux de transition. Ainsi, d'après ce diagramme, ce sont le platine et l'iridium qui fixent le réactif avec une énergie de liaison la plus optimale pour la plus basse température de réaction (350 K).

Il est possible de citer un autre exemple, cette fois-ci pour une réaction de catalyse de la réduction du proton en hydrogène, présenté la **Figure III-3** (droite). Dans ce cas précis, les catalyseurs de la famille du platine possèdent l'énergie la plus optimale de liaison du système « catalyseur-réactif » (240-250 kJ/mol^(III-12)).

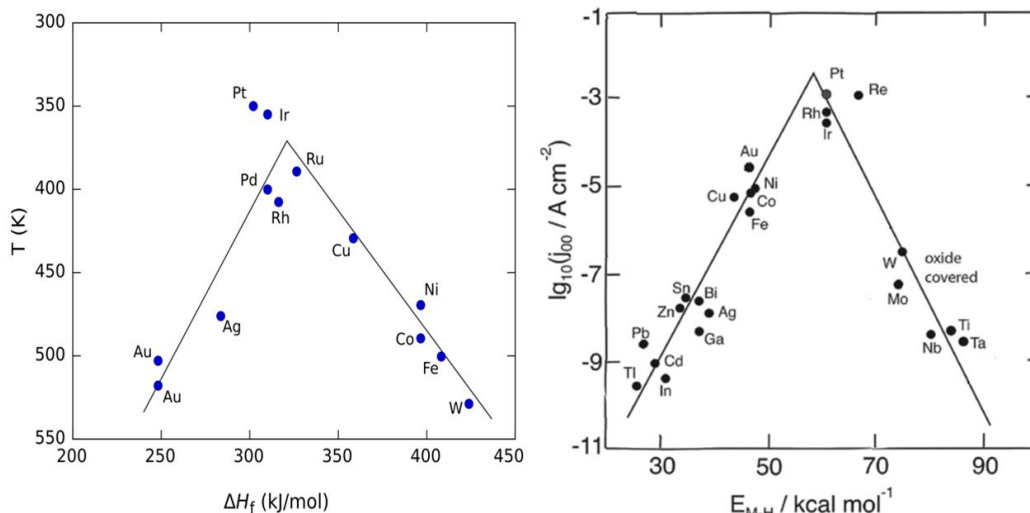


Figure III-3 : Diagrammes présentant l'énergie de liaison du système « catalyseur-réactif » pour deux réactions distinctes avec la comparaison d'une série de métaux de transition. A gauche : réaction de décomposition de l'acide formique^(III-13). A droite : réaction de réduction du proton^(III-12) en H_2 moléculaire (HER).

La place des éléments de la famille du fer sur ces diagrammes est proche de celle des métaux nobles et onéreux, le nickel étant celui qui se distingue des autres éléments considérés, le fer et le cobalt, en montrant une catalyse plus proche de celle de la famille du platine. Ceci peut être également expliqué par le fait que le nickel se trouve dans la même colonne que le palladium et le platine au sein du tableau périodique et son comportement chimique doit être celui qui s'en rapproche le plus. Au niveau des propriétés physiques, le nickel est largement plus similaire au fer et au cobalt que le platine et le palladium, car ces trois métaux sont connus pour être Ferromagnétiques à température ambiante.

Parmi ces trois éléments étudiés, le fer est l'élément le plus abondant de toute la masse de la Terre (noyau+magma+croûte), mais il reste seulement le 4^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre, juste derrière l'oxygène, le silicium et l'aluminium^(III-14). Le fer se trouve dans la nature sous forme de Fe_3O_4 (magnétite), de Fe_2O_3 (hématite), de $FeCO_3$ (sidérite), de FeO (wustite) et FeS_2 (pyrite), tandis que pour le cobalt les minéraux principaux sont $CoAs_3$ (skuttérudite), $CoAsS$ (Cobaltite) et Co_3S_4 (linnéite).

Quant au nickel, il se présente principalement sous forme de composés chalcogénures et pnictogénures, à savoir NiS (millérite), $NiAs$ (nickéline) et $NiAs_3$ (Nickelskuttérudite). Il y a également des silicates nickélifères (garniérine) qui contiennent des quantités non négligeables de ce métal.

L'élaboration des corps simples de ces trois métaux est réalisée à partir de leurs minerais oxydés par réduction au charbon, suivie d'une réduction au monoxyde de carbone issu de la réduction précédente. Les minerais soufrés quant à eux sont brûlés à l'air pour se transformer en minerais oxydés qui seront à leur tour réduits par le charbon et le monoxyde de carbone comme décrit précédemment. Au niveau de la réactivité chimique de ces métaux communs, seul le fer est sensible à l'air et à l'eau, si bien que l'existence de la rouille sèche (Fe_2O_3) et de la rouille humide ($Fe(OH)_3$)

est bien connue de tous.

L'activité chimique supérieure du fer à celles de ses « cousins » (le cobalt et le nickel) pose de graves problèmes de corrosion, car c'est un métal thermodynamiquement instable sous forme métallique, et ceci couplé à la porosité de ses oxydes et ses hydroxydes, il n'est pas passivé dans les conditions normales par les attaques qui pourraient donner naissance à une couche compacte protectrice comme c'est le cas des autres métaux très usuels tels que l'aluminium, le chrome ou le titane qui sont tous, pourtant largement plus actifs au niveau thermodynamique que le fer, ayant un potentiel standard beaucoup plus bas que celui de fer^(III-15).

Contrairement au fer, le cobalt et le nickel résistent aux attaques de l'eau et de l'oxygène, la couche protectrice d'oxyde qui se forme immédiatement sur ces métaux est nettement plus compacte que celle du fer et évite à ces deux métaux d'être attaqués de façon continue par le milieu dans lequel ils se trouvent. Le nickel est le plus résistant de ces trois métaux et il est utilisé dans les procédés de nickelage des autres métaux moins résistants^(III-16,17). Par contre au contact des acides non oxydants, concentrés et agressifs, ces trois métaux ont une résistance médiocre et seront attaqués, quelle que soit la vitesse de la réaction de dissolution.

IIIA₃. Fe, Ni et Co comme centres métalliques, degrés d'oxydation possibles de ces métaux

Les états d'oxydations les plus usuels et thermodynamiquement stables pour cette famille de métaux sous forme ionique sont +II et +III. Le fer est, de plus, capable de former des anions où il est au degré d'oxydation +VI comme dans les ferrates FeO_4^{2-} , mais étant au niveau très instable issu de son appauvrissement électronique exceptionnel au sein de cet anion, ces composés de ferrates sont extrêmement oxydants (plus que les permanganates)^(III-18) et lors de leur réduction, le fer se retrouve à ses états d'oxydation les plus stables comme +II et +III.

Ces métaux ont aussi des états d'oxydation plus bas que +II et +III, c'est-à-dire 0 (différent de leur état élémentaire métallique) et +I, très instables et éphémères dans des conditions normales d'utilisation. Cependant, lorsqu'ils sont entourés de ligands organiques, souvent encombrants, il est tout à fait possible de « stabiliser » leur état d'oxydation 0 (toujours ionique et non pas élémentaire) et +I, cette stabilité relative étant dépendante du ligand organique utilisé^(III-19,20).

Quand le cation ou l'anion solvaté subit un changement de degré d'oxydation, il voit sa taille changer, ainsi que le nombre de liaisons ioniques qu'il peut faire autour de lui. Les cations et les anions sont souvent de petite taille et les structures chimiques dans l'espace sont facilement réarrangeables, ce qui est la cause d'un passage facile d'un degré d'oxydation stable à un autre degré d'oxydation stable.

Les ligands altèrent cette propriété et donnent souvent un caractère covalent aux liaisons métal-ligand^(III-19,20), de telle manière que certains composés complexes de ces trois métaux sont des liquides tels le pentacarbonyl de fer $\text{Fe}(\text{CO})_5$, octacarbonyl de dicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et tetracarbonyl de nickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ où ces métaux de transition sont tous au degré d'oxydation 0, un état d'oxydation chimiquement très différent de leur degré d'oxydation 0 à l'état élémentaire.

Ils peuvent aussi avoir un état d'oxydation +I stabilisé, voire même un état d'oxydation négatif dans certains complexes organométalliques ou simplement carbonylés et hydrurés dont les structures chimiques sont représentées sur la **Figure III-4**.

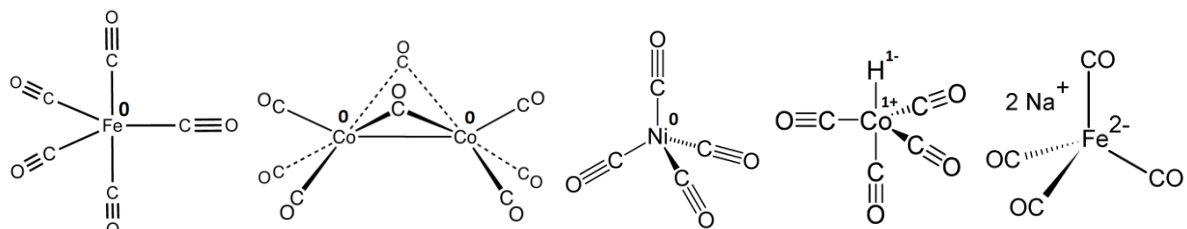


Figure III-4 : Stabilisation des degrés d'oxydation rares et instables des métaux de transition par le ligand carbonyle. De gauche à droite, composés complexes inorganiques rares de Fer, de Cobalt et de Nickel à leur état d'oxydation 0 (différent de leur état élémentaire) et celui de Cobalt à l'état d'oxydation +I, suivi de Fer à l'état d'oxydation -II.

IIIA₄. Familles de ligands utilisés avec ces métaux comme catalyseurs, leurs différences

Il est nécessaire de noter que la chimie de coordination et plus précisément la branche organométallique de cette chimie de coordination régit certaines réactions nécessaires à la vie par exemple, comme le captage et le transport de l'oxygène dans le sang des vertébrés par les macromolécules organométalliques appelées hémoglobines ayant le site actif sous forme de hème ou la molécule de chlorophylle qui joue le rôle de catalyseur pour les réactions photochimiques réduisant le CO₂ en glucose par un mécanisme bien connu appelé photosynthèse.. Ces molécules qui existent naturellement servent aussi de modèle pour les catalyseurs organométalliques artificiellement synthétisés au laboratoire afin de simuler des réactions similaires ou améliorer les propriétés de ce qui existe déjà dans la nature.

Il existe plusieurs familles de ligands organiques à employer afin de synthétiser des catalyseurs sous forme de « métal-ligand », aussi appelés « complexes ». Quand il n'y a pas d'emploi de ligand, ces métaux sous leur forme de sel soluble restent largement accessibles aux gains et aux pertes d'électrons venant du couplage avec réactifs ou du contact avec les électrodes dans le cas d'une réaction électrochimique. Par conséquent ces échanges d'électrons n'étant nullement empêchés par un quelconque encombrement stérique ou effet inductif des atomes autour du centre métallique, les gains ou les pertes d'électrons sont totales, c'est-à-dire seuls les états d'oxydation les plus stables sont observés. Ainsi pour les métaux tels que le nickel, le cobalt et le fer en solution, seuls les états d'oxydation de +II et de +III sont accessibles.

L'emploi des ligands crée un effet d'encombrement stérique, suivi d'une stabilisation du centre métallique entre deux états d'oxydations stables par effet inductif, ainsi le centre métallique peut se trouver dans un état métastable même s'il se trouve dans un état d'oxydation +I ou 0 (ionique), un état impossible à observer en l'absence de ligands.

Dans l'ensemble de nos travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, les ligands employés pour former avec les sels de nickel, de fer et de cobalt des catalyseurs organométalliques pour la réduction du CO₂ sont les familles de ligands organiques tels que les Trens et les Cyclams dont les structures chimiques respectives sont montrées sur la **Figure III-5**, mais aussi les familles des Phtalocyanines, des Porphyrines et des Clathrochélates qui sont quant à elles illustrées sur la **Figure III-6**.

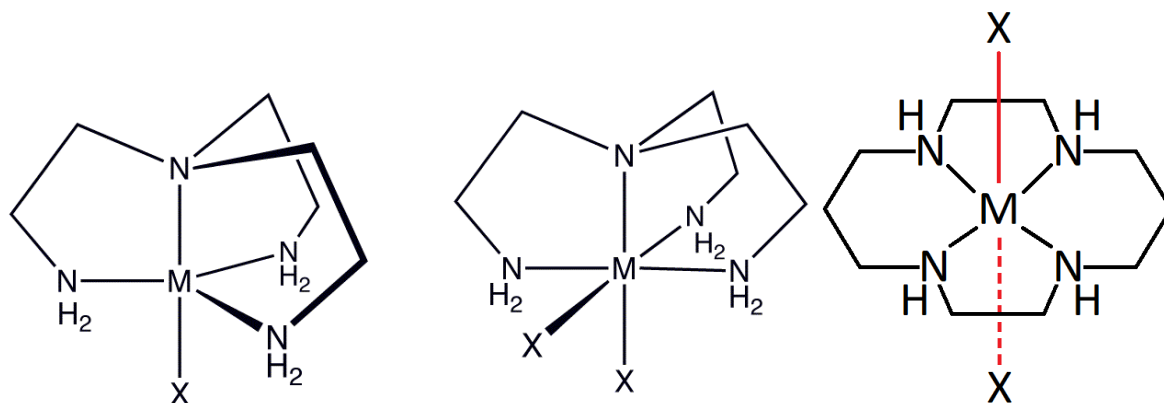


Figure III-5 : Structures chimiques de ligands de la famille Tren (à gauche et au milieu) et Cyclam (à droite) [$X = Cl^-$, NO_3^- , ClO_4^-].

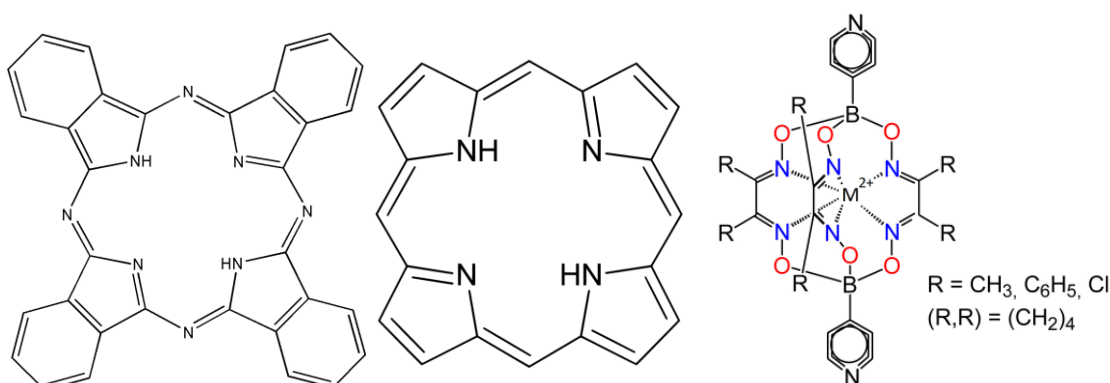


Figure III-6 : Structures chimiques de ligands de la famille Phtalocyanine (à gauche), Porphyrine (au milieu) et Clathrochélate (à droite).

Parmi ces ligands employés, le Tren (Tris(2-aminoéthyl)amine) peut englober un centre métallique au degré d'oxydation +I et +II^(III-21,22,23), et le Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradécane) essentiellement des centres métalliques au degré d'oxydation +II^(III-24,25), en fonction du nombre d'anions (X) liés au centre métallique. Ce sont des ligands dits neutres, car les liaisons métal-ligand se font grâce aux doublets non liants des atomes d'azote.

La Phtalocyanine (Tetrabenzoporphyrin)^(III-26,27) et la Porphyrine (Tetrapyrroles)^(III-28,29,30) peuvent servir en même temps de ligands et d'anions, car le centre métallique est chargé positivement grâce aux deux atomes d'azotes centraux qui libèrent leur hydrogène au profit du métal pour se charger négativement. Les deux atomes d'azotes non hydrogénés restants se lient au centre métallique par leurs doublets non liants, similaire au Tren et au Cyclam. C'est la raison pour laquelle ces ligands ne nécessitent pas l'emploi des anions « extérieurs » pour la formation d'un complexe organométallique^(III-26,27,28,29,30).

Le ligand Clathrochélate (sepulchrates) par contre ressemble beaucoup plus au Tren et au Cyclam qu'à la Phtalocyanine ou à la Porphyrine, car ce ligand nécessite l'emploi d'un anion également, mais étant un ligand comportant des groupements chimiques facilement substituables, il est possible de trouver des variantes ayant déjà des anions au sein de leur structure^(III-31,32).

IIIB. Synthèse de meilleurs catalyseurs : Critères de sélection

IIIB₁. Choix du ligand et du centre métallique

Durant nos travaux de thèse, parmi les catalyseurs déjà synthétisés ou commerciaux à caractériser pour observer leur efficacité pour l'électroréduction du CO₂, ceux possédant les ligands encombrants comme la Phtalocyanine ou la Porphyrine sont aisés à se procurer. Cependant, ceux comportant des ligands peu encombrants comme le Tren ou le Cyclam ont été utilisés uniquement

pour l'un de ces trois métaux, à savoir le nickel. Les raisons sont liées à la stabilité plus faible du système « métal-ligand » quand il s'agit du fer et du cobalt comme centre métallique.

Pour les synthèses chimiques réalisées au laboratoire, les catalyseurs comportant un ligand Cyclam ont été privilégiés. Pour ce faire, des sels précurseurs des trois métaux au même degré d'oxydation de départ, à savoir +II, avec les mêmes anions, ici l'anion perchlorate ClO_4^- ont été employés. L'ensemble des sels de perchlorate de fer, de nickel et de cobalt employés pour ces synthèses sont hydratés dès le départ (car les sels de perchlorates non hydratés présentent un risque d'explosion) et ont des couleurs différentes, comme illustrées sur la **Figure III-7**. Le ligand Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradécane) est commercialement disponible et a été employé sans purification préalable.



Figure III-7 : Apparence physique des précurseurs: de gauche à droite : Perchlorate de fer hexahydrate, perchlorate de cobalt hexahydrate, perchlorate de nickel hexahydrate, le ligand Cyclam ((1,4,8,11-Tetraazacyclotetradécane).

IIIB₂. Synthèse et mécanisme réactionnel

Les synthèses ont été réalisées à partir d'un mélange d'eau et de méthanol en proportion de 1:5 en tant que solvant. Les sels perchloratés ont d'abord été dissous dans le mélange, suivi de l'addition du ligand dans le milieu. La dissolution des sels précurseurs donne au mélange la couleur du sel correspondant, mais l'addition du ligand Cyclam modifie la couleur, ce qui indique la complexation du cation métallique M^{2+} par le ligand Cyclam à l'aide des doublets non liants des atomes d'azote pour former le système $[\text{M-Cyclam}]^{2+}$ qui sera à son tour entouré des anions perchlorates de départ comme illustré sur la **Figure III-8**. Une élévation de la température de l'ambiante jusqu'à 60°C favorise la formation du complexe en évaporant le solvant et en concentrant les réactifs, et pour cette même raison l'équilibre est dirigé vers la complexation en vertu du principe de Le Chatelier.

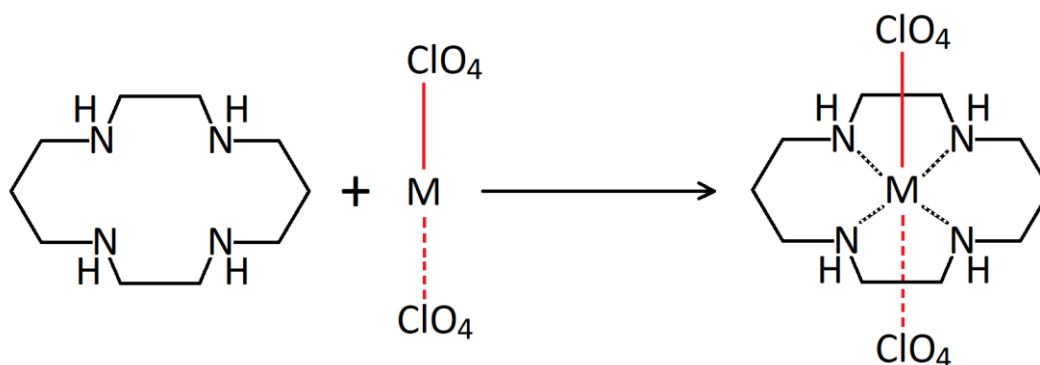


Figure III-8 : Mécanisme de réaction de synthèse des perchlorates de Cyclam de la famille de Fer, Cobalt et Nickel (II).

Le milieu réactionnel a ensuite été maintenu sous agitation pendant 1 h, puis la phase liquide a été évaporée sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. S'agissant du complexe de fer, la couleur obtenue est noire brillante, pour celui de cobalt marron mate et pour celui de nickel, jaune-orange vive dont les apparences physiques sont montrées sur la **Figure III-9**.



Figure III-9 : Couleur des complexes obtenus après la synthèse et le séchage du produit. De gauche à droite, le complexe de Cyclam ayant respectivement comme centre métallique le fer, le cobalt et le nickel.

Il arrive que d'autres ligands comme l'eau (issu du milieu ou des sels hydratés de départ) fassent partie du complexe, dans ce cas les propriétés catalytiques du complexe final seront fortement altérées, ainsi que sa couleur^(III-33).

Par exemple, dans le cas du NiCyclam, la présence d'eau comme ligand ou anion OH^- induit une altération et une reconfiguration du ligand organique autour du centre métallique, donnant la couleur rose. Ce complexe n'a pas les mêmes propriétés électrocatalytiques que celles du NiCyclam, qui lui a une couleur orange.

Pour éviter l'infiltration de molécules d'eau au sein de la structure du système métal-ligand, il faut employer des anions encombrants (pour empêcher la molécule d'eau de venir se lier au centre métallique) et peu coordinants (issus des acides très forts), comme le perchlorate, le tétrafluoroborate ou le hexafluorophosphate. Ainsi la réaction de complexation sera totale sans coordination du centre métallique par l'eau.

IIIB₃. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs synthétisés

Le premier électrocatalyseur à avoir été synthétisé dans le cadre de nos travaux et le fer cyclam perchlorate $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ ($[\text{Fe}(\text{II})(1,4,8,11\text{-tetraazacyclotetradecane})](\text{ClO}_4)_2$). Sa structure est illustrée sur la **Figure III-10**.

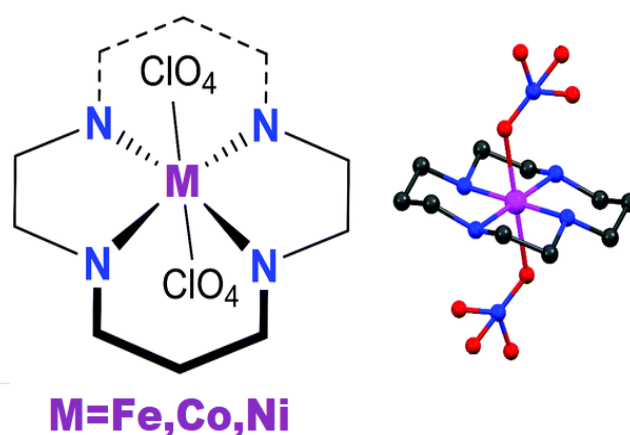


Figure III-10 : Structure chimique des catalyseurs synthétisés à base de fer, de cobalt et de nickel entourés d'un ligand Cyclam avec une représentation 2D (à gauche) et 3D (à droite).

Afin de caractériser finement la composition élémentaire des complexes synthétisés, ils ont été caractérisés par spectrométrie de masse (MS). La spectrométrie de masse est une technique qui peut être employée pour détecter les fragments aussi bien chargés positivement que négativement. Pour cela, les composés ont été préalablement dissous dans de l'acétonitrile et ont été ionisés.

Le détecteur utilisé ici sépare les fragments chargés positivement, car la détection de l'anion perchlorate n'est pas très intéressante, le plus important étant celle du système « métal-ligand » et du ligand seul pour valider qualitativement la réaction de synthèse, ainsi que celle des autres fragments d'impuretés qui sont issus de la décomposition ou de l'assemblage de plusieurs ligands pendant la réaction de complexation.

Il faut noter que l'intensité des pics obtenus sur les spectres de masse n'est pas seulement liée aux proportions relatives de chaque fragment, mais aussi à leur capacité d'ionisation. Ainsi, il est tout à fait possible que le pic d'un fragment facilement ionisable d'un produit minoritaire soit plus intense que celui d'un fragment difficilement ionisable d'un produit majeur. Cette technique permet en particulier de détecter la présence des fragments ionisables d'un ou de plusieurs composés dans une solution donnée.

La **Figure III-11** présente le spectre obtenu après synthèse du composé $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$. Les principaux pics sont situés à des rapports masse/charge de 201,2 ; 225,2 ; 252,1 et 300,1, respectivement.

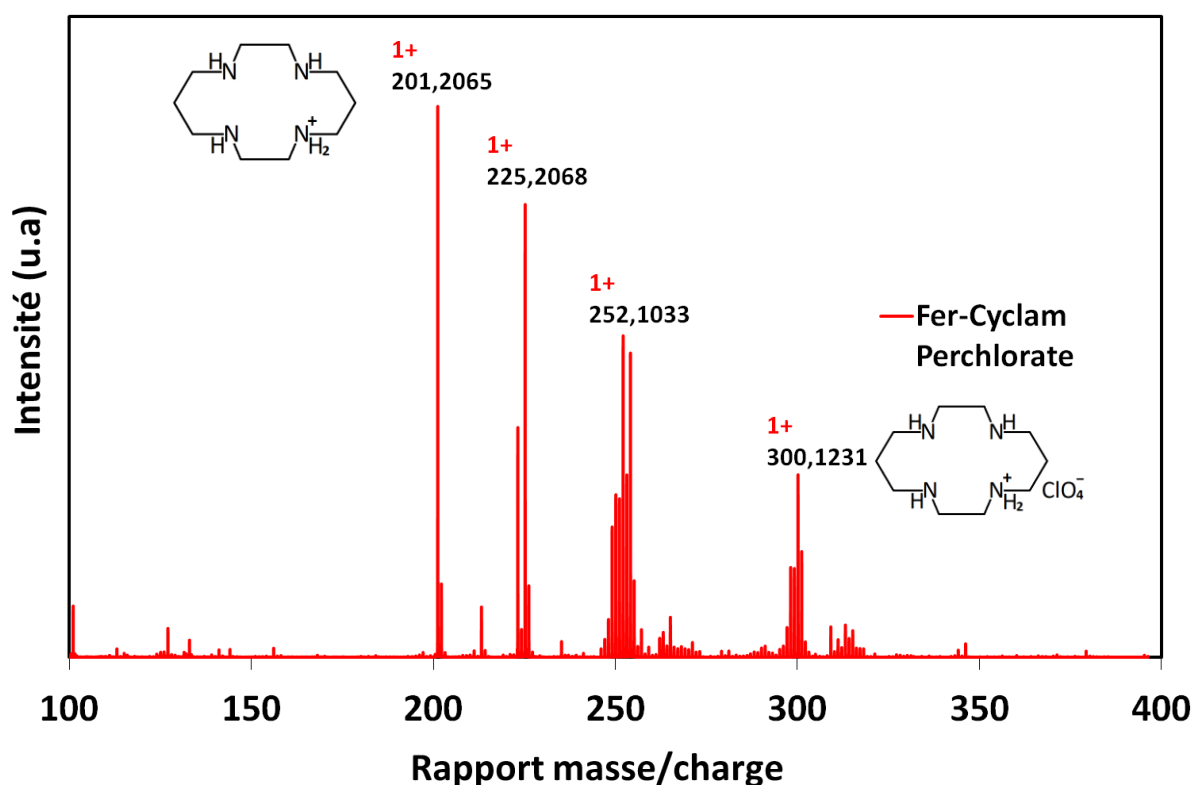


Figure III-11 : Spectre de masse du complexe de $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ synthétisé.

La masse molaire du ligand Cyclam est de 200,3 g/mol, celle de l'anion perchlorate 99,4 g/mol et celle d'un atome de fer est de 55,8 g/mol. Dans ce cas, la masse molaire du $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ devrait être de 455 g/mol.

La fragmentation ionisante doit conduire à diviser cette masse de 455 g/mol en plusieurs pics monochargés qui doivent correspondre aux pics détectés. Le pic correspondant à un rapport de 201,2 est attribué au ligand Cyclam non réagi et protoné au niveau de l'un des atomes d'azote (site basique). Ce pic étant le plus abondant, il est ainsi possible de déduire que la synthèse du composé reste partielle dans la mesure où le ligand a subi une protonation sans se lier au métal central pour former un complexe stable. Le pic situé à un rapport de 300,1 correspond au ligand Cyclam protoné fixant un anion perchlorate sous forme de sel.

Les pics localisés à des rapports de 225,2 et de 252,1 restent difficiles à attribuer. Il est difficile de dire s'ils correspondent à des fragments du complexe final. Il est fort possible qu'ils correspondent à des sous-produits de la synthèse, ce qui peut également dire qu'elle n'a pas abouti complètement de la manière souhaitée pour n'avoir qu'un seul produit désiré et suffisamment pur.

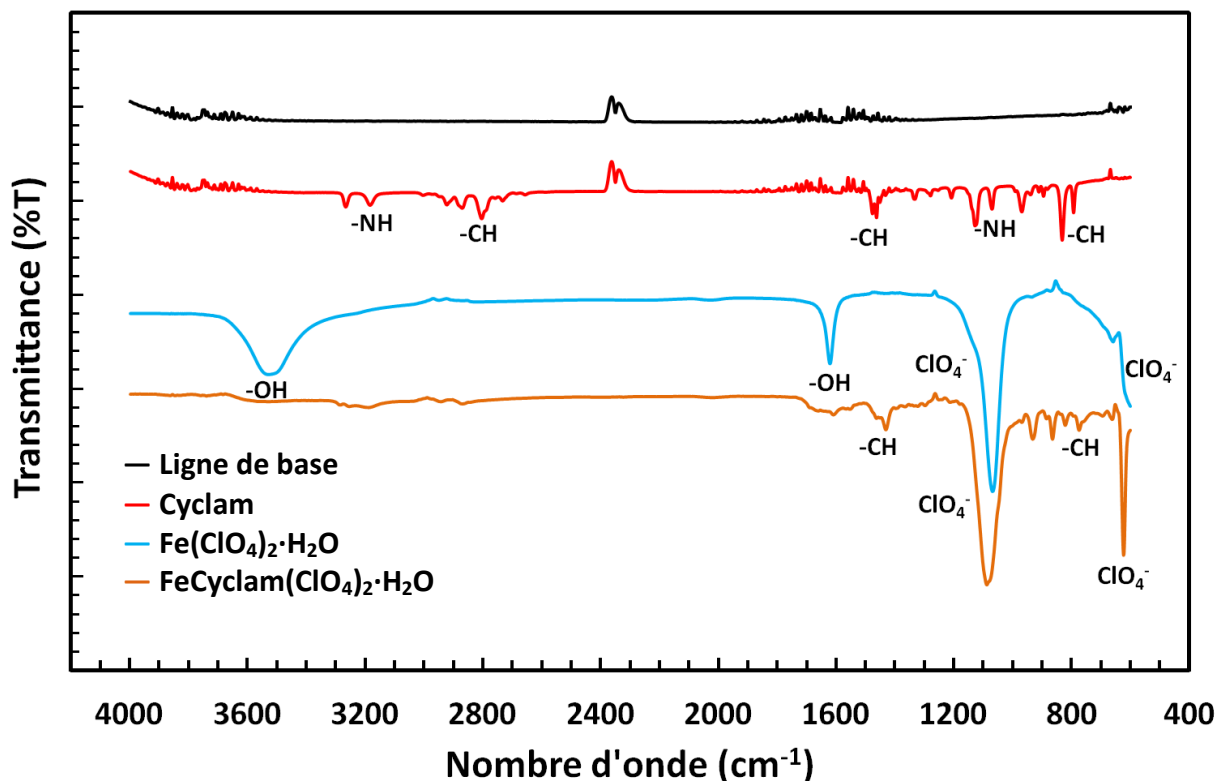


Figure III-12 : Superposition des spectres infrarouge des réactifs et des produits lors de la synthèse de $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$.

De manière à approfondir la caractérisation du composé ainsi synthétisé, celui-ci a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. La **Figure III-12** présente la superposition de quatre spectres, correspondant au ligand Cyclam, au composé $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, au composé synthétisé ($\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$), ainsi que la ligne de base (environnement en absence de composé, elle sert de référence).

Le spectre correspondant au complexe $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ met en évidence l'apparition de pics attribuables au composé. Le spectre noir appartient à l'environnement sans complexe, il est utilisé en tant que référence. Le spectre rouge correspond au ligand Cyclam seul sans aucun centre métallique, ni anion chargé. Il est possible d'y observer, comme prévu, des pics caractéristiques des liaisons C-H, N-H qui se retrouvent dans la structure chimique de ce ligand Cyclam. Le spectre bleu correspond au spectre du précurseur $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ hydraté, montrant les pics caractéristiques de la liaison O-H et des anions ClO_4^- sans aucun autre groupement organique car ce sel inorganique est exempt d'impuretés ayant des liaisons C-C, C-H ou N-H avant la synthèse du catalyseur final.

Le spectre orange appartenant au composé synthétisé, $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$, montre l'existence de pics correspondant au perchlorate dans le composé anhydre final vers 1100 cm^{-1} et vers 600 cm^{-1} . Cependant certains pics correspondant à des groupements structuraux du ligand Cyclam ne sont pas observés, notamment les sites aminés (vers 3200 cm^{-1}) qui ont été probablement protonés lors de la réaction de synthèse pour former des ammoniums quaternaires en perdant leurs doublets non-liants nécessaires pour la complexation avec le centre métallique. Il est ainsi possible d'en déduire que la synthèse du $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ est restée partiellement réussie.

Une procédure analogue a été réalisée pour la synthèse d'un complexe contenant un centre métallique de cobalt, CoCyclam(ClO₄)₂. Les analyses par spectrométrie de masse ont révélé des pics principaux (**Figure III-13**) situés à des rapports masse/charge de 129,5 ; 242,3 ; 258,1 ; 304,1 et 337,1 respectivement.

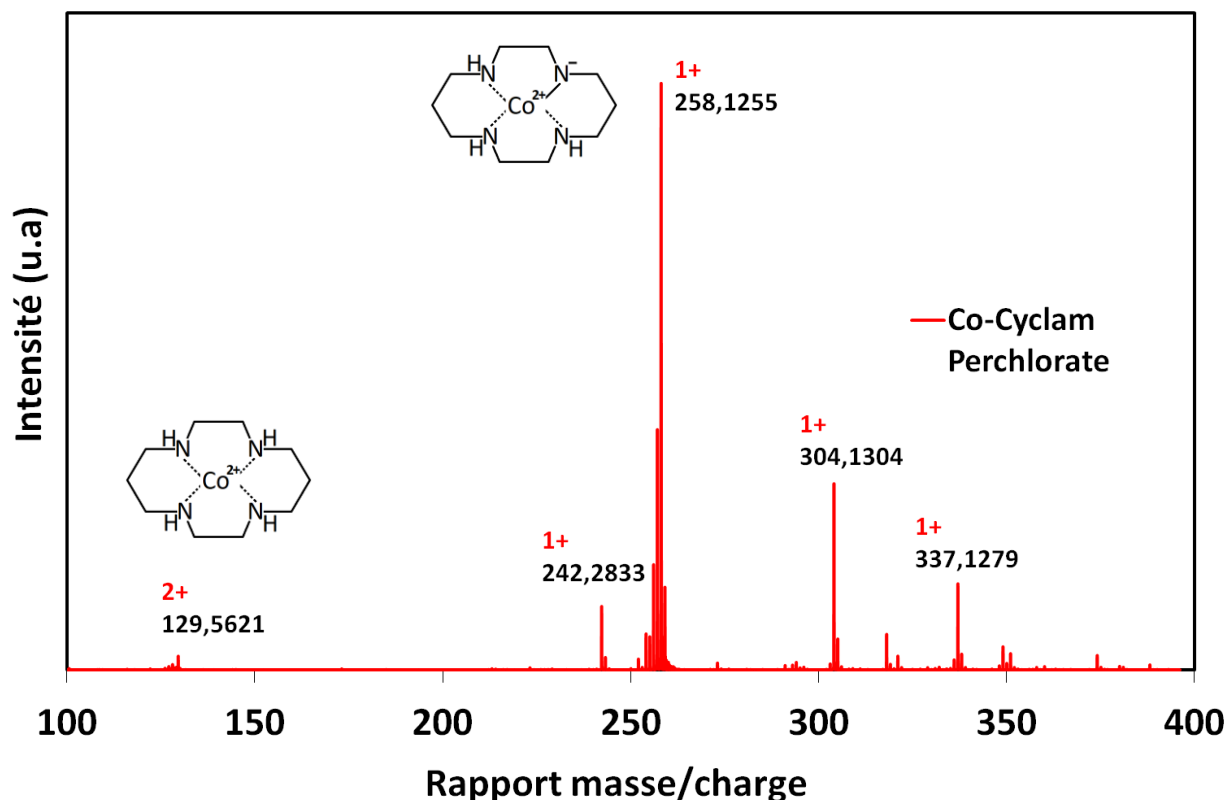


Figure III-13 : Spectre de masse du complexe de CoCyclam(ClO₄)₂ synthétisé.

Le cobalt possède une masse molaire de 58,9g/mol, la masse molaire du CoCyclam(ClO₄)₂ devrait être ainsi de 458,2 g/mol. La fragmentation ionisante doit conduire à diviser cette masse de 458,2 en plusieurs pics monochargés ou doublement chargés qui doivent correspondre aux pics détectés.

Le pic situé à 129,5 correspond à un fragment ayant une masse molaire de 259,1 g/mol et étant doublement chargé. Ceci devrait correspondre au ligand Cyclam qui a réagi et qui est complexé avec un centre métallique Co²⁺ donnant CoCyclam²⁺, il s'agit bien du composé attendu.

Ce pic est très minoritaire devant les autres pics, en particulier devant celui situé à 258,1 qui devrait correspondre au CoCyclam⁺ issu d'une déprotonation du CoCyclam²⁺ ayant perdu un H⁺ ou plus probablement le même ligand entier entourant un centre métallique Co⁺. Le CoCyclam²⁺ et le CoCyclam⁺ ayant des tendances d'ionisation proches (comportant le même ligand et le même atome central), on peut, de manière quasi-quantitative comparer les intensités des deux pics.

Ainsi le composé attendu a bien été synthétisé, mais sa quantité reste limitée devant le composé contenant le ligand CoCyclam⁺. Le pic observé à 242,2 est attribué au ligand Cyclam (200,3 g/mol) protoné monochargé lié à une molécule d'acétonitrile (41 g/mol). Les pics à 304,1 et à 337,1 demeurent difficiles à identifier. Ils sont probablement issus de sous-produits non désirés issus de la synthèse et ne proviennent pas d'une fragmentation du composé souhaité.

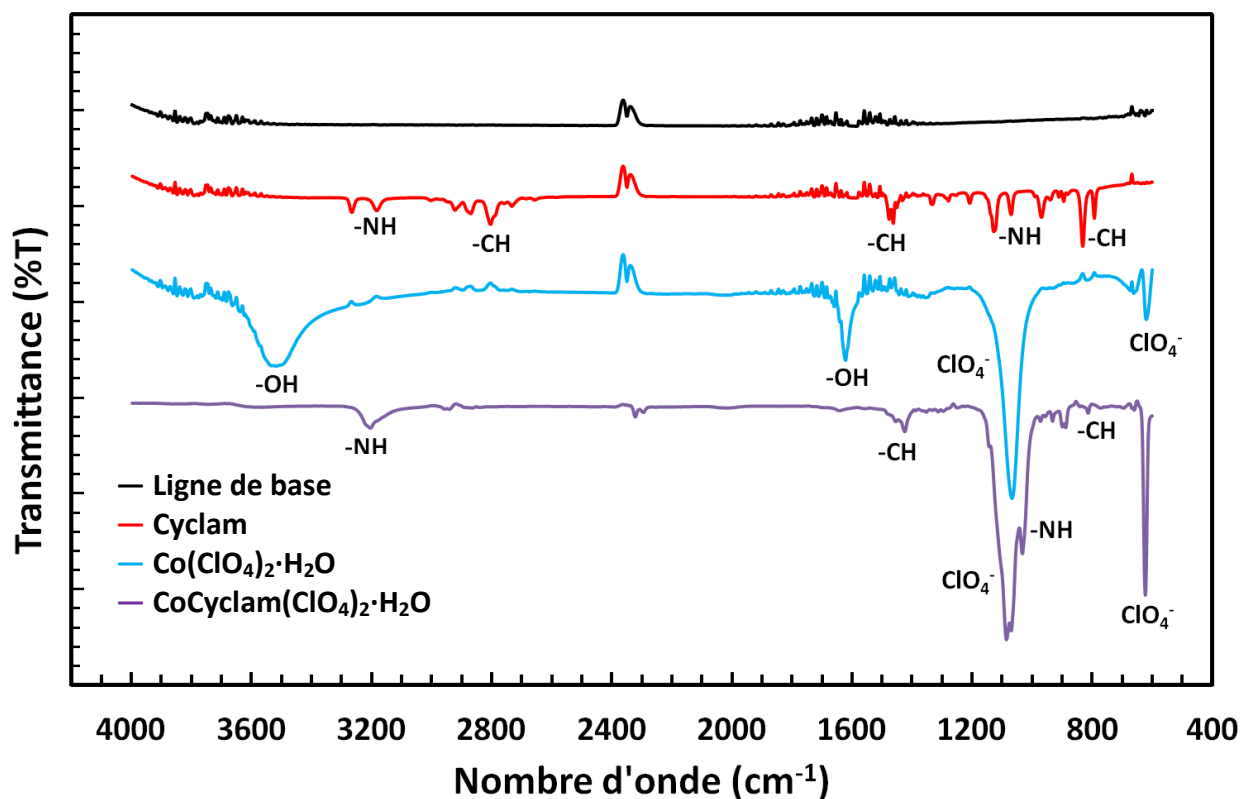


Figure III-14 : Superposition des spectres infrarouge des réactifs et des produits lors de la synthèse du $\text{CoCyclam}(\text{ClO}_4)_2$.

Le composé $\text{CoCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ a également été caractérisé par spectroscopie infrarouge dont les spectres correspondant sont montrés sur la **Figure III-14**. Il est à noter une absence d'eau dans le composé final (spectre violet) comme cela était attendu. L'existence des pics correspondant au perchlorate dans le composé final (spectre violet) vers 1100 cm^{-1} et vers 600 cm^{-1} était tout à fait prévisible, mais contrairement au spectre du $\text{FeCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ précédemment analysé (**Figure III-12**), les pics essentiels des groupements aminés (issus du ligand Cyclam lui-même, spectre rouge) sont présents dans le composé final, comme les sites aminés qui apparaissent vers 3200 cm^{-1} mais également vers 1000 cm^{-1} .

La chaîne carbonée composée des liaisons C-H du ligand Cyclam qui apparaissent vers 1400 cm^{-1} est également présente dans le composé final. Il est ainsi possible d'en déduire que la synthèse d'un composé ayant le ligand Cyclam en son sein avec des anions perchlorates a été particulièrement réussie.

Cependant, l'analyse par spectrométrie de masse (**Figure III-13**) indique que l'atome central n'est pas complètement le cobalt au niveau d'oxydation +II, ce qui pourrait être un inconvénient car l'état d'oxydation de l'atome central est le facteur déterminant pour l'électrocatalyse et pour la comparaison avec les autres catalyseurs organométalliques entourant les homologues de ce métal issus de sa famille chimique, ici le fer et le nickel.

Un composé analogue, à base de nickel, a également été synthétisé. Des analyses similaires ont été conduites sur le composé $\text{NiCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ ainsi synthétisé. La **Figure III-15** montre les résultats d'analyse par spectrométrie de masse du composé. Le spectre présenté ici démontre que le composé est beaucoup plus pur que ses homologues présentés précédemment..

L'ionisation du $\text{NiCyclam}(\text{ClO}_4)_2$ synthétisé étant relativement similaire aux composés à base de Co et de Fe décrits précédemment, il est possible de se référer au nombre de pics détectés sur le spectre de masse pour dire que les sous-produits de synthèse non désirés sont quasiment absents.

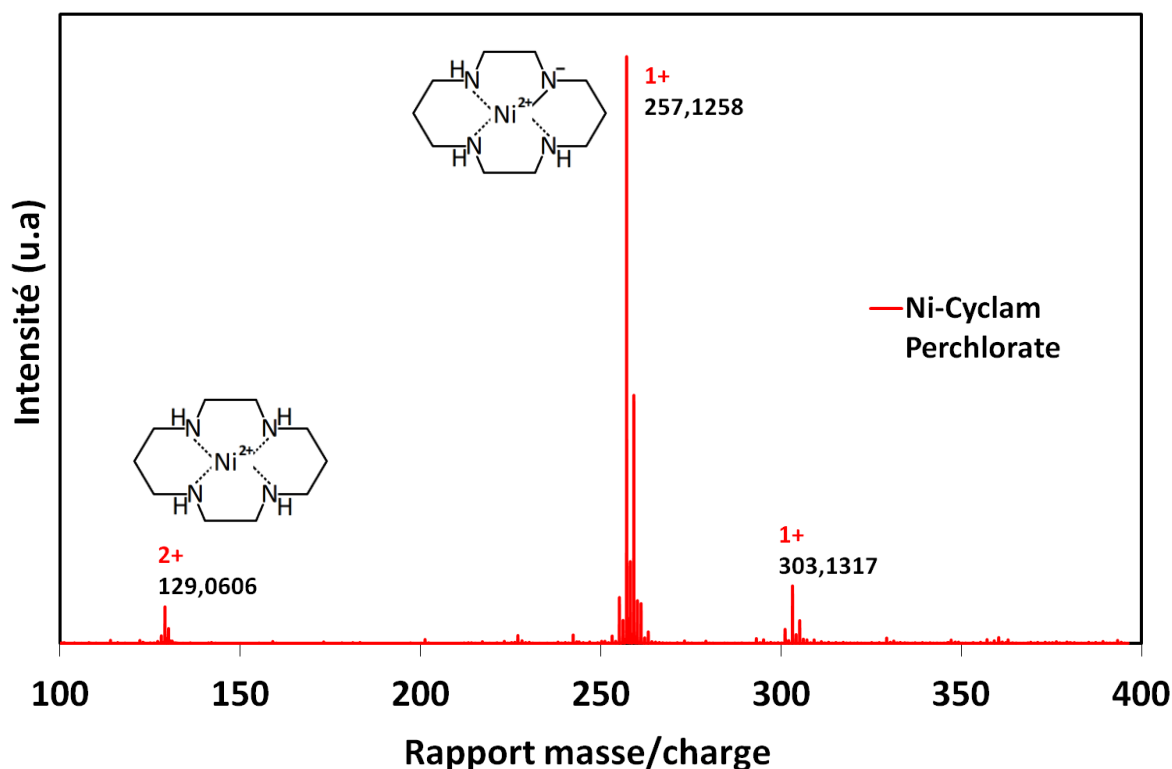


Figure III-15 : Spectre de masse du complexe de CoCyclam(ClO₄)₂ synthétisé.

L'atome de nickel a une masse molaire de 58,7 g/mol, celle du ligand Cyclam est de 200,3 g/mol et celle de l'anion perchlorate 99,4 g/mol. Il devient donc clair que la masse molaire du NiCyclam(ClO₄)₂ pur devrait avoisiner une valeur égale à 457,9 g/mol. La fragmentation ionisante sépare ce composé de masse de 457,9 g/mol en plusieurs autres fragments dont les pics correspondants monochargés ou doublement chargés apparaissent sur ce spectre présenté sur la **Figure III-15**.

Le premier pic qui apparaît vers 129 provient d'un fragment ionisé chargé +II et ayant une masse molaire proche de 258,1 g/mol. Il s'agit de la partie « NiCyclam » du catalyseur dissociée de son anion perchlorate. Le pic situé à 257,1 est attribué au même fragment. Il s'agit de la forme déprotonée lors de l'ionisation par le spectromètre de masse. Le pic à 303,1 reste difficile à identifier, mais il est toutefois minoritaire devant les deux pics précédents, ce qui veut dire que la synthèse du NiCyclam(ClO₄)₂ donne lieu à un produit quasi pur.

Il est difficile d'expliquer exactement la raison pour laquelle la synthèse totale du NiCyclam(ClO₄)₂, pourtant répétée plusieurs fois, réussit mieux que celles du CoCyclam(ClO₄)₂ et du FeCyclam(ClO₄)₂. Cela provient probablement de la différence de rayon de covalence (longueur de la liaison entre deux atomes liés par une liaison covalente) entre ces trois métaux de transition lorsqu'ils sont liés aux atomes d'azote du ligand Cyclam. Ce rayon de covalence décrit la force de liaison métal-azote qui donne une information sur les stabilités relatives de ces composés.

L'atome d'azote a un rayon de covalence avoisinant une valeur de 71 pm lorsqu'il s'agit de former une liaison simple, comme c'est le cas lors de la complexation du ligand Cyclam avec les trois centres métalliques séparément. Quant à ces trois métaux, leurs rayons de covalence sont respectivement de 110, 111 et 116 pm pour le nickel, le cobalt et le fer^(III-39). La somme des deux rayons de covalence donne la longueur de la liaison entre ces deux atomes et donc une idée de la force de cette liaison en question.

Ainsi, c'est la liaison N-Ni qui a la longueur la plus faible avec une valeur de 181 pm et qui est donc

également la plus forte, les autres distances Metal-N étant 182 pm et 187 pm respectivement. Comme il y a 4 liaisons Metal²⁺-N par cation moléculaire, le ligand Cyclam doit être le plus rapproché du centre métallique dans le cas du NiCyclam²⁺, avec une différence de 4 pm avec le cas du Cobalt-Cyclam²⁺ et de 24 pm avec le cas du Fer-Cyclam²⁺. C'est donc le système NiCyclam²⁺ qui est plus stable que Co-Cyclam²⁺, lui-même plus stable que Fe-Cyclam²⁺.

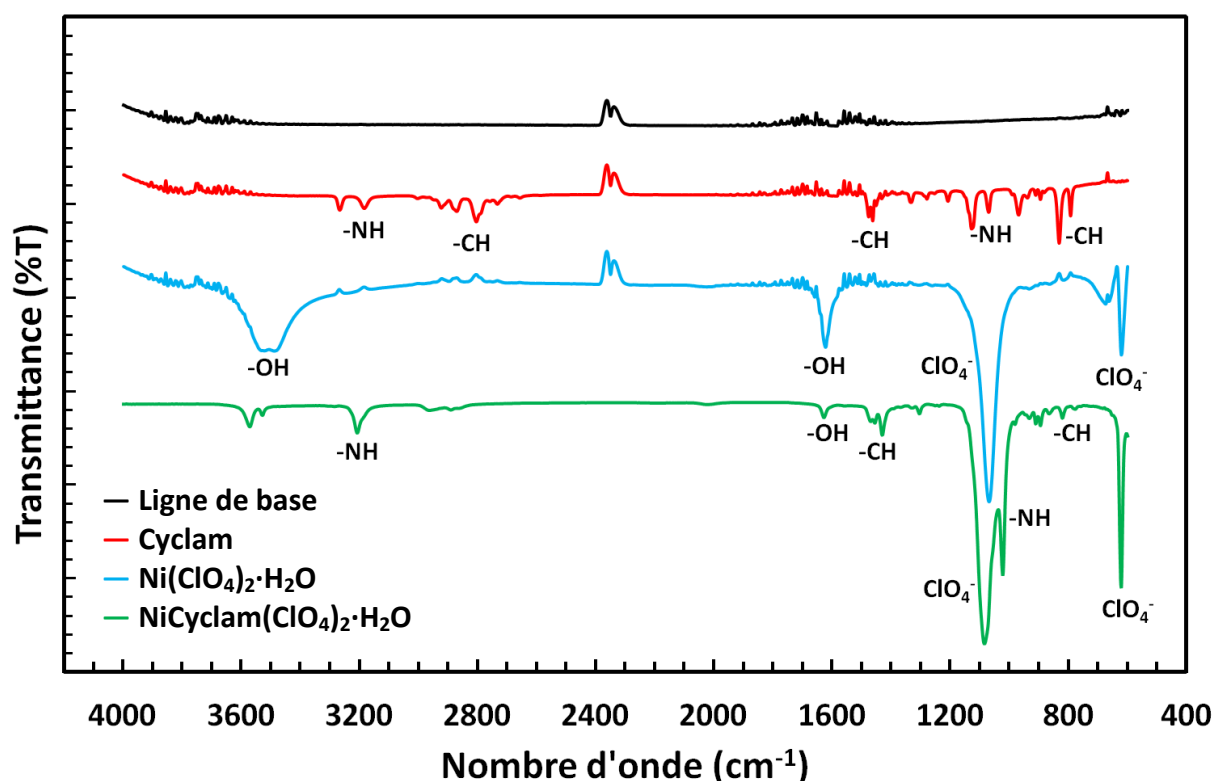


Figure III-16 : Superposition des spectres infrarouge des réactifs et des produits lors de la synthèse de NiCyclam(ClO₄)₂.

Le spectre FTIR du NiCyclam(ClO₄)₂ présenté sur la **Figure III-16** vient confirmer cette hypothèse par une détection plus aboutie de groupements appartenant au ligand Cyclam, à savoir la liaison N-H qui apparaît vers 3200 cm⁻¹ et vers 1000 cm⁻¹, la liaison C-H qui apparaît vers 2800 cm⁻¹, vers 1400 cm⁻¹ et vers 800 cm⁻¹. Le pic du perchlorate est présent vers 600 cm⁻¹ et vers 1100 cm⁻¹.

Il est possible de constater que le composé final possède une légère contamination à l'eau car la liaison O-H est présente sur le spectre du produit final de la **Figure III-16** appartenant au NiCyclam(ClO₄)₂ synthétisé, mais sa quantité a été largement diminuée lors de la synthèse et ce composé a été totalement séché et rendu anhydre pendant les synthèses suivantes.

Ainsi, d'après ces analyses chimiques, il est possible d'affirmer que le spectre FTIR permet de confirmer une synthèse plus réussie du complexe organométallique dans le cas du NiCyclam(ClO₄)₂ comparée à celles de ses homologues Fe et Co.

IIIC. Caractérisation électrochimique des électrocatalyseurs

IIIC₁. Caractérisations des électrocatalyseurs en phase homogène, effet du ligand

Afin de déterminer les propriétés électrocatalytiques des électrocatalyseurs à base de Ni, Co et Fe ainsi synthétisés, ceux-ci ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique. En particulier, la réduction de surtension et l'augmentation systématique de la densité de courant vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂, avec et sans source de proton, ont été mises en évidence.

Le CO₂ gazeux a été dissout dans un électrolyte polaire aprotique contenant de l'acétonitrile comme solvant, présentant une très large fenêtre de potentiels accessibles. Il s'agit de la fenêtre d'électroactivité dans laquelle l'expérimentateur peut travailler sans oxyder ou réduire le solvant lui-même. Le choix de l'acétonitrile n'est pas anodin, car ayant une structure de nitrile de méthyle CH₃-CN, cette molécule ne contient pas de proton acide du côté méthyle.

En effet, les liaisons C-C et C-H ont des forces de liaison très proches, rendant ces liaisons C-H très apolaires et l'atome d'hydrogène n'a pas la charge « fictive » positive dans le -CH₃ contrairement à ce qui est le cas pour les molécules proches telles que l'ammoniac, l'eau et le fluorure d'hydrogène. Pour une raison analogue, elle ne donne pas lieu à une possible réduction de ses « protons » même à des potentiels très bas, ceci évitant toute réaction parasite qui pourrait venir concurrencer celle de la réduction du CO₂.

Le groupement nitrile -CN étant extrêmement stable car ayant une très forte triple liaison entre l'atome de carbone et celui d'azote, son oxydation demeure très difficile, ceci permettant d'aller vers les potentiels très élevés lors d'une mesure de voltampérométrie cyclique.

Concernant l'électrolyte support, le même raisonnement est appliqué. Les anions peu coordinants des superacides comme HClO₄, HPF₆ et HBF₄ avec les cations d'ammonium quaternaire comme (CH₃)₄N⁺, (C₂H₅)₄N⁺, (C₃H₇)₄N⁺ et (C₄H₉)₄N⁺ sont idéaux. Ceci découle de l'absence de protons acides au sein du cation (qui ne contient que des chaînes d'alkyles apolaires) et de l'état d'oxydation au maximum de l'anion peu-coordinant (Cl au +VII dans ClO₄⁻, P au +V dans PF₆⁻ et B au +III dans BF₄⁻), le rendant impossible à être réoxydé, tout ceci couplé à une très haute solubilité de ces sels dans les solvants organiques polaires.

Ainsi l'acétonitrile comme solvant avec l'un de ces sels ayant une de ces combinaisons « cation-anion » présente la fenêtre de potentiels la plus large parmi tous les autres solvants organiques conventionnels comme illustré sur la **Figure III-17**.

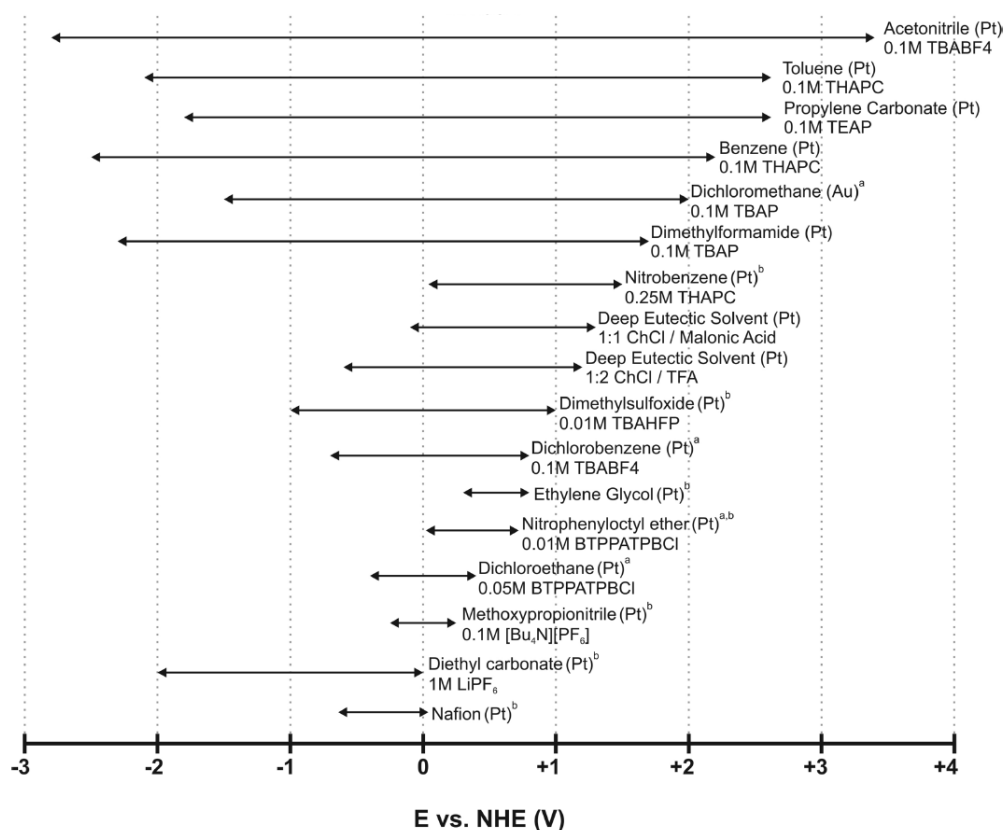


Figure III-17: Fenêtres d'électroactivité de différents solvants organiques usuels contenant les sels électrolytiques correspondants.

L'ajout de protons au milieu peut s'avérer judicieuse afin de former certains produits de réaction souhaités à partir de la réaction de réduction du CO₂. L'eau est ainsi utilisée comme source de protons. Elle est généralement ajoutée au milieu réactionnel avec un rapport molaire « catalyseur-proton » égal à 1:20. Ceci permet d'avoir suffisamment de protons disponibles pour la formation des produits nécessitant une source de proton comme l'acide formique, le méthanol, l'éthanol, le méthanal etc.

L'eau a été préférée aux autres sources de protons comme les acides forts tels que HClO₄, HSO₃CF₃, H₂SO₄ ou CF₃COOH car elle est chimiquement neutre vis-à-vis de l'acétonitrile et ne peut pas protoner le milieu (c'est un acide très faible), sans modifier la conductivité du milieu électrolytique (car elle-même est très peu dissociée avec un K_a de 10⁻¹⁴)^(III-34).

En outre, comparée aux acides forts comme sources de protons, la molécule d'eau dispose de protons beaucoup moins labiles que les acides cités précédemment et ceci rend la réduction de ses protons relativement difficile par rapport à celle des protons provenant d'autres acides qui diminuent le potentiel nécessaire pour démarrer la réaction (2H⁺+2e⁻=H₂) par la relation de Nernst correspondante (1).

$$E^N(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06\text{pH} = 0,06\log[\text{H}^+]_{\text{labile}} \quad (\text{éq III-1})$$

Le montage utilisé est un montage trois électrodes (décrit au **Chapitre II**), utilisant une électrode de travail de carbone vitreux, préalablement polie, conductrice, très stable d'un point de vue physico-chimique de par sa nature. C'est sur cette électrode que les catalyseurs organométalliques réagissent en milieu homogène pour échanger des électrons et elle devient pour la même raison le siège des réactions redox vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂.

La première série de mesures électrochimiques pour la catalyse de la réduction du CO₂ a été effectuée avec les catalyseurs organométalliques décrits précédemment, comme le Clathrochélate, la Phtalocyanine et la Porphyrine de fer. Ces trois groupes de catalyseurs ont pour point commun d'avoir un centre électro-actif à base de fer (**Figure III-18**). Il est ainsi possible de caractériser l'effet du ligand sur l'efficacité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂.

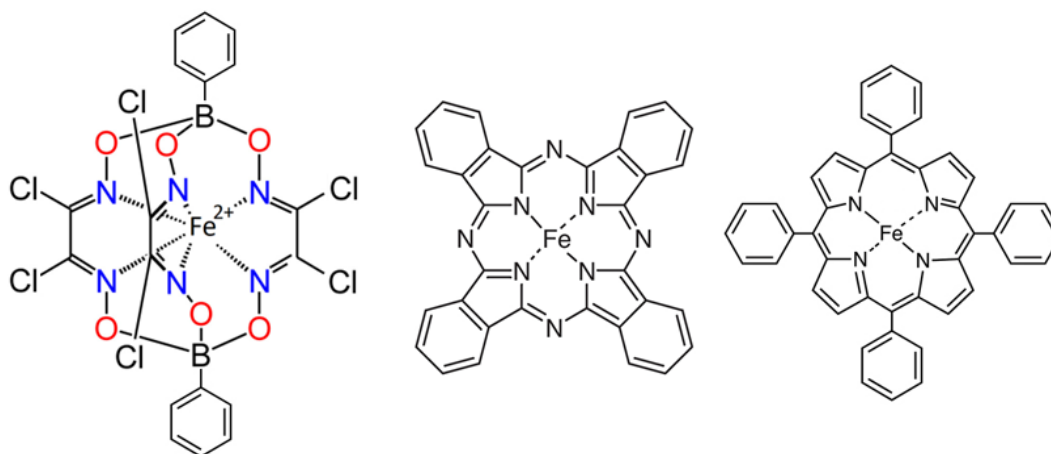


Figure III-18 : Structures chimiques de Clathrochélate, de Phtalocyanine et de Tétraphénylporphyrine de fer.

En amont des caractérisations électrochimiques consécutives de tous les catalyseurs dans ces travaux de recherche, quelques mesures préliminaires ont été effectuées également pour voir le comportement de l'électrolyte purgé de l'oxygène dissout mais aussi le comportement du CO₂ dissout sans aucun catalyseur ni source de H⁺ dans ce même électrolyte (**Figure III-19**).

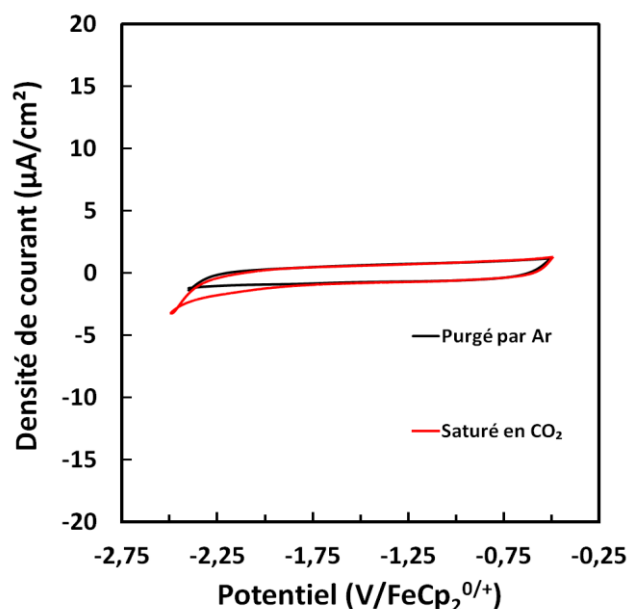


Figure III-19 : Voltampérogrammes cycliques (effectués à une vitesse de balayage de 10mV/s) effectués dans un milieu de $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ saturé par : Argon (en noir) et CO_2 (en rouge).

Le balayage en potentiel a été effectué sur une électrode de carbone vitreux à une vitesse de 10 mV/s entre $-0,5 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et $-2,5 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, une vitesse relativement faible couplée à une large fenêtre de potentiels pour permettre l'observation théorique de toutes les impuretés électroactives de grande taille (petit coefficient de diffusion), du solvant lui-même (CH_3CN) et du sel support ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$) dissout.

Sur la **Figure III-19**, la courbe noire correspond à l'ensemble « solvant/sel support », autrement dit à la ligne de base. Elle montre que ni le solvant ni le sel support ne sont déstabilisés électrochimiquement (ne sont pas réactives) dans cette gamme de potentiels et peuvent effectivement être utilisés pour les caractérisations suivantes.

La courbe rouge qui lui est superposée correspond à la saturation de cet électrolyte par le CO_2 et montre que prise seule sans aucun catalyseur, la molécule de CO_2 dissoute ne se réduit que de façon extrêmement négligeable lors d'une mesure expérimentale dans ces conditions, sa réduction forcée et très lente ne démarre qu'à partir de $-1,8 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et demeure très faible, visible à la pente du courant ou au rapport $|\Delta j|/|\Delta E| \ll 1$.

Le courant maximal de réduction du CO_2 dissout à la limite inférieure ($-2,5 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$) de cette fenêtre de potentiel n'est que de $-3 \mu\text{A/cm}^2$ même si l'électrolyte à base d'acétonitrile a été saturé par le CO_2 jusqu'à sa limite de concentration, c'est à dire $0,28 \text{ M}^{(\text{III-35})}$ dans des conditions standards ($P \approx 1 \text{ bar}$) à la température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$). Nous pouvons donc considérer la réduction du CO_2 dans ces conditions expérimentales comme improbable et ineffective, nécessitant absolument l'emploi d'un catalyseur.

Les **Figures III-20a**, **III-21a** et **III-22a** représentent la superposition de plusieurs voltampérogrammes cycliques de chaque complexe à base de fer. Les courbes grises sur ces mêmes **Figures III-20a**, **III-21a** et **III-22a** (correspondant respectivement au Clathrochélate, à la Phtalocyanine et à la Porphyrine de fer) sont issues des balayages en potentiel du milieu électrolytique seul en absence de catalyseur et d'autres réactifs réductibles tels que le O_2 atmosphérique dissout, le CO_2 ou le H^+ .

Ceci indique une inertie électrochimique de l'électrolyte dans cette gamme de potentiels, montrant un milieu exempt de toute impureté électroactive ou du moins entre ces potentiels balayés. Les lignes de base sont essentielles pour toute mesure expérimentale « propre », de façon à séparer les vagues redox issues des réactifs introduits de celles issues du milieu électrolytique.

D'un point de vue thermodynamique, ces catalyseurs seront comparés par rapport à la baisse de l'énergie d'activation de la réaction de réduction qui correspond ici à la diminution de la surtension correspondante sur chaque voltampérogramme présenté. Cet abaissement de surtension sera directement comparé à $-1,8 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, correspondant à la valeur de potentiel auquel le CO_2 commence à être réduit en absence de catalyseur.

Afin de pouvoir comparer les caractéristiques et performances des catalyseurs entre eux au niveau de la cinétique de réduction du CO_2 , nous pouvons tirer de ces voltampérogrammes des informations intéressantes telles que la conductance ou la résistance (ces grandeurs sont inversement proportionnelles) des systèmes « catalyseur+ CO_2 » et « catalyseur+ CO_2 + H^+ » en calculant la constante de proportionnalité entre la densité de courant j et la valeur du potentiel E , mais uniquement sur la partie respectant la loi d'Ohm, c'est-à-dire sur les sections linéaires de la courbe de réduction (**Figures III-21b, III-22b et III-23b**).

Cette constante de proportionnalité $|\Delta j|/|\Delta E|$ est de la même nature physique que la conductance électronique entre le catalyseur ayant capté une molécule de CO_2 et l'électrode de carbone vitreux ou l'inverse d'une résistance au transfert de charge concernant la même interaction « réactif-substrat », à une grandeur de surface près (les courants sont normalisés par rapport à la surface de l'électrode et les résultats sont donnés sous forme de $j=i/S$ qui est normalisée pour l'ensemble des catalyseurs étudiés).

En outre, les vitesses de transformation du CO_2 en produits de réduction pour chacun des catalyseurs peuvent également être indirectement comparées en comparant la variation de la densité de courant de réduction (Δj) en fonction de la variation du temps (**Figures III-21b, III-22b et III-23b**) pour un catalyseur donné pendant la réduction du CO_2 et ce, toujours au niveau de la section linéaire des voltampérogrammes cycliques, c'est-à-dire uniquement sur la partie ohmique (sections linéaires du voltampérogramme en question) correspondante.

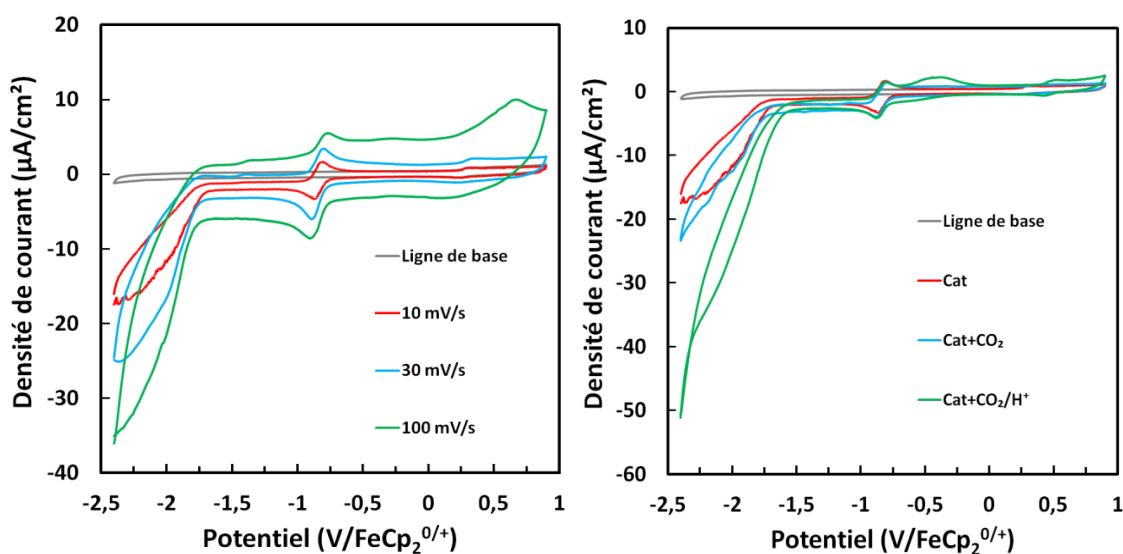


Figure III-20a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Clathrochélate de fer effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO_2 à une vitesse de balayage de 10 mV/s (superposition à droite).

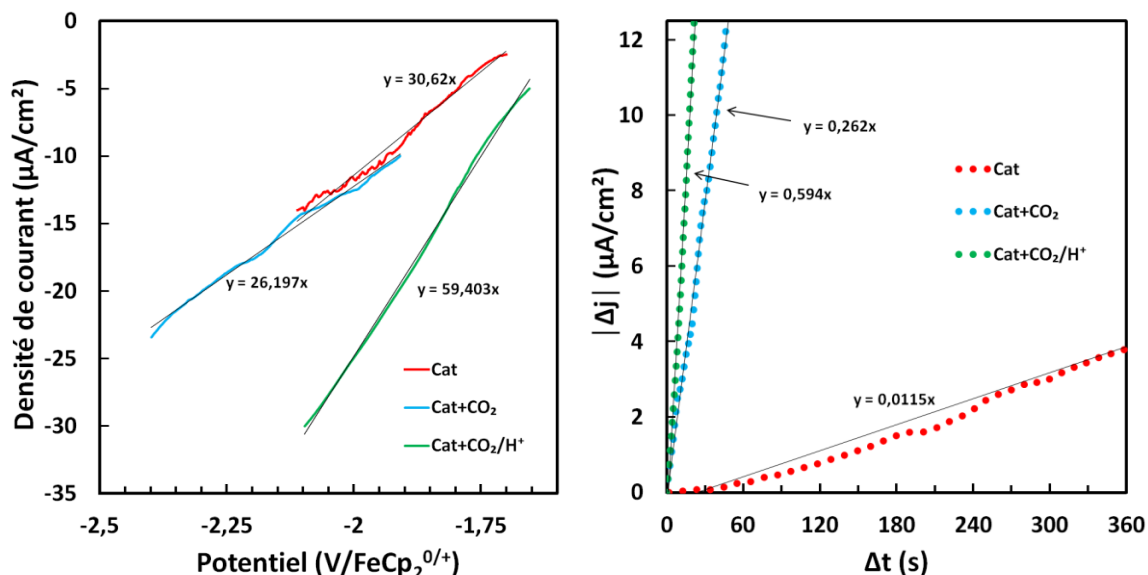


Figure III-20b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO₂ issues du voltampéromètre cyclique du catalyseur Clathrochélate de fer effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

Les ligands Clathrochélate et Phtalocyanine permettent au fer central de former un couple redox rapide Fe²⁺/Fe⁺ réversible vers -0,75 V/FeCp₂^{0/+}, visibles respectivement sur les deux voltampéromètres des **Figures III-20a** et **III-21a**. Ce couple redox n'est pas celui qui intervient au niveau de la réduction du CO₂ par sa forme parfaitement réversible^(III-36).

La réduction du CO₂ apparaît vers les potentiels -1,75 V/FeCp₂^{0/+} et la constante de proportionnalité Δj/ΔE pour chacun de ces catalyseurs (**Figures III-20a** et **III-21a**) permet de voir à partir de ce potentiel lequel de ces deux catalyseurs induit un meilleur transfert de charge au niveau de l'électrode de carbone vitreux. Sur les **Figures III-20a** et **III-21a** il est aussi possible de voir la différence de vitesse entre la réduction du CO₂ sans proton et la même réaction en présence du proton pour le Clathrochélate (**Figure III-20a**) et la Phtalocyanine de fer (**Figure III-21a**), cette différence étant visible au niveau des constantes de proportionnalité |Δj|/t correspondantes.

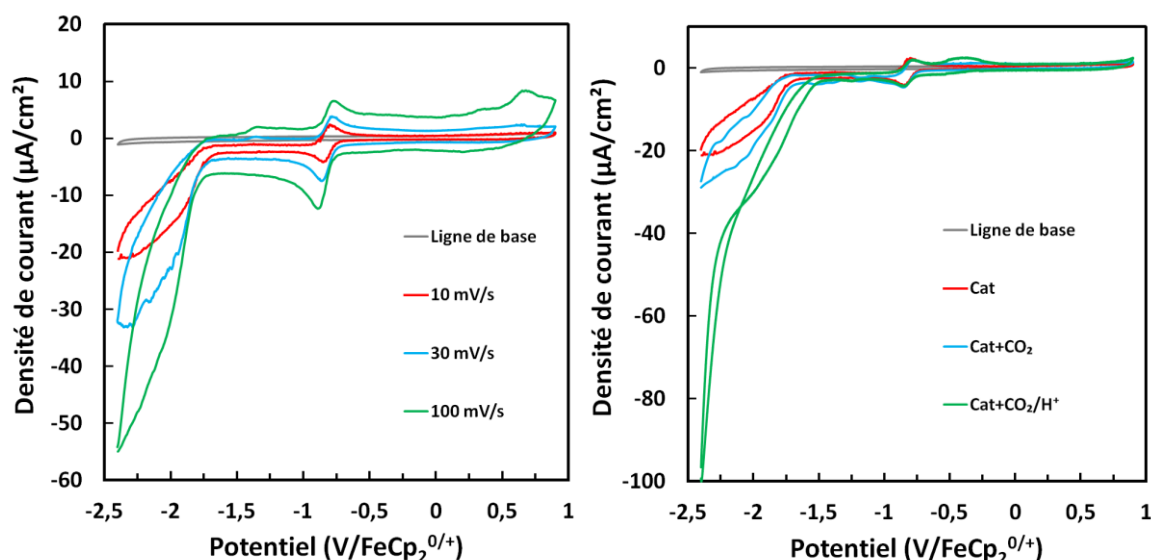


Figure III-21a : Voltampéromètres cycliques du catalyseur Phtalocyanine de fer effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO₂ à une vitesse de balayage de 10mV/s (superposition à droite).

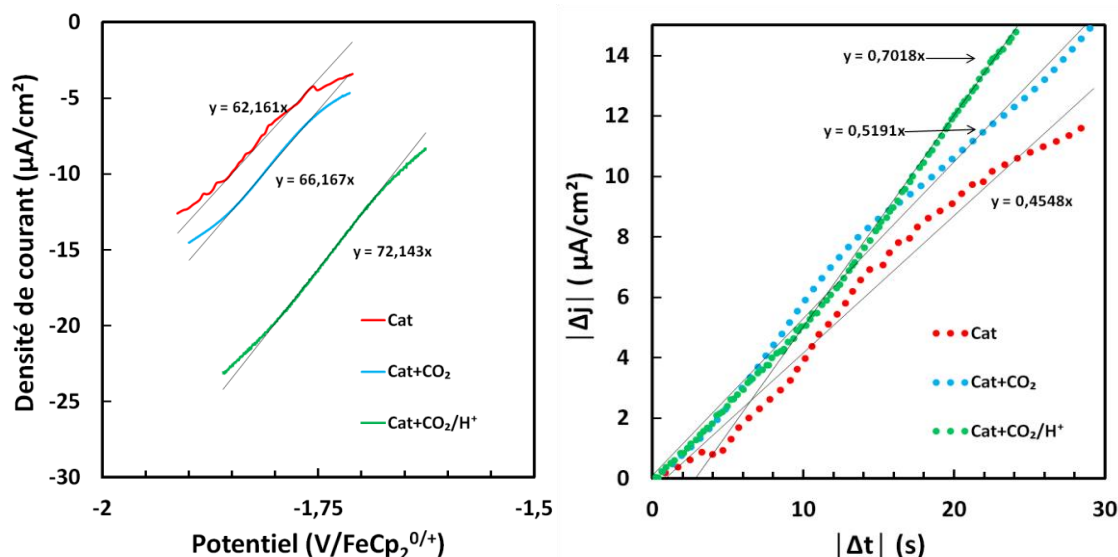


Figure III-21b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO_2 issues du voltampérogramme cyclique du catalyseur Phtalocyanine de fer effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

Contrairement au ligand Phtalocyanine, le ligand Clathrochélate permet au fer d'avoir un second couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ réversible, bien que cinétiquement très lent, d'apparaître vers 0,25 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$ visible sur la **Figure III-20a**. A l'instar du couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ réversible à -0,75 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$, ce couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ réversible à 0,25 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$ n'intervient pas non plus au niveau de la catalyse vis-à-vis du CO_2 , puisqu'il est encore présent inchangé même après l'ajout du CO_2 et du H^+ dans le milieu.

Pour ce qui est de la Porphyrine de fer, il semble que le ligand Porphyrine permette au fer de n'avoir qu'un seul couple redox sous forme de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ réversible vers -0,75 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$, une propriété partagée également par le ligand Phtalocyanine. Ce couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ vers -0,75 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$ n'est pas le couple catalytique, puisqu'il se situe à un potentiel trop positif sur l'axe des abscisses et demeure inchangé lors de la réaction de catalyse du CO_2 . En outre, les deux ligands permettent la réoxydation de l'un des produits de CO_2 en présence de H^+ lors du balayage de retour (**Figure III-20a** et **Figure III-21a**), vers -0,25 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$.

Cependant, contrairement aux ligands Clathrochélate et Phtalocyanine, le ligand Porphyrine semble être insensible à la réduction du H^+ seul et il semble également être insensible à la réduction du CO_2 via une voie utilisant des protons. Ceci est observable sur la superposition des courbes de réduction du CO_2 seul sans proton (courbe bleue, **Figure III-22a**) avec celle du CO_2 avec proton (courbe verte, **Figure III-22a**). Ce catalyseur permet donc la réduction du CO_2 mais n'a aucun effet sur amélioration de courant de réduction lors de l'ajout des H^+ venant de l'eau.

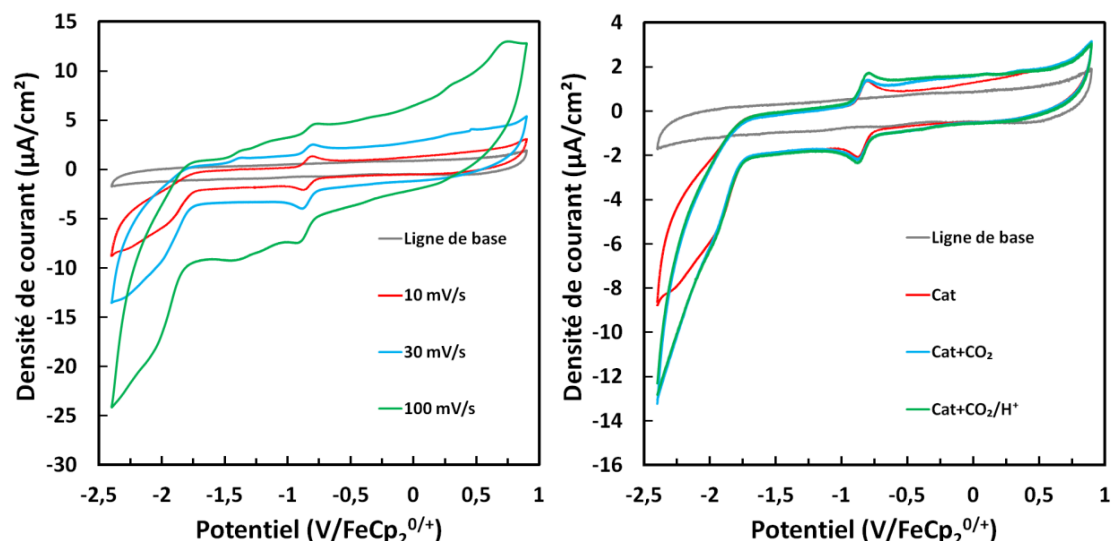


Figure III-22a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Porphyrine de fer effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO_2 à une vitesse de balayage de 10mV/s (superposition à droite).

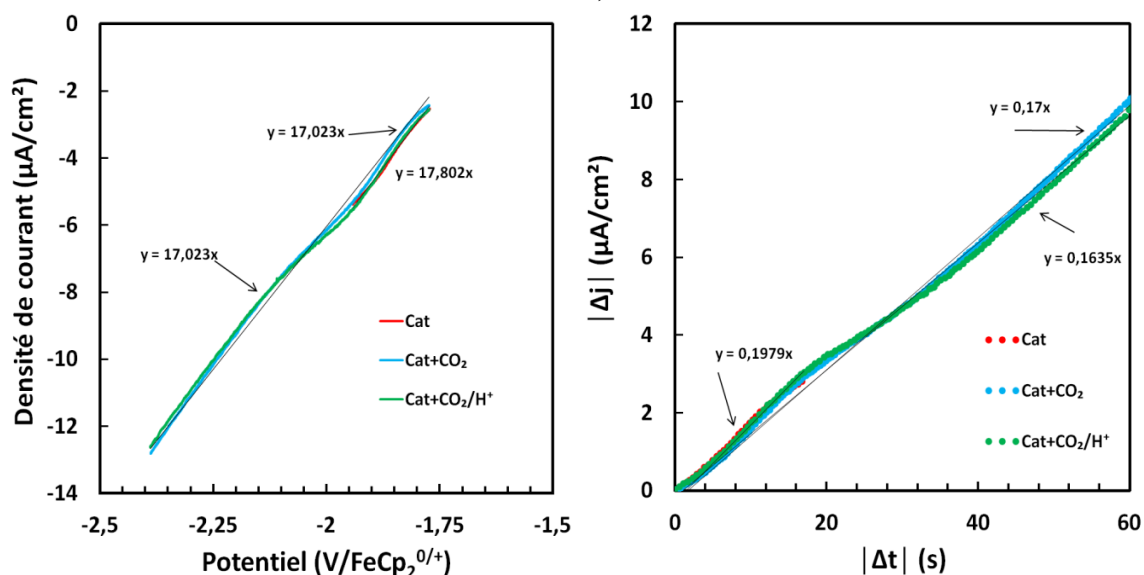


Figure III-22b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO_2 issues du voltampérogramme cyclique du catalyseur Porphyrine de fer effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

L'insensibilité de la Porphyrine de fer à la présence du proton est également observable au niveau de l'extrême similarité des rapports $|\Delta j|/|\Delta E|$ et $|\Delta j|/|\Delta t|$ entre le cas de CO_2 seul et le cas de CO_2 en présence de H^+ . Ces rapports ou ces pentes $\Delta j = k\Delta E$ et $\Delta j = k\Delta t$ entre ces deux cas étant très proches, nous pouvons dire qu'il n'y a ni de baisse de résistance au niveau de transfert de charge, ni au niveau de la vitesse de transformation du CO_2 en produits de réduction si une source de proton est présente dans le milieu.

Pour savoir l'influence du phénomène de diffusion sur les densités de courant mesurées correspondantes, il faut observer de près un même couple redox réversible sur les voltampérogrammes cycliques de ces trois catalyseurs. Le couple réversible de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ qui est observé vers -0,75 V/FeCp₂^{0/+} sur les voltampérogrammes de ces trois catalyseurs donne un pic de courant (réduction ou oxydation, ici l'exemple est pris sur la vague de réduction) qui est dépendant de la vitesse de balayage.

Cette dépendance est issue d'une équation bien connue en électrochimie sous le nom d'équation de Randles–Sevcik (**Equation III-2**). Cette équation montre que le courant d'un pic réversible (I_p) sur un voltampérogramme cyclique est directement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel de ce même voltampérogramme. Cette équation est applicable aux réactions réversibles avec transferts rapides d'électrons.

$$I_p = 0,4463 \sqrt{F^3 n^3 D A C} \frac{\sqrt{v}}{\sqrt{RT}} \quad (\text{eq III-2})$$

où I_p (A) est le courant d'un pic réversible, F la constante de Faraday (96485 C/mol), n le nombre d'électrons échangés, D le coefficient de diffusion de l'espèce redox (cm^2/s), A (cm^2) la surface de l'électrode, C sa concentration molaire (mol/cm^3), v la vitesse de balayage en potentiel (V/s), R (J/K.mol) la constante des gaz parfaits et T (K) la température absolue. A 25°C (la température proche de celle ambiante) cette équation prend une forme plus simple (**Equation III-3**).

$$I_p = 2,69.10^5 \sqrt{n^3 D A C} \sqrt{v} \quad (\text{eq III-3})$$

Si en traçant $J_p = f(\sqrt{v})$ une droite est obtenue (**Figure III-23**), dans ce cas ceci veut dire que le courant des pics réversibles est régi par la diffusion de l'espèce redox en question. Si la même relation donne une allure non linéaire, alors ceci indique qu'il y a également des phénomènes d'adsorption/désorption de cette espèce redox qui interviennent sur la surface de l'électrode utilisée.

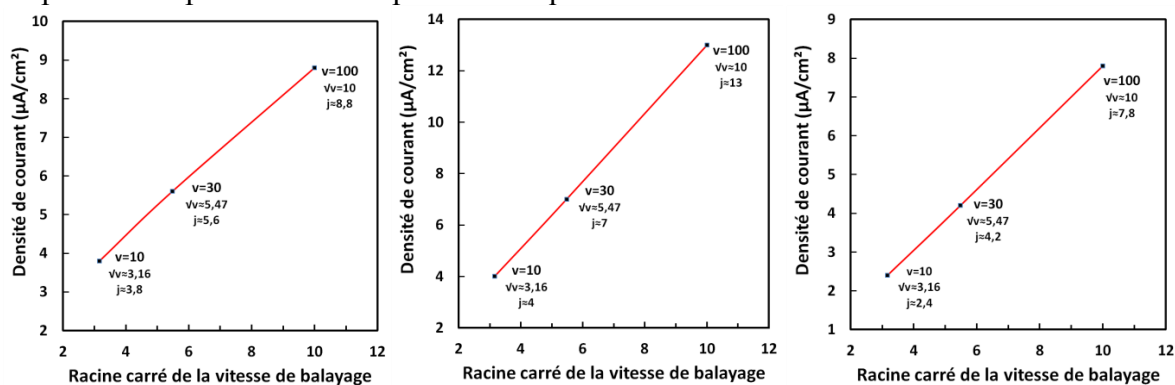


Figure III-23 : Courbes de dépendance du courant ($-I_c$ de la vague réversible du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{+}$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. De gauche à droite, Clathrochélate, Phtalocyanine et Porphyrine de fer.

Sur la **Figure III-23** nous observons trois droites issues de la relation $J_p = f(\sqrt{v})$ (avec $J_p = I_p/A$) concernant leur vagues redox respectives, c'est donc à chaque fois un courant faradique qui est régi par le phénomène de diffusion du catalyseur du cœur de la solution vers l'électrode de travail. Si l'équation (3) est vue sous forme de $J_p = k\sqrt{v}$ (équation du type $y = kx$, avec $k = \text{const}$), dans ce cas la valeur du k la plus élevée parmi ces trois catalyseurs à base de fer permet de savoir lequel de ces ligands (Clathrochélate, Phtalocyanine et Porphyrine) migre rapidement au sein de la solution, autrement dit lequel d'entre eux a le coefficient de diffusion le plus élevé des trois.

Ce coefficient de diffusion sous forme de $\sqrt{D}$ (une constante propre à une molécule donnée, ici au catalyseur, plus précisément au ligand employé, puisque le centre électroactif est toujours le fer au même degré d'oxydation au sein de ces trois catalyseurs) est compris dans l'expression donnée par la relation (**Equation III-4**).

$$k = 0,4463 C \sqrt{\frac{F^3 n^3}{RT}} \sqrt{D} = 2,69.10^5 C \sqrt{n^3 D} \quad (\text{eq III-3})$$

La valeur de la constante k pour ces trois catalyseurs est facilement calculable par la relation $\Delta j_p / \Delta \sqrt{v}$ et ceci donne approximativement pour le Clathrochélate de fer une pente proche de 0,7, une pente proche de 1,3 pour le Phtalocyanine de fer et une pente proche de 0,8 pour la Porphyrine

de fer. Nous en déduisons donc que le catalyseur migrant le plus rapidement vers l'électrode est le Phtalocyanine de fer suivi de la Porphyrine de fer et du Clathrochélate de fer.

Cet ordre est plutôt logique car le ligand Phtalocyanine est un ligand 2D compact, alors que le ligand Porphyrine possède des groupements substitués qui le rendent plus ou moins « large ». Quant au ligand Clathrochélate, c'est un ligand tridimensionnel toujours hautement substitué et pouvant être beaucoup plus encombrant que les ligands Phtalocyanine et Porphyrine.

Non seulement les différents ligands autour d'un même centre électroactif influent sur les performances du catalyseur en termes de vitesse de migration, et de plus, ces ligands influent sur la facilité d'échange électronique (et donc l'apparition des vagues redox sur les voltampérogrammes) entre ces catalyseurs et l'électrode qui joue le rôle de siège des réactions redox mises en jeu^(III-37,38). Par exemple, vers $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, une vague de réduction irréversible est observable sur les voltampérogrammes cycliques des deux catalyseurs (Clathrochélate et Phtalocyanine de fer, voir **Figures III-20a** et **III-21a**).

Ceci pourrait être attribué à la réduction d'un groupement lié aux ligands correspondants en absence de CO_2 ou de H^+ à réduire dans le milieu, ou bien à la réduction du centre Fe^+ vers Fe^0 à l'électrode, le libérant ainsi de son ligand organique. L'ajout du CO_2 dans le milieu ne semble pas atténuer ce phénomène (voir les voltampérogrammes de droite sur les **Figures III-20a** et **III-21a**), puisque les courbes bleues correspondant à l'ajout du CO_2 présentent une réduction qui démarre exactement au même potentiel (vers $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$) que sur les courbes rouges qui correspondent quant à elles au cas où il n'y a que le catalyseur dans le milieu exempt de CO_2 .^(III-39)

L'ajout des H^+ semble introduire une réaction de réduction plus facile (par rapport au cas du CO_2 seul) pour le cas du Clathrochélate de fer (courbe verte du voltampérogramme à droite sur la **Figure III-20a**) démarrant vers $-1,5 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, ceci venant soit de la réduction directe de ces protons fraîchement ajoutés dans le milieu, soit de la formation d'un produit de réduction du CO_2 nécessitant des protons. Cette baisse de surtension d'une valeur de $0,25 \text{ V}$ (passant de $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ à $-1,5 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$) entre le cas de l'ajout des protons et le cas du CO_2 seul s'accompagne d'une multiplication du courant d'un facteur $2,5$ (passant de $-22 \mu\text{A/cm}^2$ à $-51 \mu\text{A/cm}^2$).

Cependant, l'augmentation du courant de réduction du CO_2 seul (courbe bleue, **Figure III-20a**) par rapport au cas de la même vague sur la courbe rouge issu du catalyseur n'étant pas assez significative (passant de $-18 \mu\text{A/cm}^2$ à seulement $-22 \mu\text{A/cm}^2$), il est possible de conclure que le Clathrochélate de fer nécessite la présence de proton pour que la réduction électrochimique du CO_2 ait lieu, si ce n'est la réduction directe de ces protons eux-mêmes.

Concernant le cas de la Phtalocyanine de fer (courbe verte du voltampérogramme à droite sur la **Figure III-21a**) l'ajout des protons induit une augmentation de courant qui semble être plus « séparatrice » vis-à-vis des deux réductions concurrentes, à savoir celle du CO_2 en présence des protons et celle de ces protons directement. Cette « séparation » des deux réactions de réduction parallèles est visible grâce à l'apparition d'une hystérésis sur la courbe verte (balayage dans le sens aller, de gauche vers la droite, partant des potentiels plus élevés vers les potentiels plus bas), indiquant d'abord la réduction du CO_2 , plus lente, suivie d'une seconde réduction, fort probablement celle du proton qui est plus rapide.

Le courant de réduction étant toujours la somme de plusieurs courants de réductions (s'il y en a plusieurs), il devient aisé de distinguer deux réductions distinctes par la forme de la courbe sur cette gamme de potentiels, une débutant à $-1,3 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et une seconde à $-2,25 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$.

Celle qui commence vers -1,3 V/FeCp₂^{0/+} est, par sa forme (similaire à celle de la courbe bleue, réaction lente, toujours sur la même Figure **III-21a**) liée à la réduction du CO₂. Celle qui débute à un potentiel de -2,25 V/FeCp₂^{0/+} est de par sa forme (réaction rapide) liée à la réduction des protons H⁺. La Phtalocyanine de fer semble donc permettre les deux réductions en parallèle tout en séparant la réaction de réduction du CO₂ en présence du proton de la réduction des protons eux-mêmes qui démarre juste après celle du CO₂.

Pour ce qui est de la réduction du CO₂ sans assistance du proton, il ne se montre pas efficace au niveau de la baisse de surtension, et l'augmentation du courant de réduction lors de l'ajout du CO₂ dans le milieu reste toutefois modeste (passant de -20 µA/cm² à -30 µA/cm²), tout comme le Clathrochélate de fer. Les différences de comportement électrochimique induites par les ligands Clathrochélate, Phtalocyanine et Porphyrine sont rassemblées sur le **Tableau III-I** afin de faciliter la comparaison.

Tableau III-1 : Récapitulatif des valeurs de comparaison entre les catalyseurs à base de fer.				
Réaction : Cat+CO₂ Catalyseur :	Courant max de réduction j_{max} à E_{max} (µA/cm ²)	Baisse de surtension η (mV)	Vitesse faradique de réduction Δj / Δt (µA/cm ² .s)	Conductanc e surfactive Δj / ΔE (µA/cm ² .V)
Fe- Clathrochélate Cl ₆ (C ₆ H ₅) ₂	-23	100	0,26	26
Fe-Phtalocyanine	-28	120	0,52	66
Fe-Porphyrine (C ₆ H ₅) ₄	-13	100	0,17	17
Réaction : Cat+CO₂+H⁺ Catalyseur :	Courant max de réduction j_{max} à E_{max} (µA/cm ²)	Baisse de surtension η (mV)	Vitesse faradique de réduction Δj / Δt (µA/cm ² .s)	Conductanc e surfactive Δj / ΔE (µA/cm ² .V)
Fe- Clathrochélate Cl ₆ (C ₆ H ₅) ₂	-38	140	0,60	60
Fe-Phtalocyanine	-42	300	0,70	72
Fe-Porphyrine (C ₆ H ₅) ₄	-13	100	0,16	18

Nous pouvons ainsi dire que le ligand Phtalocyanine induit les meilleures améliorations au niveau de la densité de courant mesurée pour la réaction d'intérêt, au niveau de la baisse de surtension, au niveau de la vitesse faradique de réduction et au niveau de l'amélioration du transfert de charge pendant la réduction du CO₂ et ce, en absence ou en présence du proton.

IIIC₂. Caractérisations des électrocatalyseurs en phase homogène, effet des groupements chimiques attachés au ligand

Les effets de différents ligands entourant un même centre métallique (Fe) concernant l'efficacité catalytique du complexe vis-à-vis de la réduction du CO₂ ont donné suite à une seconde série de caractérisations électrochimiques faisant intervenir un même centre métallique (cobalt cette fois-ci) et un même ligand (Clathrochélate), mais ce dernier ayant cette fois-ci des groupements différents sur sa structure chimique, comme des groupements méthyles, phényles ou pentafluorophényles (Figure II-24).

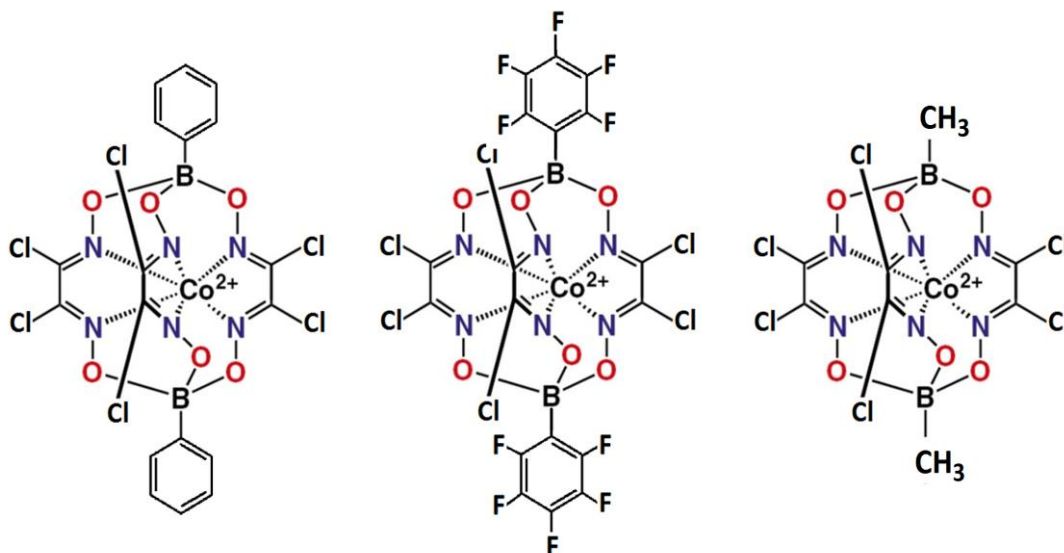


Figure III-24 : Structures chimiques de Clathrochélates de cobalt avec différents groupements chimiques liés au ligand, de gauche à droite : versions phénylée, pentafluorophénylée et méthylée.

De manière préliminaire, il est intéressant de constater que cobalt étant plus noble que le fer, il nécessitera plus d'énergie pour être oxydé, ce qui veut dire qu'il faut amener l'atome central à un potentiel plus élevé pour l'oxyder davantage. Ce phénomène est censé être traduit par un déplacement des couples redox du cobalt vers les potentiels plus positifs sur les voltampérogrammes correspondants suivants, illustrés à gauche sur les Figures III-25a, III-26a et III-27a.

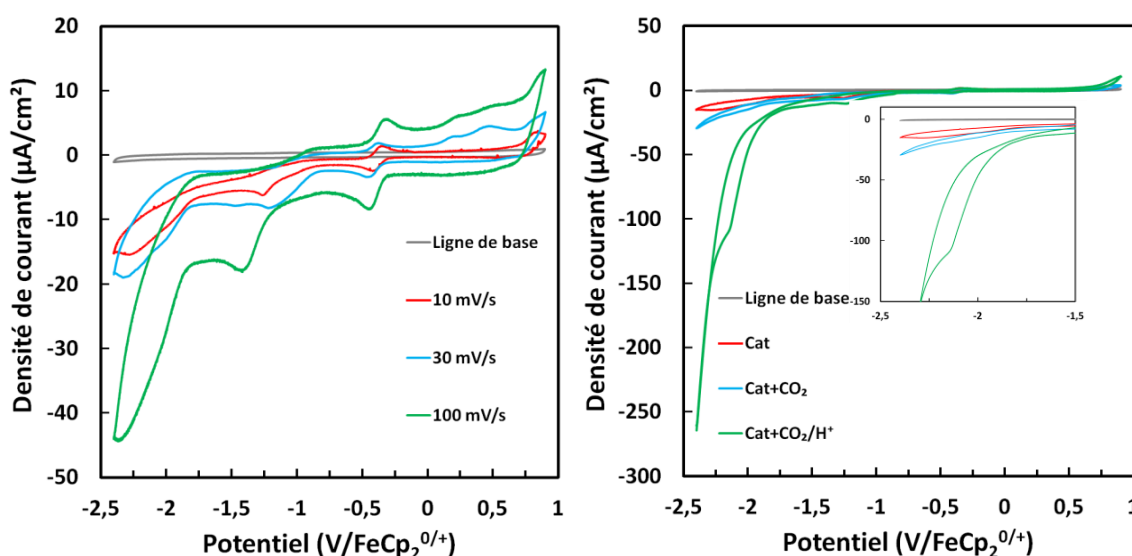


Figure III-25a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Clathrochélate phénylé de cobalt effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO₂ à une vitesse de balayage de 10 mV/s (superposition à droite).

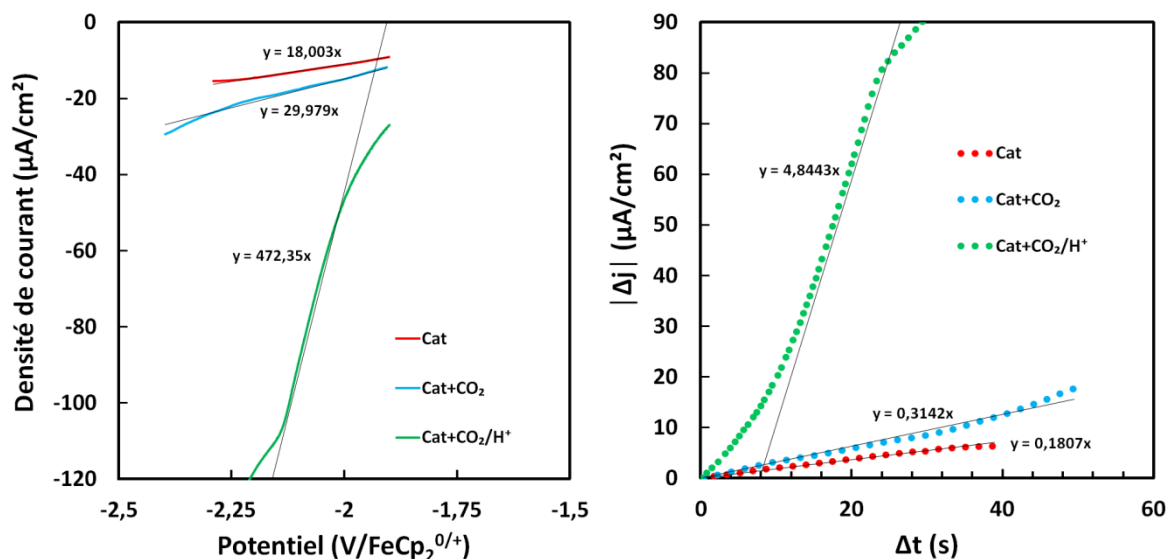


Figure III-25b: Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO_2 issues du voltampérogramme cyclique du catalyseur Clathrochélate **phénylé** de cobalt effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

Au niveau d'observations cinétiques, nous pouvons dire que le Clathrochélate **phénylé** de cobalt permet une amélioration des paramètres tels que $|\Delta j|/|\Delta E|$ ou $|\Delta j|/|\Delta t|$ (**Figure III-25b**) lorsque le catalyseur passe en état réduit à $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ par rapport au cas où il fait le même transfert mais cette fois ci couplé au CO_2 (**Figure III-25a**).

Dans le cas où le proton est présent, cette amélioration s'exacerbe drastiquement et augmente significativement la vitesse de réduction du CO_2 (**Figure III-25a**). Mais la présence de proton induit également une seconde réduction, probablement celle du proton lui-même.

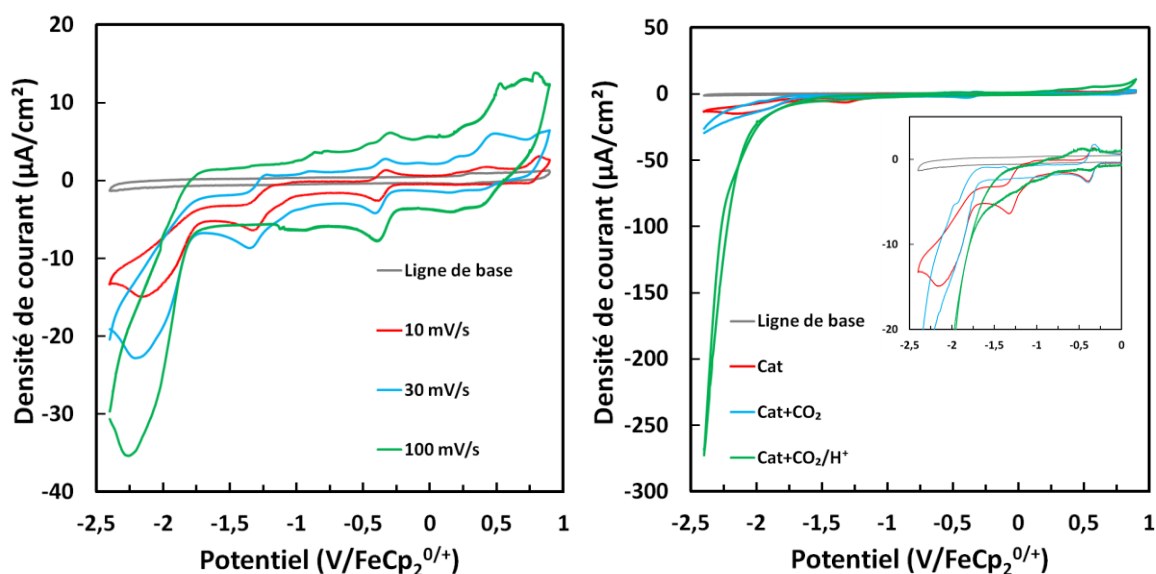


Figure III-26a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Clathrochélate **pentafluorophénylé** de cobalt effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO_2 à une vitesse de balayage de 10mV/s (superposition à droite).

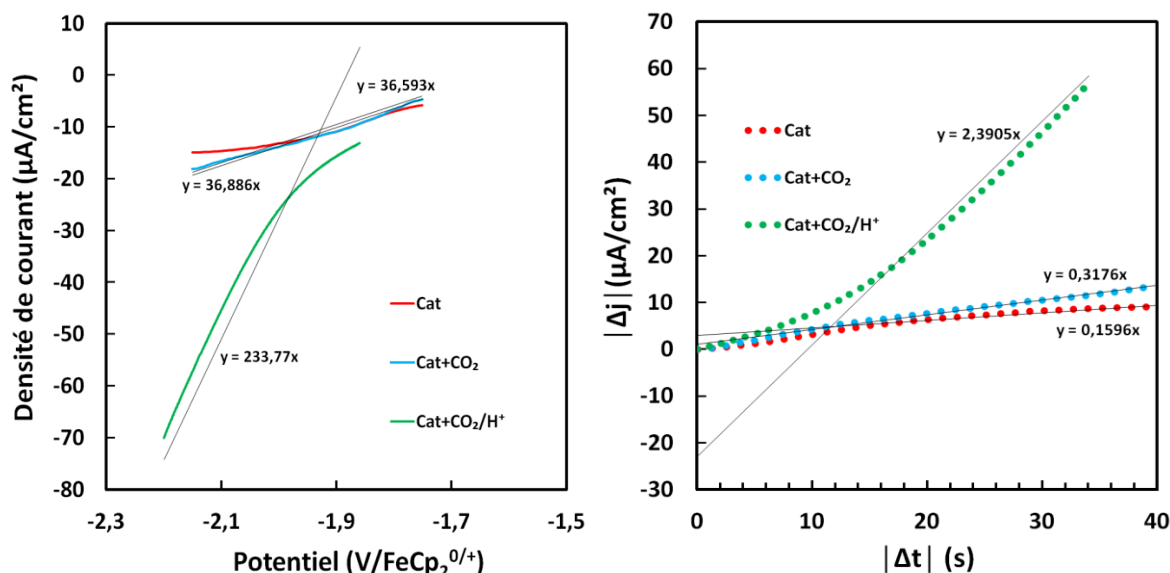


Figure III-26b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO₂ issues du voltampéromètre cyclique du catalyseur Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

Concernant le Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt, il permet aussi une amélioration des paramètres tels que $|\Delta j|/|\Delta E|$ ou $|\Delta j|/|\Delta t|$ (**Figure III-26b**) lorsque le catalyseur se trouve en présence de CO₂ (**Figure III-26a**). Toutefois, ces paramètres cinétiques sont moins exacerbés que dans le cas du Clathrochélate phénylé de cobalt dont les voltampéromètres ont été montrés et décrits précédemment.

Quand le proton est présent, le Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt montre une seule vague de réduction (**Figure III-26a**) contrairement à son homologue phénylé (**Figure III-25a**).

Il montre également des paramètres cinétiques tels que $|\Delta j|/|\Delta E|$ ou $|\Delta j|/|\Delta t|$ très proches $|\Delta j|/|\Delta E|$ ou $|\Delta j|/|\Delta t|$ à son variant phénylé (**Figure III-26b**) à ceux de son variant phénylé (**Figure III-25b**) quand il n'y a pas de proton, mais il reste toutefois moins rapide en ces termes que son variant phénylé lorsqu'une source de proton est ajoutée au milieu (**Figure III-26b**).

Il montre également une meilleure baisse de la surtension, le CO₂ en présence de protons commençant à se réduire vers -1,68 V/FeCp₂^{0/+} contre -1,8 V/FeCp₂^{0/+} pour son homologue phénylé qui ne présente pas de surtension remarquable (le CO₂ se réduit déjà sans catalyseur au potentiel -1,8 V/FeCp₂^{0/+}, voir **Figure III-19**). Il montre également une meilleure densité de courant (-268 μ A/cm² contre -110 μ A/cm² pour la version phénylée) à des potentiels très bas, à savoir vers -2,4 V/FeCp₂^{0/+}.

Le variant méthylé de Clathrochélate de cobalt montre un comportement notablement différent des deux catalyseurs étudiés précédemment. Sur la **Figure III-27a** il est possible de voir sa stabilité en présence de CO₂ qui se réduit à -1,5 V/FeCp₂^{0/+} en présentant la meilleure surtension parmi ces trois catalyseurs à base de Cobalt, mais sa stabilité en présence du proton reste limitée lorsqu'une source de H⁺ est ajoutée au milieu. Sur la **Figure III-27a**, la courbe verte correspond au voltampéromètre cyclique du Clathrochélate méthylé de cobalt en présence de CO₂, mais aussi de H⁺.

La partie zoomée montre effectivement qu'il s'agit de la réduction du proton seul, produisant des microbulles qui introduisent un « bruit » de courant classique bien connu qui est propre à la réaction d'évolution de l'hydrogène. En outre, la vague redox sortant à -0,5 V/FeCp₂^{0/+} disparaît également, preuve de l'instabilité de ce catalyseur en présence de H⁺. Les paramètres cinétiques calculés pour

cette réaction (**Figure III-27b**) correspondent effectivement à la réduction du proton et non pas à celle du CO_2 .

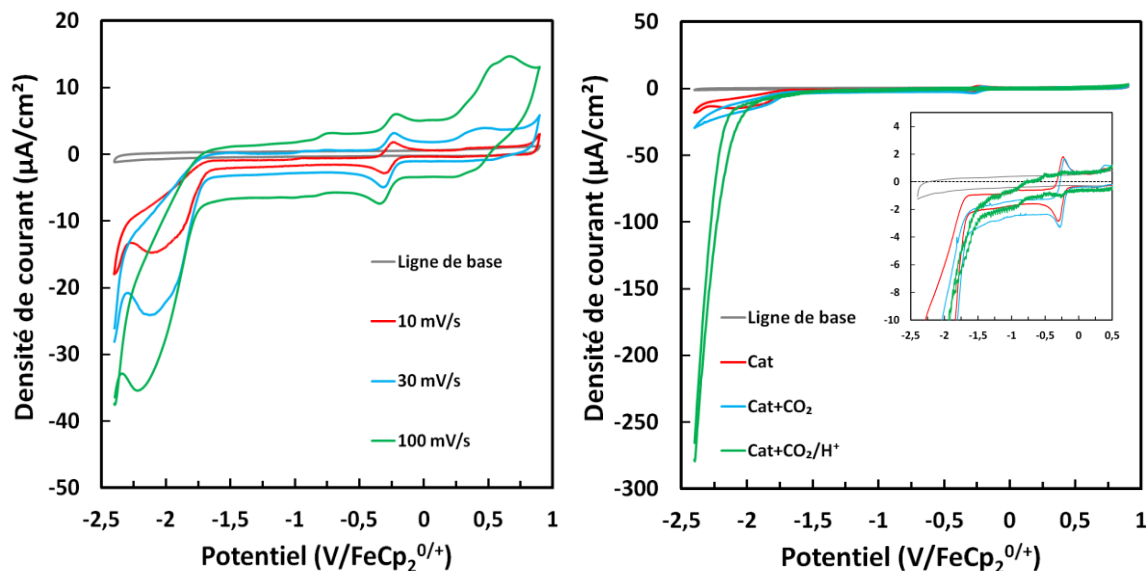


Figure III-27a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Clathrochélate méthylé de cobalt effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO_2 à une vitesse de balayage de 10mV/s (superposition à droite).

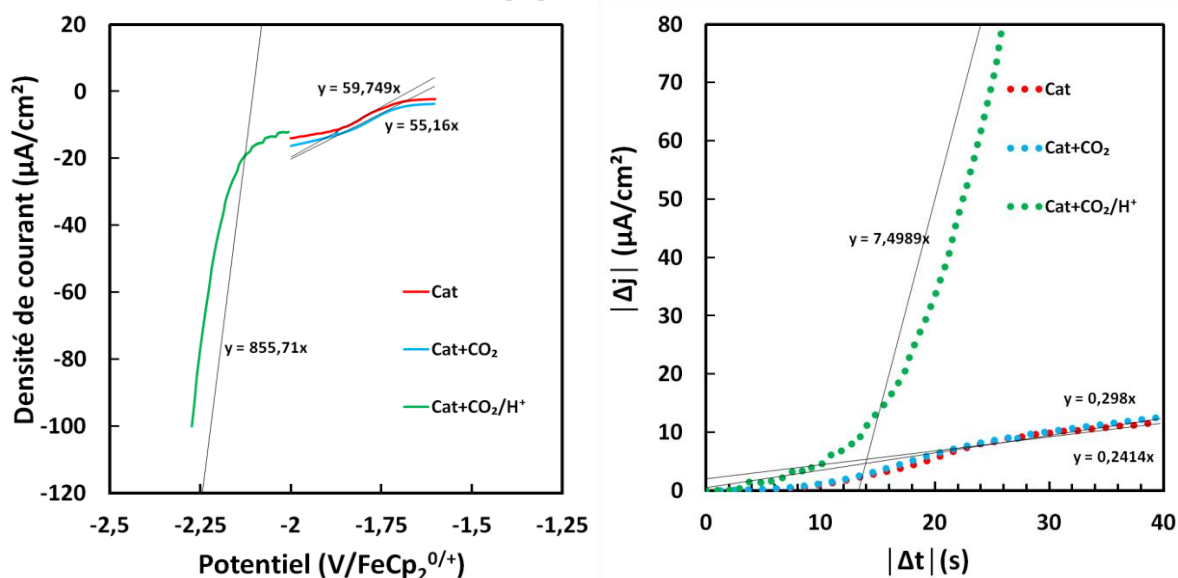


Figure III-27b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO_2 issues du voltampérogramme cyclique du catalyseur Clathrochélate méthylé de cobalt effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

La dépendance $J_p = f(\sqrt{v})$ donne ici aussi, pour les trois catalyseurs Clathrochélate substitués de cobalt une droite affine (**Figure III-18**) qui est caractéristique d'un courant faradique de vague redox de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ régie par la diffusion de l'espèce redox en question.

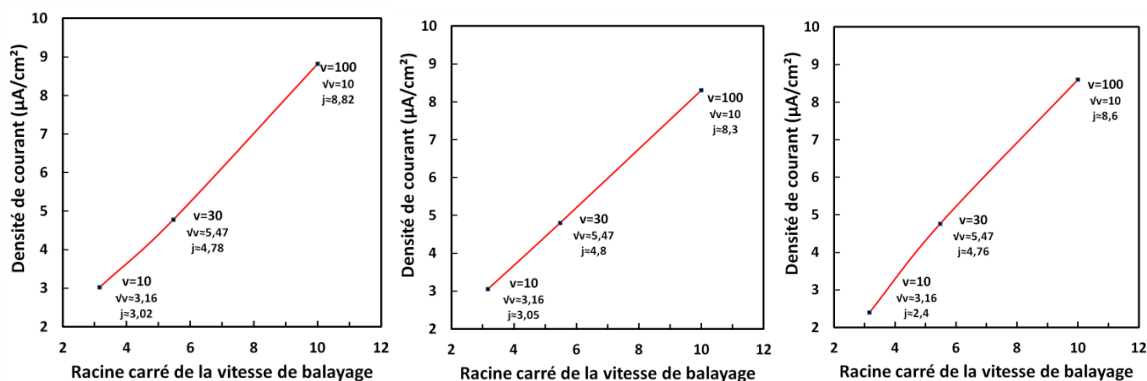


Figure III-28 : Courbes de dépendance du courant ($-I_c$ de la vague réversible du couple redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. De gauche à droite, Clathrochélate phénylé, pentafluorophénylé et méthylé de cobalt.

Ici, le coefficient de diffusion sous forme de $\sqrt{D}$ compris dans la valeur de la constante k pour ces trois catalyseurs montre lequel de ces groupements substitués rend la migration du catalyseur plus facile, puisque cette fois-ci le centre électroactif et le ligand autour restent identiques au sein de ces trois catalyseurs. Le calcul approximatif du rapport $\Delta j p / \Delta \sqrt{v}$ des droites sur la **Figure III-28** donne approximativement pour le Clathrochélate phénylé de cobalt une pente proche de 0,84, une pente proche de 0,76 pour le Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt et une pente proche de 0,9 pour le Clathrochélate méthylé de cobalt.

Nous en déduisons donc que le catalyseur migrant le plus rapidement vers l'électrode est le Clathrochélate méthylé de cobalt suivi de le Clathrochélate phénylé de cobalt et le Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt. Cet ordre suit encore (comme dans le cas de la comparaison des catalyseurs à base de fer) la différence entre les tailles (ou volumes) de ces trois ligands. La version méthylée est la plus petite et donc la plus « rapide », la version phénylée avec un anneau phényle à 5 hydrogènes est plus lourde et donc moins rapide, quant à la version pentafluorophénylée, elle contient également cet anneau phényle mais ses hydrogènes légers ont été remplacés par des fluors plus lourds, ce qui le rend encore plus « lent » que les deux catalyseurs cités avant lui.

Comme il est facile de le voir sur les **Figures III-25a** et **III-26a**, ces deux catalyseurs organométalliques à base de cobalt qui ne se différencient que par un de leurs groupements chimiques attachés au ligand Clathrochélate donnent des réponses électrochimiques similaires au niveau de leur signature (voltampérogrammes de gauches, sur les **Figures III-25a** et **III-26a**).

Les deux possèdent, sur ces voltampérogrammes correspondants à leurs signatures électrochimiques, en partant de la droite vers la gauche, un premier couple redox parfaitement réversible qui apparaît vers $-0,25 \text{ V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$ dont le courant observé est proportionnel à la vitesse de balayage (**Figure III-28**), suivi d'un second couple peu réversible vers les potentiels plus négatifs, à peu près vers $-0,75 \text{ V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$. Les deux se montrent également très actifs pour la réduction du CO_2 (courbes vertes sur les voltampérogrammes de droite, sur les **Figures III-25a** et **III-26a**), mais seul le Clathrochélate phénylé de cobalt se montre également actif pour la réduction du H^+ . Cette dernière affirmation est facilement vérifiable à l'allure de la courbe de réduction du CO_2 en présence de proton sur la **Figure III-25a**, puisque d'après la somme des courants sur cette courbe verte, il y a vraisemblablement deux réductions distinctes, séparées l'une de l'autre à $-2,10 \text{ V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$.

La première démarquant à $-1,75 \text{ V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$ est celle du CO_2 en présence de H^+ . Celle qui s'en sépare vers $-2,10 \text{ V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$ est celle des protons ajoutés et sa vitesse semble être quasiment identique à celle de la réduction du CO_2 , visible à la courbure et à la pente des deux réductions prises séparément, cette pente étant quantitativement calculable comme $\Delta j / \Delta t$.

Ce cas de figure n'est pas présent sur le même voltampérogramme issu du Clathrochélate pentafluoré de cobalt (**Figure III-26a**) où il n'y a qu'une seule réduction, rapide (le rapport $\Delta j/\Delta t$ est $\gg 1$), qui démarre à $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et qui peut être attribué au CO_2 en présence du proton. Le zoom sur ce voltampérogramme (toujours sur la **Figure III-26a**) permet de voir que le courant issu de cette courbe verte reste plutôt « lisse » lors du démarrage de la réduction, or pour les réactions de réduction du H^+ , il est très fréquent et naturel d'observer des petits sauts ou de vibrations de courant sur les courbes correspondantes qui sont issus de la génération des microbulles de H_2 moléculaire sur l'électrode, variant ainsi d'une manière négligeable, mais répétitive sa surface active et donc la densité de courant mesurée.

La réduction du CO_2 est globalement plus lente que celle du H^+ et donne des produits gazeux qui sont soit très facilement solubles dans le milieu (eux-mêmes organiques, aussitôt formé aussitôt dissout, empêchant la production des grosses bulles), soit des produits liquides qui passent dans le milieu électrolytique instantanément, gardant toujours la variation du courant de réduction assez « lisse ».

De façon globale ces trois ligands Clathrochélates (ayant chacun un groupement différent, à savoir phényle, pentafluorophényle et méthyle) entourant le centre électroactif de cobalt permettent tous les trois à ces ensembles « centre métallique-ligand organique » d'avoir le premier couple réversible de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ vers $-0,25 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, un potentiel qui est $0,5\text{V}$ plus élevé que celui du couple de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ qui apparaît vers $-0,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur les voltampérogrammes respectifs (voir les voltampérogrammes des catalyseurs à base de Fer, les **Figures III-21a, III-22a et III-23a**), cette différence pourrait être expliquée par la nature plus noble du cobalt par rapport au fer, ce qui permet aux couples formés de mêmes états d'oxydation d'apparaître à des potentiels redox plus élevés lorsque plusieurs métaux de la même famille sont comparés de façon électrochimique.

Les ligands des catalyseurs Clathrochélate phénylé de cobalt et Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt permettent également au centre électroactif d'avoir un second couple redox faiblement réversible qui apparaît vers $-1,25 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur les voltampérogrammes respectifs, sur les **Figures III-25a et III-26a**. Ce second couple redox faiblement réversible est absent du voltampérogramme du catalyseur Clathrochélate méthylé de cobalt sur la **Figure III-27a**, ce dernier n'ayant qu'un seul couple redox bien visible sur tout l'axe des potentiels, situé à $-0,25 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$.

Cette absence d'un second couple dans le cas du ligand méthylé pourrait venir d'un manque de mobilité de ce couple redox issu des groupements $-\text{CH}_3$ lointains qui sont très peu électroattractifs et qui n'attirent pas suffisamment les électrons des azotes voisins (pour rendre la liaison N-Co plus faible) pour permettre au centre électroactif d'accepter ou de céder plus d'électrons et de changer de taille au sein du système « ligand-métal ».

Le groupement phényle est un accepteur d'électron par effet mésomère et tire mieux vers lui les électrons des atomes voisins, ceux des azotes compris, rendant les liaisons N-Co encore plus faibles et permet, de la même manière, au centre électroactif de faire plus d'échanges électroniques visibles sur les voltampérogrammes respectifs (**Figure III-25a**).

Concernant le groupement pentafluorophényle, il est largement meilleur « attracteur » d'électrons que le groupement phényle grâce aux atomes de fluor et rend toujours par cette même manière les liaisons N-Co encore plus faibles tout en permettant d'avoir une vague de redox mieux définie de ce second couple redox (qui apparaît vers $-1,25 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, **Figure III-26a**) comparé au cas du Clathrochélate phénylé (**Figure III-25a**).

Les trois complexes permettent une réduction du CO_2 en l'absence de proton (courbes bleues, voltampérogrammes de gauches, **Figures III-25a, III-26a et III-27a**) qui démarre vers $-1,8 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, vers $-1,68 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et vers $-1,65 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ respectivement pour la version phénylée,

pentafluorophénylée et méthylée. Les grandes différences de comportement électrochimique entre ces 3 catalyseurs apparaissent lorsqu'il y a un ajout de proton dans le milieu qui rend possible les voies de réductions du CO₂ nécessitant des protons. Le ligand du catalyseur Clathrochélate phénylé de cobalt permet deux réductions distinctes.

La première est celle du CO₂ nécessitant des protons qui démarre vers -1,75 V/FeCp₂^{0/+} et qui atteint une densité de courant de réduction maximal de 110 μA/cm² au potentiel -2,1 V/FeCp₂^{0/+}. Ensuite une seconde vague de réduction apparaît, distancée de 0,12V de la première réduction. C'est celle du proton seul et celle-ci atteint une densité de courant de réduction maximal de 265 μA/cm² au potentiel -2,4 V/FeCp₂^{0/+}.

Ce catalyseur de Clathrochélate phénylé de cobalt permet et sépare donc les deux réductions tout en améliorant celle du CO₂ par une voie électrochimique nécessitant des protons, ce catalyseur peut être prometteur. Cette propriété électrochimique de séparation des deux réductions n'est pas rencontrée lors des mesures concernant le catalyseur de Clathrochélate pentafluorophénylé de cobalt et sa capacité à ne permettre que la réduction du CO₂ (en présence de H⁺) et non celle directe du H⁺ a été discutée plus haut (**discussion sur la Figure III-26a**).

Il est donc possible de dire que ce catalyseur dont deux groupements de son ligand ont été substitués par des pentafluorophényles montre une sélectivité favorisant la réduction du CO₂ en présence de H⁺ et il devient donc encore plus intéressant pour les perspectives futures où il faudra essayer de substituer d'autres groupements électroattracteurs sur le ligand Clathrochélate et voir les effets vis-à-vis de la réduction du CO₂.

Le ligand du catalyseur de Clathrochélate méthylé de cobalt par contre, montre une différence importante comparée aux deux précédentes (versions phénylée et pentafluorophénylée), de façon à faire disparaître la vague du couple Co²⁺/Co⁺ apparaissant à -0,25 V/FeCp₂^{0/+} lorsque le H⁺ est ajouté dans le milieu (courbe verte, partie zoomée, **Figure III-27a**).

Ceci peut être expliqué par une possibilité de changement structural ou par une désintégration (ou destruction) du ligand du catalyseur Clathrochélate méthylé de cobalt en présence de H⁺, bloquant tout échange d'électrons au sein du couple Co²⁺/Co⁺ en le rendant pour cette même raison inactif.

Cette hypothèse de mise en cause du H⁺ comme raison de ce blocage peut être vérifiée par la forme de la courbe verte (partie zoomée, sur la **Figure III-27a**), qui « oscille » à cause des sauts de courants répétitifs dans toute cette gamme de potentiel, ce phénomène venant de la formation des bulles de H₂ qui à leur tour influent localement la surface disponible de l'électrode et induisent une variation négligeable, mais répétée de la densité de courant observée.

Ceci est une preuve supplémentaire quant à l'instabilité de ce catalyseur en présence de H⁺ et à l'identification de la réduction observée qui n'est autre que celle du H⁺ et pas du CO₂. Le composé catalyseur Clathrochélate méthylé de cobalt peut être considéré comme le plus instable et le plus inefficace parmi les trois systèmes « métal-ligand » similaires caractérisés, à savoir le Clathrochélate phénylé, pentafluorophénylé et méthylé de cobalt (**Tableau III-2**).

Ainsi, nous avons pu voir que non seulement le ligand lui-même influe le comportement d'un même centre électroactif dans le cas du fer, mais les groupements substitués d'un même ligand ont une influence eux aussi sur le comportement d'un même centre électroactif comme cela a été observé dans le cas du cobalt.

Tableau III-2 : Récapitulatif des valeurs de comparaisons induites par les groupements chimiques des catalyseurs à base de cobalt				
Réaction : Cat+CO₂ Catalyseur :	Courant max de réduction j_{max} à E_{max} (μA/cm ²)	Baisse de surtension η (mV)	Vitesse faradique de réduction Δj /Δt (μA/cm ² .s)	Conductance surfacique Δj /ΔE (μA/cm ² .V)
Co-ClathrochélateCl ₆ (C ₆ H ₅) ₂	-30	0	0,31	30
Co-ClathrochélateCl ₆ (C ₆ F ₅) ₂	-30	120	0,32	37
Co-ClathrochélateCl ₆ (CH ₃) ₂	-30	150	0,30	55
Réaction : Cat+CO₂+H⁺ Catalyseur :	Courant max de réduction j_{max} à E_{max} (μA/cm ²)	Baisse de surtension η (mV)	Vitesse faradique de réduction Δj /Δt (μA/cm ² .s)	Conductance surfacique Δj /ΔE (μA/cm ² .V)
Co-ClathrochélateCl ₆ (C ₆ H ₅) ₂	-110	50	4,84	472
Co-ClathrochélateCl ₆ (C ₆ F ₅) ₂	-268	150	2,4	234
Co-ClathrochélateCl ₆ (CH ₃) ₂	-282*	400*	7,5*	856*

* Ces valeurs correspondent à la réduction du proton avec le catalyseur (probablement altéré par la présence de H⁺) en question et non à celle du CO₂.

IIIC₃. Caractérisations des électrocatalyseurs en phase homogène, effet du centre électroactif couplé aux ligands peu encombrants

Nous nous sommes par la suite intéressés au nickel en tant que centre électroactif. Les ligands utilisés font partie de la famille des Tren et des Cyclam (**Figure III-29**). Ici, nous souhaitons observer directement l'effet de changement de ligand, mais aussi du centre électroactif, qui est, thermodynamiquement, le plus catalytique de ces trois métaux.

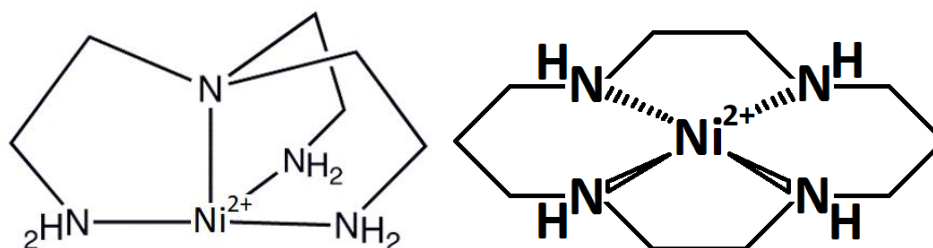


Figure III-29 : Structures chimiques de NiTren et de NiCyclam.

Les résultats issus de ces composés organométalliques à base de nickel, de par sa relative noblesse et de par sa proximité avec les éléments du groupe du platine (en termes d'énergie de liaison lors des réactions catalytiques, voir **Figure III-3**), devraient être intéressants à comparer aux résultats obtenus mettant en jeu des complexes de fer et de cobalt.

Les ligands Tren et Cyclam quant à eux, sont bien documentés dans la littérature. Ces ligands ont également des versions dont certains groupements sont remplacés et dont certaines chaînes alkyles sont plus ou moins longues. L'objectif ici étant de s'intéresser à l'effet d'un changement de ligand en même temps que celui du centre électroactif, nous ne nous sommes pas intéressés aux versions « développées » de ces ligands. Le Tren est un ligand de type tridimensionnel qui englobe le centre métallique d'une face laissant seulement un site électroactif dans l'espace pour l'atome central.

Le Cyclam par contre est un ligand bidimensionnel qui forme un anneau autour du centre métallique, laissant deux sites électroactifs dans l'espace pour l'atome central. Ces ligands diffèrent par rapport à ceux utilisés précédemment dans le cas du fer et du cobalt, de par leur nature neutre au niveau acido-basique, ce qui fait qu'au lieu de jouer le rôle d'anion, ces ligands neutres s'insèrent dans le sel de nickel de départ pour former un cation large de type « centre métallique-ligand », le tout étant en même temps lié à un anion de type chlorure, nitrate, sulfate ou perchlorate.

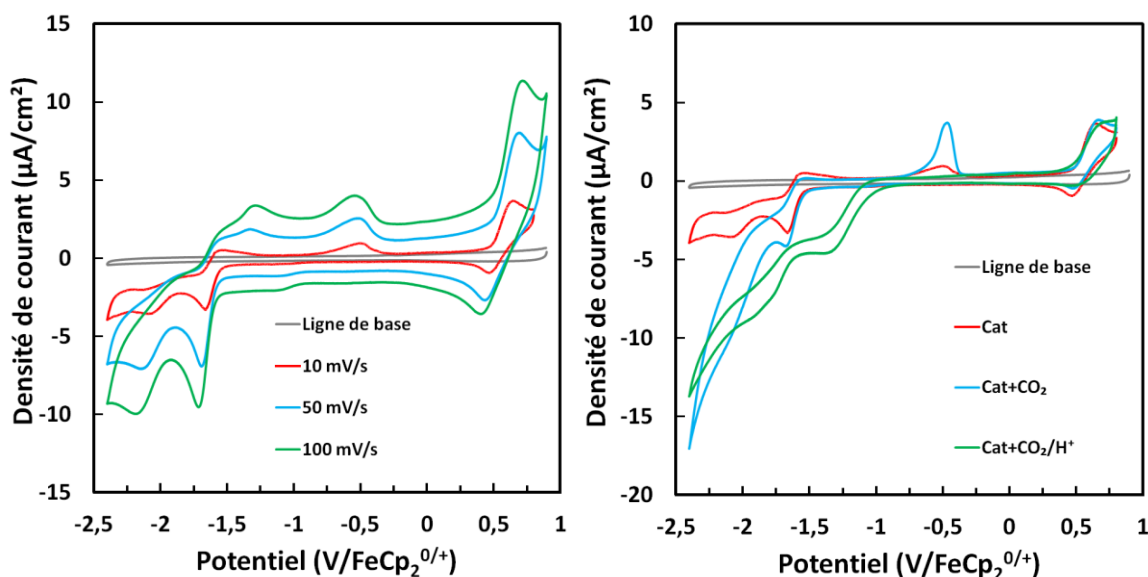


Figure III-30a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Chlorure de NiTren effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO_2 à une vitesse de balayage de 10mV/s (superposition à droite).

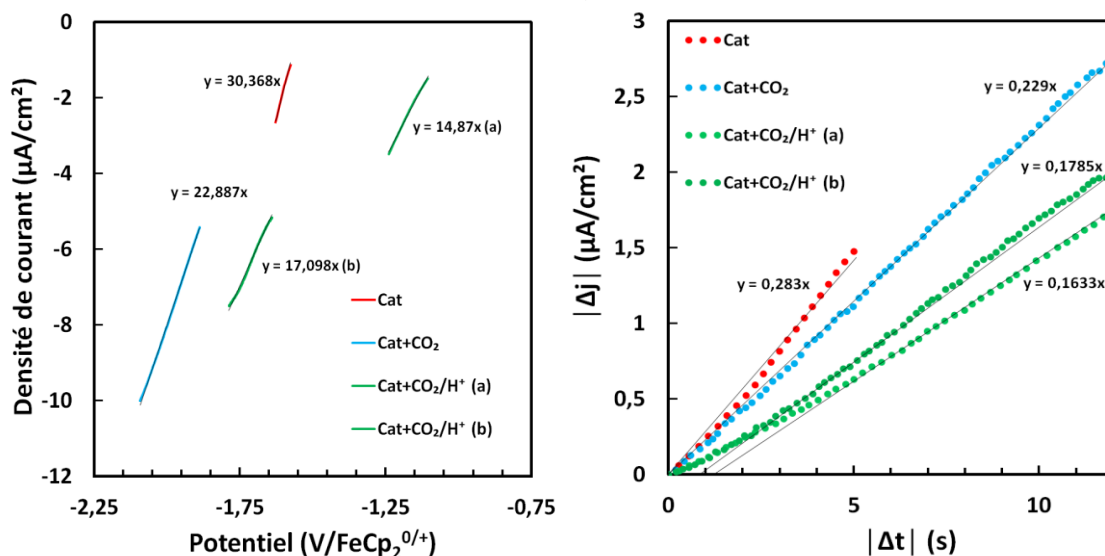


Figure III-30b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO_2 issues du voltampérogramme cyclique du catalyseur NiTren effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

Les voltampérogrammes cycliques du NiTren (lié à l'anion chlorure) et du NiCyclam (lié à l'anion perchlorate) présentés respectivement sur les **Figures III-30a** et **III-31a** montrent deux couples redox réversibles, l'un $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ à 0,5 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$ et le second, Ni^+/Ni^0 vers -1,5 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$. Si la position de la vague redox du couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ est comparée à celle du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ (-0,75 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$) et à celle du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ (-0,25 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$), une différence de 500 mV sépare celles du fer et du cobalt et une différence de 750 mV sépare celles du cobalt et du nickel, montrant la noblesse facilement observée du nickel par rapport à ses homologues fer et cobalt.

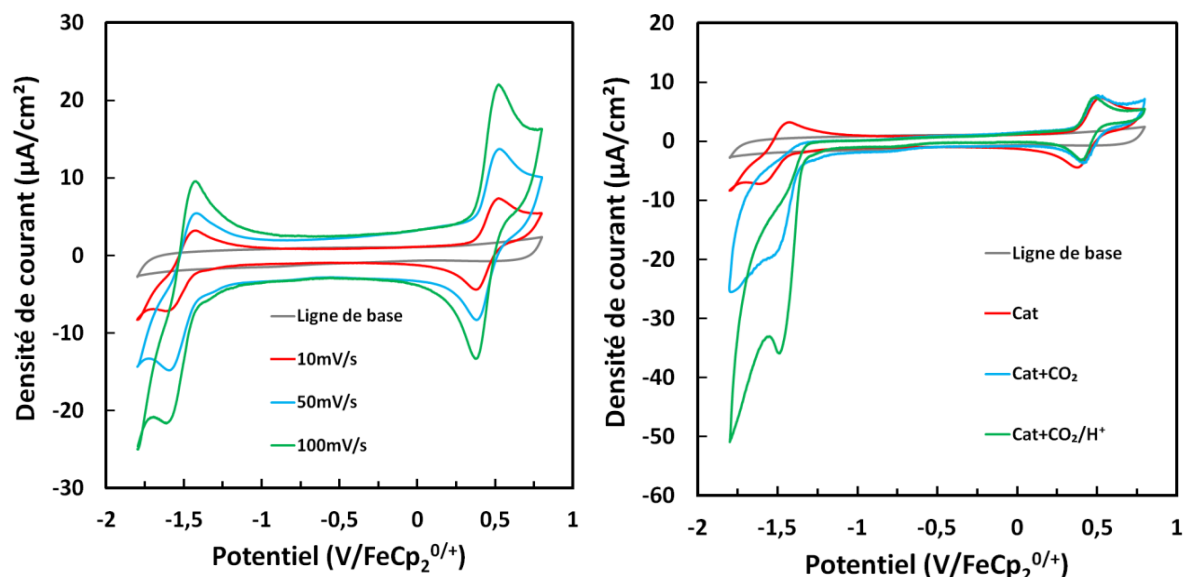


Figure III-31a : Voltampérogrammes cycliques du catalyseur Perchlorate de NiCyclam effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche) et catalyse de la réduction du CO_2 à une vitesse de balayage de 10 mV/s (superposition à droite).

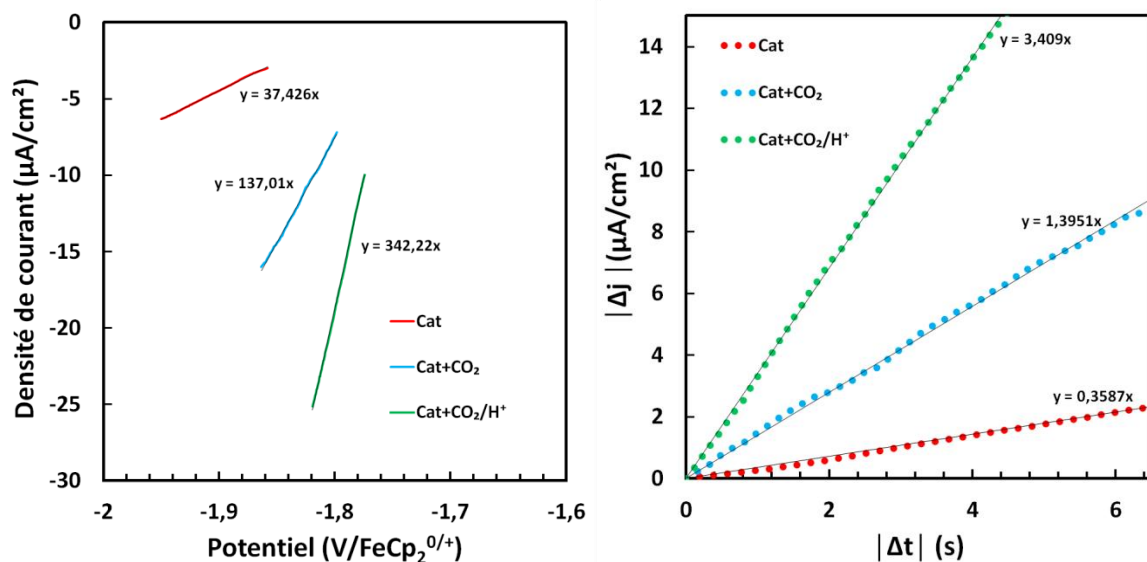


Figure III-31b : Sections linéaires (ohmiques) des vagues de réduction du CO_2 issues du voltampérogramme cyclique du catalyseur NiCyclam effectué avec une vitesse de balayage en potentiel à 10 mV/s. A gauche, la proportionnalité entre la densité de courant de réduction et le potentiel et à droite la variation de la densité de courant (de la vitesse de réduction) en fonction de la variation du temps.

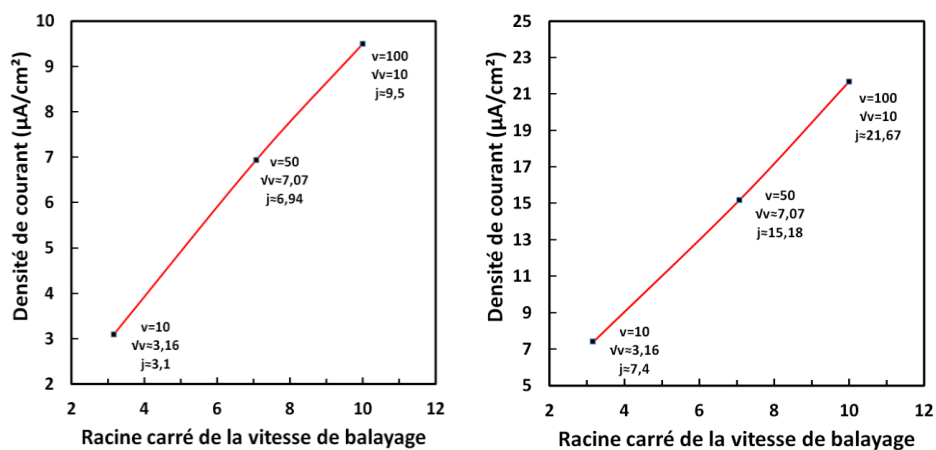


Figure III-32 : Courbes de dépendance du courant ($-I_c$ de la vague réversible du couple redox Ni^+/Ni^0) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. A gauche NiTren, à droite NiCyclam.

Au niveau de ces vagues redox en question, sur les deux voltampérogrammes le couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ à 0,5 V/FeCp₂^{0/+} n'est pas celui qui intervient dans la catalyse, car il n'y a aucun changement de densité de courant le concernant lorsque le CO₂ est réduit, que ce soit dans le cas du NiTren ou du NiCyclam (courbes bleues et vertes, voltampérogrammes de droite, **Figures III-30a** pour le NiTren et **III-31a** pour le NiCyclam). Le couple Ni^+/Ni^0 montrant une vague à -1,5 V/FeCp₂^{0/+} est dans le cas de ces deux catalyseurs le couple redox qui assure la catalyse et dont le courant observé est proportionnel à la racine de la vitesse de balayage (**Figure III-32**).

Cette proportionnalité entre les densités de courant des vagues redox réversibles observées et la racine carrée de la vitesse de balayage utilisée est linéaire pour les deux catalyseurs à base de Nickel, donc le phénomène qui influence principalement sur la hauteur des vagues redox, autrement dit sur la densité apparente de courant à ces potentiels est la diffusion des réactifs, à savoir le NiTren et le NiCyclam. Nous y observons une nette différence au niveau de cette proportionnalité entre celle de NiTren et celle de NiCyclam, de façon à voir que pour les mêmes valeurs de $\sqrt{v}$ la valeur de j est plus de deux fois supérieure pour le NiCyclam que pour le NiTren, quelque soit la vitesse de balayage en question.

Les anions chlorures pour le NiTren et perchlorate pour le NiCyclam ne jouent pas un rôle significatif dans la diffusion de ces gros cations de type « M-Ligand » car ils sont dissociés de ces cations électroactifs. Nous pouvons donc comparer directement la proportionnalité $\Delta j/\Delta \sqrt{v}$ entre les deux catalyseurs et en déduire que le NiCyclam migre plus de deux fois plus rapidement que le NiTren. Ceci est en accord avec leurs volumes moléculaires respectifs, car le ligand Tren est un ligand 3D (plus encombrant) alors que le ligand Cyclam est un ligand 2D (moins encombrant) (**Figure III-29**).

Concernant le NiTren en présence de CO₂, l'ajout du CO₂ sans proton améliore le courant de réduction (courbe bleue, **Figure III-31a**) et donc la vitesse de la catalyse. Le CO₂ est réduit à -1,5 V/FeCp₂^{0/+}, ce qui signifie qu'il y a donc un gain lié à l'énergie d'activation et donc à la baisse de surtension, d'une valeur de 300 mV comparée à -1,8 V/FeCp₂^{0/+}, la valeur de potentiel de réduction du CO₂ sans catalyseur.

L'ajout du proton (courbe verte, **Figure III-31a**) déplace de façon nette le potentiel de démarrage de la réduction du CO₂ vers -1 V/FeCp₂^{0/+} et celle du proton vers -1,5 V/FeCp₂^{0/+}. Il y a donc une baisse de surtension d'une valeur de 800 mV cette fois-ci. Quant à la vitesse de ces deux réductions, le NiTren ne semble pas augmenter le courant, il induit même une diminution de la vitesse de réduction, visible à l'allure de la partie négative de la courbe verte (**Figure III-30**) par rapport à celle de la courbe bleue (**Figure III-30**), la courbe verte qui lui est superposée sur cette même figure montre deux réductions successives plus lentes que celle de la réduction du CO₂ seul sans proton, cette diminution de la vitesse est également visible sur les pentes $|\Delta j|/|\Delta t|$ (**Figure III-30b**). La vague non réversible apparaissant vers -2 V/FeCp₂^{0/+} est probablement due à une réduction d'un des groupements constitutifs du ligand Tren, marquant le début de sa dégradation à un potentiel aussi bas. La disparition de vague de à -0,5 V/FeCp₂^{0/+} est due à l'ajout de proton qui induit une inhibition de certaines oxydations et une amélioration de certaines réductions (comme celle de la réduction démarrant à -1 V/FeCp₂^{0/+}).

Le NiTren est donc un bon catalyseur pour le CO₂ au niveau de la baisse de surtension, mais pas au niveau de la vitesse de réaction (liée directement à l'augmentation du courant, autrement dit au rapport $\Delta j/\Delta t$).

Quant au NiCyclam, il démarre la réaction de catalyse vis-à-vis du CO₂ sans proton vers -1,3 V/FeCp₂^{0/+} en faisant disparaître la vague d'oxydation au retour sur la courbe bleue sur la **Figure III-31a**. L'ajout des protons déplace ce potentiel vers -1,25 V/FeCp₂^{0/+} et décuple le courant de façon à rendre la réaction très rapide (le rapport $|\Delta j|/|\Delta t|$ s'améliore sur la courbe verte,

Figure III-31b) jusqu'à -1,5 V/FeCp₂^{0/+}. Au-delà de ce potentiel c'est la réduction du proton qui augmente le courant jusqu'à 52 µA/cm² et ce, jusqu'au potentiel de -1,75 V/FeCp₂^{0/+}.

Le NiCyclam est donc, tout comme le NiTren, un catalyseur qui semble favoriser la réduction du CO₂ à celle du proton tout en séparant les deux réductions. Au niveau de la vitesse de réaction, si les deux catalyseurs sont comparés entre eux, il faudra prendre comme facteur déterminant la variation de densité de courant de réduction par unité de temps pour les deux catalyseurs dès le démarrage de la réduction. Pour le NiTren l'augmentation du courant de réduction du CO₂ en présence de proton reste très faible avec un facteur $|\Delta j|/|\Delta t|$ autour de 0,23.

Pour le NiCyclam le démarrage se fait à -1,25 V/FeCp₂^{0/+} et pour la même différence de potentiel ($\Delta E=0,25V$, de -1,25V à -1,5 V/FeCp₂^{0/+}) qui est également directement proportionnelle à la même différence de temps Δt , l'augmentation de la densité de courant est de 35 µA/cm², soit 7 fois plus rapide par rapport au NiTren, même si le ligand Cyclam semble retarder la réduction de 0,25V par rapport au ligand Tren qui la démarre vers -1 V/FeCp₂^{0/+}. Ces deux catalyseurs sont donc particulièrement efficaces pour la réduction du CO₂, que ce soit en absence ou en présence de H⁺.

Le **Tableau III-3** rassemble donc l'ensemble des facteurs thermodynamiques et cinétiques par rapport auxquels la comparaison est effectuée entre les catalyseurs de même centre électroactif.

Tableau III-3 : Récapitulatif des valeurs de comparaison entre les catalyseurs à base de nickel.				
Réaction : Cat+CO₂ Catalyseur :	Courant max de réduction j_{max} à E_{max} (µA/cm²)	Baisse de surtension η (mV)	Vitesse faradique de réduction $\Delta j / \Delta t$ (µA/cm².s)	Conductance surfacique $\Delta j / \Delta E$ (µA/cm².V)
NiCyclam(ClO ₄) ₂	-25	500	1,4	137
NiTrenCl ₂	-17	300	0,23	23
Réaction : Cat+CO₂+H⁺ Catalyseur :	Courant max de réduction j_{max} à E_{max} (µA/cm²)	Baisse de surtension η (mV)	Vitesse faradique de réduction $\Delta j / \Delta t$ (µA/cm².s)	Conductance surfacique $\Delta j / \Delta E$ (µA/cm².V)
NiCyclam(ClO ₄) ₂	-35	550	3,4	342
NiTrenCl ₂	-14	800	0,16-0,18	15-17

IIIC₄. Discussion sur les résultats obtenus

Maintenant, si nous sommes amenés à comparer séparément les différents facteurs influençant le comportement électrochimique de ces trois groupes de catalyseurs organométalliques, à savoir ceux à base de fer, ceux à base de cobalt et ceux à base de nickel, il faudra parler d'abord d'un même centre électroactif entouré de ligands différents pour voir l'effet de ces derniers, suivi d'un second cas où un même centre électroactif est entouré de même ligands mais n'ayant pas les mêmes groupements substitués à chaque fois et finalement d'un cas où l'on compare principalement les trois centres électroactifs entre eux au niveau global vis-à-vis de la réduction du CO₂.

Si nous regardons le cas du fer entouré de ligands différents (Clathrochélate, Phtalocyanine et Porphyrine), nous pouvons constater des différences au niveau du comportement de ces catalyseurs. Les ligands Clathrochélate et Phtalocyanine montrent une efficacité modeste vis-à-vis de la réduction du CO₂ en absence de source de proton (**Figures III-20a et III-21a**), car l'augmentation du courant de réduction demeure faible. En présence d'une source de proton, le ligand

Clathrochélate montre une augmentation de courant considérable par rapport au cas où seul le CO_2 est présent dans le milieu sans H^+ , mais ne fait pas de distinction entre ces deux réductions concurrentes.

Le ligand Phtalocyanine par contre, non seulement augmente le courant de réduction, mais en plus sépare les deux réductions concurrentes, favorisant légèrement celle du CO_2 (courbe verte, **Figure III-21a**). Le ligand Porphyrine quant à lui, réduit de façon visible le CO_2 sans proton, mais demeure également insensible à l'ajout de ces derniers (**Figure III-23a**), ce qui n'est pas très souhaitable (la présence de proton permet l'obtention de beaucoup plus de produits variés qu'en son absence). Le ligand Phtalocyanine permet une meilleure baisse de surtension également, autour de 300 mV en présence de H^+ . Ainsi, le meilleur catalyseur vis-à-vis du CO_2 parmi ces trois est celui qui contient le ligand Phtalocyanine.

Si nous regardons maintenant l'effet des groupements chimiques substitués sur un même ligand et un même centre électroactif, nous pouvons discuter sur le cas des Clathrochélates de cobalt caractérisés. Lorsque le ligand comporte des groupements méthyle, cela rend le catalyseur instable en présence de H^+ de façon à se décomposer ou à subir une transformation bloquant le centre métallique et faisant disparaître la vague redox correspondante (**Figure III-27a**). Le CO_2 n'est plus réduit et la seule réduction visible est celle du H^+ (**Figure III-27a**), sans catalyseur (le catalyseur est dégradé par celui-ci). Lorsque le groupement substitué est un phényle, ceci « sensibilise » le catalyseur à la réduction du CO_2 , mais celle du H^+ est également observée (**Figure III-25a**) en parallèle.

Le groupement phényle semble également affecter la possibilité du centre électroactif (ici, cobalt) d'avoir un second couple redox, quoi que peu réversible, sur l'axe des potentiels (à -1,25 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$, **Figure III-25a**). Le groupement pentafluorophényle exacerbe les propriétés induites par le groupement phényle (sensibilisation au CO_2 , observation d'un second couple redox) car il est d'avantage électroattracteur et il permet au catalyseur correspondant (Clathrochélate pentafluorophényle de cobalt) de réduire le CO_2 en présence de H^+ et ne pas favoriser la réduction directe de ce dernier (**Figure III-26a**). C'est donc le groupement chimique qui a les effets plus recherchés parmi ces trois groupements substitués ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ et $-\text{C}_6\text{F}_5$), à savoir favoriser la réduction du CO_2 par rapport à celle du H^+ , bonne stabilité en présence de H^+ et un rapport élevé de $\Delta j/\Delta E$ mais également de $|\Delta j|/|\Delta t|$.

Les catalyseurs synthétisés à base de nickel et de ligand Cyclam et Tren ont montré une efficacité remarquable vis-à-vis de la réduction du CO_2 . Le nickel comme centre métallique s'avère être le plus adapté pour la réduction du CO_2 , que ce soit d'un point de vue de baisse de surtension (le cas du NiTren), soit d'un point de vue d'augmentation de courant de réduction (le cas du NiCyclam). Les deux ligands présentent pour chacun des avantages spécifiques à eux-mêmes, le ligand Tren est meilleur pour la baisse de la surtension (d'une valeur $\Delta E=1$ V à peu près), mais avec une faible vitesse de réaction de réduction.

Le ligand Cyclam quant à lui, montre son efficacité au niveau de la conductance de réduction ($\Delta j/\Delta E = 35 \mu\text{A}/\text{cm}^2/0,25$ V) du CO_2 par rapport à la même réaction catalysée par le ligand Tren ($\Delta j/\Delta E = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2/0,25$ V), cette supériorité du NiCyclam au NiTren est également observée au niveau de la vitesse de réduction (transformation) du CO_2 dans les deux cas, comparable à l'aide des facteur de proportionnalité $|\Delta j|/|\Delta t|$ (**Figures III-30b et 31b**).

Au niveau de la stabilité électrochimique lors des cycles répétitifs, le Tren demeure moins stable que le Cyclam, avec les oxydations/réductions successives de ses fragments chimiques (groupements constituant le ligand) donnant une allure (à la courbe de CV) très marquée par des vagues successives redox de moins en moins réversibles au fil des cyclages. Le Cyclam quant à lui, ne présente aucune oxydation/réduction de ses fragments dans sa structure et reste le plus stable des

deux ligands considérés, même au bout de nombreux cycles répétitifs (plus de 50 cycles), aussi bien au niveau acido-basique (en présence de H^+) qu'électrochimique (au niveau redox de ses fragments).

IIIC₅. Electrogreffage et caractérisations en phase hétérogène des catalyseurs carboxylés

Outre les catalyseurs caractérisés en phase homogène vis-à-vis de l'électroréduction du CO_2 , nous nous sommes également intéressés à l'électrogreffage de ce type de catalyseurs sur des électrodes en carbone vitreux afin d'étudier si l'électrogreffage réussit et si les catalyseurs en question gardent leur signature et leur comportement électrochimiques caractéristiques vis-à-vis de l'électroréduction du CO_2 en milieu polaire et aprotique.

Pour qu'un catalyseur organométallique puisse être greffé par cette méthode, il faut que le ligand entourant le centre métallique possède un groupement carboxyle $-COOH$ libre dans sa structure chimique^(III-40). Certains catalyseurs organométalliques peuvent être utilisés dans ce type d'électrogreffage si ces mêmes catalyseurs sont soumis à une réaction de carboxylation, sans que cette réaction de carboxylation soit censée détacher ni le centre métallique électroactif, ni altérer la structure du ligand, mais uniquement remplacer un atome ou un autre groupement présent au sein de la structure moléculaire.

Le greffage peut se faire directement si le ligand possède déjà un ou plusieurs groupements carboxyles. Les catalyseurs greffés de cette manière dans cette partie sont à base de fer et de cobalt, tous les deux étant entourés du même ligand, en l'occurrence d'un ligand Clathrochélate « polyphénilé » dont l'un des phényles est lié à un carboxyle comme montré sur la **Figure III-33**.

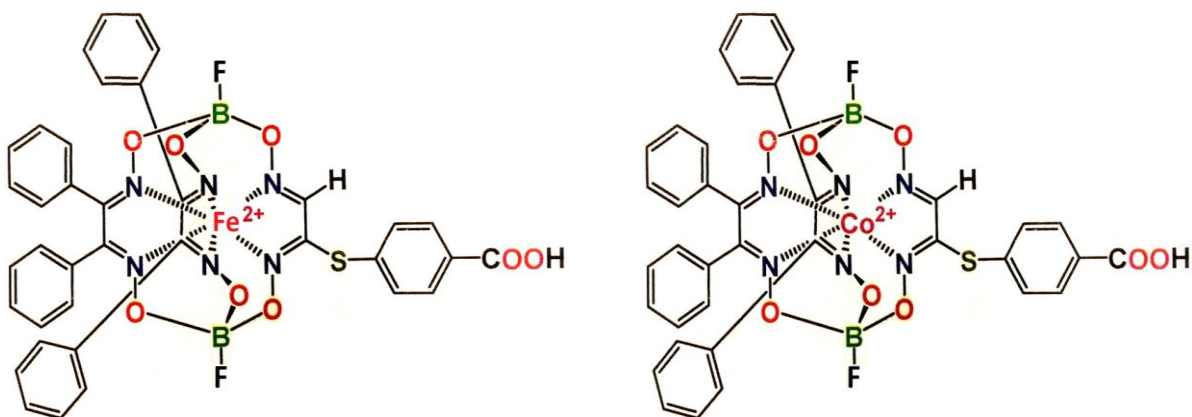


Figure III-33 : Structures chimiques respectives de Clathrochélate carboxylé de fer (à gauche) et de cobalt (à droite), catalyseurs organométalliques utilisés pour leur électrogreffage sur des électrodes de carbone vitreux.

La méthode d'électrogreffage choisie nécessite d'abord une surface à greffer, ici c'est le carbone vitreux préalablement poli et nettoyé qui est choisi. Entre cette surface et le catalyseur à électrogreffer, il faut également une molécule « pont », ici c'est la molécule de p-nitroaniline.

Pour que cette molécule « pont » soit attachée elle-même de façon covalente à la surface à greffer, il faut aussi un sel qui jouera le rôle de source de radical qui attaque la molécule « pont » et la rend radicalaire et instable, cet état radicalaire et réactif de la molécule « pont » (ici p-nitroaniline) fait en sorte que celle molécule « pont » se fixe à la surface du carbone vitreux à son tour. Cette source radicalaire pour attacher la molécule de p-nitroaniline sur la surface du carbone vitreux est la réaction entre le nitrite de sodium ($NaNO_2$) et l'acide chlorhydrique (HCl).

Au début du greffage de la p-nitroaniline sur le carbone vitreux, le groupement -NH_2 du p-nitroaniline est attaqué directement in situ par un radical issu de l'action du HCl sur NaNO_2 qui se fait parallèlement dans le milieu réactionnel, donnant un fragment $\text{-N}\equiv\text{N}^+$ (appelé cation diazonium) sur la p-nitroaniline.

Ce fragment $\text{-N}\equiv\text{N}^+$ se transforme instantanément en N_2 et ceci laisse la molécule « pont » sous une forme radicalaire et très réactive. Si l'on veut éviter cette étape de création du $\text{-N}\equiv\text{N}^+$ « in situ » qui nécessite des paramètres précis à contrôler, des sources de ce cation diazonium comme $[\text{N}\equiv\text{N}^+ \text{BF}_4^-]$ peuvent directement être utilisées afin de s'affranchir de cette première étape assez difficile à réussir.

Une fois transformé en radical hautement réactif par le départ du $\text{N}\equiv\text{N}$ (N_2), la molécule « pont » qui se trouve sous forme de $\bullet\text{Ph-NO}_2$ se greffe facilement de façon covalente aux atomes de carbone de surface dès qu'on ramène la surface de l'électrode sous un potentiel de $-0,3 \text{ V/ECS}$ par un balayage voltampérométrique (voltampérogramme de gauche, **Figure III-34**) qui permet de greffer cette molécule « pont » nitrophényle sur l'électrode de carbone.

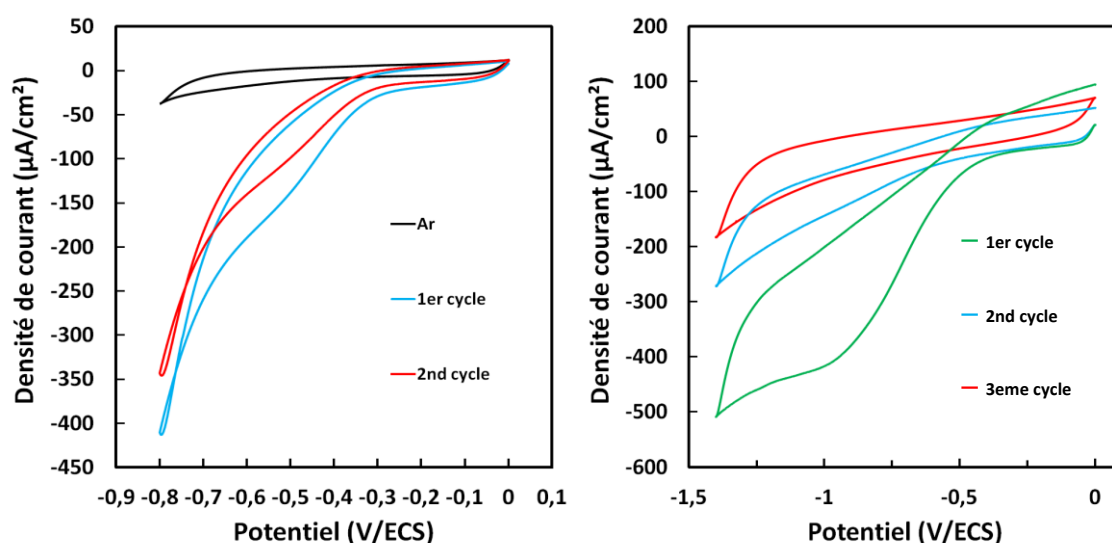


Figure III-34 : Observation de la réduction du radical phényle sur l'électrode (à gauche) et celle du groupement -NO_2 en -NH_2 (à droite) par Voltampérométrie Cyclique.

Ensuite, une seconde réduction est réalisée (voltampérogramme de droite, **Figure III-34**) afin de réduire le groupement nitro -NO_2 en amine -NH_2 sur la position para de la molécule nitrophényle fraîchement greffée sur le carbone vitreux. Les différentes étapes déterminantes de ce greffage sont illustrées schématiquement sur la **Figure III-35**.

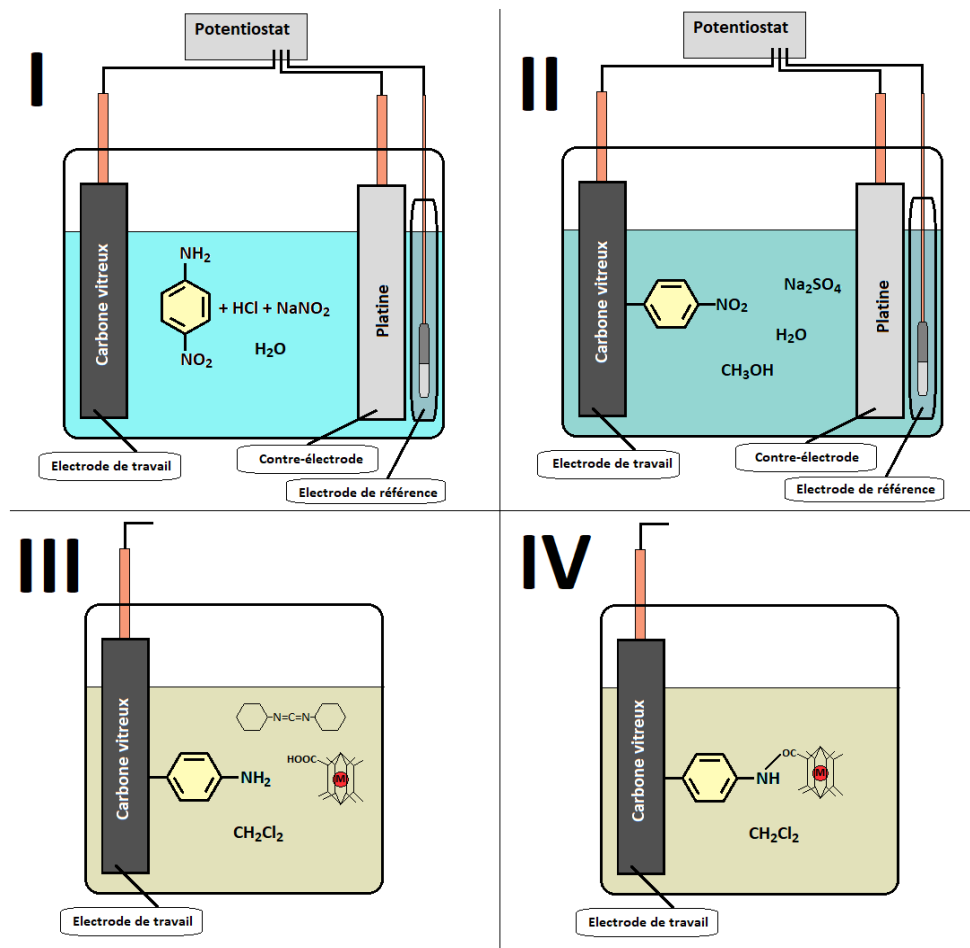


Figure III-35 : Schéma des 4 étapes respectives de l'électrogreffage d'un catalyseur organométallique carboxylé sur une surface de carbone vitreux à l'aide p-nitroaniline qui joue le rôle de pont entre l'électrode et la molécule à greffer.

La 3^{ème} étape (**Figure III-35**) consiste à solubiliser le catalyseur organométallique dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) en présence d'un amorceur radicalaire ($\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_{11})_2$ ou DCC ou Dicyclohexylcarbodiimide, **étape schématique III, Figure III-35**), le milieu dans lequel l'électrode fraîchement greffée est trempée et gardée pendant au moins 12 h sous agitation lente. Une fois l'amorceur radicalaire ayant lancé la coupure d'un H du $-\text{NH}_2$ de l'électrode et de la partie $-\text{OH}$ du $-\text{COOH}$ du catalyseur, les deux radicaux fraîchement créés, à savoir $-\text{NH}\bullet$ et $\bullet\text{OC-Cat}$ se lient ensemble pour donner un système greffé sous forme de « C-Ph-NHOC-Cat » donc **l'étape schématique IV** est présenté sur la **Figure III-35**.

A l'issue des quatre étapes déterminantes illustrées sur la **Figure III-35**, les électrodes de carbone vitreux fraîchement greffées sont rincées par de l'éthanol et de l'eau, puis séchées sous un flux doux d'argon afin d'être utilisées dans une série d'expériences pour la réduction du proton et du CO_2 dans deux milieux différents.

Une fois les deux catalyseurs organométalliques (Clathrochélates carboxylés de fer et de cobalt) électrogreffés avec succès sur les électrodes de carbone vitreux, les échantillons d'électrodes ainsi préparés ont été divisés en deux, la première partie servant à être utilisée pour les caractérisations électrochimiques de la réduction du proton en hydrogène dans un milieu aqueux de $\text{pH}=1$ ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), la seconde partie pour la réduction électrocatalytique du CO_2 dans un milieu acétonitrile en présence et en absence des H^+ .

La **Figure III-36** montre la superposition des voltampérogrammes cycliques obtenus sur trois électrodes, à savoir ceux de deux électrodes greffées des catalyseurs à base de fer et de cobalt, superposés à celui de l'électrode de carbone vitreux non greffée, qui joue le rôle de référence dans le même milieu électrolytique de l'étude.

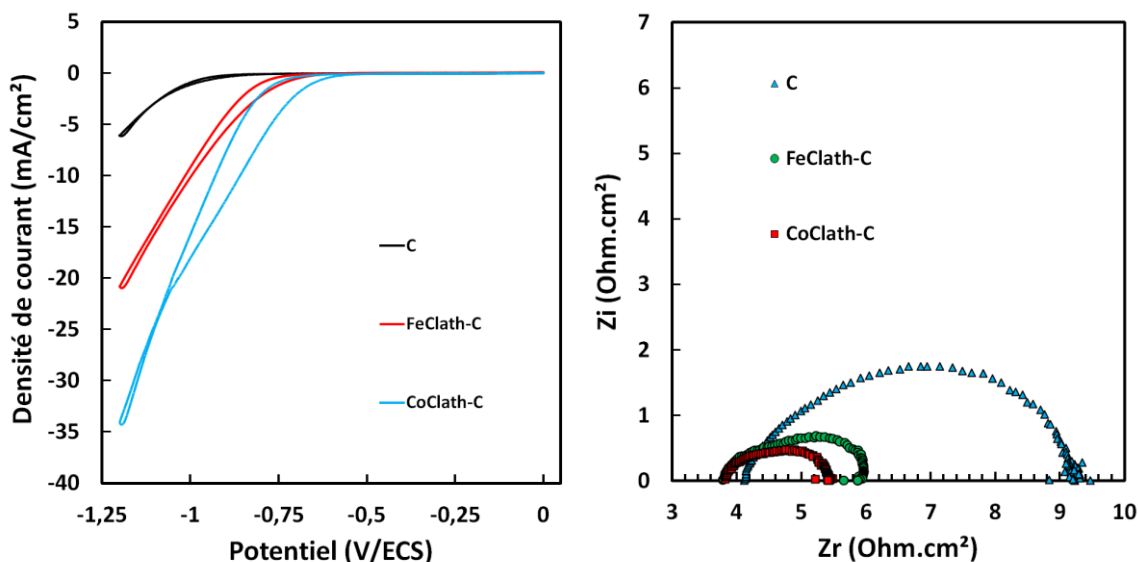


Figure III-36 : A gauche : Voltampérogrammes cycliques des électrodes de carbone vitreux greffées séparément des catalyseurs Clathrochélate de fer et de cobalt, effectués avec une vitesse de balayage de 30mV/s dans un milieu aqueux de pH=1 (0,1 M H₂SO₄) et superposés au voltampérogramme obtenu dans les mêmes conditions sur une électrode de carbone vitreux non greffée. A droite : Spectres d'impédance électrochimique des mêmes réactions obtenus à -1 V/ECS montrant la différence de résistance au transfert de charge pendant la réduction.

La surface des trois électrodes ayant été trempées dans l'électrolyte de 0,1 M H₂SO₄ a été gardée identique pour les trois électrodes afin de ne voir que l'effet du courant et de potentiel de catalyse indépendamment de toute influence de la surface de l'électrode en question.

Comme il est bien visible sur ces 3 courbes de réduction de proton (**Figure III-36**), l'électrode non greffée est la moins efficace de toutes, qui fait démarrer la réduction du proton à partir de -0,90 V/ECS et atteint une densité de courant maximal de seulement 5 mA/cm² à -1,2 V/ECS. Au même potentiel, la vitesse de réduction de la même réaction sur l'électrode greffée de Clathrochélate carboxylé de fer est de 20 mA/cm², quatre fois plus rapide, indiquée par une densité de courant quatre fois plus importante. Il y a également un gain de surtension considérable entre les deux électrodes, à peu près 250 mV, puisque la même réduction commence vers -0,65 V/ECS sur l'électrode greffée de Clathrochélate de fer.

Quant à l'électrode greffée du même catalyseur à base de cobalt, il montre les meilleures performances parmi les 3 électrodes, car la réduction du proton démarre à -0,60 V/ECS avec un gain de surtension de 300 mV et atteint une densité de courant de 35 mA/cm² à un potentiel de -1,2 V/ECS, une valeur qui est issue d'une réaction soit près de 9 fois plus rapide par rapport à l'électrode de carbone vitreux non greffée. Le gain de surtension entre les deux électrodes greffées n'est pas très grand (elle n'est que de 50 mV), toutefois, l'électrode greffée par le catalyseur à base du centre électroactif de cobalt semble donner les meilleures performances.

Les spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisés durant les trois études respectives (**Figure III-36**) confirment ces observations. Tandis que la résistance au transfert de charge de l'électrode de carbone non greffée reste la plus élevée (9,3 Ohm.cm²), celles des 2 électrodes greffées sont quant à elles beaucoup plus faibles, l'électrode greffée de catalyseur de cobalt présentant une résistance plus faible que celle à base du catalyseur de fer, car la résistance au transfert de charge issue de cette électrode est de 5,5 Ohm.cm² contre 6 Ohm.cm² pour celle greffée au Clathrochélate de fer. L'électrogreffage du Clathrochélate carboxylé de cobalt permet donc d'obtenir les meilleurs résultats vis-à-vis de la réduction du proton.

En ce qui concerne la réaction de réduction du CO₂, les conditions d'expérience changent et le milieu est de nouveau à base d'acétonitrile comme pour les caractérisations précédentes des

catalyseurs analysés et décrits précédemment (**Chapitre III, paragraphe III-C**). Tout d'abord, il est intéressant de noter que les signatures électrochimiques (CV) des catalyseurs greffés sont tracées pour connaître la position des couples redox au centre du système « métal-ligand », ensuite le milieu est saturé en CO_2 afin de suivre ces mesures par l'électroréduction du CO_2 sur ces électrodes greffées en milieu polaire et aprotique. La **Figure III-37** montre les voltampérogrammes obtenus sur l'électrode de carbone vitreux greffée avec du Clathrochélate de fer.

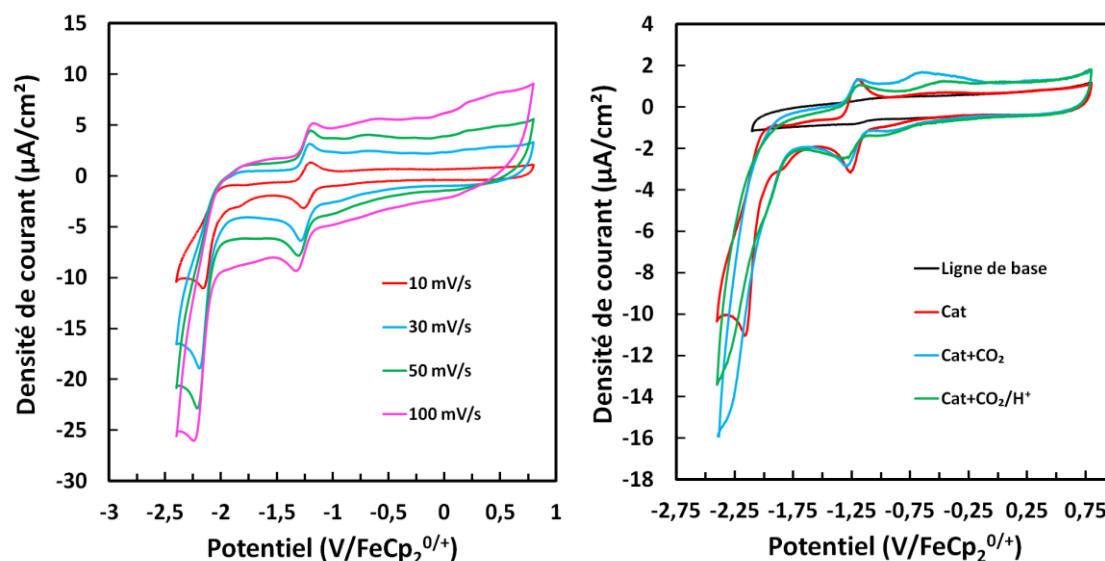


Figure III-37 : Voltampérogrammes cycliques effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche), obtenus sur une électrode de carbone vitreux greffée avec de Clathrochélate de fer et catalyse de la réduction du CO_2 dans l'acétonitrile avec une vitesse de balayage de 10mV/s (superposition à droite).

Comme l'illustre les voltampérogrammes présentés sur la **Figure III-37** (gauche), un couple redox attribué au Fer apparaît vers $-1,2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, correspondant probablement au couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$. Ce couple étant constitué de deux états d'oxydation d'un même ion de Fer encapsulé par le ligand Clathrochélate carboxylé, sa réversibilité aisée est tout à fait normale, puisqu'il n'y a pas de changement d'état physique entre ces deux ions ou un autre changement nécessitant un surplus d'énergie (ici, cette énergie peut être vue comme une différence de potentiels de pic d'oxydation et de réduction, très proches, caractéristique d'un couple redox rapide).

Le second couple redox apparaît vers $-2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, mais il n'est quasiment pas réversible. Cette vague correspond au couple Fe^+/Fe^0 . Notons qu'à des potentiels très bas, autour de $-2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ il est possible de réduire les ions de Fer en Fe^0 qui, en fonction du ligand qui les entoure, peuvent être stabilisés et former un couple facilement réversible (comme dans le cas du NiCyclam) ou ne pas être stabilisé et peut se consommer au cours des réductions successives où les vagues d'oxydations ne seront quasiment pas visibles sur les voltampérogrammes lors du retour en balayage de potentiel.

Concernant la réduction du CO_2 en présence de ce catalyseur greffé sur une électrode de carbone vitreux, d'après les voltampérogrammes de droite de la **Figure III-37**, le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ apparaissant vers $-1,2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ ne joue aucun rôle catalytique vis-à-vis de la réduction du CO_2 , puisqu'il n'y a pas de vagues de réduction à ce potentiel et ce couple reste parfaitement réversible, n'ayant ni capté, ni cédé une quelconque molécule de CO_2 même après la saturation du milieu en CO_2 . Lors de la réduction du CO_2 , le couple Fe^+/Fe^0 observé vers $-2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur la **Figure III-37** voit sa très faible vague de réoxydation remarquable à $-1,85 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur la signature électrochimique du catalyseur diminuer à ce potentiel et la vague de réduction du CO_2 démarrer à $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et atteindre sa valeur maximale à $-2,13 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$. Son intensité augmente, passant de $-11 \mu\text{A/cm}^2$ à $-16 \mu\text{A/cm}^2$. Ceci est un signe de catalyse, mais d'après les faibles augmentations de courant et quasiment pas de gain de surtension, il est possible d'affirmer que ce n'est pas un bon catalyseur pour la réduction de CO_2 , du moins il n'est pas efficace.

D'autant plus que le CO_2 se réduit sur le carbone vitreux dans l'acétonitrile sans aucun catalyseur vers $-1,8 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ comme visible sur la **Figure III-19** et ici nous observons une réduction vers $-1,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$. Ainsi, le gain en termes de surtension reste très faible. L'ajout de proton de son coté n'a pas d'effet notable sur le gain de surtension et cela a même un effet inhibiteur sur l'augmentation de courant, de sorte que l'ajout d'une source de proton fait diminuer le courant de réduction du CO_2 de $-16 \mu\text{A/cm}^2$ à $-13,5 \mu\text{A/cm}^2$ comme illustré par les voltampérogrammes de droite de la **Figure III-37**.

L'analogue de ce catalyseur disposant d'un centre électroactif de cobalt présente quant à lui deux couples parfaitement réversibles comme on peut le voir sur les voltampérogrammes de gauche sur la **Figure III-38**. Le premier couple redox est $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ qui apparaît vers $0,25 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et le second couple redox est $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ qui quant à lui, apparaît vers $-0,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$. Le couple $\text{Co}^+/\text{Co}^{0+}$ n'a pas pu être observé même aux potentiels aussi bas que $-2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, fort possible que sa stabilité ne soit pas assurée par le ligand.

Le cobalt étant de nature plus noble que le fer, un couple redox de cobalt devrait apparaître à des potentiels plus positifs comparé au même couple de fer. Par exemple le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ apparaît vers $-1,2 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur la **Figure III-37** alors que celui de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ sort vers $-0,75 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur la **Figure III-38**, soit $0,45 \text{ V}$ plus loin vers les potentiels positifs. Cette tendance suit souvent la noblesse d'un métal comparé à ses homologues de la même famille. Par exemple le couple correspondant au nickel, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$, apparaît à des potentiels encore plus positifs (voir NiCyclam) vers $0,5 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sur l'axe de potentiels.

A l'instar de ce qu'il se passe avec son homologue à base de fer, la réduction du CO_2 sur l'électrode de carbone vitreux greffée de Clathrochélate carboxylé de cobalt s'avère ne pas être catalytique, comme indiqué par les voltampérogrammes de droite présentés sur la **Figure III-38**. Ceci se comprend facilement car aucun des deux couples redox n'est électroactif vis-à-vis du CO_2 , restant très loin du potentiel de réduction de ce dernier et étant parfaitement in affectés lors de toute la durée de la réaction. En outre, la réduction du CO_2 démarre vers $-1,8 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ et elle n'est pas affectée par l'ajout d'une source de proton non plus, puisque les voltampérogrammes correspondant à la réduction du CO_2 en présence ou en absence de H^+ se superposent parfaitement (voltampérogrammes en vert et en bleu respectivement).

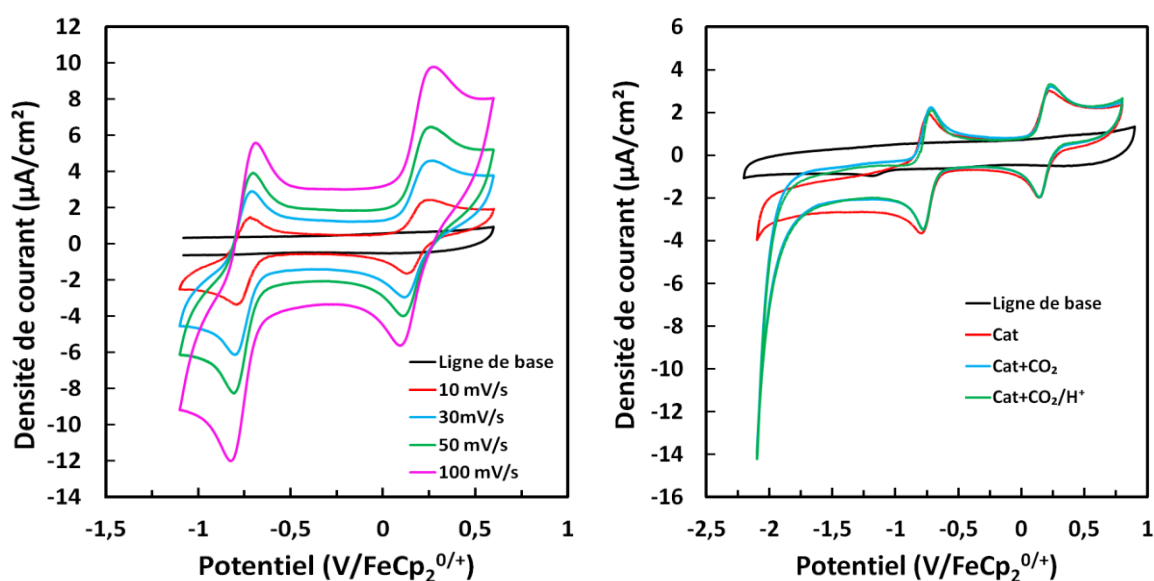


Figure III-38 : Voltampérogrammes cycliques effectués avec plusieurs vitesses de balayage (superposition à gauche), obtenus sur une électrode de carbone vitreux greffée de Clathrochélate de cobalt et catalyse de la réduction du CO_2 dans l'acétonitrile avec une vitesse de balayage de 10 mV/s (superposition à droite).

Pour des raisons de stabilité thermodynamique, l'analogue nickelé de ces catalyseurs n'a pas pu être synthétisé malheureusement, ce qui est fort dommage, car le nickel est plus électroactif et plus sélectif que le fer et le cobalt vis-à-vis du CO₂.

Nous pouvons donc confirmer que l'électrogreffage des catalyseurs organométalliques ayant des groupements carboxyles dans leurs structures sur les électrodes de carbone est bien réussi. Ces catalyseurs sont efficaces pour la réduction du proton en milieu acide, le catalyseur greffé à base de cobalt étant celui qui se distingue le plus en terme de densité de courant et de baisse de surtension, illustrés par les voltampérogrammes respectifs (**Figure III-36**, à gauche) et les mesures d'impédances effectuées en parallèle (**Figure III-36**, à droite).

Ces catalyseurs montrent des performances médiocres vis-à-vis de la réduction du CO₂, mais ils peuvent être grandement améliorés si les bons groupements et les bons ligands carboxylés sont choisis pour être greffés à la surface des électrodes de carbone. Il reste à savoir, pour ce qui concerne les perspectives, si d'autres catalyseurs à ligands carboxylés pourront être synthétisés ou obtenus dans le futur et si possible, pourquoi ne pas synthétiser directement les versions carboxylées du NiCyclam et du NiTren afin d'essayer de les greffer directement sur les électrodes de carbone vitreux et de voir s'il y a des améliorations vis-à-vis de la réduction du CO₂ comparé à ce qui a été fait dans la phase homogène.

IIIC₆. Réduction électrocatalytique du CO₂, produits de réduction analysés

Les produits issus de la réaction de réduction électrocatalytique du CO₂, en présence d'électrocatalyseurs ayant démontré les meilleures performances, ont ensuite été analysés. Le **Tableau III-4** montre les produits issus de la réduction du CO₂, les réactions correspondantes en présence et en absence de source de proton, ainsi que les potentiels thermodynamiques sans surtension réelle.

Il est donc facile de voir que, par exemple, lors de la réaction de réduction du CO₂ dans un milieu avec une source de proton (ici l'eau), le sous-produit obtenu sera un mélange d'éthylène et d'éthanol, car les deux produits s'obtiennent à des potentiels très proches, à savoir à -0,76 V/ENH pour l'éthylène et -0,74 V/ENH pour l'éthanol. En effet, la sélectivité vis-à-vis des produits de réduction obtenus demeure délicate du fait qu'ils apparaissent dans une gamme de potentiels très proches (voir **Tableau III-4**). Ainsi, pour un produit généré à un potentiel donné, l'ensemble des produits ayant été générés à des potentiels moins réducteurs est également rencontré dans le mélange.

Le carbone comporte un degré d'oxydation +IV au sein de la molécule de CO₂, la même affirmation étant également valide pour les carbonates CO₃²⁻. Quel que soit le degré d'oxydation initial du carbone, la combustion totale de toute matière organique donne le CO₂ comme molécule finale. Lorsqu'on réduit le dioxyde de carbone ou un carbonate, le carbone peut se trouver sous différentes formes ioniques ou moléculaires ayant toutes un état d'oxydation plus bas que le degré d'oxydation de départ, +IV, mais cette gamme d'états d'oxydation des produits de réduction peut être très large, comme le montre la richesse de la chimie organique qui traite les composés carbonés où le carbone passe des états d'oxydation de -IV à des états d'oxydation jusqu'à +IV.

Cette difficulté, résultant d'une richesse de la chimie du carbone est l'enjeu majeur concernant le domaine de l'électrocatalyse. Chaque catalyseur a une sélectivité individuelle envers les produits issus de la réduction électrochimique du CO₂, cette sélectivité étant parfois très poussée, parfois très peu marquée suivant la nature du centre métallique et de l'environnement ligandaire

Tableau III-4 : Quelques exemples de demi-réactions redox pouvant avoir lieu à un potentiel donné, lors de la réduction du CO_2

Products	Half-Electrochemical Thermodynamic Reactions	V vs. SHE
C	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.210
C	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 4 \text{OH}^-$	-0.627
HCOOH	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HCOOH}(\text{l})$	-0.250
COO^-	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$	-1.078
CO	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.106
CO	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{OH}^-$	-0.934
HCHO	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{HCHO}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.070
HCHO	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- = \text{HCHO}(\text{l}) + 4 \text{OH}^-$	-0.898
CH_3OH	$\text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.016
CH_3OH	$\text{CO}_2(\text{g}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6 \text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 6 \text{OH}^-$	-0.812
CH_4	$\text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.169
CH_4	$\text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 8 \text{OH}^-$	-0.659
Oxalic acid	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = (\text{COOH})_2(\text{aq})$	-0.500
Oxalate	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.590
Ethylene	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^- = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.064
Ethylene	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12 \text{e}^- = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 12 \text{OH}^-$	-0.764
Ethanol	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.084
Ethanol	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12 \text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 12 \text{OH}^-$	-0.744

L'électrolyse d'une solution d'acétonitrile saturée en CO_2 en présence d'un électrocatalyseur comme le NiTren ou le NiCyclam sur une électrode de carbone vitreux ne donne que certains produits et non l'ensemble des produits thermodynamiquement accessibles. Ces produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Le milieu est toujours l'acétonitrile en présence d'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium comme sel support (0,1 M). Les électrolyses se font d'abord en absence, puis en présence d'une source de proton qui est dans toutes nos expériences la molécule d'eau, avec un rapport molaire 1(Cat):20 (H_2O) par rapport à la quantité molaire du catalyseur présent (de l'ordre de 0,2 à 0,5 mM).

Avant le démarrage de l'électrolyse, la surface de l'électrode de travail (ici le carbone vitreux) est polie et nettoyée, l'oxygène dissout est chassé par barbotage à l'argon pendant 45 minutes. Une mesure par voltampérométrie cyclique est effectuée pour vérifier la pureté du milieu et l'état de l'électrode, puis le CO_2 est dissout dans le milieu pendant 45 minutes à l'aide d'un barboteur. S'en suit un balayage en potentiel de l'électrode de travail (carbone vitreux) par voltampérométrie linéaire, cette fois-ci pour repérer le potentiel de démarrage de la réaction de réduction du CO_2 suivant le catalyseur employé (**Figure III-39**). Les catalyseurs étudiés ici sont le NiCyclam et le NiTren, correspondant à ceux ayant démontré les meilleures performances.

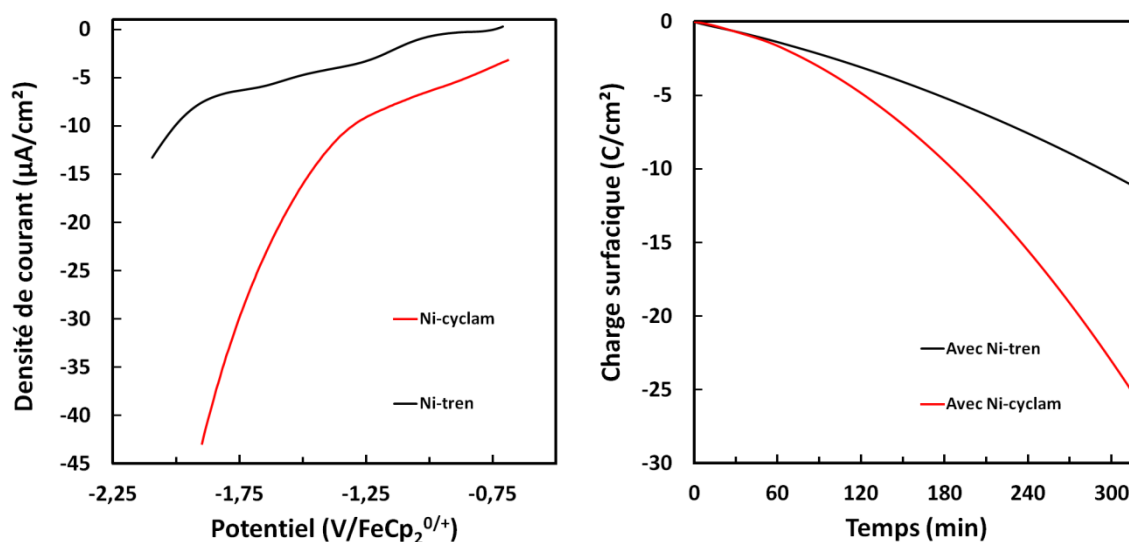


Figure III-39: Courbes d'électrolyse comparatives des deux catalyseurs à base de Ni : Voltampérogrammes linéaires montrant les courants/potentiels de démarrage de la réduction du CO_2 au début de l'électrolyse (à gauche) et charges totales respectives traversant l'électrode au bout d'une heure d'électrolyse (à droite) correspondant au NiTren (en noir) et au NiCyclam (en rouge).

Une fois cette valeur de potentiel notée, une électrolyse potentiostatique est lancée, pendant au moins 5 h, en appliquant à l'électrode de travail la même valeur de potentiel de réduction notée lors de l'enregistrement du voltampérogramme précédent. Pour les deux catalyseurs, le potentiel d'électrolyse de CO_2 a été fixé à $-1,8 \text{ V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$. Les courbes de charges surfaciques respectives traversant l'électrode pendant l'électrolyse en fonction du temps (**Figure III-39**) montrent l'intensité, autrement dit la vitesse de la transformation du CO_2 en produits d'électrolyse, pouvant être considérée comme un critère de l'efficacité électrocatalytique.

A en juger par l'allure des deux courbes $Q=f(t)$ sur la **Figure III-39**, le NiTren montre une vitesse de transformation (réduction) quasi stable, voire même linéaire par rapport à la durée. Le NiCyclam quant à lui montre une vitesse réduction de CO_2 qui augmente avec le temps, de façon à devenir quasi exponentielle. Ainsi, durant les 60 premières minutes, les deux électrolyses respectives du CO_2 en présence des deux catalyseurs à base de nickel, le NiTren et le NiCyclam ont la même vitesse de transformation du CO_2 . Ceci est visible puisque les deux courbes respectives $Q=f(t)$ se superposent pendant les premières 60 minutes, indiquant la même quantité de charge traversée par l'électrode pendant le même laps de temps. Après 1 heure d'électrolyse, le NiCyclam dépasse le NiTren en vitesse de transformation du CO_2 avec une valeur de plus de 2 fois celle du NiTren vers la fin de l'électrolyse (320 minutes), à savoir 26 C/cm^2 pour le NiCyclam contre 10 C/cm^2 pour le NiTren.

Cette comparaison donne une information sur la vitesse globale de transformation du CO_2 , mais ne donne aucune indication quant au rapport de fraction (ou de pourcentage) entre plusieurs produits formés issu d'une même électrolyse. Afin d'être en mesure de quantifier les produits obtenus au cours de l'électrolyse, des mesures de détection par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées. Des prélèvements réguliers, toutes les 45 minutes ont été réalisés. Le **Tableau III-5** montre les produits détectables par le chromatographe en phase gazeuse (Perkin Elmer Clarus 850) utilisé pour les analyses des produits de réduction. Ce tableau est essentiel à l'identification des différents produits sur les spectres obtenus après les électrolyses correspondantes. Il a été établi à partir d'un calibrage de l'appareil.

Tableau III-5 : Temps de retention des gaz detectés par le chromatographe Perkin-Elmer Clarus 850.

Formule	Structure	Nom	t _r (min)	Formule	Structure	Nom	t _r (min)
CO ₂	O=C=O	Dioxyde de carbone	4,07	CH ₃ OH	H ₃ C-OH	Méthanol	15,26
C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	Ethène	4,3	C ₄ H ₈	H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₃	1-Butène	15,36
C ₂ H ₆	H ₃ C-CH ₃	Ethane	4,52	HCOOH	HC(=O)OH	Acide formique	17,07
C ₂ H ₂	HC≡CH	Ethylène	5,11	C ₄ H ₈	H ₂ C=C(CH ₃)-CH ₃	Isobutène	17,86
C ₃ H ₈	H ₃ C-CH ₂ -CH ₃	Propane	8,22	C ₄ H ₈	H ₃ C-CH=CH-CH ₃	Cis-2-butène	18,87
C ₃ H ₆	H ₂ C=CH-CH ₃	Propylène	9,47	C ₅ H ₁₀	H ₂ C=CH(CH ₂) ₂ -CH ₃	Trans-2-pentène	19,38
C ₃ H ₆	H ₂ C=C=CH ₂	1,2-Propadiène	9,68	C ₅ H ₁₀	H ₂ C=CH(CH ₂) ₂ -CH ₃	Cis-2-pentène	20,15
C ₃ H ₄	HC≡C-CH ₃	Propyne	10,9	CH ₃ CN	H ₃ C-C≡N	Acétonitrile	21,8
C ₄ H ₁₀	H ₃ C-C(CH ₃)-CH ₃	Isobutane	13,09	H ₂	H-H	Dihydrogène	35,44
C ₄ H ₁₀	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Butane	14,2	O ₂	O=O	Dioxygène	36,63
H ₂ O	H-OH	Eau	14,42	N ₂	N≡N	Diazote	37,24
C ₄ H ₈	H ₃ C-CH=CH-CH ₃	Trans-2-butène	14,93	CH ₄	CH ₄	Methane	38,46
CH ₂ O	H ₂ C=O	Formaldéhyde	15,11	CO	C≡O	Monoxyde de carbone	39,24

Les résultats sont illustrés sur la **Figure III-40** pour l'électrolyse du CO₂ en présence du NiTren et sur la **Figure III-41** pour celle en présence du NiCyclam.

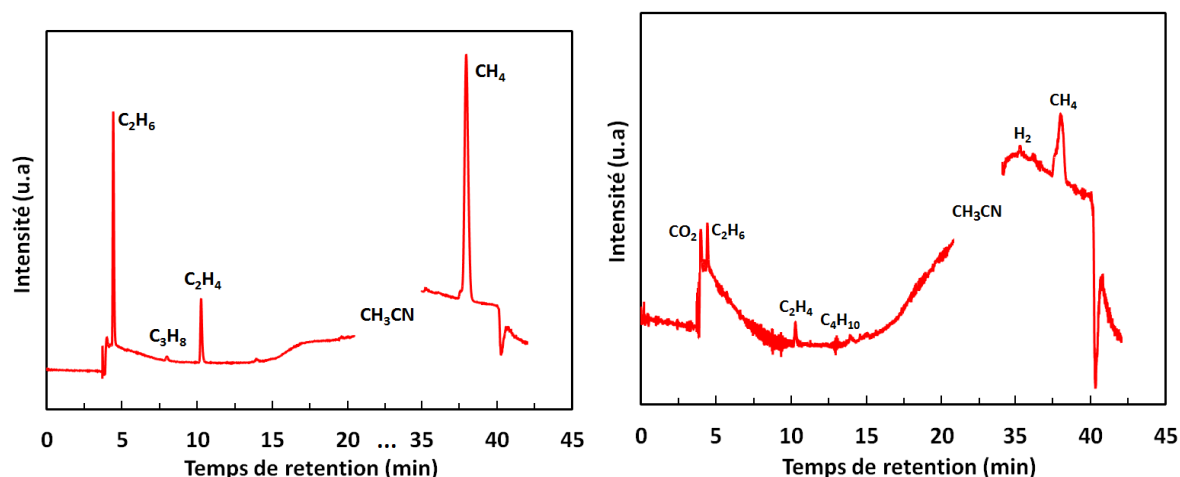


Figure III-40 : Produits gazeux de la réduction électrochimique du CO₂ par NiTren en absence (à gauche) et en présence (à droite) de H⁺.

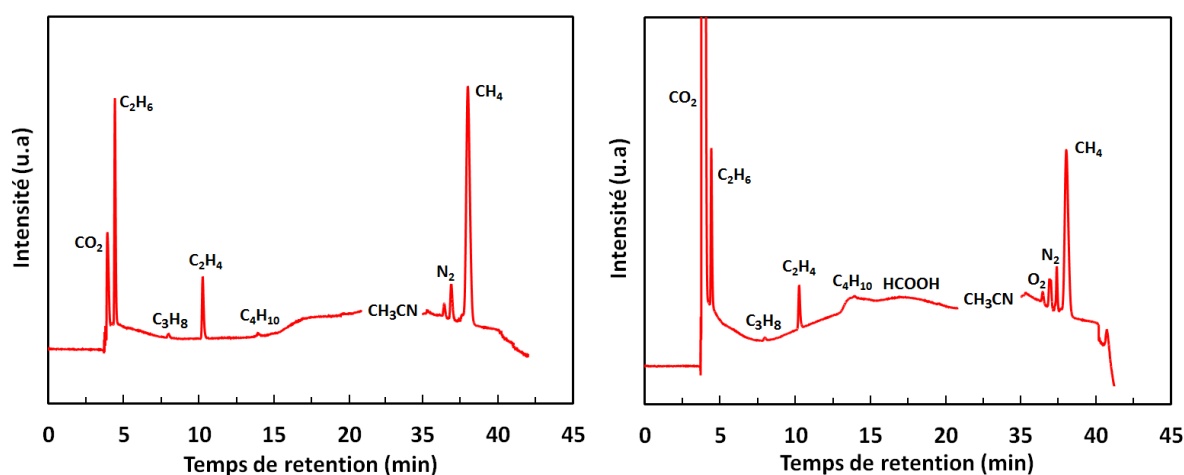


Figure III-41 : Produits gazeux de la réduction électrochimique du CO₂ par NiCyclam en absence (à gauche) et en présence (à droite) de H⁺.

Si l'électrolyse est effectuée sans ajout de source de H^+ , ici l'eau, la réduction du CO_2 forme des espèces radicalaires très réactives qui peuvent, à leur tour, arracher un $H^\bullet$ à leur environnement (comme l'acétonitrile, CH_3CN), formant principalement des alcanes ou des alcènes (spectres de gauche, **Figures III-40 et III-41**).

Ainsi, en absence de source de protons, c'est le méthane et l'éthane qui sont obtenus majoritairement (leurs quantités respectives restent très similaires, visible au rapport de hauteur des pics qui leur correspondent, sur les **Figures III-40 et III-41**), suivi d'en quantité moindre d'éthène. L'éthène est obtenu en quantité non négligeable, presque un tiers de la quantité respective des 2 alcanes majoritaires (méthane et éthane).

Le propane et le butane sont obtenus en quantités négligeables par rapport à leurs homologues plus légers, mais peuvent donner des pics un peu plus intenses si l'électrolyse dure plus de 5 h. Comme le milieu est saturé en CO_2 , une partie de ce gaz dissout quitte la phase liquide et est détectée également par le chromatographe.

Si une source de H^+ comme l'eau est présente dans le milieu, le courant utilisé pour fournir les électrons nécessaires à la réduction du CO_2 est également utilisé, en proportion négligeable mais pas invisible, pour réduire la source de proton H^+ en hydrogène moléculaire. La molécule d'hydrogène détectée en faible quantité sur la **Figure III-42** (correspondant à l'électrolyse avec NiTren) vient donc de la réduction directe de l'eau présente.

En outre, cette présence d'eau peut inhiber l'obtention de certains produits, comme le cas du propane qui n'est plus détecté en présence d'eau qui semble plutôt favoriser le butane (spectres de droite, **Figures III-40 et III-41**). Le pic immense de l'acétonitrile (le milieu d'électrolyse) ayant une intensité très grande a été « effacé » pour permettre l'observation des produits de la réduction du CO_2 .

Pour le cas du NiCyclam (**Figure III-41**), les produits principaux sont les mêmes que dans le cas du NiTren (**Figure III-40**), mais il y a également un double pic correspondant à l'azote et à l'oxygène qui sont probablement dus à une étanchéité imparfaite du système. L'ajout de proton semble également favoriser l'obtention de l'acide formique dont une fraction infime passe en phase gazeuse, sa présence doit néanmoins être confirmée par les analyses FTIR de la phase liquide concernant le cas de l'électrolyse avec le NiCyclam.

Concernant la détection des produits restés dans la phase liquide, les analyses chimiques ont été effectuées à l'aide de la technique de FTIR pour les solutions prélevées après les électrolyses correspondantes avec ou sans source de proton pour les deux catalyseurs respectifs (NiTren et NiCyclam).

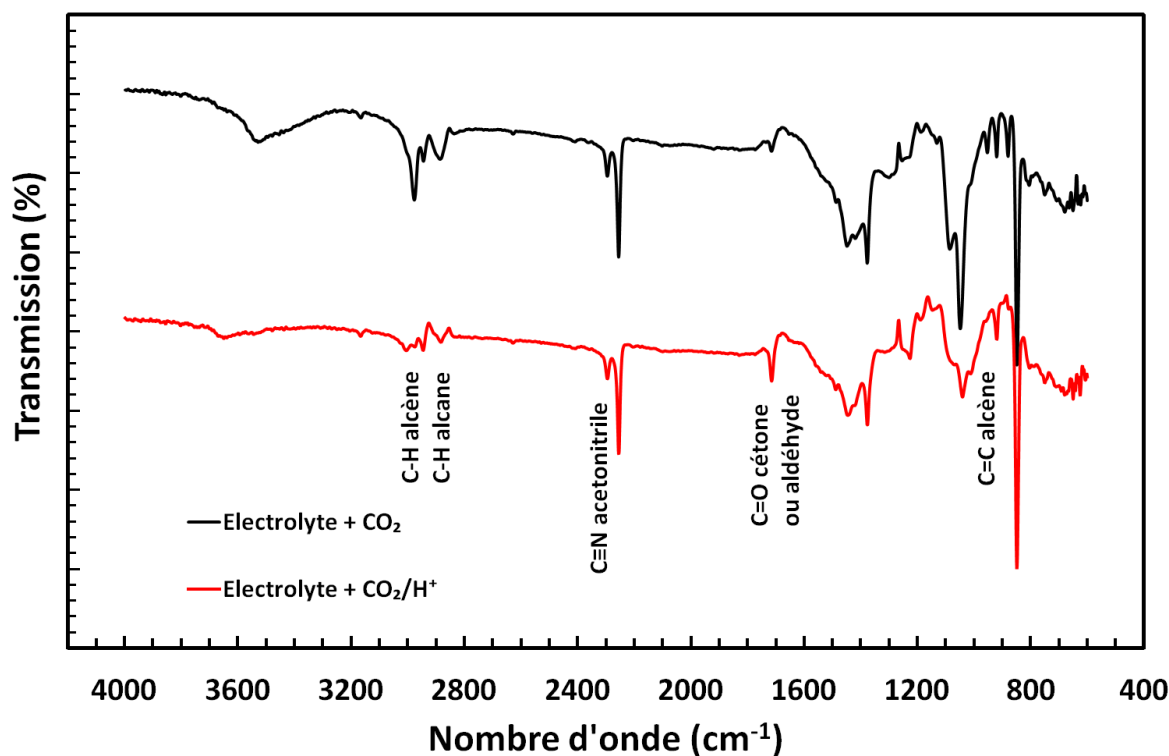


Figure III-42 : Produits liquides issus de la réduction du CO_2 par le composé NiTren en absence (noir) et en présence (rouge) du H^+ .

D'après la superposition des deux spectres FTIR issus de la l'électrocatalyse à l'aide de NiTren sur la **Figure III-42**, une différence nette de nature et de quantité relative de produits de réductions devient évidente. Le spectre noir (**Figure III-42**) appartient à la solution contenant des produits obtenus en absence de source de proton, le spectre rouge montre quant à lui les produits obtenus en présence de H^+ .

En comparant les deux spectres sur la **Figure III-42**, nous y voyons clairement les pics intenses du C-H correspondant aux alcanes et aux alcènes entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} sur le spectre sans source de proton (spectre noir) et ces mêmes pics diminuent grandement en présence d'une source de proton (spectre rouge), pouvant indiquer que le mécanisme de réduction en présence de proton dirige les produits vers d'autres familles plus favorables si l'on y ajoute des molécules d'eau.

Un pic correspondant aux liaisons C=O est détecté vers 1620 cm^{-1} , il devient plus intense en présence de protons. En absence de protons, lors de la réduction du CO_2 , les oxalates peuvent être formés par la réaction $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- = -\text{OOC}-\text{COO}-$ et cette liaison C=O peut se former par cette voie. Lorsqu'un ajout de proton est effectué, le même pic de C=O provient d'autres familles de composés également, à savoir les aldéhydes, les cétones et les acides, en augmentant l'intensité du pic détecté.

Nous pouvons donc suspecter que davantage de molécules contenant la liaison C=O sont formées lors de l'ajout de source de proton dans le milieu. Un autre pic facilement identifiable, celui de la liaison C=C des alcènes, apparaissant comme un triplet entre 870 cm^{-1} et 900 cm^{-1} (sur le spectre noir) disparaît également lors de l'ajout de l'eau, pour ne laisser qu'un seul pic à 955 cm^{-1} sur le spectre rouge, appartenant à la réduction du CO_2 en présence de H^+ . Ceci montre clairement que la quantité d'alcanes et d'alcènes diminuent au profit d'autres molécules ayant des liaisons C-O et C=O en leur sein lorsque l'eau est présente pendant l'électrolyse du CO_2 .

Quant au NiCyclam, la superposition des deux spectres correspondant, issus de l'électrolyse de CO_2 en sa présence est montrée sur la **Figure III-43**. Nous y observons clairement une différence de produits avec une sélectivité plus marquée que celle observée pour le NiTren. La différence

marquante se trouve vers 1620 cm^{-1} qui provient des liaisons $\text{C}=\text{O}$ d'un acide suivi d'un $\text{C}-\text{O}$ d'un acide ou d'un alcool apparaissant vers 1200 cm^{-1} . Sur ces deux spectres on remarque également des produits de la famille des alcanes/alcènes entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , mais leur quantité semble ne pas être affectée par l'ajout d'une source de proton.

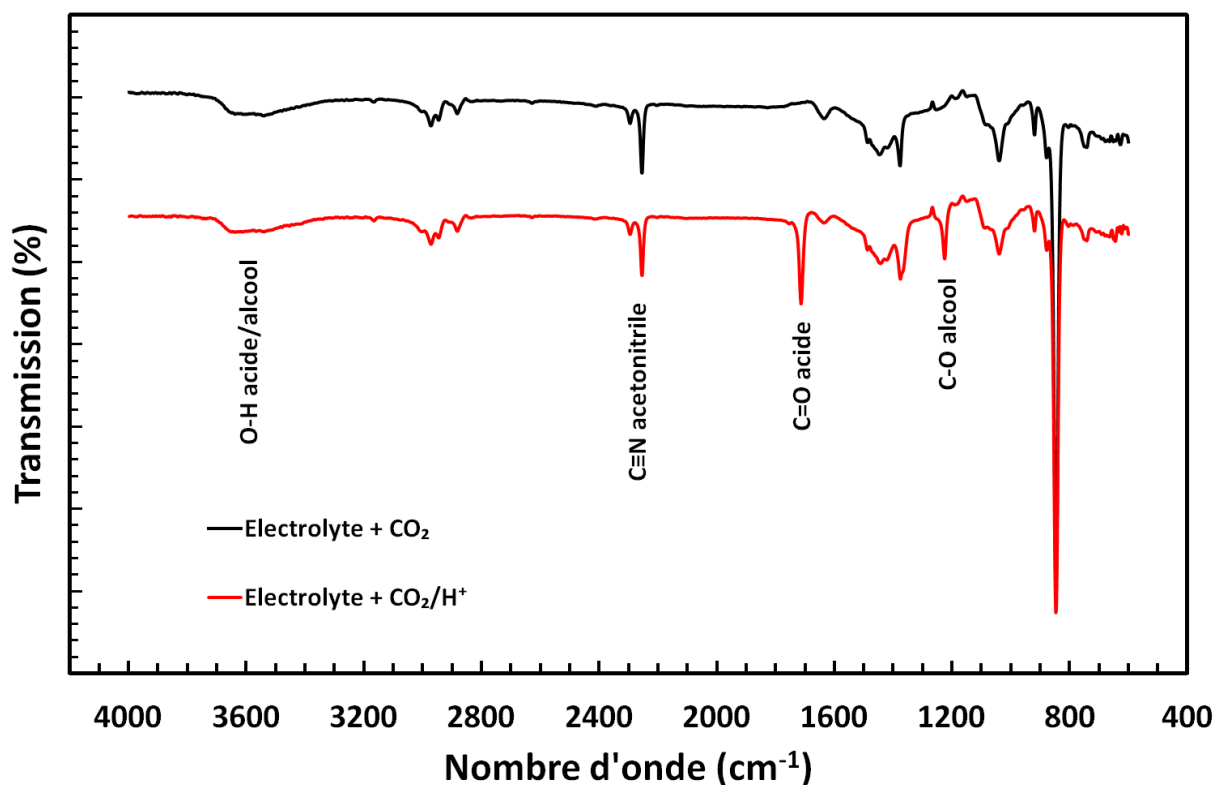


Figure III-43 : Produits liquides issus de la réduction électrochimique du CO_2 par NiCyclam en absence (noir) et en présence (rouge) du H^+ .

Il est donc possible d'en déduire que le NiCyclam favorise l'obtention des produits tels que les acides ou les alcools. Comme une fraction infime de HCOOH a été détectée dans la phase gazeuse par chromatographie, on peut, avec prudence, dire que l'acide dont les pic $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}$ sont détectés en phase liquide pourrait correspondre à l'acide formique.

IIID. Conclusions du chapitre III

Les catalyseurs à base de fer montrent des comportements différents vis-à-vis du CO₂ suivant le ligand présent (Clathrochélate, Phtalocyanine et Porphyrine). Le ligand Phtalocyanine semble catalyser le mieux la réduction du CO₂. C'est un candidat intéressant pour la réduction du CO₂ en présence du proton et peut avoir d'autres perspectives et possibilités futures.

Les groupements substitués sur un même ligand entourant le même centre électroactif ont également une influence sur le comportement de celui-ci. Parmi les trois groupements attachés au ligand Clathrochélate (entourant un cobalt au centre), le groupement pentafluorophényle semble induire les effets désirés, c'est-à-dire une stabilité chimique vis-à-vis de la présence du proton et une affinité pour la réduction du CO₂ par rapport à celle du H⁺ séparément.

Parmi les électrocatalyseurs caractérisés dans ces travaux de recherche, ceux à base de Ni montrent des performances et une séparation de réaction (par rapport à la réduction de H⁺ possible en parallèle) très notables vis-à-vis de la réduction du CO₂ et sont retenus. Mais leur synthèse doit être bien maîtrisée, sinon d'autres ligands non désirés comme l'eau peuvent se fixer au produit final pendant la synthèse en compromettant leurs propriétés catalytiques.

Le ligand Cyclam se montre très stable lors des cycles répétitifs (plus de 50 fois avec une vitesse de balayage de 10 mV/s) en présence et en absence de proton, le ligand Tren quant à lui, perd petit à petit des fragments au fur et à mesure que les processus d'oxydation/réduction se suivent (semble se « détériorer » au bout de 10-15 cycles avec une vitesse de balayage de 10 mV/s), mais il reste assez stable en présence de proton. Ce sont aussi des catalyseurs qui montrent des baisses de surtension les plus élevées de tous ceux testés, à savoir 550 mV pour le NiCyclam et 800 mV pour le NiTren respectivement quand la réduction du CO₂ est assistée par la présence du proton.

La synthèse des catalyseurs avec le ligand Cyclam à base de fer ou de cobalt semble ne pas avoir réussi. Pour progresser dans ce sens, il faudra réussir à identifier clairement les problèmes rencontrés et trouver des solutions adéquates lors des perspectives futures.

L'électrogreffage des catalyseurs de Clathrochélate carboxylé de fer et de cobalt semble avoir réussi, mais ces catalyseurs eux-mêmes se sont montrés inefficaces vis-à-vis de la réduction du CO₂. Par contre ils se sont montrés efficaces pour la réduction du proton en milieu aqueux à pH=1, le catalyseur greffé à base de cobalt montrant les meilleures performances électrochimiques.

Au niveau des produits pour les catalyseurs retenus (NiCyclam et NiTren) vis-à-vis de la réduction du CO₂, les produits de réductions issus de l'utilisation du NiTren ou de NiCyclam sont très majoritairement de la famille des alcanes (≈89%) et d'alcènes (≈11%) en absence de source de proton. Si une source de proton comme l'eau ou un acide est ajoutée dans le milieu, des produits de la famille des acides carboxyliques ou d'alcools sont formés préférentiellement, mais qui ne peuvent être détectés qu'en phase liquide, la phase gazeuse contenant toujours très majoritairement les produits gazeux, peu importe leur quantité.

Pour plus d'efficacité lors des travaux futurs, il faudra se prémunir ou synthétiser des formes carboxylés (avec des groupements -COOH) de ces catalyseurs afin de les greffer sur l'électrode pour voir s'il y a une meilleure efficacité et sélectivité lors de la réduction électrochimique du CO₂.

**Chapitre IV – Nanostructuration et
fonctionnalisation d'électrodes à haute surface
spécifique pour l'électro(photo)réduction du
CO₂**

IVA. Électrodes nanostructurées constituées de nanotubes de TiO_2

IVA₁. Description du TiO_2 et élaboration des nt- TiO_2 , paramètres d'anodisation

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un oxyde stable, solide et de couleur blanche (**Figure IV-1**), non toxique à l'état massif et parfaitement biocompatible, notamment résistant aux fluides corporels^(IV-1). Les électrodes élaborées dans ces travaux de recherche sont constituées principalement à base de TiO_2 , un semi-conducteur photoactif de nature $n^{(IV-2)}$, très stable d'un point de vue physico-chimique et facile à synthétiser tout en étant peu onéreux grâce à l'abondance naturelle du titane^(IV-3).

Aujourd'hui c'est un matériau très populaire et très étudié pour les réactions de photodissociation de l'eau pour la production de dioxygène et de dihydrogène^(IV-4,5), pour la dépollution des milieux aquatiques grâce à la photoxydation des polluants organiques par les UV solaires^(IV-6,7,8), en tant que couche protectrice biocompatible des dispositifs médicaux faits de titane comme des pacemakers^(IV-9,10) ou des prothèses^(IV-11,12) et comme un colorant blanc dans les domaines cosmétiques et alimentaires^(IV-13). Outre ces propriétés listées, une autre propriété intéressante du TiO_2 est la possibilité de le nanostructurer par différentes techniques de synthèse et de traitements physico-chimiques qui permettent de l'obtenir sous différentes formes cristallographiques (**Figure IV-1**).

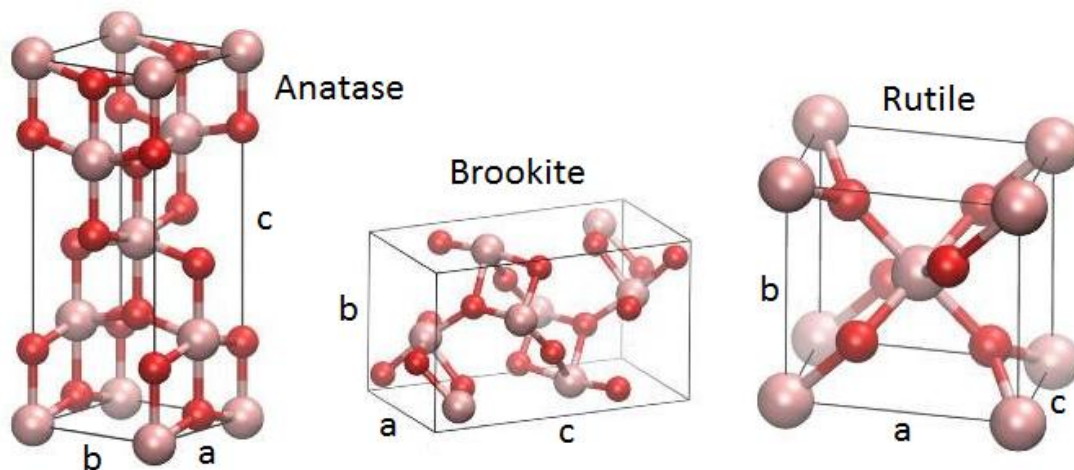


Figure IV-1 : Principaux 3 polymorphes de TiO_2 , anatase, brookite et rutile.

Pour un composé la propriété de posséder plusieurs formes cristallographiques différentes est connu sous le nom de polymorphisme^(IV-14). Ces différents états cristallographiques sont accompagnés par différentes propriétés physico-chimiques qui leur sont propres. Le TiO_2 se présente ainsi sous différentes formes ou phases cristallographiques, à savoir la phase amorphe, la phase rutile, la phase anatase et la phase brookite.

La phase amorphe de TiO_2 ne possède pas de cristallinité propre, car son réseau cristallin n'est pas régulier et comme tout matériau amorphe, il ne donne pas de pic connu lors des analyses DRX (Diffraction des Rayons X). Pour le cristalliser, il faut le soumettre à des traitements thermiques bien définis pour obtenir les phases cristallines du TiO_2 en fonction de la température et de la pression choisies. Cette phase amorphe est très peu photoactive, comparée à la phase rutile et surtout à la phase anatase. Les propriétés des phases cristallines du TiO_2 sont listées au **Tableau IV-1**

Tableau VI-1 : paramètres physico-cristallographiques des 3 phases du TiO_2 .

Phase	$\varnothing_{\text{cristaux}}(\text{nm})$	Atome Maille	Réseau	a (nm)	b (nm)	c (nm)	ρ (kg/m^3)	$T_{\rightarrow \text{Rutile}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Rutile	<35 nm	2	Tétragonale	0,4594	0,4594	0,2959	4250	-
Anatase	<11 nm	4	Tétragonale	0,3785	0,3585	0,9513	3893	700
Brookite	11-35	8	Orthorhombique	0,545	0,515	0,918	4120	750

Ces 3 phases bien connues du TiO_2 se trouvent également sous forme de minéraux naturels, souvent piégeant quelques autres éléments à l'état de trace qui leur confèrent des couleurs différentes (**Figure IV-2**), alors que le TiO_2 pur est blanc.



Figure IV-2 : Cristaux naturels de rutile, d'anatase et de brookite, leur couleur est issue d'insertion de quelques autres métaux (Fe, Cr, V, Mo) en état de trace lors de leur croissance naturelle.

Ce matériau, le dioxyde de titane est utilisé aujourd'hui dans le domaine de la photocatalyse, car sa cristallinité et la dimension particulière de son état nanométrique peuvent lui conférer une activité photocatalytique intéressante. La phase anatase est souvent la plus recherchée et cette phase est très active d'un point de vue photocatalyse, ayant une bande interdite (énergie de gap) de 3,2 eV^(IV-21).

Mais la valeur de cette bande interdite indique également qu'elle n'est pas excitée par la lumière visible et qu'elle n'est active que sous UV en dessous de 380 nm car sa bande interdite est au-delà de 2,95 eV qui est la valeur limite pour une absorbance dans le spectre visible de la lumière solaire (**Figure IV-3**).

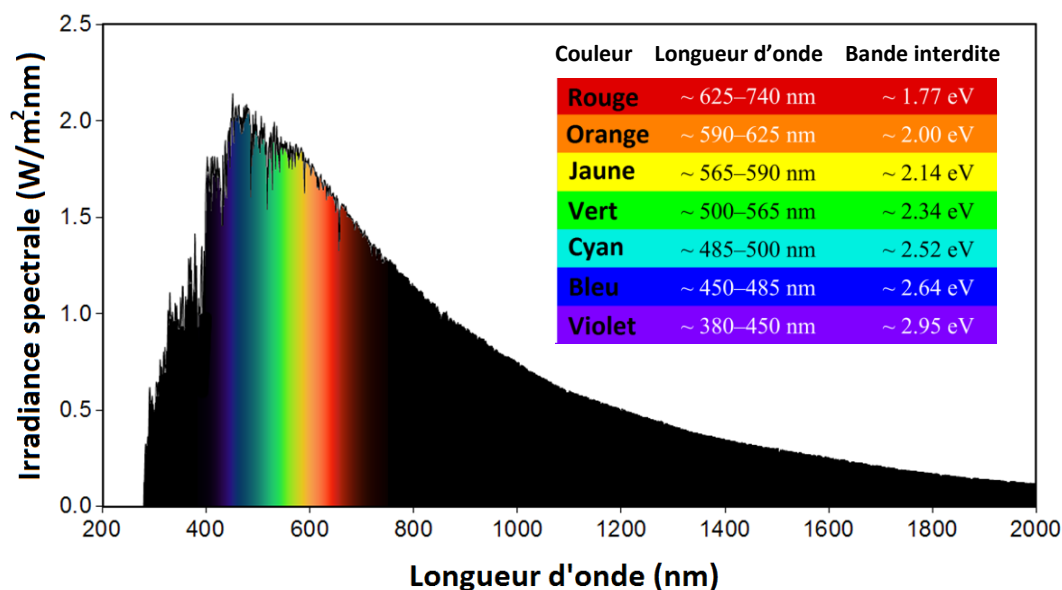
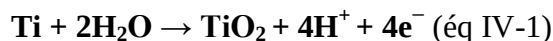


Figure IV-3 : Spectre solaire comprenant la partie UV (<380 nm), Visible (380-740 nm), Infrarouge (>740 nm) et les énergies correspondantes de chaque longueur d'onde données en eV. Un semiconducteur doit avoir une bande interdite (bande GAP, donné en eV) inférieure à l'une de ces valeurs pour pouvoir être photoactivé par l'onde lumineuse en question.

Afin d'accroître significativement la surface spécifique des électrodes employées et donc leur efficacité, une structuration des films de TiO_2 à l'échelle nanométrique peut s'avérer avantageuse. L'anodisation électrochimique, possible à mettre en œuvre en milieu aqueux ou organique, décrite de façon détaillée dans le **chapitre II**, est alors utilisée, en appliquant une différence de potentiel. Lors de l'élaboration de réseaux de nanotubes de TiO_2 (nt- TiO_2), la tension appliquée permet la croissance d'une couche d'oxyde en présence d'eau (source d'oxygène, **éq IV-1**) à partir du titane

métallique utilisé à l'anode.



Il est à noter que le titane métallique est beaucoup plus conducteur que l'oxyde de titane ($2,4 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ pour le Ti métallique contre 10^{-11} - 10^{-16} S/m pour le TiO_2)^(IV-23,24).

La croissance de la couche d'oxyde à la surface du métal se traduit par un changement de résistance à la surface de l'anode qui voit le courant qui le traverse chuter brutalement au début de l'anodisation (**Figure IV-4**) pendant les premières 8 à 10 secondes.

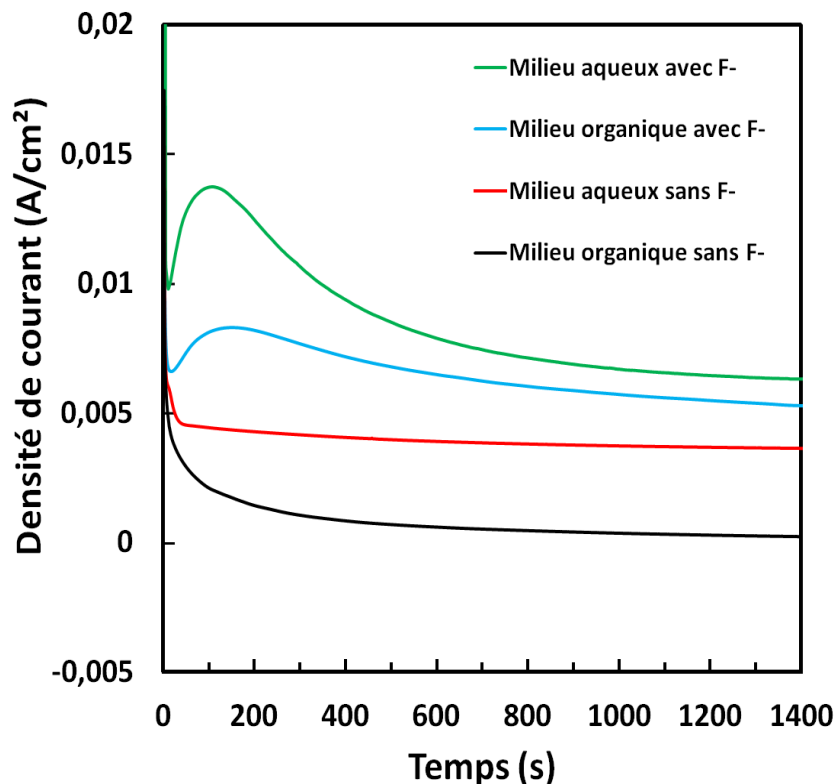


Figure IV-4 : L'allure des courbes $j=f(t)$ obtenues pendant l'anodisation électrochimique du Ti en TiO_2 en fonction de la nature du milieu utilisé et la présence des agents perforants comme les ions fluorures.

Cette observation est attendue car le courant électrique (ici, nous parlerons plutôt de densités de courant, c'est-à-dire les valeurs de courant ramenées à l'unité de surface) qui traverse une surface est inversement proportionnel à la résistance de cette surface si la différence de potentiel (également appelée tension appliquée) reste constante. Cette chute de densité de courant due à l'augmentation de la résistance de la surface est régie par la loi d'Ohm (**éq IV-2**).

$$\Delta E = U = IR \text{ (éq IV-2)}$$

Pendant la croissance de la couche d'oxyde de titane, si le milieu ne contient pas d'ions fluorures, la couche d'oxyde continue de croître et la résistance augmente, puis se stabilise à cause de la difficulté que ceci engendre au niveau du passage des lignes de courant au sein de l'électrolyte (**Figure IV-5**). Si des ions fluorures sont présents dans le milieu, ils commencent à piquer et à dissoudre la couche d'oxyde et donc à diminuer son épaisseur en attaquant le TiO_2 de façon ordonnée sur toute la surface, réduisant ainsi sa résistance et permettant donc une augmentation du courant pendant cette concurrence « croissance-piquuration » pendant 2 à 3 minutes (**Figure IV-4**). Ensuite s'en suit de nouveau une stabilisation et un équilibre à partir des 150 secondes entre la croissance de l'oxyde de titane et sa dissolution par les ions fluorures qui transforment ce TiO_2

solide en TiF_6^{2-} soluble (éq IV-3).



Ces deux phénomènes concurrents décrits par deux équations ayant lieu en parallèle (éq IV-1 et éq IV-3) donnent lieu à une nanostructuration du TiO_2 cru au court du temps (**Figure IV-5**).

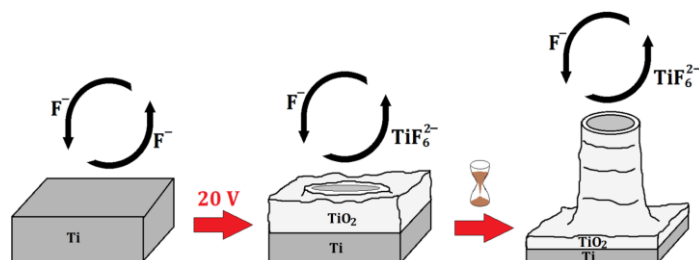


Figure IV-5 : Schéma montrant les 3 étapes distinctes de la croissance du TiO_2 nanostructuré en forme de nanotubes pendant l'anodisation électrochimique.

Les paramètres d'anodisation modulent directement la morphologie des nanotubes obtenus. Le temps d'anodisation a une influence sur leur longueur, tandis que la tension appliquée module directement le diamètre de ces derniers. Plus la tension appliquée est grande, plus le diamètre des nt- TiO_2 est grand (**Figure IV-6**). Cette tension appliquée a des limites aussi, dans un milieu aqueux elle ne peut excéder 30 V car le courant qui traverse l'anode est très grand et conduit au perçage de l'échantillon de titane métallique à cause de la grande conductivité du milieu électrolytique (qui contient un sel support).

Dans un milieu organique (éthylène glycol) en dessous de 20 V la croissance a du mal à démarrer car la conductivité du milieu électrolytique reste faible et au dessus de 80 V l'échantillon commence à être percé avec nos conditions d'anodisation (voir la partie correspondante dans le **Chapitre II**). Cependant, le milieu organique permet d'obtenir une plus large gamme de diamètres de nanotubes accessibles par rapport au milieu aqueux, allant de 55 nm à 110 nm (**Figure IV-6**) alors que la faible possibilité de tensions appliquées en milieu aqueux limite les diamètres en question aux valeurs proches de 100 nm.

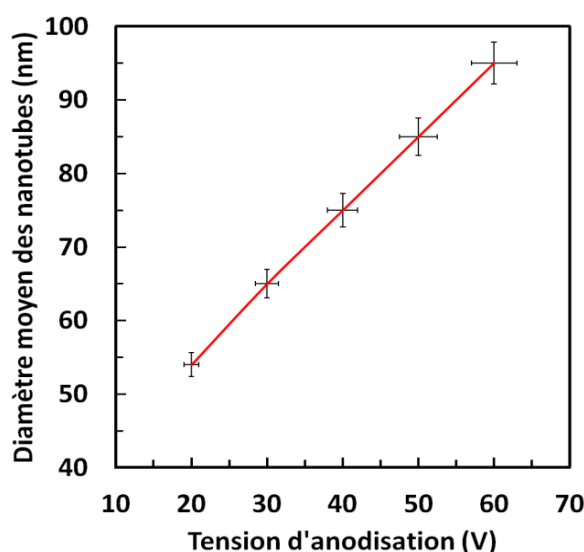


Figure IV-6 : Courbe de proportionnalité du diamètre des nt- TiO_2 obtenus en fonction de la tension d'anodisation appliquée en milieu organique.

Il est possible d'insérer des atomes étrangers en très faible quantité au sein de la structure du TiO_2 cru en ajoutant des sources solubles de ces atomes au milieu électrolytique pendant la croissance de la couche d'oxyde de titane. Cette insertion d'atomes étrangers peut être décrite comme un dopage par l'élément en question. Même en très faible quantité, cela peut exacerber certaines propriétés ou bien en conférer de nouvelles à l'oxyde considéré.

Nous avons ainsi dopé une partie des électrodes de nt- TiO_2 par insertion de carbone en ajoutant du Na_2CO_3 dans le milieu organique pendant l'anodisation électrochimique. L'ajout du carbone a un but bien précis, le TiO_2 pur en phase anatase absorbe majoritairement dans la région ultraviolette du spectre solaire. Or nous souhaiterions le voir également absorber dans la partie visible de ce même spectre solaire s'il est dopé par le carbone d'après une étude réalisée sur ce sujet^(IV-25,26,27). C'est dans le but d'abaisser la valeur de sa bande interdite que ce dopage a été effectué et les résultats seront discutés dans le paragraphe **IVA₃**.

IVA₂. Caractérisations physico-chimiques des nt- TiO_2

L'état de surface et la morphologie de nos électrodes à base de nanotubes de TiO_2 ont été observés par microscopie électronique à balayage (**Figure IV-7**). Nous y remarquons que l'emploi d'un électrolyte organique comme l'éthylène glycol avec une fraction d'eau limitée à 2% en volume permet d'obtenir des nanotubes de forme cylindrique (images de droite, **Figure IV-7**), alors que la même élaboration dans un électrolyte aqueux permet d'obtenir des nanotubes de forme plutôt prismatique, avec une certaine ondulation de leur paroi (images de gauche, **Figure IV-7**).

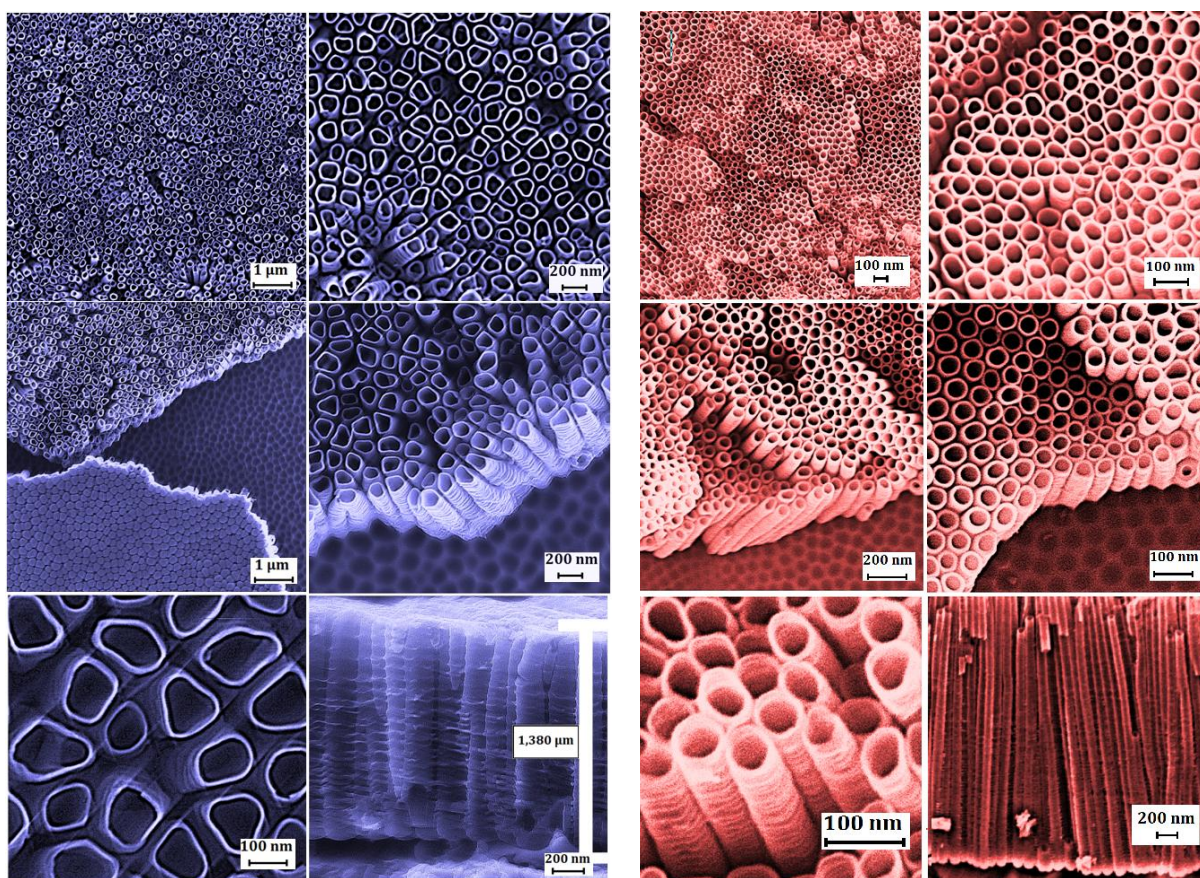


Figure IV-7 : Images en microscopie électronique à balayage des nanotubes de TiO_2 . A gauche, nanotubes élaborés avec une tension de 20 V pendant 1 heure dans un électrolyte aqueux contenant 0,5%wt HF et 1 M NaHPO_4 , à droite, nanotubes élaborés avec une tension de 20 V pendant 1 heure dans un électrolyte éthylène glycol contenant 0,5%wt NH_4F et 2%vol H_2O .

Outre la différence de forme géométrique, nous voyons sur la **Figure IV-7** que la longueur des nanotubes obtenus est différente selon le milieu dans lequel ils ont été élaborés. La mobilité des ions fluorures F^- étant plus faible dans l'éthylène glycol par rapport à l'eau, la piqûration et la dissolution de l'oxyde de titane sont plus lentes dans le cas du milieu organique, ceci permettant d'obtenir des nanotubes plus longs par rapport à ceux qui ont été élaborés dans un électrolyte aqueux. La longueur des tubes est également dépendante du temps d'anodisation, mais ceci est peu marqué, voire négligeable dans le cas d'une élaboration des nanotubes de TiO_2 dans un électrolyte à base aqueuse.

La vitesse de dissolution rapide de l'oxyde de titane par une concentration donnée d'ions fluorures dans l'eau est compensée avec la vitesse de croissance de l'oxyde à partir du substrat de titane métallique. Au bout d'une certaine durée, cet équilibre empêche les nanotubes de croître davantage, car leur ouverture en surface subit une dissolution continue. Ainsi à toutes autres conditions égales comme la température, la tension, la concentration en sel support et en fluorures, il n'y a pas de différence considérable de longueur entre les nanotubes élaborés dans un électrolyte aqueux pendant 30 minutes ou ceux dont l'élaboration a duré une heure.

La tension appliquée permet de moduler le diamètre de façon proportionnelle dans un milieu organique, mais comme elle est limitée à 30 V lors d'une élaboration dans un électrolyte aqueux, une plus grande tension entre l'anode de titane et la cathode de platine (voir la partie expérimentale dans la **chapitre II**) augmente également le courant circulant entre les deux électrodes, ainsi que la vitesse d'oxydation du titane qui finit par se corroder à l'endroit où la densité de courant est la plus élevée au niveau de sa surface. Mais le milieu organique étant beaucoup moins conducteur électriquement et plus visqueux par rapport au milieu aqueux, ceci empêche une croissance et une dissolution rapides de l'oxyde de titane par les fluorures et induit pour la même raison des différences morphologiques nettes au niveau de l'ouverture des nt- TiO_2 et leurs bases (**Figure IV-8**).

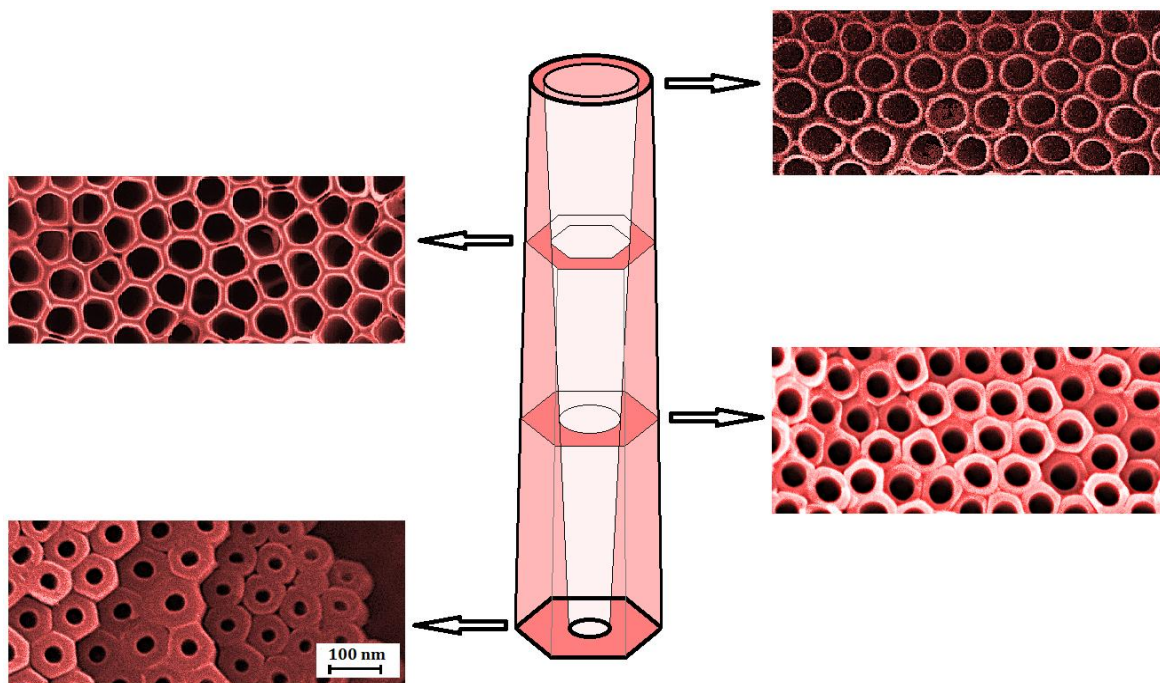


Figure IV-8 : Images en microscopie électronique à balayage de plusieurs coupes horizontales des nanotubes de TiO_2 synthétisés dans un électrolyte à base d'éthylène glycol.

La faible mobilité des ions fluorures ralentit leur migration jusqu'à la base de ces nt- TiO_2 et sur la **Figure IV-8** nous observons effectivement des ouvertures circulaires à leur base dont le diamètre est beaucoup plus faible par rapport aux ouvertures à la surface de ces nanotubes, d'un facteur 1:3.

En outre, il est facile de remarquer l'arrangement compact et hexagonal de ces nanotubes à la base, alors que cet arrangement est plus espacé à la surface et les nanotubes n'ont plus leur forme hexagonale. Cette différence provient d'un manque d'espace lorsque les ions fluorures débutent la dissolution de ces nanotubes par leur base.

La forme hexagonale étant la plus idéale pour les réseaux compacts (très répandue dans la nature, ruche des abeilles, écailles des tortues, facettes des yeux des insectes...), les nanotubes de TiO_2 s'arrangent de cette façon pour former un réseau compact, auto-ordonné. En croissant, la dissolution plus rapide de l'oxyde en surface par les ions fluorures (qui sont plus concentrés en surface) les espace les uns des autres et le réseau compact s'altère, conduisant à des nanotubes adoptant une morphologie plutôt circulaire, pour diminuer leur énergie surfacique individuelle (géométriquement c'est la forme idéale pour tous les objets individuels séparés dans la nature qui adopteront, tôt ou tard une forme sphérique ou circulaire comme les planètes, car le rapport surface/volume de la sphère (3D) ou d'un disque (2D) est le plus petit de toutes les formes géométriques existantes).

L'élaboration dans un électrolyte à base d'éthylène glycol permet l'application d'une gamme plus large de tensions d'anodisation afin d'obtenir plusieurs électrodes à base de nanotubes de TiO_2 de diamètres moyens différents. Ce diamètre moyen des nanotubes, la distance moyenne entre les nanotubes et le nombre moyen de ces derniers sur une surface brute donnée nous permet de calculer de façon approximative la porosité, la densité de pores et la surface développée des nanotubes à partir des images de microscopie électronique à balayage si l'arrangement géométrique des nanotubes de TiO_2 est idéalement hexagonal^(IV-28,29). Les nanotubes que nous avons élaborés respectent cette condition d'arrangement hexagonal (**Figure IV-9**).

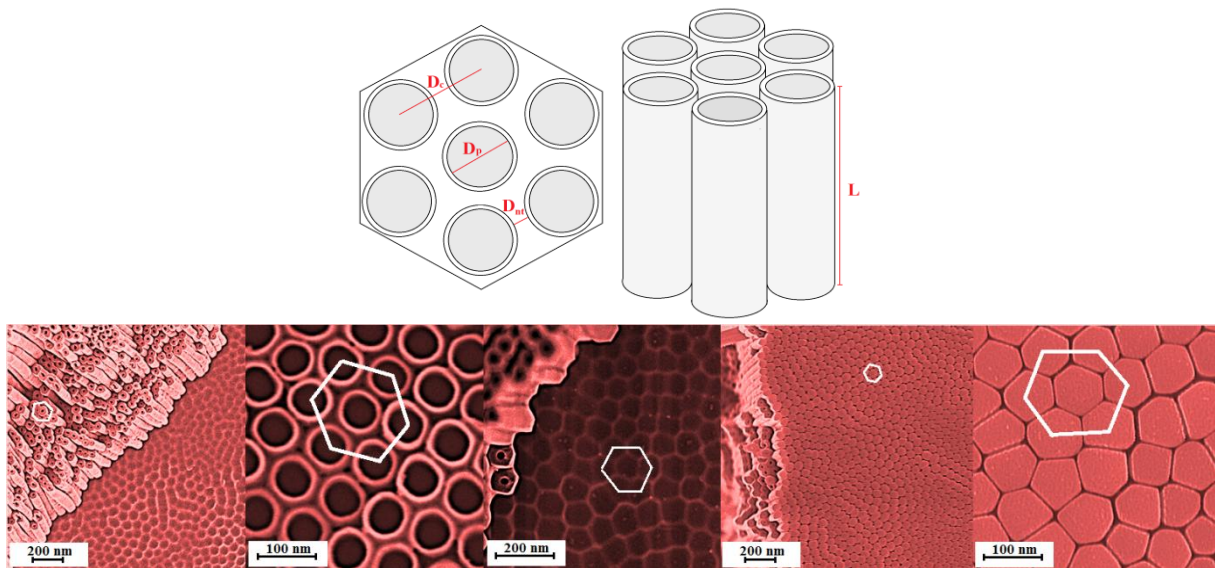


Figure IV-9 : Images en microscopie électronique à balayage des nanotubes de TiO_2 montrant l'arrangement hexagonal idéal du réseau qu'ils forment. De gauche à droite : Réseau de nanotubes et leur trace de croissance sur le substrat de titane métallique ; Zoom sur les ouvertures des nanotubes ; Zoom sur la trace de croissance des nanotubes sur le substrat de titane métallique ; La base des nanotubes ; Zoom sur la base des nanotubes.

La porosité du réseau des nanotubes de TiO_2 peut-être approximativement calculée à partir de l'équation IV-4^(IV-28,29) :

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^2 = 0,907 \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^2 \text{ (éq IV-4)}$$

P = Porosité du réseau de nanotubes

D_p = Diamètre moyen d'ouverture des tubes

D_c = Distance moyenne entre les centres de deux tubes voisins

Le diamètre d'ouverture, la distance entre les nanotubes et le nombre de ces derniers varient en fonction de la tension appliquée et de la composition du milieu électrolytique. A titre d'exemple, une électrode de nt-TiO₂ élaborée à 20 V a un diamètre moyen d'ouverture D_p de 55 nm et une distance moyenne D_c de 98 nm entre les centres de deux tubes voisins. D'après l'équation IV-4, ceci nous donne donc une porosité autour d'une valeur de 0,2856 ou 28,56% (si l'on prend une valeur de P=1 comme une porosité de 100%). L'équation IV-4 n'est valable que pour les nanotubes dont les parois extérieures se touchent^(IV-28,29) et où il n'y a pas de distance ou d'espace entre 2 tubes voisins. Les nt-TiO₂ élaborés durant nos travaux de recherche ont jusqu'à 10 nm de distance (pour l'échantillon élaboré dans un milieu organique avec une tension d'anodisation de 20V par exemple, **Figure IV-9**) entre deux nanotubes voisins et nous pouvons noter cette distance comme D_{nt} et pour le calcul de la porosité, puisqu'il faut prendre en compte ce facteur qui augmente considérablement la porosité du réseau. Donc nous avons corrigé la valeur de D_p en y ajoutant la moitié de cette distance « intertube » D_{nt}/2 afin de prendre en compte ce facteur pour le nouveau calcul et nous avons obtenu une porosité avoisinant 34% pour l'échantillon d'électrode de nt-TiO₂ élaboré avec une tension d'anodisation de 20 V. Cette porosité diminue avec la tension d'anodisation (**Figure IV-10**).

La densité de pore n quant à elle peut être calculée à partir de l'équation IV-5^(IV-28,29). Ce paramètre noté n représente le nombre de pores contenus sur une surface d'électrode brute nt-TiO₂ de 1 cm².

$$n = \frac{2.10^{14}}{D_c^2 \sqrt{3}} \text{ (éq IV-5)}$$

Grâce à l'équation IV-5 nous pouvons donc calculer la densité de pores sur un réseau donné de nanotubes de TiO₂ occupant 1 cm² brute et si nous prenons le même échantillon d'électrode de nt-TiO₂ élaboré à 20 V dont nous avons calculé précédemment la valeur de la porosité, nous obtenons une valeur de n autour de 1,20.10¹⁰. A l'instar de la porosité P, la densité de pores n diminue également avec la tension d'anodisation (**Figure IV-10**). Considérant le modèle idéal des nt-TiO₂ ayant une morphologie conique et leur arrangement de type hexagonal (**Figure IV-9**), la surface développée par ce réseau de nanotubes sur une surface brute de 1 cm² peut être calculée par l'équation équation IV-6.

$$S_{dev}=2\pi L n(r+R) \text{ (éq IV-6)}$$

L : longueur moyenne d'un tube

n : densité de pores = nombre de tubes par cm²

r : rayon intérieur d'ouverture

R : rayon extérieur d'ouverture

D'après l'équation IV-6, le rapport surface développée/ surface brute dépend de trois paramètres différents, à savoir la longueur L des tubes qui est dépendante du temps d'anodisation, la densité de pores n (par cm²) qui est dépendante de la tension d'anodisation et les diamètres intérieur et extérieur (r et R) des ouvertures, eux aussi dépendant de la tension d'anodisation. Donc ce sont la longueur et tension d'anodisation qui influent directement sur la surface développée des nt-TiO₂. En admettant une longueur moyenne des tubes à L = 12 μm (valeur déterminée à partir des micrographies MEB), nous trouvons un rapport de surface développée des nt-TiO₂ de 526 cm² sur une surface géométrique brute de 1 cm² de substrat. Il s'agit donc d'un facteur dépassant 500 pour un échantillon élaboré avec une tension d'anodisation de 20 V (correspondant à un diamètre de pore (=D_p+D_{nt}/2) de 60nm). Ce rapport diminue à environ 200 si l'on augmente la tension d'anodisation à 70 V (**tableau IV-2**).

Si nous fixons la tension d'anodisation à 20 V en variant le temps d'anodisation, donc la longueur des tubes, nous observons que ce rapport S_{développée}/S_{brute} des nanotubes de TiO₂ passe de 500 pour 12 μm à 1400 pour 32 μm (**Figure IV-10**). Il est possible d'augmenter drastiquement ce facteur S_{développée}/S_{brute} en effectuant des anodisations très longues en choisissant un milieu

électrolytique optimisé, de telle manière qu'il a été possible de faire croître ces nanotubes dans un milieu organique jusqu'à 1000 μm dans la littérature^(IV-30). Mais pour nos travaux de recherche nous nous sommes arrêtés à des longueurs en dessous de 12 μm , pour des questions d'adhérence au substrat de titane métallique, de stabilité mécanique des électrodes, mais aussi d'absorption lumineuse qui n'est effective que jusqu'à des profondeurs de 3 μm ^(IV-31).

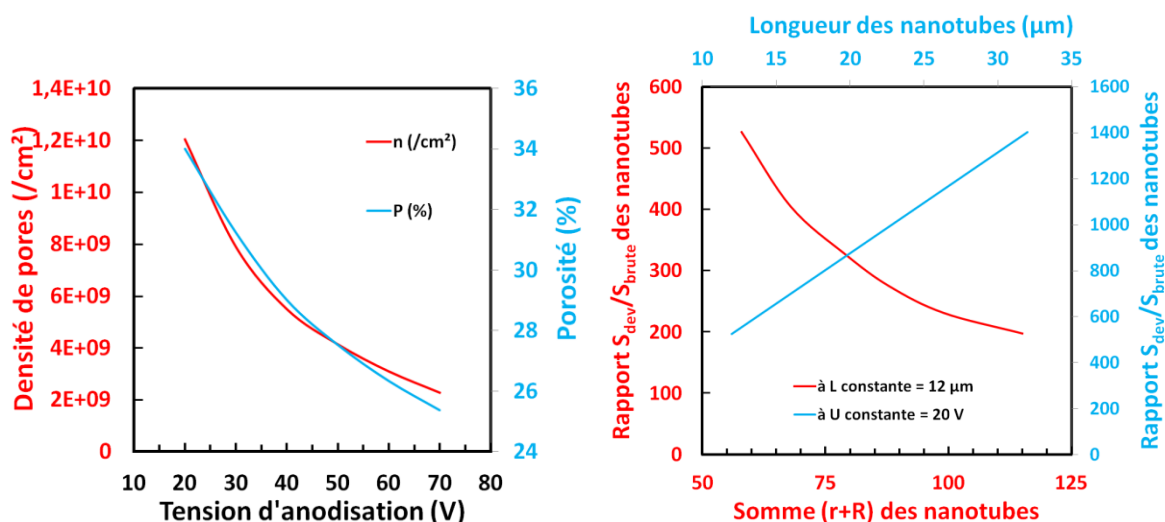


Figure IV-10 : A gauche, la diminution de la porosité et de la densité de pores des nt-TiO₂ en fonction de la tension d'anodisation (à gauche). A droite, le rapport de la surface développée des nt-TiO₂ par rapport à la surface brute de substrat en fonction des rayons intérieur/extérieur des nanotubes (en rouge) et en fonction de la longueur de ces nanotubes (en bleu).

D'après la **Figure IV-10**, nous observons que l'allure des courbes $n=f(U)$, $P=f(U)$ et $S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}=f(r+R)$ (cette dernière peut être également vue comme $S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}=f(U)$ car les rayons interne et externe de l'ouverture des nt-TiO₂ sont directement dépendants de la tension d'anodisation) est toujours de forme $y=k/x$, descendante avec l'augmentation de la tension d'anodisation. Ainsi il est possible d'en déduire que pour avoir une plus grande porosité, de nombre de tubes par unité de surface et aussi un plus grand rapport d'aspect ($S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}$), il faut privilégier les électrodes élaborées à « basses » tensions, comme à 20-30 V. A tension constante, l'augmentation du temps d'anodisation augmente également le rapport $S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}$, comme il est possible de le voir d'après la courbe $S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}=f(t)$ (graphe de droite, **Figure IV-10**).

Les calculs de ces paramètres (n , P et $S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}$) sur les électrodes élaborées à 20 V ont été également effectués pour les échantillons élaborés à 30, 40, 50, 60 et 70 V. Les résultats de ces calculs sont présentés au **tableau IV-2**.

Tableau IV-2 : Paramètres calculés sur les échantillons de nt-TiO₂ suivant la tension d'anodisation.

U (V)	$D_p+D_{nt}/2$ (nm)	D_c (nm)	P (%)	n (pour 1 cm²)	$S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}$ pour L=12 μm
20	60	98	34,00	$1,20 \cdot 10^{10}$	525,80
30	71	121	31,22	$7,89 \cdot 10^9$	404,36
40	82	145	29,00	$5,5 \cdot 10^9$	327,13
50	92	167	27,5	$4,14 \cdot 10^9$	274,71
60	104	193	26,33	$3,10 \cdot 10^9$	231,40
70	119	225	25,36	$2,28 \cdot 10^9$	197,77

Une fois les caractérisations par Microscopie Electronique à Balayage, ainsi que les calculs des paramètres d'intérêt (n , P et $S_{\text{dev}}/S_{\text{brute}}$) effectués sur les électrodes de nt-TiO₂, nous nous sommes intéressés à la topographie de surface de ces réseaux de nanotubes. La technique utilisée est la microscopie à force atomique (AFM). Les caractérisations par AFM conduites sur des surfaces de 2 μm x 2 μm ont révélé la topographie de ces réseaux de nanotubes de TiO₂.

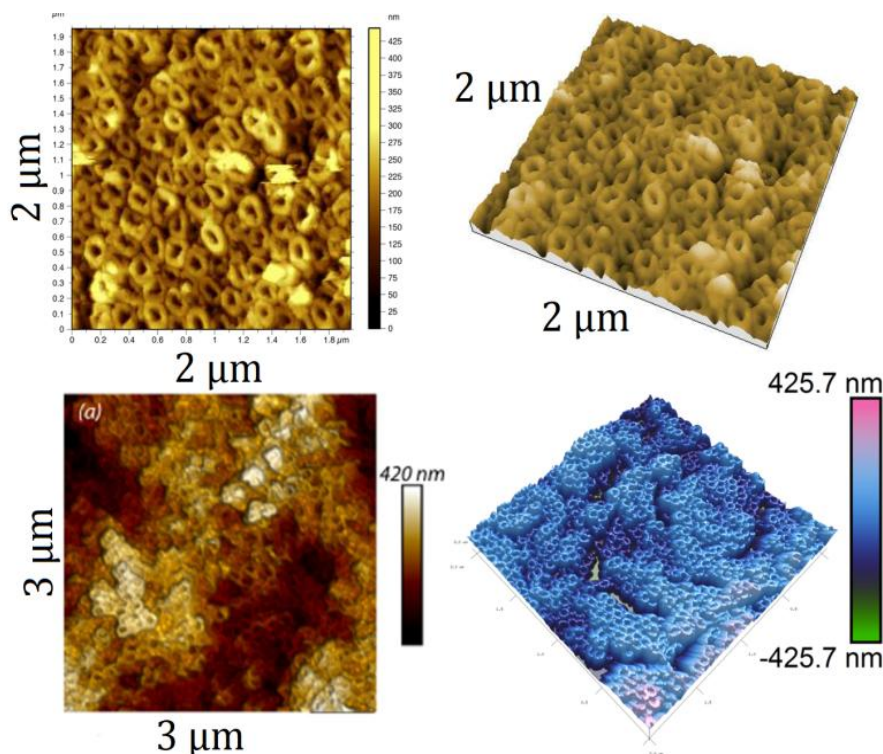


Figure IV-11 : Images obtenues par AFM des nanotubes de TiO_2 montrant leur topographie et leurs hauteurs respectives représentées par une barre de contraste allant jusqu'à des valeurs de 425 nm.

La topographie ainsi observée sur la Figure **IV-11** montre un ordre à longue distance du réseau de nanotubes, mais également une certaine irrégularité entre les hauteurs des nanotubes et indique qu'à l'issue de l'anodisation il est fort possible d'avoir ces irrégularités de hauteurs en surface si le polissage des feuilles de titane au début de l'anodisation n'est pas homogène, puisque les microcreux et les microbosses laissés par la feuille abrasive induisent cette différence de hauteur tout au long de l'anodisation. En outre, ceci peut également venir d'une différence de lignes de courant entre la cathode de platine et l'anode de titane métallique qui ne seraient pas parfaitement parallèles, mais ceci reste peu probable du fait de leur parfaite planéité et de leur emplacement fixé dans la cellule d'anodisation. Les électrodes formant des réseaux ordonnés de nanotubes de TiO_2 ont également été analysées par Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Energie (EDS) pour déterminer leur composition chimique (**Figure IV-12**).

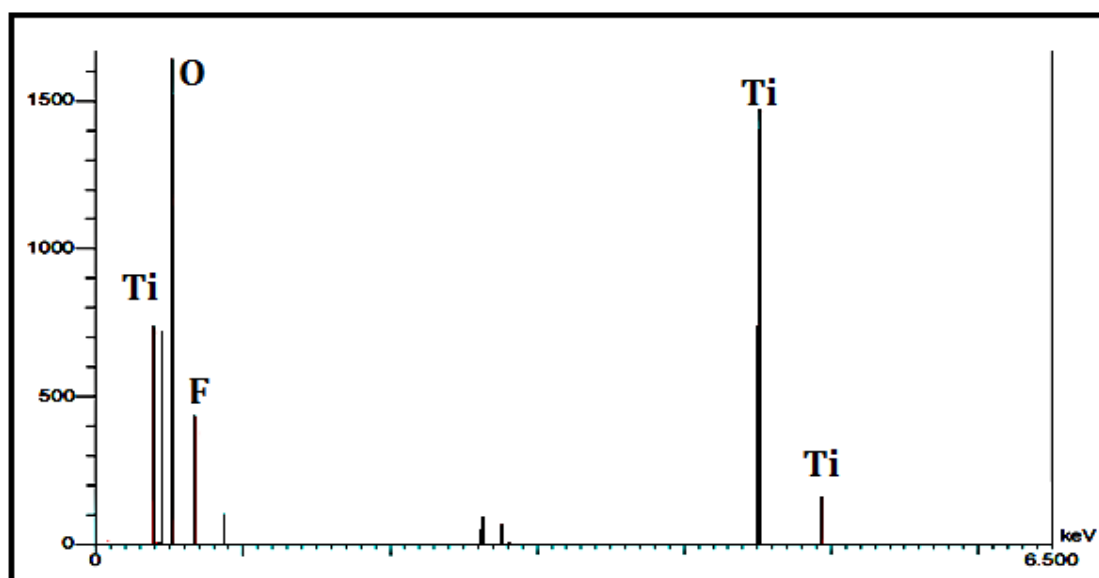


Figure IV-12 : Spectre EDS des nanotubes de TiO_2 élaborés dans un milieu organique avec 0,5 wt% de F^- et 2%wt H_2O .

D'après le spectre EDS présenté sur la **Figure IV-12**, les éléments attendus sont présents dans la structure chimique des électrodes élaborées, en particulier le titane et l'oxygène dont les pics principaux sont les plus intenses. Leurs hauteurs respectives ne permettent pas de tirer des informations quantitatives du fait de la faible masse de ces atomes. La technique EDS peut être utilisée pour une analyse quantitative des éléments lourds dont les intensités de pics peuvent être directement comparées entre elles^(IV-32), mais pour les éléments dits légers, tels que l'oxygène, cette comparaison directe serait peu pertinente.

Nous pouvons par contre affirmer que le titane dont le pic le plus intense apparaît vers 4,5 keV et l'oxygène dont le pic apparaît vers 0,5 keV sont les éléments principaux détectés, suivi de fluor donc le pic apparaît vers 0,7 keV. Quelques pics de faible intensité vers 2,6 keV et 2,8 keV sont attribués aux impuretés comme des chlorures qui ont pu contaminer légèrement les échantillons lors des étapes de rinçage. Le pic du fluor à 0,7 keV est attribué à la présence de fluorures dans l'électrolyte utilisé pour l'anodisation.

Afin d'obtenir des informations structurales et cristallographiques des nanotubes de TiO_2 , une analyse par diffraction de rayons X a été effectuée avant et après le recuit des électrodes de nt- TiO_2 sous air à 450°C pendant 2 heures avec une rampe en température de 5°C/min, suivi d'un refroidissement naturel. En effet, pour améliorer l'activité photocatalytique des nt- TiO_2 , il est nécessaire de leur appliquer un traitement thermique (recuit) afin les cristalliser^(IV-34), les nanotubes étant amorphes lors de leur élaboration. La phase amorphe du TiO_2 est peu réceptive à la lumière^(IV-35). Les phases rutile et anatase sont toutes les deux photoactives, mais l'anatase est la phase la plus sensible à la lumière et c'est la phase recherchée lors du recuit des électrodes amorphes synthétisées, même si les études récentes montrent qu'une fraction de la phase rutile dans la phase anatase montre encore de meilleures propriétés photocatalytiques que la phase anatase seule^(IV-36). La phase anatase est cinétiquement métastable et sous pression atmosphérique (10^5 Pa) et à partir de 510-520°C elle se transforme de façon irréversible en phase rutile, la phase la plus stable thermodynamiquement, ce qui veut dire qu'une fois la transformation effectuée, celle-ci est définitive^(IV-37).

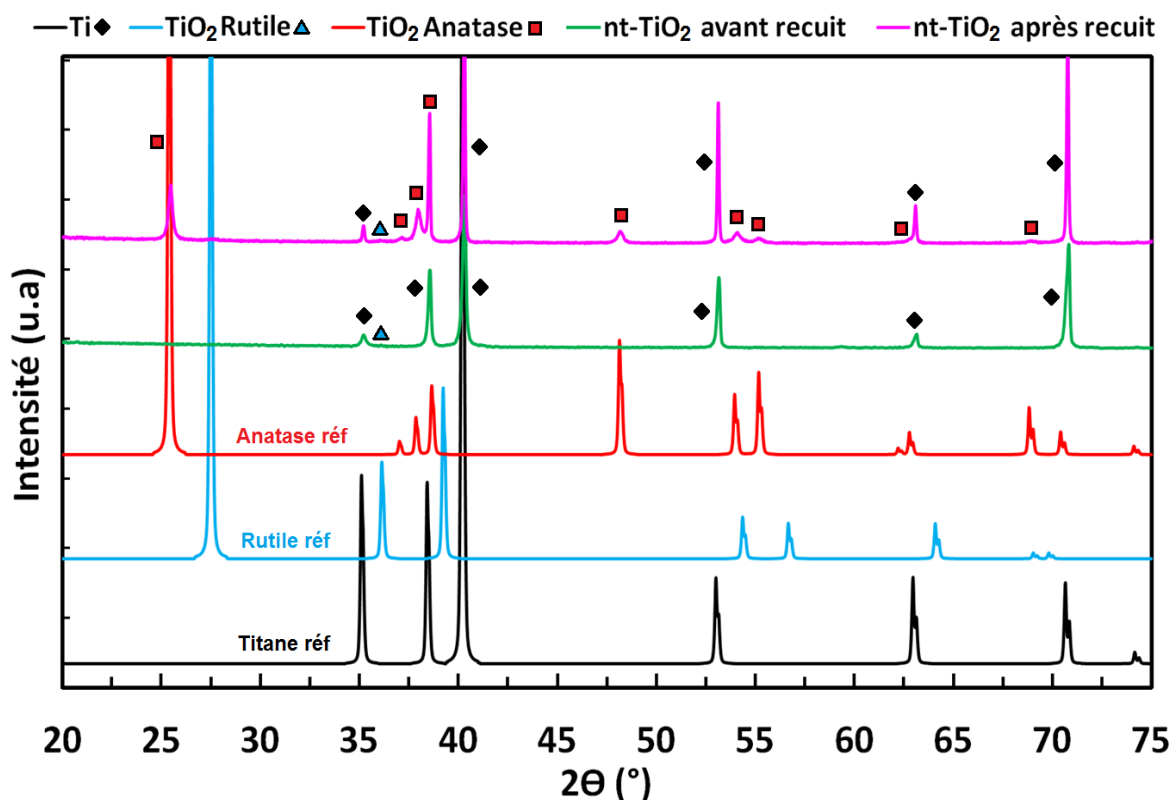


Figure IV-13 : Diffractogrammes de rayons X des nt- TiO_2 avant (vert) et après (rose) recuit sous air à 450°C pendant 2h,

superposés aux références des phases pures, à savoir le titane métallique (noir), la phase rutile (bleu) et la phase anatase (rouge).

Les diffractogrammes obtenus pour les électrodes de nt-TiO₂ avant et après recuit présentés sur la **Figure IV-13** ont montré une cristallisation de l'oxyde de titane qui est visible grâce aux nouveaux pics observés. Les trois diffractogrammes pris comme références, à savoir celui correspondant au titane métallique, à la phase rutile et à la phase anatase permettent d'identifier l'origine de chaque pic sur les diffractogrammes de nt-TiO₂ (**Figure IV-13**) qui sont superposés et qui ont été obtenus avant et après le recuit sous air à 450° pendant 2 heures d'un même échantillon.

La différence entre les deux diffractogrammes correspondant à l'électrode de nt-TiO₂ avant et après recuit (**Figure IV-13**) est l'absence quasi-totale de pics de TiO₂ sur le diffractogramme obtenu avant recuit, que ce soit issu de la phase anatase ou de la phase rutile. Sur ce diffractogramme qui a été obtenu suite à l'analyse d'un échantillon de nt-TiO₂ avant le recuit, on observe quand-même des pics situés vers 35°, 38°, 40°, 53°, 63°, et 71° qui sont par contre tous dus au substrat métallique en titane, puisque ce diffractogramme se superpose parfaitement au diffractogramme de référence de titane pur analysé séparément (**Figure IV-13**).

Concernant le diffractogramme qui est issu de l'analyse d'un échantillon de nt-TiO₂ recuit pendant 2 h à 450°C sous air (**Figure IV-13**), nous observons toujours les pics du substrat métallique de titane vers 35°, 38°, 40°, 53°, 63°, et 71°, mais plusieurs nouveaux pics font leur apparition également. La comparaison avec les diffractogrammes de référence de rutile et de l'anatase permet de visualiser l'obtention de la phase anatase grâce aux nouveaux pics, à savoir à celui de 25°, à ceux du triplet qui apparaît vers 38°, à celui de 48°, à ceux du doublet qui apparaît vers 55° et à celui de 69°.

Ainsi, il est possible de dire que la phase anatase est bien celle obtenue après le recuit des échantillons d'électrode à base de nt-TiO₂.

Pour améliorer l'activité photocatalytique des nt-TiO₂, nous avons également dopé une partie des électrodes par le carbone en ajoutant une source de carbone inorganique (Na₂CO₃) en quantité très faible (0,03 M) à l'électrolyte utilisé au cours de l'anodisation électrochimique du titane. Ainsi, pendant la croissance de l'oxyde de titane, le carbone issu des ions carbonates s'insère dans la matrice cristallographique du TiO₂ et d'après les recherches faites dans la littérature, non seulement ceci augmente la conductivité électrique des nt-TiO₂, mais diminue aussi la bande interdite du TiO₂ à des valeurs où les électrodes de nt-TiO₂ commencent à absorber dans le spectre de la lumière visible^(IV-25,26,27).

Pour les échantillons d'électrodes de nt-TiO₂ dopés au carbone (grâce au carbonate de sodium dissout dans l'électrolyte d'anodisation, voir le chapitre 2, partie anodisation électrochimique), aucune différence majeure n'a été détectée sur les diffractogrammes des échantillons dopés comparés à ceux non dopés. Ceci s'explique par la petite taille du carbone qui ne modifie pas les distances interatomiques Ti-O lors de son insertion dans la structure cristallographique pour être détecté ensuite par un déplacement de pics de TiO₂ sur l'axe des degrés.

IVA₃. Analyse de surface par Spectroscopie Photoélectronique X ou XPS

Des analyses XPS (Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) ont permis d'analyser la surface et l'état d'oxydation du titane dans la structure des nt-TiO₂ et la présence d'autres éléments chimiques. L'électrode de titane métallique, lors de l'anodisation, s'oxyde et se retrouve à l'état d'oxydation +IV, lié à l'oxygène, mais une très petite fraction des atomes de titane peut ne pas s'oxyder et peut se trouver ainsi à l'état d'oxydation +III.

Pour l'oxygène, il se trouvera toujours à l'état d'oxydation -II, mais les pics issus de la déconvolution du pic principal de l'oxygène peuvent se différencier par leur hauteur et leurs positions sur l'axe des énergies de liaison, ce qui peut donner des informations cruciales sur la nature de liaison qu'ils font avec les atomes avoisinants.

Outre le titane et l'oxygène, le carbone peut également apparaître, que la détection de sa présence soit désirée dans le cas d'un dopage ou pas désirée dans le cas d'une contamination au carbone organique, cette dernière étant très fréquente, dû à l'abondance du carbone au laboratoire, venant principalement des solvants de lavage, mais aussi de poussières et d'impuretés organiques qui tous contiennent du carbone ayant des liaisons C-C.

Ces analyses XPS ont été effectuées pour 5 points différents à la surface de l'échantillon à analyser, à la fois pour un échantillon non-dopé au carbone et non recuit, un échantillon dopé et non recuit et enfin un échantillon dopé et recuit. Ils sont présentés sur la **Figure IV-14**.

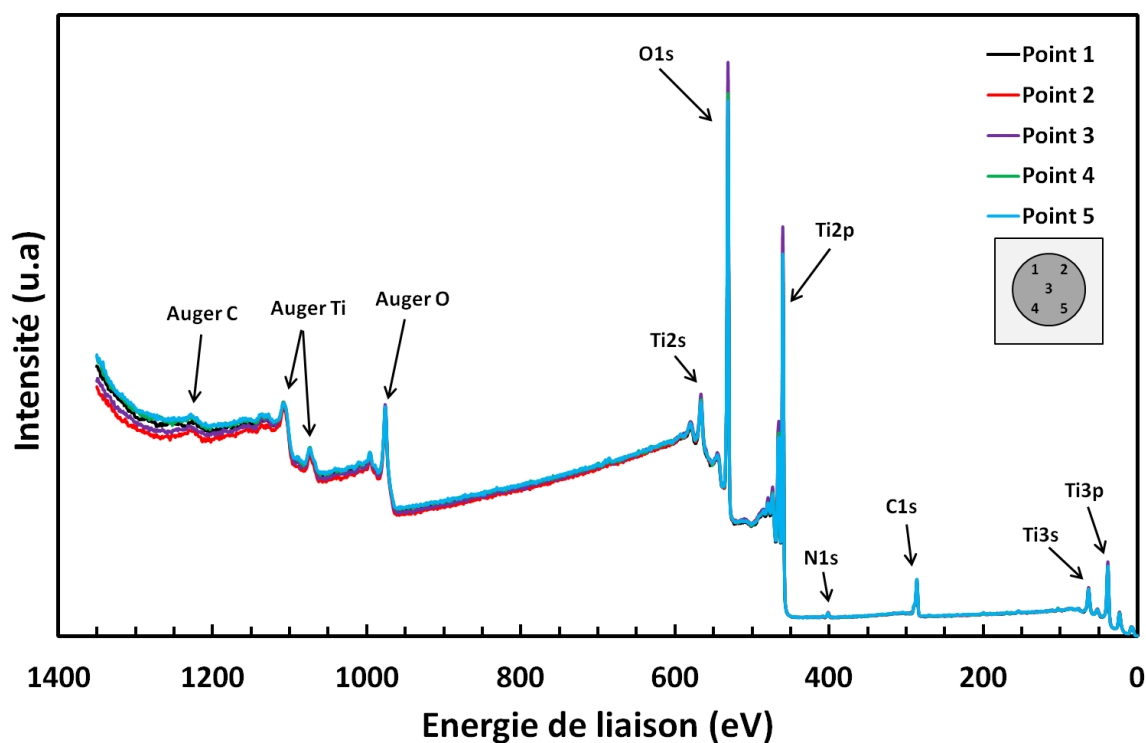


Figure IV-14 : Superposition de 5 spectres d'analyses XPS réalisés sur 5 points différents d'une électrode recuite (phase anatase) de nt-TiO₂

Le spectre XPS montré sur la **Figure IV-14** permet d'identifier les éléments attendus comme le titane ou l'oxygène qui apparaissent respectivement vers 460 eV et 530 eV. En plus de ces pics principaux, des pics provenant de l'azote et du carbone sont également identifiés respectivement vers 280 eV et 400 eV. Celui de l'azote apparaissant vers 280 eV est négligeable, il est de très faible intensité.

L'agrandissement de chaque pic provenant d'un élément différent permet de proposer une déconvolution sous forme de doublets ou de singulets (**Figure IV-15**), chacun ayant une énergie de liaison différente, permettant ainsi d'identifier la nature des liaisons chimiques entre l'élément en question et l'élément auquel il est lié au sein de la structure cristallographique de l'échantillon considéré. Ainsi, il est possible de dire de façon qualitative (et en moindre mesure de façon quantitative) quelle sont les fractions représentant telle ou telle liaisons.

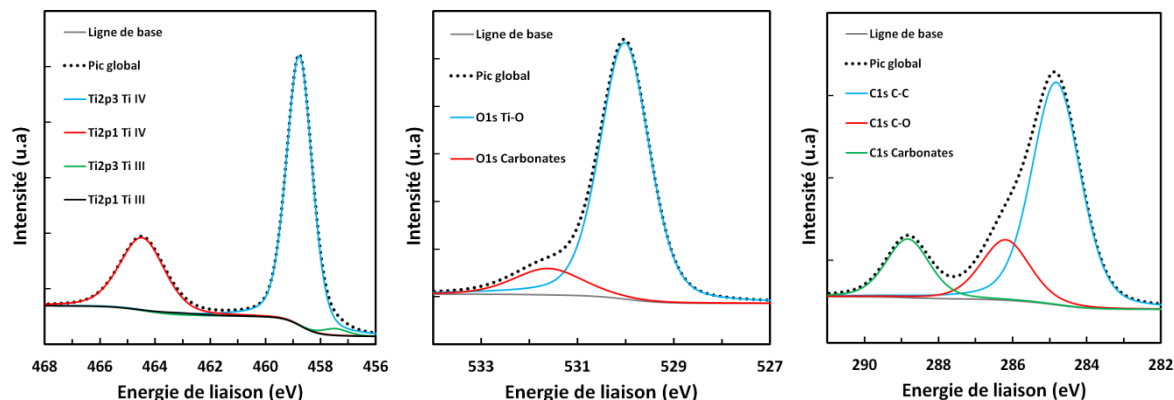


Figure IV-15 : Vue agrandie et décomposition des pics globaux de titane, de l'oxygène et du carbone du spectre XPS des nt-TiO₂ recuits (phase anatase).

La décomposition du pic Ti 2p du titane sur la **Figure IV-15** pour un échantillon recuit (phase anatase) montre que la grande majorité du pic global du titane est attribuée au titane tétravalent Ti2p3 et Ti2p1 (458,5 eV et 464,5 eV). Autour de 457,5 eV, une contribution de faible intensité pourrait être attribuée à la présence de titane trivalent.

Concernant l'oxygène O 1s, il se décompose entre un pic principal attribué à la liaison Ti-O à 530 eV et un autre pic venant de l'oxygène lié au carbone qui apparait vers 531,5 eV. Le pic du carbone C 1s peut être décomposé majoritairement sous forme d'une contribution correspondant au carbone inorganique (286,1 eV) et d'une autre correspondant au carbone organique (284,6 eV). Il est possible de dire que la majorité du carbone présent en tant qu'impureté dans cet échantillon a une origine organique, puisque le pic de plus forte intensité, ici celui apparaissant vers 286,1 eV, correspond aux liaisons C-C.

Pour les échantillons dopés au carbone par les carbonates solubles dans l'électrolyte utilisé lors de la synthèse par anodisation, l'analyse de surface par XPS a été menée de la même manière, sur 5 points différents de la surface de l'échantillon (**Figure IV-16**). Les cinq spectres obtenus se superposent parfaitement, ce qui révèle l'homogénéité chimique des niveaux supérieurs des nt-TiO₂.

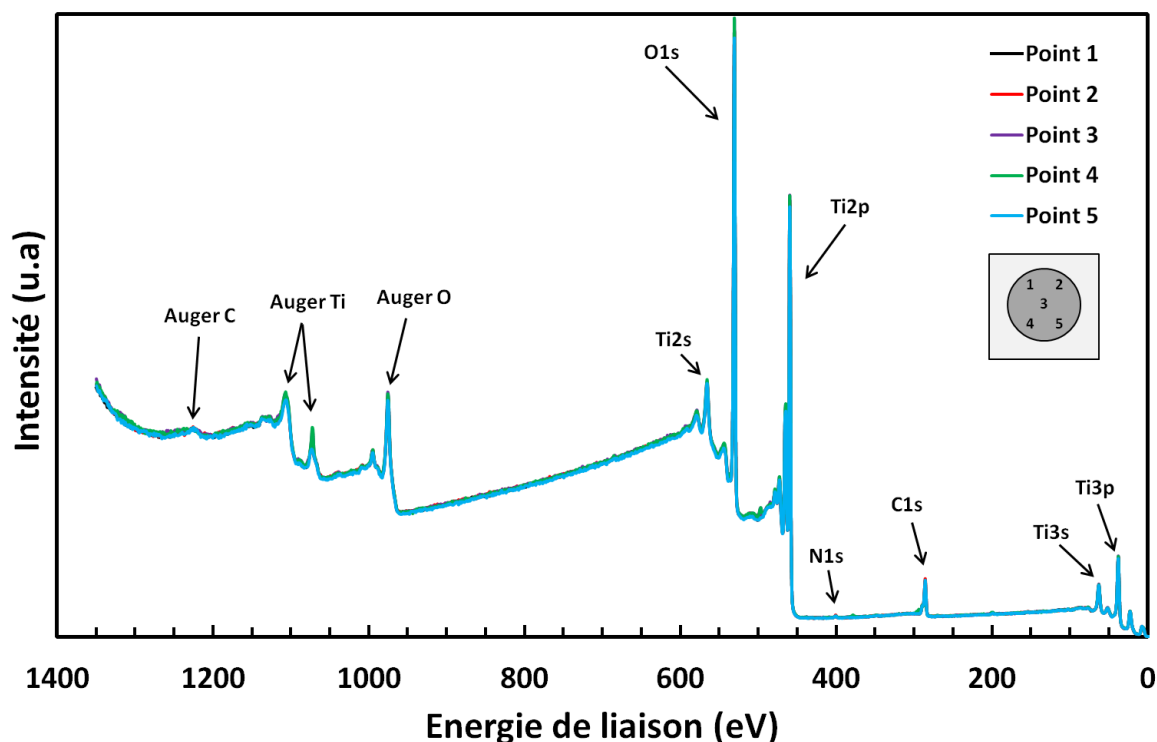


Figure IV-16 : Superposition de 5 spectres d'analyses XPS réalisés en 5 points différents d'une électrode de nt-TiO₂ dopée au carbone et recuite à 450°C sous air pendant 2 heures

La comparaison avec les spectres issus des échantillons non-dopés révèle une signature chimique assez similaire. L'azote N 1s possède un pic caractéristique à 400 eV, négligeable par rapport aux pics principaux du titane Ti 2p (460 eV) et d'oxygène O 1s (530 eV). Le pic du carbone C 1s qui apparaît vers les 285 eV et sa déconvolution, sont sensiblement équivalents aux observations effectuées sur l'échantillon non-dopé. (**Figure IV-15**).

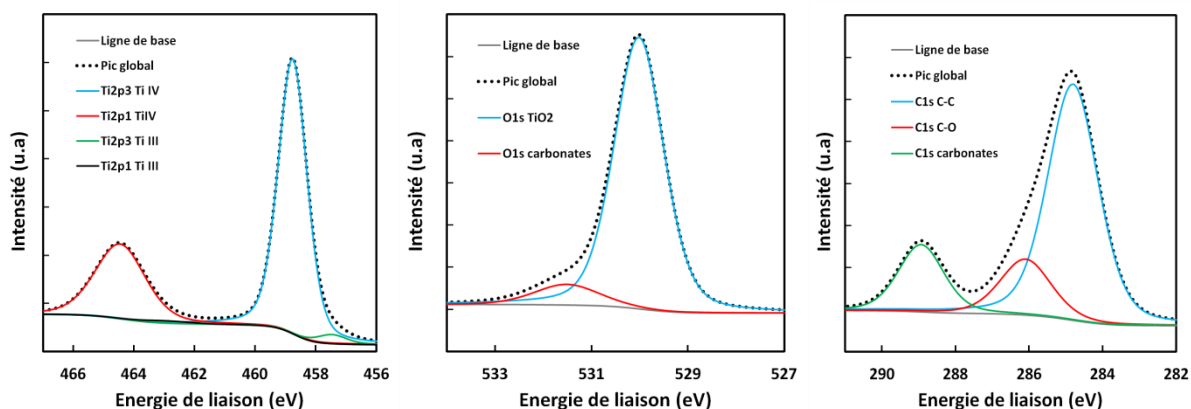


Figure IV-17 : Vue agrandie et décomposition des pics globaux de titane, de l'oxygène et du carbone du spectre XPS des nt-TiO₂-(phase anatase) dopés au carbone.

S'agissant du pic correspondant au titane Ti 2p, de l'oxygène et du carbone pour un échantillon de nt-TiO₂ dopé au carbone et recuit (phase anatase) (**Figure IV-17**) montre que même après le recuit à 450°C sous air pendant 2 heures, la fraction infime du titane +III (trivalent) dont le pic apparaît vers 457,5 eV ne disparaît pas complètement par oxydation en titane +IV (tétravalent) et reste dans la matrice de la structure cristallographique. Ce pic aplati appartenant au titane trivalent a presque le même rapport de hauteur par rapport au pic global sur l'échantillon dopé (**Figure IV-17**) que non dopé (**Figure IV-15**), marquant encore la ressemblance chimique les 2 échantillons qui a été rendue possible par le même traitement thermique et nous pensons que la cristallisation sous air à haute température (450°) permet d'oxyder une partie du titane trivalent en titane tétravalent et laisse

toujours la même « quantité » de titane trivalent qui devient par la suite difficile à oxyder.

La décomposition du pic de l'oxygène pour cet échantillon dopé au carbone et recuit montre également presque les mêmes fractions d'oxygène lié au titane ou au carbone avoisinant (**Figure IV-17**). La quantité d'oxygène entre 2 échantillons (dopé recuit et non dopé recuit) n'étant pas contrôlable lors du recuit, elle ne dépend finalement que de sa pression partielle dans l'atmosphère et ceci explique pourquoi les pics séparés de l'oxygène (celui de O-Ti et celui de O-C, issus de la décomposition du pic global de l'oxygène) ont toujours les mêmes allures et les mêmes fractions par rapport au pic global sur les différents échantillons.

Le spectre des pics détaillés du carbone (**Figure IV-17**) devait normalement être différent de celui de l'échantillon non dopé (**Figure IV-17**), car un sel de carbonate de sodium additionnel a été ajouté à l'électrolyte d'éthylène glycol (0,03 M Na_2CO_3) et nous nous attendions à ce que le pic du carbone lié à la liaison C-O issues des ions carbonates (286,1 eV) soit plus intense du fait de l'insertion des carbonates dans la matrice de TiO_2 afin d'augmenter la quantité des liaisons C-O attendus par rapport aux liaisons C-C qui indiquent quant à elles la présence du carbone organique.

Contre toutes attentes, l'intensité du pic lié à la liaison C-O (286,1 eV) reste quand-même largement inférieure à celle du pic lié à la liaison C-C (284,6 eV) sur l'échantillon de nt- TiO_2 dopé au carbone et recuit à 450°C sous air pendant 2 heures, et nous constatons surtout que le rapport d'intensités des pics C-O/C-C demeure à peu près quasi-identique par rapport à celui d'un échantillon non dopé. Cela veut dire qu'aux niveaux supérieurs de la surface des nanotubes de TiO_2 le carbone inorganique ayant des liaisons C-O a quitté la matrice cristallographique du dioxyde de titane sous forme de CO_2 .

Ce phénomène de « disparition » du carbone inorganique aux niveaux des nanotubes de TiO_2 peut s'expliquer par le fait que lorsque la température augmente jusqu'à 450°C et demeure à cette valeur pendant 2h sous air (qui contient jusqu'à 21% d' O_2), le carbone commence à s'oxyder à cause du O_2 de l'air et quitte les niveaux supérieurs du réseau des nanotubes de TiO_2 . Donc la fraction du carbone ayant des liaisons C-O en surface disparaît et la fraction de ce carbone issu des carbonates ayant pu s'insérer dans le cœur du réseau pour faire des liaisons C-O ne peut plus être détecté par une analyse chimique de surface, car la profondeur de sondage par XPS reste très limitée (jusqu'à 10 nm)^(IV-38).

L'abrasion du réseau des nt- TiO_2 pour descendre dans le cœur de la matrice grâce à l'argon ionisé peut être utilisée dans certains cas, notamment pour la détection des éléments résistants à l'oxydation, piégés dans la matrice cristallographique des nanotubes, mais ici ce n'est pas possible pour un élément comme le carbone qui reste très facilement oxydable. Dans ce cas, les analyses doivent se faire sur des échantillons de nt- TiO_2 dopés au carbone dans les mêmes conditions, mais qui n'ont pas été recuits sous air à 450°C pendant 2 heures, ce qui peut permettre de voir l'origine du carbone en surface et de la quantifier car le carbone en surface ne verra pas sa quantité diminuer lors des traitements thermiques de ces échantillons à haute température sous air.

L'élaboration d'une 3^{ème} série d'électrodes (1^{ère} série = nt- TiO_2 non dopés et recuits, 2^{ème} = nt- TiO_2 dopés au C et recuits) de nt- TiO_2 dopés au C mais pas recuits a été ainsi effectuée pour pouvoir lever les doutes concernant cette hypothèse d'évaporation du carbone sous forme de CO_2 lors du recuit et de pouvoir trancher entre cette oxydation du carbone de la surface ou alors l'inefficacité du dopage au carbone des électrodes de nt- TiO_2 dès le début. Les résultats d'analyse chimique de surface par XPS sont présentés sur la **Figure IV-18**.

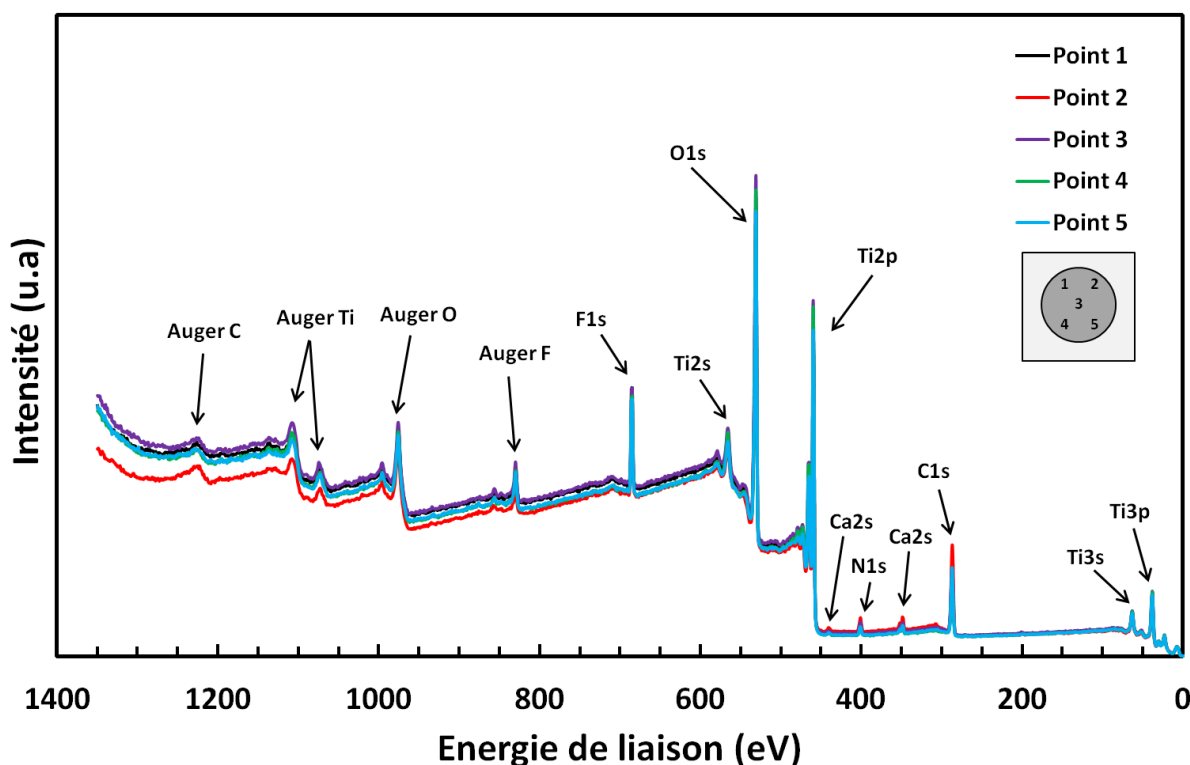


Figure IV-18 : Superposition de 5 spectres d'analyses XPS réalisés sur 5 points différents d'une électrode de nt-TiO₂ dopée au carbone mais non recuite.

Pour les échantillons dopés au carbone mais qui n'ont pas été recuits, plusieurs nouveaux pics font leur apparition sur la superposition de 5 spectres obtenus sur 5 points différents de la surface à analyser (**Figure IV-18**). Les pics du calcium qui apparaissent vers 350 eV et 448 eV sont probablement issus d'une contamination à l'eau de rinçage.

La présence du pic de l'azote apparaissant vers 400 eV est également attendue, du fait de l'omniprésence de l'azote atmosphérique.

Outre les pics principaux recherchés de l'oxygène, du titane et du carbone, nous avons vu qu'un autre pic, celui du fluor qui sort vers 680 eV. Le fluor qui est effectivement présent dans l'électrolyte d'anodisation de tous les échantillons (dopés/recuits ou non) ne sort que dans le cas des électrodes de nt-TiO₂ qui n'ont pas subi de traitement thermique. Une différence majeure apparaît avec les échantillons précédents recuits, qu'ils soient dopés au carbone ou non. Pour ces échantillons qui ont subi un traitement thermique avant les analyses XPS, nous ne trouvons aucune trace de fluor en surface, même si le fluor est clairement détecté par EDS sur ces mêmes échantillons dont le spectre a été montré sur la **Figure IV-12**.

Cette différence de détection entre ces 2 techniques est due à la température de recuit qui fait également évaporer le fluor resté aux niveaux les plus exposés à l'air, laissant uniquement les fluors piégés dans les niveaux plus bas, proches du cœur de la structure cristallographique des nt-TiO₂. Ainsi il est possible de voir la différence frappante entre ces 2 techniques d'analyse élémentaire, à savoir EDS et XPS, qui toutes les deux, sondent la surface à analyser, mais qui se différencient drastiquement par la profondeur atteinte, EDS pouvant descendre plus bas (jusqu'à 2000 nm ou 2 μ m) ^(IV-38) que XPS (limité à 10 nm) ^(IV-38).

Le pic du carbone total qui apparaît vers 290 eV (**Figure IV-18**) a un rapport de hauteurs C_{1s}/Ti_{2p} avoisinant une valeur de 1/3 qui est 3 fois plus grand que celui observé pour les échantillons thermiquement traités dont ce rapport avoisine une valeur de 1/9. Ceci confirme bien qu'il y a un

excès de carbone pour les électrodes de nt-TiO₂ non recuites dont il faudra analyser l'origine et la provenance chimique.

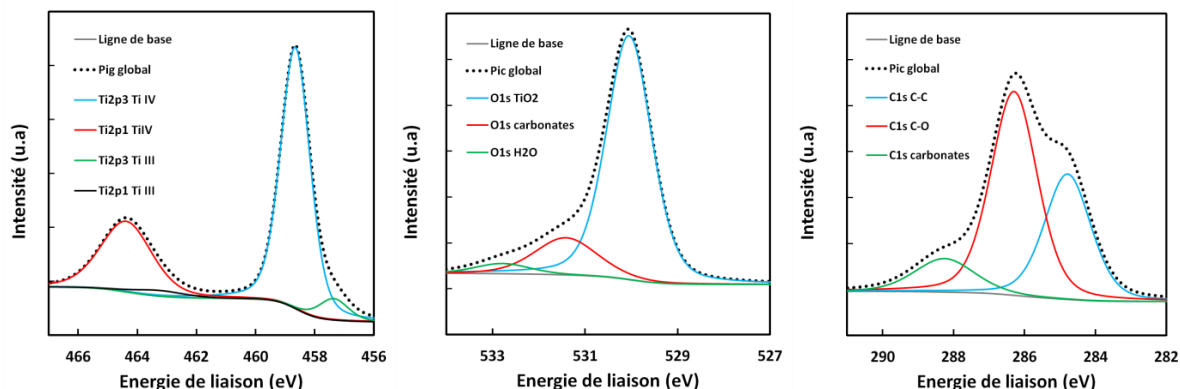


Figure IV-19 : Vue agrandie et décomposition des pics globaux de titane, de l'oxygène et du carbone du spectre XPS des nt-TiO₂ dopés au carbone, mais non recuits

Sans le traitement thermique, la fraction du titane à l'état d'oxydation +III (trivalent) par rapport à l'intensité du pic global demeure plus importante (visible par la hauteur du pic qui apparaît vers 457,5 eV) comparé à celle d'un échantillon ayant subi ce traitement thermique. Cette différence s'explique par une oxydation supplémentaire d'une partie du titane +III (trivalent) en titane +IV (tétravalent) par l'oxygène de l'air lors du recuit, diminuant ainsi sa quantité au sein de la matrice cristallographique.

Concernant l'oxygène, son pic global se déconvolue entre le pic majoritaire venant de l'oxygène lié au titane et le pic minoritaire venant de l'oxygène lié au carbone. Mais un troisième pic d'oxygène est également détecté, celui qui est lié à l'hydrogène.

Ce pic issu de la liaison O-H pour les électrodes non traitées thermiquement peut venir des terminaisons covalentes de la structure cristallographique du TiO₂ ayant des Ti-OH en surface, soit du groupement -OH issu des molécules d'eau (HOH) ou d'éthylène glycol (C₂H₄(OH)₂) adsorbées à la surface des nanotubes de TiO₂ lors de l'anodisation du titane ou simplement de l'éthanol (C₂H₅OH) de rinçage.

Ces échantillons étant totalement séchés avant les analyses XPS, la présence de l'eau, de l'éthylène glycol ou de l'alcool est peu probable et il est fort possible que ceci vienne surtout des terminaisons Ti-OH de la structure cristalline des nt-TiO₂.

La décomposition du pic du carbone concernant les échantillons dopés mais non recuits a révélé ce qui était attendu sur la **Figure IV-19**. Le pic global du carbone est composé de 3 pics séparés, chacun montrant un carbone d'origine différente. Le pic de 288,2 eV vient des carbonates non insérés et intacts. Ceci peut venir des carbonates ajoutés dans l'électrolyte qui contaminent l'échantillon ou d'une contamination venant de l'eau de rinçage. Comme ce pic est également présent pour l'échantillon de nt-TiO₂ non dopé au carbone par les carbonates, il est fort possible que ce soit une contamination due à l'eau de rinçage.

L'information plus intéressante est le rapport de hauteurs ou d'aires sous les courbes concernant les 2 autres pics principaux, à savoir le pic sortant vers 286,1 eV et venant du carbone inorganique inséré qui forme des liaisons C-O au sein de la matrice cristalline des nt-TiO₂ et l'autre pic apparaissant vers 284,6 eV, celui du carbone organique formant des liaisons C-C, venant des solvants de lavage qui contaminent l'échantillon.

Pour les échantillons non traités thermiquement, il est facile de constater que le rapport de hauteurs

entre ces deux pics (celui de 284,6 et celui de 286,1 eV) s'inverse cette fois-ci et que le pic du carbone qui vient en majorité du carbone inorganique est plus intense que celui du carbone organique contrairement aux échantillons d'électrodes de nt-TiO₂ traités thermiquement dont les mêmes spectres ont été commentés précédemment.

Ainsi l'analyse XPS confirme le dopage au carbone avec cet excès en quantité (rapport de hauteurs C_{1s}/Ti_{2p}) et surtout avec un pic de carbone inorganique qui est supérieur à celui du carbone organique. C'est donc le recuit pendant 2 heures sous air à 450°C des électrodes de nt-TiO₂ qui « supprime » (fait évaporer sous forme de CO₂) le carbone inorganique de surface pendant leur cristallisation.

Ce phénomène de suppression du carbone des oxydes métalliques (ou des carbonates métalliques) sous forme de CO₂ s'ils sont soumis à une augmentation de température est bien connue dans la littérature, par exemple il est possible de « décarboner » des carbonates tels que Ag₂CO₃, FeCO₃ ou CaCO₃ juste en les chauffant, ne laissant derrière que les oxydes correspondants.

Le dopage au carbone peut avoir des effets modificateurs sur les propriétés électriques du dioxyde de titane. Dans ce but, des analyses par la spectroscopie Raman-SERS ont été conduites sur les électrodes de nt-TiO₂ dopés et non dopés au carbone. Ces analyses permettent en particulier de rendre compte, dans une certaine mesure, de la conductivité de la surface caractérisée. Pour connaître également l'effet du traitement thermique sur la conductivité des électrodes de nt-TiO₂, les échantillons non-recuits ont également fait l'objet d'études dont les résultats sont montrés sur la **Figure IV-20**.

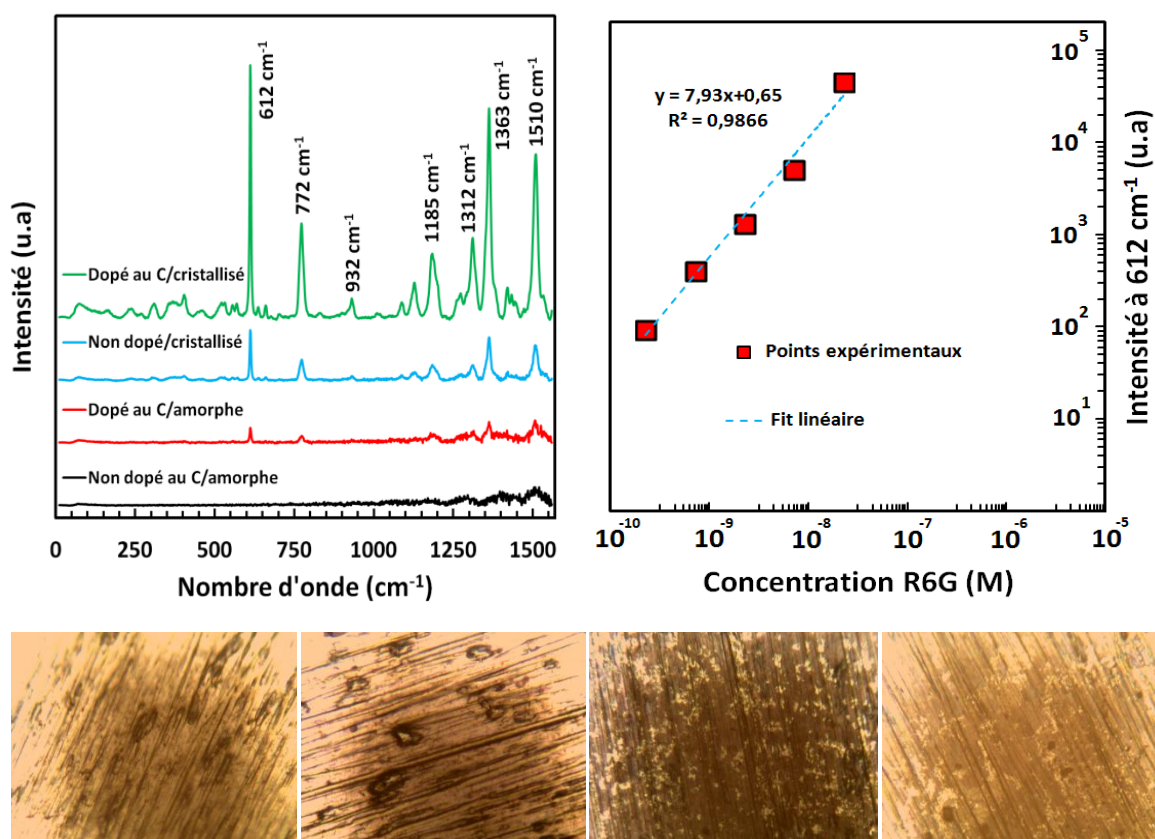


Figure IV-20 : En haut à gauche : L'augmentation du signal Raman-SERS en fonction de l'amélioration physico-chimique des électrodes de nt-TiO₂, visible par superposition des spectres Raman-SERS des électrodes de nt-TiO₂ modifiées, cristallisées et non cristallisées avec les variantes dopées et non dopées au carbone. En haut à droite : Amélioration de l'intensité du pic le plus intense (612 cm⁻¹) en fonction de la concentration en R6G (Rhodamine 6G, molécule fluorescente utilisée pour améliorer les signaux détectés). En bas : Etats de surface macroscopique de la zone sondée, de gauche à droite, nt-TiO₂ non dopés et non cristallisés, nt-TiO₂ dopés au carbone mais non cristallisés, nt-TiO₂ non dopés mais cristallisés et nt-TiO₂ dopés au carbone et cristallisés.

La superposition des quatre spectres Raman-SERS (**Figure IV-20**) appartenant aux différents échantillons de nt-TiO₂ confirme bien qu'il y a des différences notables de conductivité électrique par augmentation de l'intensité des signaux détectés dues aux modifications physico-chimiques apportées aux électrodes.

L'amélioration du signal Raman-SERS de l'électrode de nt-TiO₂ non dopée et non cristallisée en signal venant d'une électrode de nt-TiO₂ non dopée mais cristallisée montre bien que le traitement thermique induisant une cristallisation de l'oxyde de titane en augmente la conductivité électrique.

En outre, la comparaison entre le signal venant d'une électrode de nt-TiO₂ non dopée mais cristallisée avec le signal venant d'une de nt-TiO₂ dopée au carbone et cristallisée montre également une exacerbation du signal obtenu, preuve d'une amélioration nette de la conductivité au sein du cristal si l'électrode en question est dopée au carbone.

IVA₄. Caractérisations photoélectrochimiques des nt-TiO₂

Les électrodes ainsi synthétisées ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation de leurs propriétés photoélectrochimiques. Ces caractérisations ont été conduites dans deux milieux différents, à savoir dans un électrolyte aqueux contenant du sulfate de sodium (Na₂SO₄) de concentration 0,1 M et dans un milieu acétonitrile (CH₃CN) contenant de l'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium (N(C₄H₉)₄PF₆) de concentration 0,1 M également, en tant que sel d'électrolyte support.

Les échantillons ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique en absence de lumière, sous illumination constante et sous illumination clignotante et périodique. La source de lumière pendant son utilisation a été d'abord positionnée derrière un filtre UV qui ne laisse passer que la partie visible de la lumière (qui se trouve entre 400 nm et 800 nm) venant du simulateur de spectre solaire et ensuite elle a été employée sans filtre, laissant passer l'ensemble du spectre lumineux avec la partie des ultraviolets, qui descendent en dessous des 400 nm.

Lorsque les caractérisations par voltampérométrie cyclique sont faites dans un milieu aqueux (**Figure IV-21**), la fenêtre de potentiels limitant le domaine de balayage est entre la réduction des protons et l'oxydation des hydroxyles, tous les deux provenant de l'eau. Théoriquement cette fenêtre de potentiels se trouve respectivement entre $E = -0,06\text{pH}$ pour la réduction des protons en dihydrogène et $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ pour l'oxydation des hydroxyles en dioxygène.

En dehors de cette fenêtre potentiel, il est difficile, voire quasi-impossible de détecter les autres réactions redox, car les courants affichés correspondent à la somme de tous les courants qui sont présents dans une même plage de potentiels, c'est la raison pour laquelle l'eau constituant le milieu d'analyse lui-même, son courant sera beaucoup plus important que celui des autres espèces qui se retrouvent en moindre quantité dans le milieu.

Le sulfate de sodium utilisé comme un sel support ne joue que le rôle de porteur de charges entre l'électrode de travail, qui ici, est faite de nt-TiO₂ et la contre-électrode qui est faite d'une feuille de platine. Les potentiels théoriques de la réduction des ions Na⁺ et de l'oxydation des ions SO₄²⁻ se trouvant en dehors des potentiels redox du proton et de l'hydroxyle, ce sel ne jouera que le rôle de spectateur au niveau électrochimique, car la réduction du Na⁺ en Na (-2,71 V/ENH)^(IV-39,40) et l'oxydation du SO₄²⁻ en S₂O₈²⁻ (2,01 V/ENH)^(IV-40) sont beaucoup plus difficiles que les réactions redox concernant l'eau.

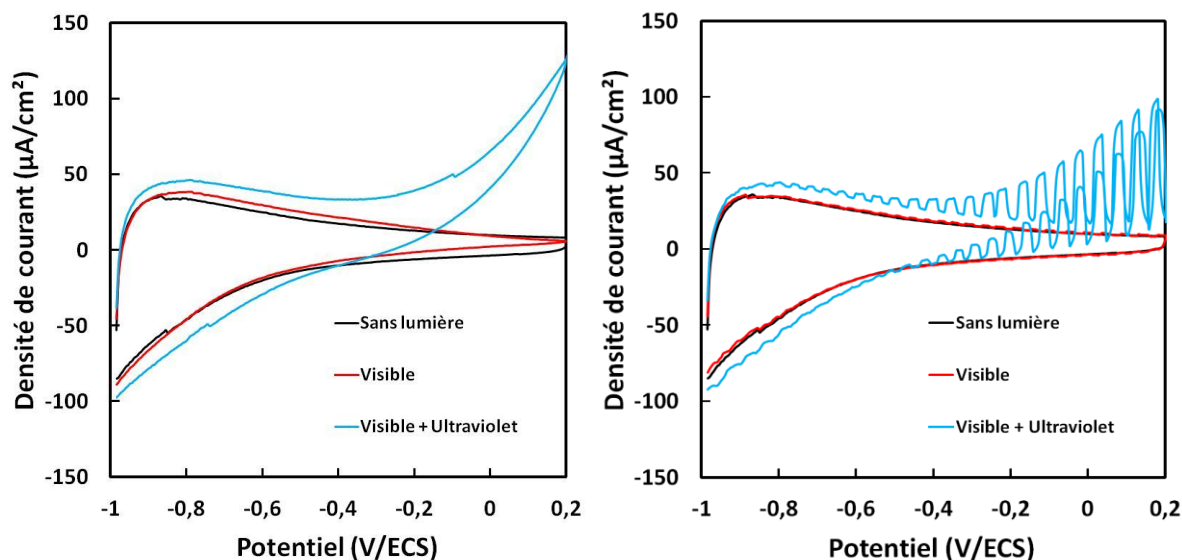


Figure IV-21 : Superposition des voltampérogrammes cycliques enregistrés dans un milieu aqueux (0,1 M Na_2SO_4) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s des électrodes de nt- TiO_2 non cristallisées (phase amorphe), à gauche : illumination constante, à droite : illumination clignotante et périodique.

Si les électrodes synthétisées n'ont pas été recuites (cristallisées) pour obtenir la phase anatase, elles gardent leur structure amorphe et ne répondent que d'une façon très médiocre à la lumière comme l'indique la **Figure IV-21**.

Les courants obtenus sur la Figure **IV-21** montrent qu'en absence de lumière, l'électrode à base de nt- TiO_2 ne montre pas d'activité concernant la photo-électro-oxydation de l'eau, puisqu'il n'y a pas d'augmentation du courant d'oxydation vers les potentiels se trouvant entre -0,4 V/ECS et 0,2 V/ECS.

Sous illumination par la lumière visible, les nt- TiO_2 restent toujours quasi-inactifs au niveau de photo-électro-oxydation (le voltampérogramme obtenu dans l'obscurité se superpose à celui obtenu sous lumière visible),.

Si la surface est illuminée de façon constante ou clignotante périodique avec une source lumineuse simulant le spectre solaire complet, c'est-à-dire la lumière visible avec la partie des ultraviolets, cette fois-ci une réponse par une augmentation du courant de photo-électro-oxydation sur les nt- TiO_2 apparaît clairement, atteignant 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (**Figure IV-21**).

Il est possible d'en déduire que la phase amorphe (non cristallisée) des nt- TiO_2 montre des photoréponses peu convaincantes. Ainsi afin d'améliorer ces propriétés, nous avons proposé de cristalliser les électrodes, notamment dans la phase anatase (**Figure IV-22**).

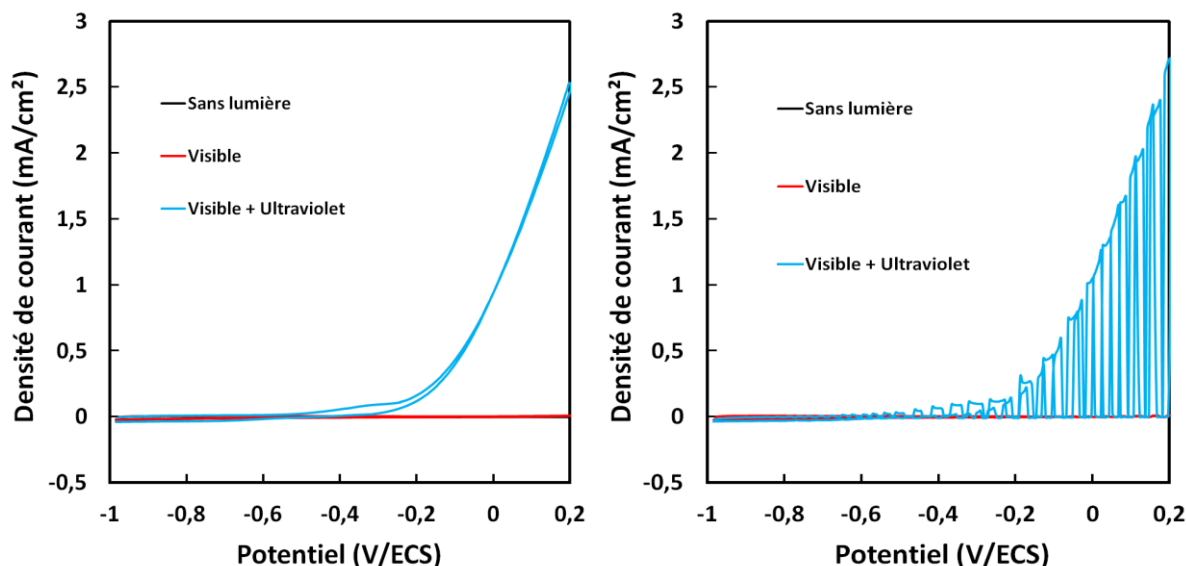


Figure IV-22 : Superposition des voltampérogrammes cycliques enregistrés en milieu aqueux ($0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s des électrodes de nt-TiO_2 cristallisées (phase anatase), à gauche : illumination constante, à droite : illumination clignotante et périodique.

Une fois les électrodes de nt-TiO_2 traitées thermiquement à 450°C sous air pendant 2 heures, la cristallisation de l'oxyde de titane a lieu et c'est la phase anatase qui donne ses propriétés photoélectrochimiques aux nt-TiO_2 illuminés (Figure IV-22). Cette réponse des nt-TiO_2 à la partie ultraviolette de la lumière ($<400\text{ nm}$) vient de la bande interdite de la phase anatase de TiO_2 qui est de l'ordre de $3,2\text{ eV}$, une valeur rendant ce matériau quasi-insensible à la lumière visible, mais très actif sous illumination UV.

Ainsi, cette réponse aux UV des nt-TiO_2 recuits est très marquée, donnant un courant de photo-électro-oxydation qui peut monter jusqu'à $2,5\text{ mA/cm}^2$ à $0,2\text{ V/ECS}$, une valeur si élevée que sa courbe $j=f(E)$ écrase et aplatit les autres deux courbes $j=f(E)$ sur la même Figure IV-22 qui correspondent respectivement aux mêmes mesures photoélectrochimiques sous lumière visible et sans lumière de cette même électrode et elles ont la même allure que celles obtenus à partir des nt-TiO_2 non cristallisés (Figure IV-21).

La cristallisation de la phase amorphe qui donne la phase anatase des nt-TiO_2 est donc une étape primordiale et indispensable en ce qui concerne la stratégie d'amélioration de la photoréponse aux UV des échantillons d'électrode de nt-TiO_2 . Sans cristallisation par traitement thermique, pour une même valeur de potentiel ($0,2\text{ V/ECS}$) le photocourant maximal d'oxydation obtenu n'est que $100\mu\text{A/cm}^2$ (Figure IV-21), alors qu'il est à plus $2,5\text{ mA/cm}^2$ pour un échantillon recuit (Figure IV-22), dévoilant un facteur d'augmentation avoisinant 25.

Outre l'effet de la cristallisation par traitement thermique des nt-TiO_2 au niveau de leur photoréponse, nous avons également effectué les mêmes mesures photoélectrochimiques sur les électrodes de nt-TiO_2 dopées au carbone (Figure IV-23) pour observer cette fois-ci l'effet du dopage au carbone et nous avons vu que l'effet du dopage au carbone est également très marqué et ce, non seulement sous le spectre solaire complet regroupant la partie visible et la partie des UV, mais aussi sous la lumière visible seule (voltampérométries à gauche, Figure IV-23). Ceci indique une diminution de bande interdite permettant une meilleure absorption de la lumière visible qui arrive et réussit, cette fois-ci, à photoactiver les nt-TiO_2 pour créer des paires e^-/h^+ , rendant de ce fait facilement visible l'augmentation du courant de photo-électro-oxydation de l'eau (des hydroxydes).

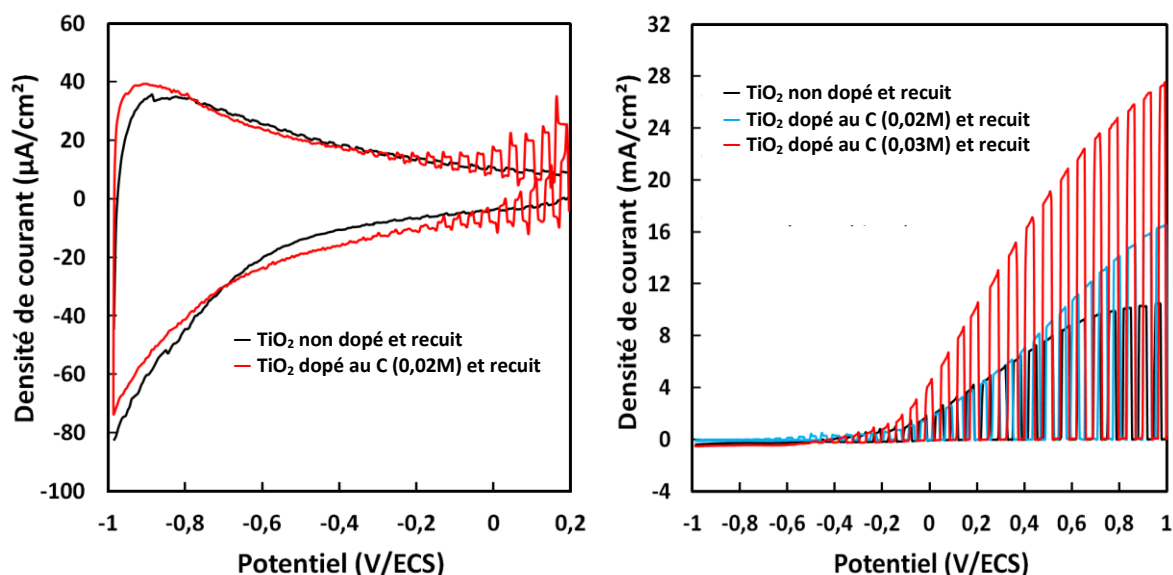


Figure IV-23 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu aqueux ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s des électrodes de nt- TiO_2 cristallisées (phase anatase) et des électrodes de nt- TiO_2 cristallisées (phase anatase) et en même temps dopées au carbone, à gauche : l'effet du dopage au carbone sur la photoréponse lors d'une illumination clignotante et périodique sous lumière visible, à droite : l'effet du dopage sur la photoréponse lors d'une illumination clignotante et périodique sous lumière complète (visible+UV)

L'effet d'amélioration du courant de photo-électro-oxydation de l'eau est drastiquement mieux marqué sous le spectre solaire complet, comprenant les UV (CV à droite, **Figure IV-23**). Cette fois-ci, le balayage en potentiel est avancé jusqu'à 1 V/ECS pour avoir une vision globale de la différence de courant en fonction de l'électrode modifiée.

La courbe noire montre la photoréponse de la même électrode de nt- TiO_2 (anatase) non dopée dont le voltampérogramme cyclique a été analysé précédemment jusqu'à $0,2 \text{ V/ECS}$ (**Figure IV-22**). En allant vers les potentiels encore plus positifs, une stabilisation de courant de photo-électro-oxydation est remarquée à partir de $0,6 \text{ V/ECS}$ jusqu'à 1 V/ECS , atteignant la limite de photocourant obtenu sur cette électrode.

Dans le cas d'une électrode identique, mais dopée au carbone en mettant $0,02 \text{ M}$ de carbonate dans l'électrolyte d'anodisation de départ, le courant de photo-électro-oxydation de l'eau au même potentiel (1 V/ECS) est augmenté de 60% (augmentation de 10 mA/cm^2 à 16 mA/cm^2), mais sans ce plateau de courant limite rencontré pour une électrode non dopée, indiquant la possibilité de voir ce même courant de photo-électro-oxydation de l'eau continuer son augmentation si le balayage avait continué vers les valeurs encore plus positives de potentiel (**Figure IV-23**).

Les mêmes mesures photoélectrochimiques ont également été effectuées pour une seconde électrode identique, mais dopée cette fois-ci avec un peu plus de carbone issu d'un ajout de carbonates en concentration $0,03 \text{ M}$ dans l'électrolyte d'anodisation.

Comme les deux électrodes testées par Voltampérométrie Cyclique (**Figure IV-23**), à savoir l'électrode de nt- TiO_2 non dopée et l'électrode de nt- $\text{TiO}_2\text{-C}_{0,02\text{M}}$, celle de nt- $\text{TiO}_2\text{-C}_{0,03\text{M}}$ a été élaborée dans les mêmes conditions d'anodisation, seul le facteur de dopage ($0,03 \text{ M}$ de carbonate au lieu de $0,02 \text{ M}$ de carbonate dans le bain d'anodisation) doit donc la différencier des précédentes.

Une fois les caractérisations photoélectrochimiques terminées, on constate qu'effectivement, pour le cas de l'électrode de nt- TiO_2 dopée au maximum ($0,03 \text{ M}$, limite de solubilité des carbonates dans l'éthylène glycol qui est l'électrolyte d'anodisation), le courant de photo-électro-oxydation (courbe rouge, voltampérométries cycliques à droite, **Figure IV-23**) est maximisé et non limité par un plateau, atteignant facilement les 28 mA/cm^2 , une valeur largement supérieure à 10 mA/cm^2 , valeur

limite pour une électrode de nt-TiO₂ non dopée. Sa valeur maximale (28 mA/cm²) est également supérieure à celle de l'électrode de nt-TiO₂-C_{0,02M} (16 mA/cm²) au potentiel de 1V/ECS et ceci montre la dépendance claire et nette de la conductivité électrique de l'électrode en question avec la concentration de la source de carbone dans le bain d'anodisation lors de son élaboration.

Ainsi, il devient évident que le dopage au carbone améliore grandement les propriétés physico-chimiques des électrodes de nt-TiO₂, affirmation également confirmée par les mesures Raman-SERS faites précédemment pour observer le changement de conductivité (**Figure IV-20**).

IVA₅. Réduction électrochimique directe du CO₂ sur nt-TiO₂

Pour comparer entre elles les électrodes modifiées et voir les courants de photo-électro-oxydation en fonction de l'électrode utilisée, l'utilisation du CO₂ comme réactif à oxyder était impossible. Le carbone au sein du dioxyde de carbone ayant déjà été oxydé au maximum (le carbone se trouve à l'état d'oxydation +IV au sein du CO₂), les mesures ont été effectuées dans un milieu aqueux ou les courants comparés étaient issus de la photo-électro-oxydation de l'eau.

Mais le CO₂ étant possible à réduire, les mesures pour la photo-électro-réduction peuvent être menées en prenant le CO₂ comme réactif. Dans ce cas, l'utilisation d'un milieu aqueux s'avère non seulement obsolète, mais aussi contraignant. Pour changer le milieu, l'acétonitrile (CH₃CN) comme solvant avec hexafluorophosphate de tetrabutylammonium ((C₄H₉)₄NPF₆) comme sel support peuvent être employés facilement.

A part les avantages de ce duo « solvant-sel support » déjà cités dans le chapitre III (c'est le même milieu choisi pour les caractérisations des catalyseurs organométalliques), ce milieu organique polaire et aprotique a d'autres avantages concernant son utilisation dans le cas d'une réduction du CO₂.

La première raison est l'absence de proton acide H⁺ dans le solvant qui n'est autre que l'acétonitrile, cette molécule n'ayant qu'un groupement méthyle de formule -CH₃ dans sa structure chimique. Concernant le sel support utilisé, le cation tetrabutylammonium n'a que des chaînes butyle de formule -C₄H₉, une chaîne alkyl apparentée au groupement méthyle -CH₃, tous les deux ayant des « protons » très difficiles à réduire.

La seconde raison est la solubilité du CO₂ dans l'acétonitrile qui est largement supérieure à sa solubilité dans l'eau (**Figure-24**). Dans l'acétonitrile, cette valeur de solubilité du CO₂ est de 280mM à 25°C alors qu'elle n'est que 33 mM dans le cas de l'eau à la même température^(IV-41,42,43).

Cette différence permet d'y dissoudre plus de CO₂ qui ne sera que solvaté par les molécules d'acétonitrile sans réagir avec elles, alors que la même solvation dans l'eau est suivie par la formation d'acide carbonique qui à son tour baisse le pH et rend la réduction du proton plus facile par rapport à celle du CO₂ dissout et peut très facilement masquer électrochimiquement la réduction de ce dernier, d'autant plus que le proton H⁺ est le concurrent principal du CO₂ lors d'une réduction dans un milieu contenant les deux espèces en question.

Solvent	Concentration (M)/conditions
Water	0.033
Methanol	0.06
Tetrahydrofuran (THF)	0.205 ± 0.008
Acetonitrile (AN)	0.279 ± 0.008
Dimethylformamide (DMF)	0.199 ± 0.006
Dimethylsulphoxide (DMSO)	0.138 ± 0.003

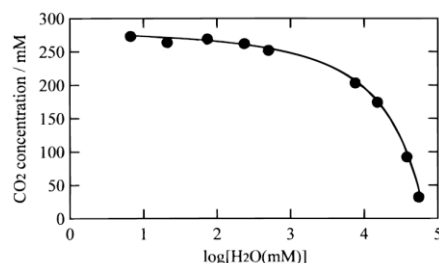


Figure IV-24 : Comparaison de la solubilité du CO₂ dans différents solvants dans des conditions ambiantes et diminution de la solubilité dans un milieu AN/eau en fonction de la fraction d'eau présente.

Mais concernant la réduction du CO₂, un autre problème, cette fois-ci lié à la nature semi-conductrice de l'électrode rend impossible toute photo-électro-réduction du CO₂ sur les nanotubes de TiO₂. Le TiO₂ par nature est un matériau semi-conducteur de type « n », ce qui veut dire que lors de l'illumination de l'électrode de travail qui n'est autre que les nt-TiO₂ ici, le photocourant créé qui se dirige vers la contre-électrode est assuré au sein de l'électrode de travail par les électrons qui y sont majoritaires, les trous h⁺ qui y sont minoritaires migrent quant à eux à la surface du semi-conducteur pour y oxyder les espèces oxydables.

Le TiO₂ étant un très bon matériau stable pour la photo-électro-oxydation des espèces oxydables se révèle être inactif pour toute réaction de photo-électro-réduction sous illumination, que ce sous une lumière visible ou sous une lumière ultraviolette.

Mais étant facile à nanostructurer et à doper, le TiO₂ demeure un matériau d'électrode très intéressant pour les réactions d'électroréduction sans lumière et le CO₂ peut être efficacement réduit dessus de façon électrochimique (et non photoélectrochimique). En outre, c'est un matériau physico-chimiquement stable qui peut servir de structure de base pour y déposer d'autres couches de semi-conducteur ou pour y déposer des nanoparticules de métaux ayant des propriétés de catalyseur.

Pour réduire le CO₂ de façon électrochimique sur une électrode de nt-TiO₂ (utilisée cette fois-ci comme une électrode conventionnelle et non pas comme une photoélectrode) dans de l'acétonitrile qui joue le rôle de milieu polaire et aprotique, plusieurs échantillons de nt-TiO₂ avec des nanotubes de diamètres différents ont été considérés.

Le but de ces mesures est de comparer les courants faradiques (différent d'un photocourant, créé par illumination) respectifs lors de l'électroréduction du CO₂ en fonction du diamètre moyen des nanotubes sur chaque échantillon de nt-TiO₂. Ce diamètre étant directement dépendant de la tension appliquée lors de l'anodisation du Ti, plusieurs échantillons d'électrode de nt-TiO₂ obtenus à 30V, 40V, 50V, 60V et 70V ont été utilisés comme la cathode lors de ces mesures sans illumination et les potentiels de référence ont été rapportés à celui du couple redox de ferrocénium/ferrocène pour s'affranchir du potentiel de jonction (**Figure IV-25**).

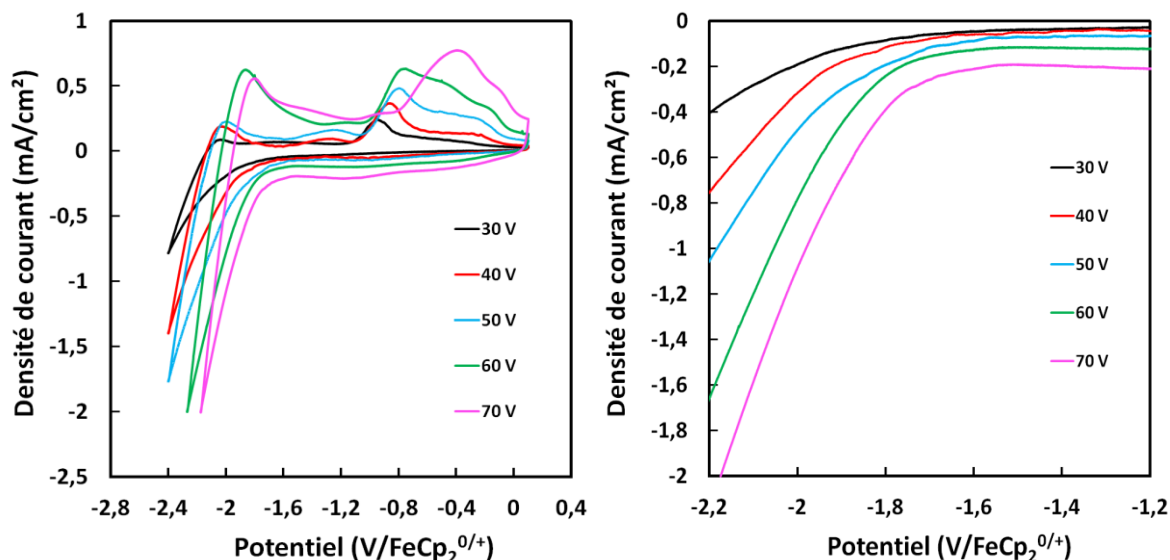


Figure IV-25 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu ACN (0,1 M $(C_4H_9)_4NPF_6$) saturé en CO_2 avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur des électrodes de nt-TiO₂ élaborées avec différentes tensions d'anodisation, à gauche : voltampérométries cycliques complètes, à droite : partie agrandie du démarrage de l'électroréduction du CO_2 .

La superposition des cinq voltampérogrammes cycliques montre que le diamètre des nanotubes a un effet sur le courant faradique de réduction qui démarre à partir de -1,7 V/FeCp₂^{0/+}, visible sur la Figure des courbes agrandies (**Figure IV-25**). L'augmentation du courant faradique correspondant à une tension (différence entre deux potentiels donnés) de 0,5V (de -1,7 V/FeCp₂^{0/+} à -2,2 V/FeCp₂^{0/+}) est la plus grande pour la courbe correspondant à l'électrode élaborée à 70V. Cette augmentation est la plus faible pour la courbe qui correspond à l'électrode élaborée à 30V, cette proportionnalité étant également valide pour le reste des échantillons.

Ainsi, cette augmentation de courant découlant de la vitesse de réduction du CO_2 indique que pour l'optimisation de la vitesse de transformation du CO_2 en d'autres molécules sur une électrode de nt-TiO₂, le choix d'une électrode ayant les nanotubes les plus larges reste judicieux. Or nous avons également vu dans la partie de caractérisation par MEB que ce sont au contraire les nanotubes dont le diamètre est le plus petit qui ont le rapport d'aspect et la surface développée les plus grands.

Donc il devient clair que ce n'est probablement pas la surface développée totale (dont le calcul est fait en prenant toute l'épaisseur du réseau de nt-TiO₂, du substrat jusqu'aux ouvertures des nanotubes) qui influe sur la valeur de courant d'électroréduction du CO_2 ayant lieu en surface, mais surtout la disponibilité d'aire libre jouant le rôle de siège d'électroréduction aux niveaux les plus élevés des nt-TiO₂.

Le choix des nanotubes dont l'ouverture est plus large pour les réactions redox induit également des problèmes de stabilité mécanique du TiO₂ sur son support de Ti métallique, allant jusqu'à décrocher la couche d'oxyde, de telle manière que les échantillons ayant les nanotubes les plus larges sont souvent inutilisables à cause de cette contrainte mécanique rencontrée. Nous avons donc opté encore une fois pour les mesures électrochimiques qui suivent, pour le choix des nanotubes de TiO₂ dont le diamètre reste petit (élaborés à 20-30 V) et qui présentent une bonne adhérence au substrat de titane métallique qui joue à son tour le rôle crucial de collecteur de courant en contact direct avec ces derniers.

En regardant cette fois-ci la réduction du CO_2 sur ces voltampérogrammes, nous observons qu'une fois le CO_2 réduit à partir de -1,7 V/FeCp₂^{0/+}, les produits formés se réoxydent pendant le retour quand le balayage en potentiel arrive vers les valeurs de potentiel avoisinant -1,1 V/FeCp₂^{0/+} et cette oxydation n'est pas réversible, visible par l'absence d'une quelconque vague de réduction proche de

ce potentiel lors de l'aller (**Figure IV-25**).

Cette irréversibilité de la vague de réoxydation apparaissant vers $-1,1 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ peut indiquer soit une formation de produits de réoxydation qui se mélangent avec le milieu électrolytique et qui restent difficilement réductibles au retour et donc ne donnant pas de vague de réduction, soit des produits de réoxydation gazeux qui quittent le milieu ou simplement des produits qui se réoxydent de nouveau en CO_2 lors de l'apparition de cette vague de réoxydation et cette quantité CO_2 fraîchement formé étant réduite au retour du balayage au même potentiel que le CO_2 initialement dissout dans le milieu électrolytique et ne donnant aucune nouvelle vague redox différentiable entre les deux « origines », l'électroréduction étant issue de la même molécule et au même potentiel redox.

Nous avons également voulu comparer les courants et les potentiels de l'électroréduction du CO_2 en fonction de la modification apportée à nos électrodes à base de TiO_2 . Pour ceci, le CO_2 a été électroréduit (**Figure IV-26**) sur trois types d'électrodes à base de TiO_2 , à savoir une électrode de TiO_2 plane sans aucune nanostructuration, une électrode de nt- TiO_2 nanostructurée (étant élaborée à 30V) et la même électrode nanostructurée dans les mêmes conditions, mais dopée au carbone (0,03 M de carbonate dans le bain d'anodisation). Ainsi, il sera aisé de voir l'effet direct de la nanostructuration, ainsi que du dopage au carbone du TiO_2 vis-à-vis de l'électroréduction du CO_2 .

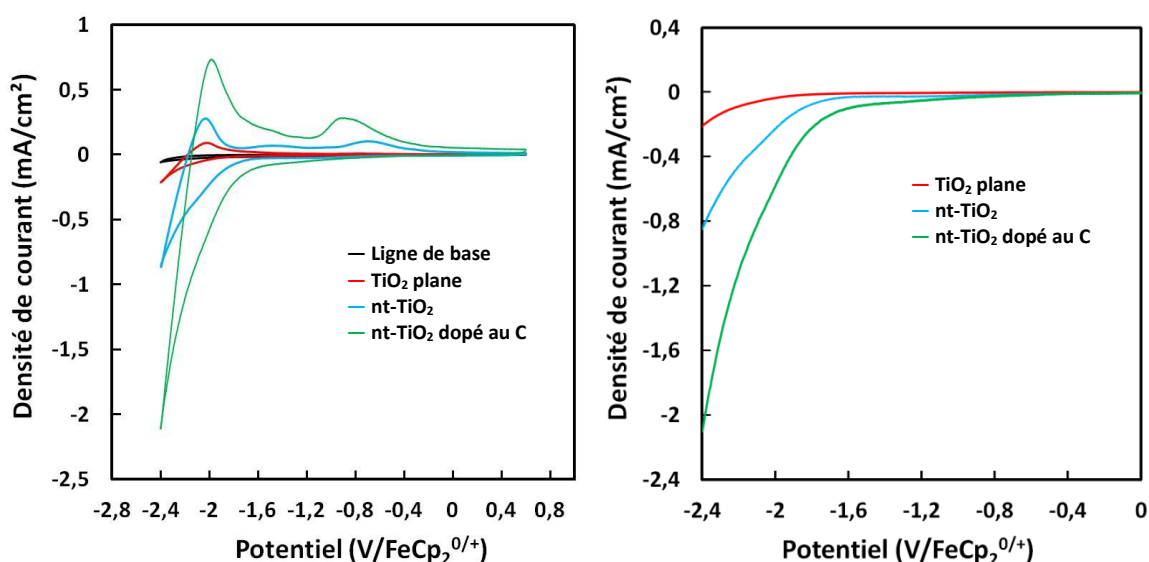


Figure IV-26 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu ACN (0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$) saturé en CO_2 avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur des électrodes de TiO_2 plane, nanostructurée et dopée au carbone, à gauche : voltampérométries cycliques complètes, à droite : partie agrandie du démarrage de l'électroréduction du CO_2 .

Sur la **Figure IV-26**, nous observons que la nanostructuration du TiO_2 en nanotubes donne un courant faradique de réduction plus grand pour une électrode avec des nanotubes par rapport à une électrode plane de TiO_2 , justifiant la nécessité d'effectuer cette étape d'anodisation pour l'élaboration des électrodes de TiO_2 .

En outre, comme cela a été discuté au niveau de la photo-électro-oxydation de l'eau, le dopage au carbone exacerbe les propriétés de conductivité des électrodes de nt- TiO_2 et augmente donc considérablement le courant faradique d'électroréduction du CO_2 .

Nous avons ainsi vu que même si le dopage au carbone a un effet pouvant améliorer les propriétés semi-conductrices du TiO_2 en lui permettant d'absorber la lumière visible dans le cas de la photo-électro-oxydation de l'eau (**Figure IV-23**), dans le cas de l'électroréduction du CO_2 ce dopage n'améliore que la conductivité et la vitesse de réduction, puisqu'il y a pas de diminution

remarquable de potentiel de démarrage de réduction qui reste à $-1,7 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ pour les 3 courbes agrandies sur la **Figure IV-26**. La vague de réoxydation des produits formés est également présente sur ces courbes vers $-1,1 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, indiquant au passage l'apparition du même phénomène qui a été discuté plus haut et une absence d'effet notable de la nanostructuration ou du dopage sur ce phénomène.

Les spectres d'impédance obtenus sur la **Figure IV-27** pour ces 3 électrodes à 3 potentiels différents sur les voltampérométries cycliques effectués précédemment (**Figure IV-26**) montrent que la nanostructuration et le dopage au carbone des électrodes à base de TiO_2 contribuent tous les deux à la diminution de la résistance ohmique et/ou la résistance au transfert de charge, que ce soit avant la réduction vers $-0,9 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$, au démarrage de la réduction vers $-1,9 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ ou pendant la réduction vers $-2,4 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$.

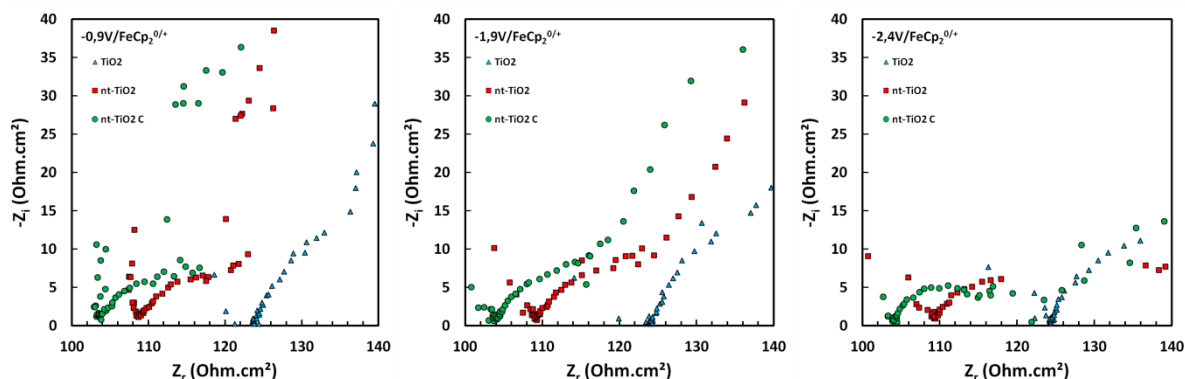


Figure IV-27 : Superposition des spectres d'impédance de type Nquist des 3 électrodes modifiées, les mesures étant effectuées à trois potentiels de la courbe voltampérométrie cyclique, à savoir avant, au début et pendant l'électroréduction du CO_2 .

Dans le cas des mesures d'impédances effectuées avant le démarrage de la réduction, c'est-à-dire vers $-0,9 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ (à gauche, sur la **Figure IV-27**), les résistances ohmiques de la partie « bulk » des électrodes diffèrent par leur position sur l'axe des réels. Le TiO_2 non nanostructuré possède la résistance ohmique la plus élevée des trois électrodes, se trouvant à peu près à 123 Ohm.cm^2 .

Cette valeur de résistance ohmique diminue jusqu'à 109 Ohm.cm^2 si le TiO_2 est sous forme de nanotubes. Ceci s'explique par le fait que les nanotubes augmentent la surface disponible pour les réactions redox et diminuent la résistance par la formule de $R = \rho \frac{l}{S}$ où l est l'épaisseur de l'électrode, S sa surface active et ρ la résistivité du matériau.

Mais la résistance ohmique des nt- TiO_2 diminue à son tour jusqu'à 102 Ohm.cm^2 lorsqu'ils sont dopés au carbone, cette diminution vient cette fois-ci non pas de l'augmentation de surface active (puisque les 2 électrodes sont nanostructurées de la même manière), mais de la diminution de ρ qui est la résistivité du matériau lui-même, cette diminution étant issue de l'addition du carbone dans sa structure cristallographique. Cette fois-ci, nous assistons non pas à une baisse de résistance par modification de géométrie, mais directement par l'altération de la nature du matériau par ajout d'un élément « étranger » dans sa structure cristallographique.

Au démarrage de la réaction vers $-1,9 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ ces différences de résistance ohmique entre les 3 électrodes restent presque identiques (au milieu, sur la **Figure IV-27**), mais les seconds demi-cercles de Nquist indiquant les résistances au transfert de charge concernant l'électroréduction du CO_2 commencent à se « rétrécir », ce qui montre une diminution de ces résistances au transfert de charge lorsque le CO_2 commence à échanger des électrons avec la surface des électrodes à base de TiO_2 .

Ce « rétrécissement » des 3 demi-cercles indiquant une baisse de résistance au transfert de charge est encore plus marqué dans le cas de la superposition des 3 spectres d'impédance obtenus pendant la réduction déjà démarrée, vers $-2,4 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ (à droite, sur la **Figure IV-27**). C'est donc vers ce potentiel que la réaction d'électroréduction du CO_2 est la plus rapide et la plus « favorable », mais ceci vient de la force motrice (énergie de Gibbs, aussi appelée enthalpie libre) de la réaction redox qui dépend surtout de la différence de potentiel appliquée par la formule $\Delta G = -nF\Delta E$, ici ΔE est « maximal » à cause du potentiel de l'électroréduction poussé jusqu'à des valeurs aussi basses que $-2,4 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$. Concernant la résistance ohmique des électrodes pendant la réaction (les premiers demi-cercles de Nquist, à droite sur la **Figure IV-27**), il n'y a pas de changement de résistance des électrodes vis-à-vis du cas au début de l'électroréduction ($-1,9 \text{ V/FeCp}_2^{0/+}$), ce qui était attendu.

Nous en concluons donc que la nanostructuration, la variation de diamètre d'ouverture, ainsi que le dopage par carbone ont tous un effet positif concernant l'exacerbation des propriétés physico-chimiques des électrodes à base de TiO_2 , que ce soit vis-à-vis de la photo-électro-oxydation de l'eau ou l'électroréduction du CO_2 .

IVB. Nanofilms de Sb_2S_3 sur nt- TiO_2 : Couche fonctionnelle

IVB₁. Caractérisations physico-chimiques des électrodes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$

Comme l'utilisation des nt- TiO_2 en tant que photocathode n'est pas possible à cause de sa nature semiconductrice de type « n » et de sa large bande interdite qui n'absorbe que la lumière ultraviolette, un autre matériau, le sulfure d'antimoine (Sb_2S_3) a été également exploré pour ses propriétés intéressantes, notamment pour sa bande interdite qui est de $1,7\text{-}1,8 \text{ eV}^{(\text{IV-44})}$ lui permettant d'absorber la lumière visible, mais aussi pour sa nature « i » (intrinsèque, de même type que le silicium)^(IV-45) lui permettant d'être employé aussi bien en tant que photoanode que photocathode. C'est un matériau semiconducteur de couleur grise et de structure cristalllographique de type orthorhombique^(IV-46) comme illustré sur la **Figure IV-28**.



Figure IV-28 : Apparence physique et structure cristalllographique du Sb_2S_3 .

Ce matériau semi-conducteur de type « i » a été élaboré et déposé atome par atome sur les nt- TiO_2 par la technique dite ALD (Atomic Layer Deposition, voir chapitre II).

Cette méthode de dépôt présente plusieurs avantages comme le fait d'utiliser des précurseurs gazeux qui entrent même dans les crevasses de la surface à traiter, rendant possible une couverture presque totale du substrat qui n'est autre que les nt- TiO_2 . Un autre avantage est l'emploi des quantités faibles de réactifs pour la synthèse. Etant une technique à bien maîtriser, il peut arriver que la couche de Sb_2S_3 soit trop épaisse et couvre et bouche les nanotubes de TiO_2 en dessous,

jusqu'à l'optimisation des paramètres de dépôt pour les échantillons d'électrodes suivants. Les images électroniques par MEB sur la **Figure IV-29** montrent une couverture totale des nt-TiO₂ par Sb₂S₃ dont l'épaisseur a été optimisée par la suite.

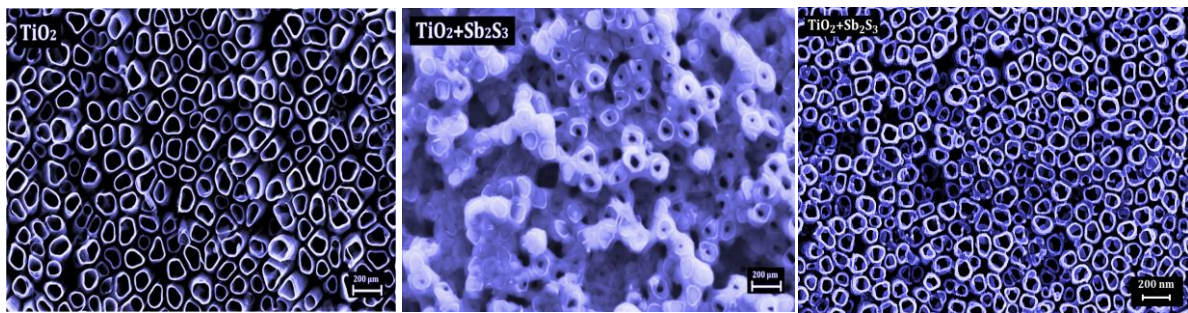


Figure IV-29 : Images électroniques à balayage des nt-TiO₂ couverts de Sb₂S₃ par ALD. De gauche à droite, les nt-TiO₂ nus, les nt-TiO₂ couverts de Sb₂S₃ lors du premier essai et les nt-TiO₂ couverts de Sb₂S₃ lors du second essai.

Cette couche de Sb₂S₃ lors du dépôt peut paraître assez fine une fois le processus de dépôt terminé, mais ayant une structure cristallographique amorphe, une cristallisation par traitement thermique doit suivre l'étape du dépôt. Mais lors du traitement thermique (qui se fait pendant 2 heures à 300°C sous argon et sans oxygène et pour éviter toute oxydation des sulfures qui y sont très sensibles à haute température) la couche déposée de Sb₂S₃ peut également démouiller et s'agglomérer pour boucher les ouvertures de nanotubes et les espaces entre les nanotubes individuels.

Pour éviter ceci, une autre couche encore plus fine (quelques nanomètres, pas assez détectable par EDS) d'un semiconducteur proche, ici le sulfure de zinc ZnS doit être déposée sur les nt-TiO₂ avant l'étape du dépôt de Sb₂S₃ par-dessus. Ainsi le ZnS joue le rôle de « liant » entre les nt-TiO₂ et la couche de Sb₂S₃, empêchant le démouillage lors des recuits par la suite.

Ensuite des analyses EDS ont été effectuées sur quelques échantillons (**Figure IV-30**) pour s'assurer de la présence des atomes recherchés et nous y voyons effectivement les atomes de soufre et d'antimoine dont les pics les plus intenses apparaissent respectivement vers 2,4 keV et 3,6 eV. Le système Sb₂S₃/nt-TiO₂/Ti ayant également des atomes de titane et d'oxygène, les analyses EDS les dévoilent également, à savoir le titane vers 0,4 keV; 4,5 eV; 4,9 eV et l'oxygène vers 0,5 keV, ce qui était attendu. La présence du silicium vers 0,7 keV est due au porte-échantillon.

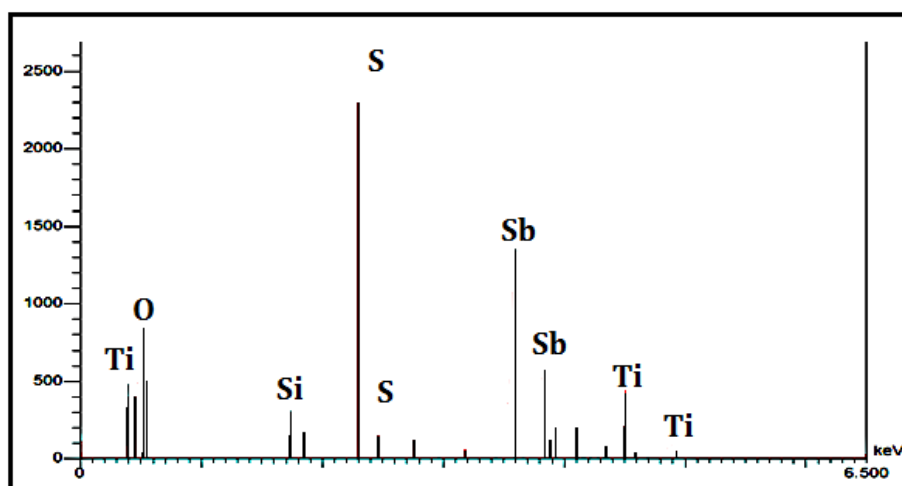


Figure IV-30 : Exemple d'analyse élémentaire d'un des échantillons Sb₂S₃/TiO₂

L'observation des intensités relatives (en u.a) des pics du soufre et de l'antimoine donne respectivement des valeurs 2300 et 1400, ce qui revient à un rapport d'intensité S:Sb autour de 3,3:2, très proche de 3:2 présent dans la structure stoechiométrique idéale du Sb₂S₃. Ni le soufre, ni

l'antimoine n'étant des atomes légers pour EDS, nous pouvons dire prudemment que ce rapport est proche du rapport réel et nous pouvons en déduire que ceci confirme la bonne réussite du dépôt par ALD de Sb_2S_3 .

Pour observer la cristallisation de cette couche de Sb_2S_3 , la technique de DRX a été employée sur plusieurs échantillons de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$, avant et après recuit des électrodes en question (**Figure IV-31**) afin de voir l'apparition de pics de cristallisation après le traitement thermique qui a été effectué pendant 2h à 300°C sous un flux continu d'argon. Les composés soufrés des métaux de transition étant sensibles à l'oxydation, il est impératif de réaliser le recuit dans des conditions en absence d'oxydant comme l'oxygène, naturellement présent dans l'air.

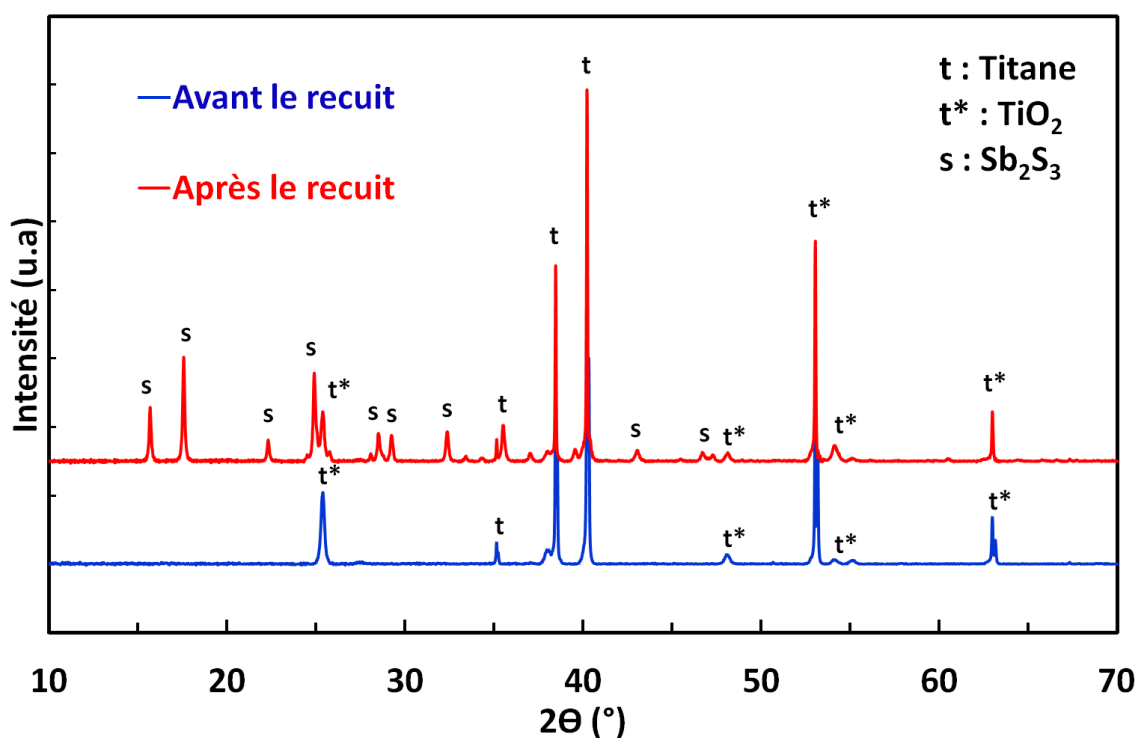


Figure IV-31 : Apparition des pics de cristallisation du dépôt de Sb_2S_3 après le recuit des électrodes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ sous argon à 300°C pendant 2 heures.

Ainsi, lors de la superposition des 2 diffractogrammes, l'un venant d'un échantillon de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ non recuit et le second d'un échantillon de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ recuit, nous observons des différences marquées entre les 2 cas sur la **Figure IV-31**. Pour l'échantillon non recuit de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$, il y a quand-même des pics montrant une certaine cristallinité. Mais cette cristallinité dont on voit les pics correspondant appartient au système $\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ qui a déjà été recuit pour obtenir la phase anatase avant le dépôt du Sb_2S_3 par-dessus.

Le traitement thermique concernant le Sb_2S_3 n'affecte pas la cristallinité du système $\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$, puisque la température de cristallisation du Sb_2S_3 est de 300°C, inférieur à 450°C qui correspond à l'apparition de phase anatase du TiO_2 . Mais d'autres pics, notés par « s » sur le diffractogramme présenté sur la **Figure IV-31**, différents de ceux venant du système TiO_2/Ti font leur apparition une fois le système $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ recuit. Cette apparition montre bien une cristallisation de la couche de Sb_2S_3 déposé sur $\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ par ALD.

IVB₂. Caractérisations photoélectrochimiques des électrodes $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$

Pour les mesures photoélectrochimiques, à l'instar du système $\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$, les mesures photoélectrochimiques ont été réalisées dans 2 milieux différents, d'abord dans un milieu aqueux

avec 0,1 M Na_2SO_4 , puis dans l'acetonitrile avec 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$. Concernant les mesures réalisées dans un milieu aqueux, les potentiels choisis se trouvent entre 0,25 V/ECS et -1 V/ECS, d'abord sous illumination avec le spectre visible uniquement et ensuite avec le spectre solaire complet qui contient également la partie des ultraviolets. Mais ces deux milieux ne présentent pas les mêmes avantages et les mêmes inconvénients. Ils sont différents par nature et c'est la raison pour laquelle il est difficile de comparer directement deux voltampérogrammes venant d'une même électrode, qui a été utilisée dans 2 milieux radicalement différents. D'abord c'est la nature du courant obtenu qui pose problème. Pendant les mesures photoélectrochimiques dans l'eau, montrées sur la **Figure IV-32**, l'électrode de travail est la couche de Sb_2S_3 en contact avec l'eau.

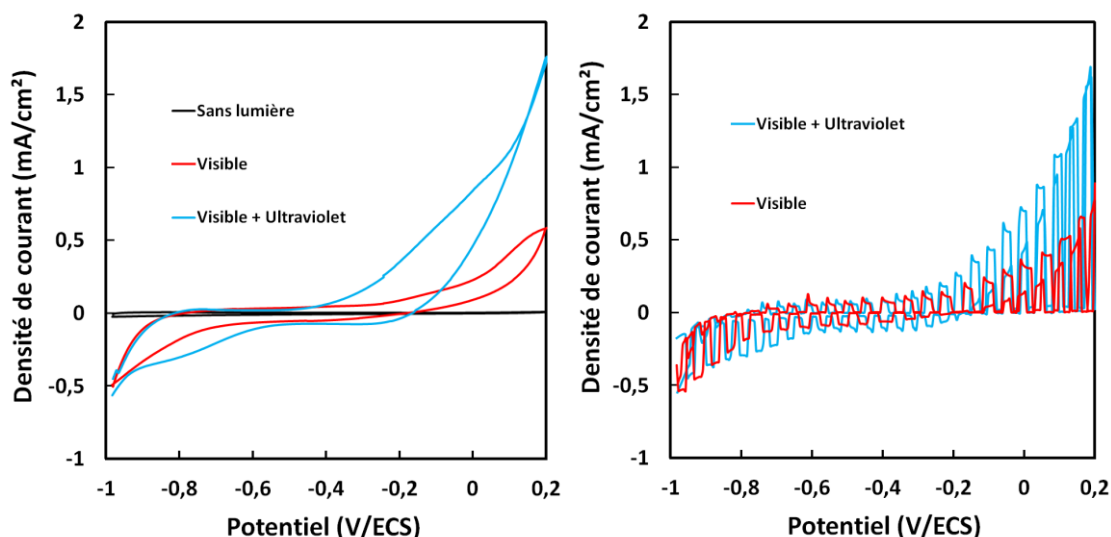


Figure IV-32 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu aqueux (0,1 M Na_2SO_4) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s des électrodes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ cristallisées, à gauche : illumination constante, à droite : illumination clignotante et périodique.

Si le balayage en potentiel avance vers les valeurs de plus en plus élevées de potentiel, un courant d'oxydation apparaît vers -0,4 V/ECS et ce courant détecté est en effet la somme de plusieurs courants, à savoir le photocourant issu de la création des électrons/trous sous illumination, un courant faradique issu de l'oxydation des ions hydroxydes (de l'eau, en quantité « infinie ») en dioxygène ou de l'oxydation de l'électrode elle-même passant de sulfure en oxyde d'antimoine.

D'autant plus que pendant cette oxydation sur l'électrode de travail faite de Sb_2S_3 (déposé sur nt- TiO_2/Ti), une réduction est effectuée, en parallèle à cette oxydation, sur la contre-électrode qui est faite de platine, un métal sur lequel il n'y a quasiment pas de surtension pour la réduction du proton de l'eau (cette absence de surtension pour la transformation $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ est propre au platine).

Si jamais le balayage en potentiel n'avance pas assez pour atteindre celle de l'oxydation des hydroxydes de l'eau, il y a quand-même un courant faradique d'oxydation qui est détecté dans ce milieu aqueux, c'est celui de la couche de Sb_2S_3 elle-même, toujours en parallèle à la réduction du proton de l'eau sur la contre-électrode.

Donc ces courants faradiques s'additionnent toujours sur le photocourant et augmentent la somme des courants détectée et il n'est quasiment pas possible d'éviter l'oxydation de la couche de Sb_2S_3 si celle-ci n'est pas protégée par une couche barrière coupant le contact avec l'électrolyte aqueux. Concernant l'oxydation et la dégradation de la couche de Sb_2S_3 , il faut noter que les sulfures dont Sb_2S_3 fait partie sont facilement oxydables en oxydes et l'oxyde (ou hydroxydes) d'antimoine ici formé n'a pas du tout les mêmes propriétés photoélectrochimiques que celles du Sb_2S_3 .

Il est donc possible de dire qu'en milieu aqueux, le Sb_2S_3 ne soit pas stable en oxydation et

nécessite une protection physique par une autre couche de semiconducteur transparent à la lumière mais barrant le contact physique entre cette couche à protéger et l'eau qui lui cède ses oxygènes.

Sans cette protection physique, lors de l'oxydation de l'eau ou de l'électrode elle-même, les sulfures se transforment en espèces solubles et commencent à passer dans l'électrolyte. Pendant cette oxydation, cette dissolution et cette consommation de la couche active qui en résultent, les nanotubes de TiO_2 commencent à apparaître en dessous et qui à leur tour commencent à absorber la lumière et créent des photocourants plus importants (**Figure IV-32**) que ceux créés par le Sb_2S_3 , car les nanotubes de TiO_2 ont l'avantage d'avoir une plus grande surface développée que la couche de Sb_2S_3 déposée dessus.

Si nous répétons la même expérience sous lumière visible sur un échantillon partiellement dégradé et peu oxydé cette fois-ci avec juste 2-3 cycles voltampérométriques effectués, nous voyons que la lumière visible « voit » toujours la couche de Sb_2S_3 et crée un photocourant, que ce soit en réduction ou en oxydation (**Figure IV-33**).

La partie réduction du photocourant obtenu reste quasiment inchangée par rapport à un échantillon « neuf » (utilisé seulement pour 1 seul cycle) et la lumière visible est « ignorée » par la couche des nt- TiO_2 en dessous, le TiO_2 n'étant pas sensible à la lumière visible. La partie oxydation reste elle aussi presque identique car même si la sous-couche des nt- TiO_2 peut bien répondre en oxydation, elle ne le fait que sous lumière ultraviolette, ce qui n'est pas le cas ici.

La même expérience répétée sous le spectre solaire complet, incluant les ultraviolets cette fois-ci rend visible la photoréponse de la couche des nt- TiO_2 par l'augmentation jusqu'à $3,6 \text{ mA/cm}^2$ du photocourant en oxydation sous UV (TiO_2 est très réactif sous UV en oxydation). La partie « photoréduction » du courant par contre reste toujours issue de la couche de Sb_2S_3 non dissoute qui produit le photocourant de réduction (**Figure IV-34**), quoi que plus faible par rapport à la première expérience, diminution attendue due la surface réactionnelle perdue entre 2 expériences.

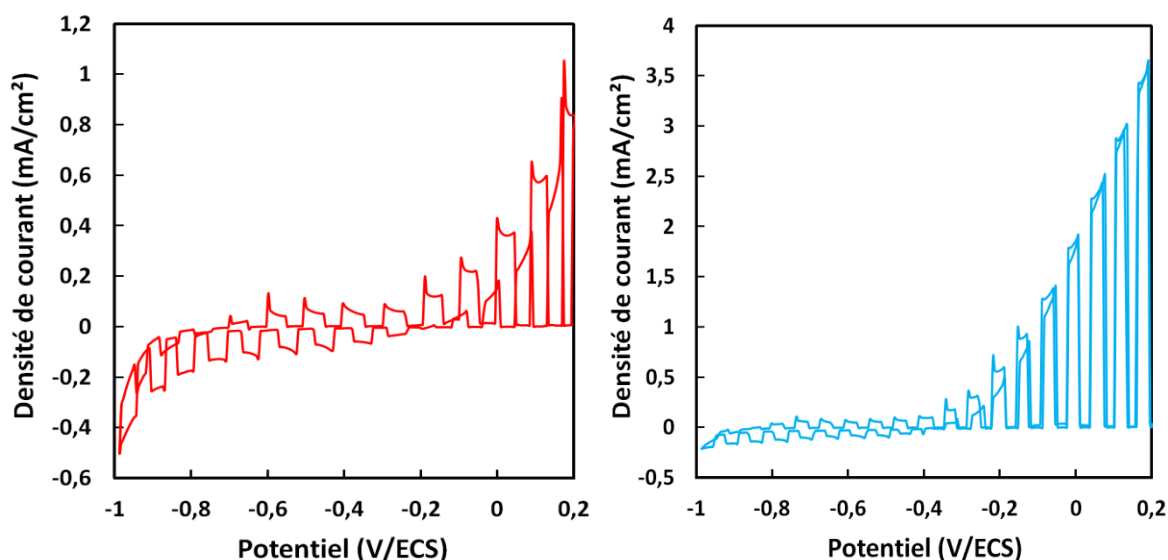


Figure IV-33 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu aqueux ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s d'une électrode de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ usée, à gauche : illumination visible : illumination visible+UV..

D'après toutes ces mesures photoélectrochimiques du système $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2$, on conclut donc que Sb_2S_3 est effectivement un composé semiconducteur intrinsèque, pouvant être utilisé aussi bien pour la photooxydation que pour la photoréduction.

Mais les sulfures étant par nature sensibles à l'auto-oxydation et étant facilement oxydables, les

échantillons utilisés lors des mesures étaient changés visuellement après les tests photoelectrochimiques. Leur surface grisâtre (couleur naturelle du Sb_2S_3) quasi homogène a noirci par dégradation et « lavée » en partie par l'électrolyte, laissant apparaître la sous-couche des nt- TiO_2 sur une zone de forme mi-circulaire (**Figure IV-34**).



Figure IV-34 : Exemple d'échantillon de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ dégradé par l'électrolyte aqueux. A gauche : avant, à droite : après les mesures photoelectrochimiques sous lumière ultraviolette.

Sur la **Figure IV-34** qui compare un échantillon neuf à un échantillon utilisé, il est possible de remarquer facilement un lavage de la couche de Sb_2S_3 laissant apparaître la sous-couche des nt- TiO_2 . En outre, un noircissement de la surface initialement grisâtre laisse penser que la dégradation de la couche de Sb_2S_3 elle-même a effectivement eu lieu.

Pour avoir des preuves de ces changements autrement que par une observation visuelle, des mesures de DRX ont été effectuées (**Figure IV-35**) ensuite pour voir si de nouveaux pics apparaissent, preuve d'une mise à nu des nanotubes de TiO_2 sous Sb_2S_3 ou de la dissolution partielle de la couche de Sb_2S_3 dans l'électrolyte.

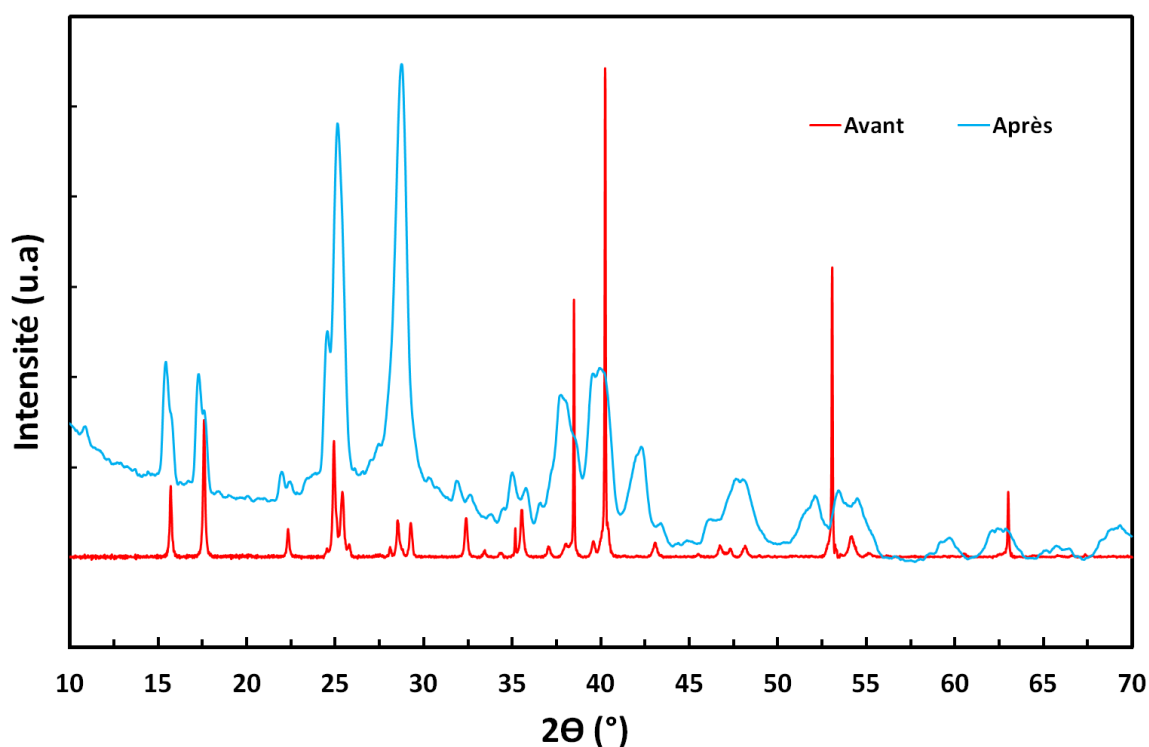


Figure IV-35 : Diffractogrammes d'une électrode de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ avant et après l'exposition aux potentiels d'oxydation

La superposition du diffractogramme obtenu avant les mesures photoélectrochimiques dans l'eau à celui obtenu après l'oxydation et le lessivage de la couche de Sb_2S_3 montre clairement l'apparition de nouveaux pics vers les angles 22° , 32° , 52° , 60° , 62° , 66° et 69° . Ces nouveaux pics plus larges témoignent aussi d'une nouvelle surface plus rugueuse qui a été scannée, cette nouvelle surface plus rugueuse ayant pour effet d'élargissement des pics obtenus par DRX, un effet bien connu dans la littérature^(IV-47,48).

Pour être sûr du lessivage et de la disparition de la couche de Sb_2S_3 au contact prolongé avec l'électrolyte aqueux, une série de mesures de voltampérométrie cyclique, identique aux précédentes a été effectuée à nouveau (**Figure IV-36**), mais cette fois-ci uniquement sur une petite partie de la surface d'un échantillon utilisé plusieurs fois de suite, cette petite partie étant exposée à travers une fenêtre circulaire par un film de capton collé à la surface totale.

Et lors de ces mesures, on obtient des voltamogrammes radicalement différents des précédents, montrant un photocourant uniquement dans la partie oxydation, preuve de son origine venant des nt- TiO_2 .

Dans la partie réduction par contre, seul un courant faradique de réduction des protons de l'eau sur les nt- TiO_2 est observé, ce qui est attendu également, car les nt- TiO_2 ne sont pas de type p et par conséquent ne répondent pas de façon photoélectrochimique en réduction. La couche de Sb_2S_3 ayant quasiment disparue de la surface exposée, nul photocourant de réduction est possible à obtenir désormais à partir d'une électrode de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ usée (**Figure IV-36**).

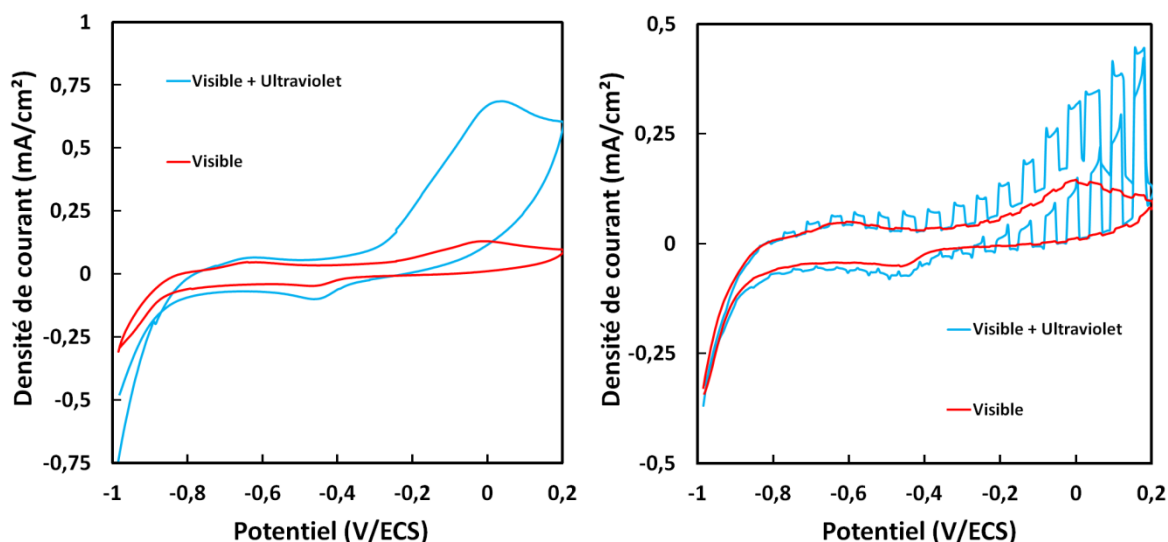


Figure IV-36 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu aqueux ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s d'une électrode de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ usée, à gauche : illumination visible ; illumination visible+UV.

L'oxydation et la dégradation des composés soufrés peuvent être dues soit à l'oxydation de la couche de Sb_2S_3 , soit à l'illumination sous UV, soit par simple contact avec l'électrolyte qui est l'eau. Mais lorsque nous effectuons les mêmes mesures dans un solvant aprotique (**Figure IV-37**) ne contenant pas d'oxygène, ni d'hydrogène acide, c'est-à-dire l'acétonitrile, on n'observe pas de dégradation visible des échantillons, par contre le photocourant obtenu est très faible par rapport au courant obtenu dans le milieu aqueux (**Figure IV-32**).

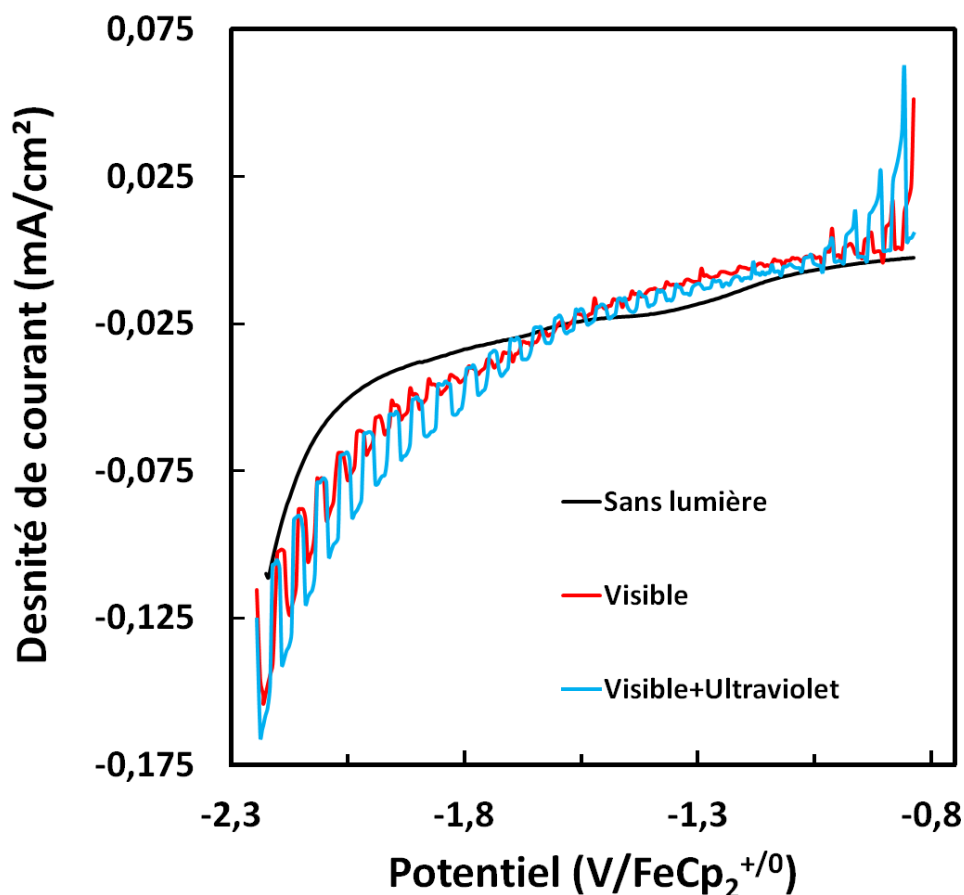


Figure IV-37 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu organique aprotique (ACN+0,1M $(C_4H_9)_4NPF_6$) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s d'une électrode de $Sb_2S_3/nt-TiO_2/Ti$.

Nous observons cette fois-ci que les photocourants obtenus sont plus faibles que ceux obtenus pendant les mesures faites dans l'eau. Il est très difficile de comparer les courants et les potentiels dans 2 milieux différents car leur nature, leur polarité, la solubilité du sel support, la force ionique, ainsi que le potentiel de jonction influent de façon non négligeable sur les valeurs de potentiel. Mais qualitativement on peut dire que la même mesure faite dans l'acétonitrile produit des photocourants plus faibles.

Comme le courant d'oxydation obtenu en milieu aqueux est élevé par rapport à celui en milieu acétonitrile, on peut aussi dire que (jusqu'à preuve du contraire) dans l'eau, il y a aussi un courant faradique qui s'ajoute dessus, venant de l'oxydation et de la réduction de l'eau et plus probablement encore, de l'oxydation de l'électrode elle-même qui est un composé soufré, ce dernier étant facile à oxyder dans l'eau.

Or dans le milieu organique aprotique, il n'y a pas d'oxydation ou de réduction possible de l'électrolyte lui-même qui ne contient ni des protons acides à réduire, ni des hydroxydes à oxyder. En outre, le Sb_2S_3 nécessitant une source d'oxygène pour être oxydé, son oxydation dans un milieu organique aprotique reste peu probable, c'est la raison pour laquelle Sb_2S_3 s'avère être bien mieux protégé de l'oxydation et du lessivage dans l'acétonitrile que dans l'eau.

IVB₃. Réduction photoélectrochimique du CO₂ sur Sb₂S₃/nt-TiO₂

Les mesures photoélectrochimiques concernant la réduction du CO₂ ont été effectuées dans un milieu d'acétonitrile exempt de toute trace d'eau afin de ne pas parasiter les courants de réduction de CO₂ observés par ceux venant de l'oxydation et de la réduction de l'eau. Avant toute mesure, la ligne de base a été tracée jusqu'au potentiel de -2,3 V/FeCp₂^{0/+} pour voir le comportement de la couche de Sb₂S₃ déposée sur des nt-TiO₂ dans un milieu organique aprotique (**Figure IV-38**).

L'acétonitrile lui-même étant extrêmement résistant à l'oxydation et à la réduction, la très faible densité de courant qui atteint -0,1 mA/cm² vers -2,2 V/FeCp₂^{0/+} sur la **Figure IV-38** peut soit venir du sel électrolytique, soit de la photo-électro-réduction de la couche de Sb₂S₃ elle-même ou plus probablement encore, de la capacité de la double couche électrochimique qui existe plus ou moins intensément lors de tout contact électrode-électrolyte.

Le sel support est formé d'un cation très résistant d'ammonium quaternaire avec des chaînes alkyles et d'un anion inerte de type perchlorate ou de tétrafluoroborate ou de hexafluorophosphate pour lesquels une réduction de ce type n'est pas possible dans cette gamme de potentiels comme cela a été discuté dans le chapitre précédent concernant les fenêtres d'utilisation de divers milieux électrolytiques.

Ce courant négligeable ne peut pas non plus venir de la réduction de la couche de Sb₂S₃ (plutôt des atomes d'antimoine Sb³⁺) car ce matériau a une excellente stabilité en réduction dans les milieux organiques sans présence d'eau ou d'autres composés acides, d'après nos cycles répétitifs préliminaires. C'est donc probablement un courant capacitif.

La courbe qui est issue d'une illumination clignotante périodique de l'électrode Sb₂S₃/nt-TiO₂/Ti sous la lumière visible (**Figure IV-38**) montre une superposition du courant capacitif issu du contact entre le milieu acétonitrile et la couche de Sb₂S₃ à celui qui est de type photocourant, toujours issu de la création des paires électrons-trous au sein de ce même matériau.

La présence de cette courbe ainsi que la variation périodique du courant issue de l'illumination clignotante prouve bien que la couche de Sb₂S₃ demeure toujours photoactive dans cette gamme de potentiels. Une fois l'électrolyte à base d'acétonitrile saturé en CO₂, un autre voltampérogramme est tracé et la réduction du CO₂ sur l'électrode de Sb₂S₃ est bien visible (**Figure IV-38**).

Les propriétés électrochimiques de la couche de Sb₂S₃ semblent primer sur ses propriétés photoélectrochimiques, car le courant faradique de réduction du CO₂ sur cette couche de Sb₂S₃ qui avoisine les -0,4 mA/cm² vers -2,2 V/FeCp₂^{0/+} est peu influencé par le faible photocourant issu de l'illumination visible. Il est donc possible d'affirmer que le matériau Sb₂S₃ est un candidat pour la réduction photoélectrochimique et surtout pour la réduction électrochimique du CO₂ en milieu organique polaire et aprotique.

L'électrode de Sb₂S₃/TiO₂ étant toujours illuminée par la lumière visible, un ajout de source de proton (ici eau) est effectué pour observer un possible changement du courant faradique comme illustré sur la voltampérométrie correspondante sur la **Figure IV-39**.

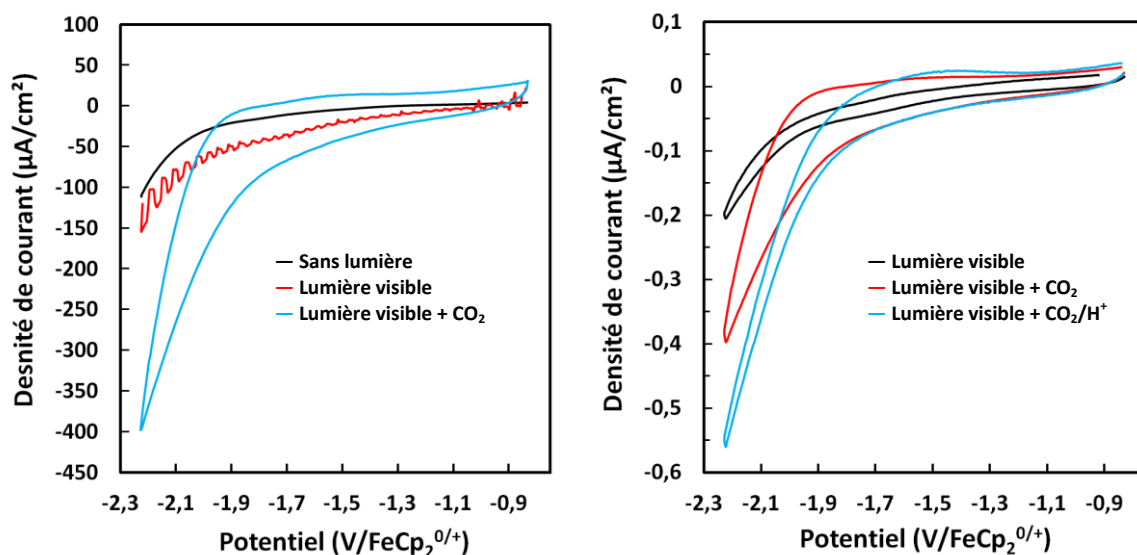


Figure IV-38 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu organique aprotique (ACN+0,1M $(C_4H_9)_4NPF_6$) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s d'une électrode de $Sb_2S_3/nt-TiO_2/Ti.A$ gauche : effet de l'illumination, à droite : effet de l'ajout d'une source de proton.

L'ajout de l'eau permet d'avoir des protons disponibles pour la réduction du CO_2 par un mécanisme différent de réduction donnant des produits plus favorables thermodynamiquement et cinétiquement, ce qui peut changer la nature et la vitesse d'obtention de ces produits.

La courbe correspondant au CO_2+H_2O et celle correspondant au CO_2 seul sur les voltampérogrammes de droite de la **Figure IV-38** se superposent jusqu'au potentiel de -1,7 V/FeCp₂^{0/+}, mais la courbe de CO_2+H_2O montre un courant de réduction plus intense à partir de ce potentiel, ce qui peut venir de la formation d'un produit de réduction du CO_2 cinétiquement plus favorable que celui obtenu sans la présence de proton issu de l'ajout d'une quantité infime d'eau dans le milieu saturé en CO_2 , à savoir avec un rapport volumique de $H_2O:ACN$ avoisinant 1:200.

Mais la présence des protons n'est pas le seul facteur d'influence concernant la réduction du CO_2 sur Sb_2S_3 , puisque la nature du spectre de lumière dont est illuminée l'électrode influence également ce courant. Sur la **Figure IV-39**, il est possible de voir l'influence de la lumière UV sur les courants obtenus en voltampérogramme.

Ainsi, dans la partie oxydation à partir de -1,5 V/FeCp₂^{0/+} jusqu'à -0,8 V/FeCp₂^{0/+} nous observons un courant d'oxydation qui n'est pas dû à l'oxydation de l'eau car il est également présent de façon identique sur le voltampérogramme tracé sans la présence de l'eau. Le CO_2 étant impossible à suroxyder, c'est fort probablement un courant non faradique, mais un photocourant issu de la couche de Sb_2S_3 elle-même.

Dans la partie réduction par contre, ces deux voltampérogrammes (à gauche, **Figure IV-39**), à savoir celui de CO_2+H_2O et celui de CO_2 seul ne se superposent pas, la courbe de CO_2+H_2O étant issue d'une réaction légèrement plus rapide qui démarre dès -1,5 V/FeCp₂^{0/+}, avant la courbe de CO_2 seul qui démarre dès -1,55 V/FeCp₂^{0/+} présentant 0,05 V d'écart entre les deux courbes.

Dans cette partie de réduction, cette différence vient effectivement de la présence de la source de proton, tout comme dans le cas de l'illumination visible montré plus haut (**Figure IV-38**). La présence des protons dans le milieu rend la réaction de réduction plus facile, permettant l'obtention des produits thermodynamiquement et cinétiquement plus favorables.

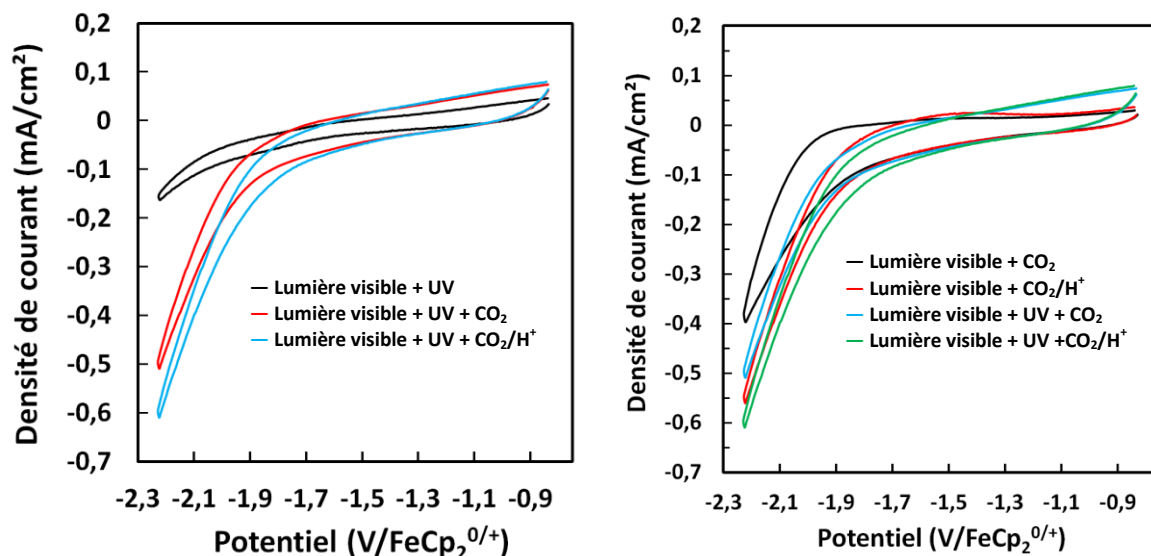


Figure IV-39 : Superposition des voltampérométries cycliques effectuées dans un milieu organique aprotique (ACN+0,1M (C₄H₉)₄NPF₆) sous différentes illuminations avec une vitesse de balayage de 10 mV/s d'une électrode de Sb₂S₃/nt-TiO₂/Ti. A gauche : effet de l'ajout d'une source de proton sous illumination visible+UV, à droite : l'ensemble des effets d'illumination et d'ajout d'une source de proton.

La superposition de tous les voltampérogrammes à droite sur la **Figure IV-39** permet de voir à la fois l'influence du spectre de lumière et celle de la présence des protons sur la vitesse de réduction. Ainsi il devient clair à observer qu'à illuminations égales, la présence de protons facilite la réaction de réduction du CO₂ d'après les différences de courant et de potentiel entre ces quatre voltampérogrammes cycliques.

Et à milieux équivalents, la présence des UV améliore la réactivité de l'électrode en accélérant la vitesse de la réaction comme cela peut être observé lors de la comparaison des quatre voltampérogrammes cycliques précédemment. Donc les conditions optimales de réduction consistent à illuminer l'électrode de Sb₂S₃/nt-TiO₂ par le spectre solaire complet incluant la partie des ultraviolets dans un milieu polaire et aprotique avec une infime quantité de source de protons.

IVC. Dépôt des catalyseurs sur Sb₂S₃/nt-TiO₂, technique de « Drop casting »

IVC₁. Dépôt du NiCyclam(ClO₄)₂ sur nt-TiO₂/Ti et caractérisation des systèmes « électrode-catalyseur »

Une fois que les caractérisations des meilleurs catalyseurs organométalliques dans un milieu d'acétonitrile pour la réduction catalytique homogène du CO₂ ont abouti à la sélection du NiCyclam (avec des anions perchlorates), suivie des caractérisations photoélectrochimiques des électrodes de Sb₂S₃/nt-TiO₂ dans le même milieu, l'idée de combiner les catalyseurs organométalliques avec les (photo)électrodes semble intéressante du point de vue technique et innovant. Pour ceci la technique de drop casting a été employée, avec une concentration très faible d'ordre 0,05 mM pour déposer des particules ou des couches fines de ces catalyseurs sur les électrodes précédemment testées sans trop couvrir leur surface ni sans trop atténuer leurs propriétés électriques.

Pour ceci des électrodes non utilisées ont été prises, nettoyées de toute trace de poussière avant d'y déposer 2 gouttes d'une solution d'acétonitrile contenant en son sein le catalyseur NiCyclam. Le séchage se fait naturellement avant la conservation de ces systèmes de « catalyseur/électrode » dans un dessiccateur pour les protéger de l'humidité et de l'oxygène de l'air.

Le NiCyclam s'est avéré être un bon candidat vis-à-vis de la réduction du CO₂ comme nous avons pu le voir dans le chapitre III. Cette fois-ci nous avons tenté de faire un dépôt par goutte de ce catalyseur dissout dans de l'éthanol (0,05 mM) sur la surface d'une électrode de Sb₂S₃/nt-TiO₂/Ti.

L'observation à l'œil nu ne permet pas de distinguer facilement une électrode « nue » d'une électrode « couverte » de catalyseur NiCyclam. Les images électroniques issues des analyses MEB sur la **Figure IV-40** montrent qu'en cas de dépôt de plus de 4 gouttes sur une même surface, le catalyseur peut couvrir la surface de ces réseaux de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$.

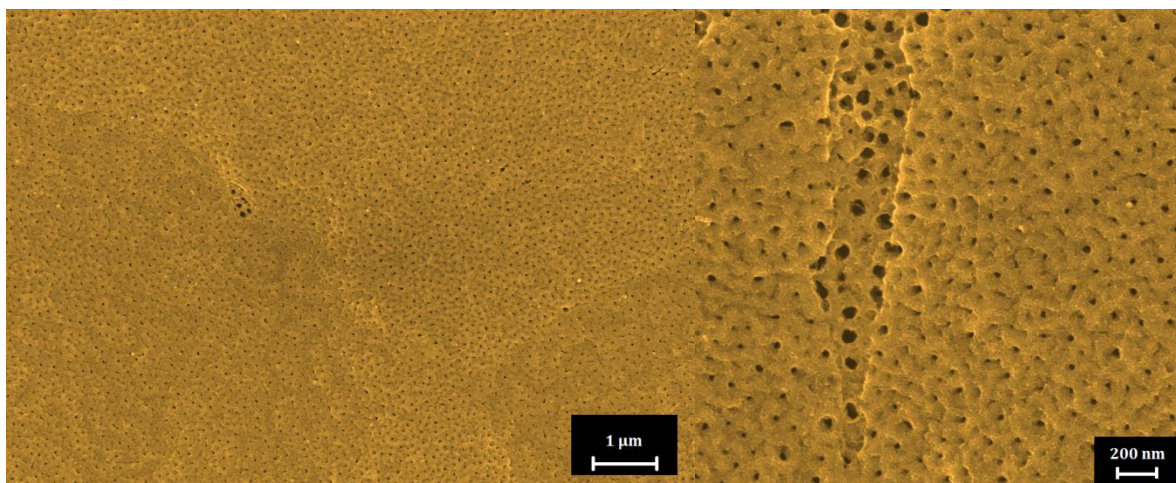


Figure IV-40 : Images MEB de la surface d'une électrode de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$ couverte d'une fine couche de catalyseurs organométalliques nickelés, ici le NiCyclam.

Ceci peut avoir des avantages et des inconvénients. D'abord comme avantage il est possible de citer la quantité de catalyseur immédiatement disponible pour les réactions de réduction du CO_2 , car de façon « grossière », plus il y a de catalyseur en concentration élevée (ici en surface couverte plutôt), plus il y a la possibilité de capter les molécules de CO_2 qui s'approchent de la surface.

Mais d'un autre côté, il est possible de citer la nature moléculaire de la structure chimique de ces catalyseurs qui restent des molécules non conductrices, ce qui veut dire que l'épaisseur de ces couches peuvent être un obstacle à tout échange d'électrons entre la surface de ces dépôts et le cœur de l'électrode qui est censée être en contact électrochimique avec l'électrolyte autour pour le transfert électronique pour maintenir l'échange redox concernant la réduction du CO_2 .

Donc soit il faut faire des solutions plus diluées du NiCyclam pour le dépôt, soit ne déposer qu'une seule goutte, soit de combiner les deux effets. Mais pour être d'abord sûr que c'est bien le NiCyclam sur les électrodes de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{nt-TiO}_2/\text{Ti}$, des analyses de surface par EDS ont également été effectuées.

L'analyse de la composition chimique de ces dépôts nécessite l'utilisation des techniques de caractérisation physico-chimiques telles que l'EDS dont les spectres sont montrés sur la **Figure IV-41**.

Les pics observés ont été également « cherchés » sur une électrode « témoin » qui n'avait pas été utilisée pour les dépôts de type « drop casting » et l'absence de ces nouveaux pics sur le spectre de l'électrode « témoin » sur la partie haute de la **Figure IV-41** montre bien la présence bien visible de ces catalyseurs au sein de ces systèmes « catalyseurs/électrode » comme c'est montré dans la partie basse de la même **Figure IV-41**.

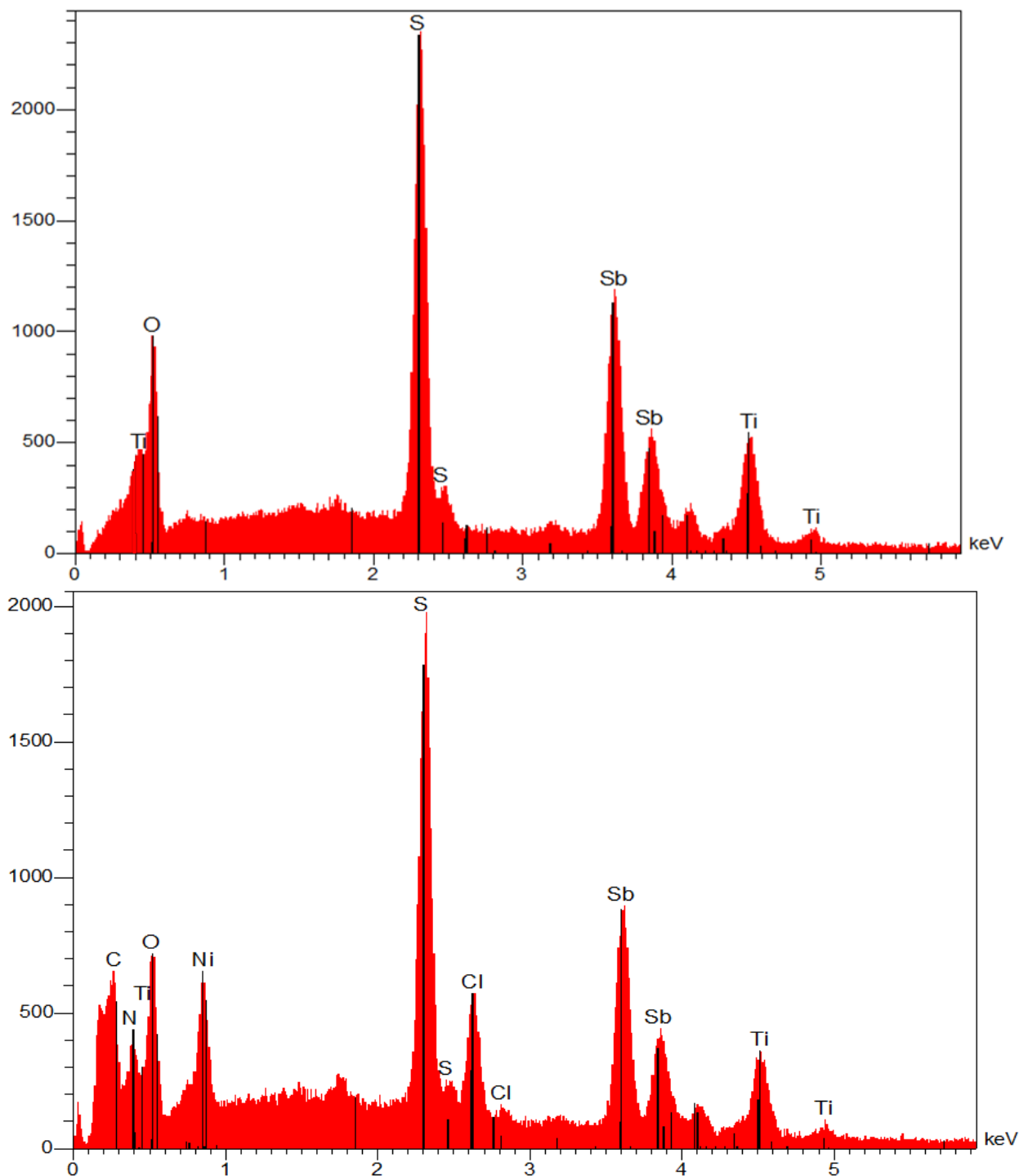


Figure IV-41 : Comparaison du spectre EDS d'une électrode de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ « témoin » (en haut) à celui de la même électrode (en bas) sur laquelle le catalyseur NiCyclam a été déposé par la technique de « drop casting »

Concernant les éléments attendus dans le cas de l'électrode couplée au catalyseur de NiCyclam, les analyses EDS ont révélé la présence des éléments autres que ceux constituant l'électrode, à savoir le nickel vers 0,85 keV, l'azote vers 0,4 keV, le chlore vers 2,6 eV et 2,75 keV et enfin le carbone vers 0,3 keV pour le catalyseur en question qui est fait de ces mêmes éléments dont les pics sont bien nets à distinguer.

Le reste des éléments détectés, à savoir le titane, l'oxygène, le soufre ou l'antimoine sont tous issus de l'électrode elle-même et ne viennent pas du catalyseur de NiCyclam déposé.

Comme sa masse très faible ne le permet pas en EDS, la détection de l'hydrogène, pourtant bien présent, attachés aux atomes de carbone et aux atomes d'azote dans la structure chimique du

NiCyclam(ClO₄)₂, reste impossible quel que soit le nombre de gouttes de solution de catalyseur déposées sur la surface des électrodes avant le séchage.

Les mêmes analyses EDS ont été également effectuées sur un bloc détaché du réseau Sb₂S₃/nt-TiO₂ pour voir la profondeur de pénétration du catalyseur au sein de ce réseau ordonné sur la **Figure IV-42**.

Cette **Figure IV-42** illustre la différence frappante de composition chimique entre la surface et 1-2 nm plus bas où il est quasi-impossible de détecter les atomes constitutifs du NiCyclam(ClO₄)₂. Tout en surface de la couche de Sb₂S₃/nt-TiO₂, la composition chimique représentée par le spectre EDS en haut reflète parfaitement la présence de tous les atomes (sauf H) du catalyseur.

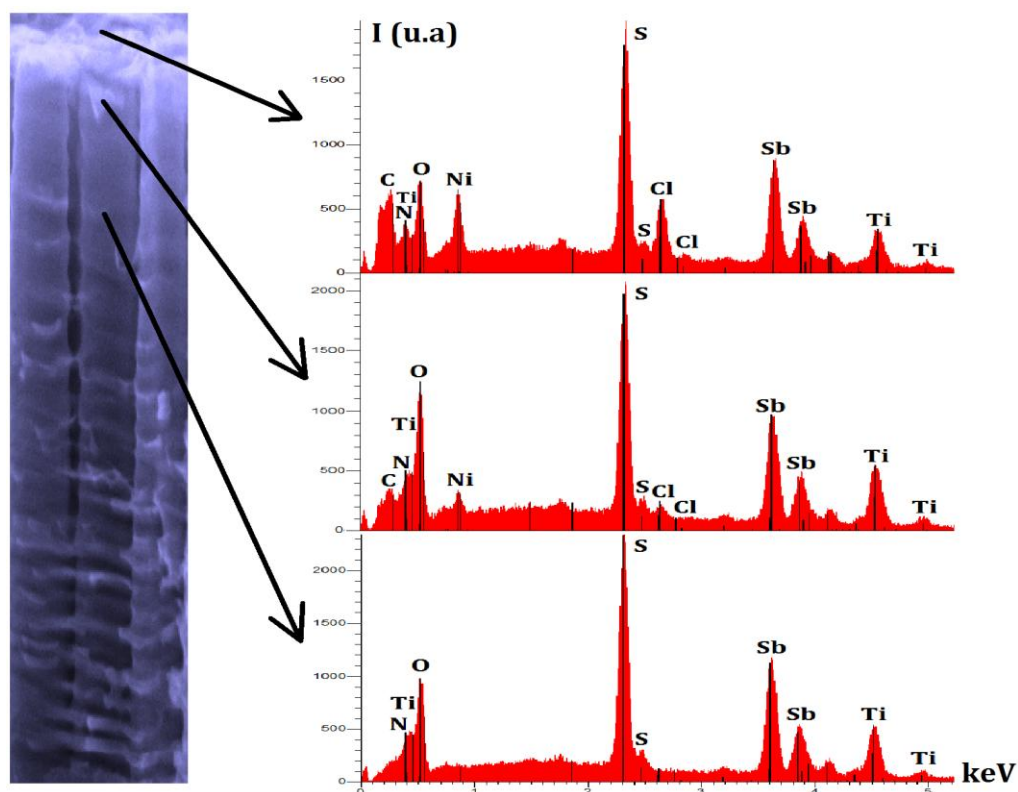


Figure IV-42 : Comparaison des spectres EDS de plusieurs niveaux le long d'un bloc de nanotubes détaché d'une électrode de Sb₂S₃/nt-TiO₂ pour voir la profondeur de pénétration du catalyseur dans le réseau.

Le pic du carbone qui forme les chaînes alkyles du ligand apparaît bien distinctement vers 0,3 keV tout comme celui de l'azote qui sort un peu plus à droite, vers 0,5 keV. Le pic du nickel qui joue le rôle de centre métallique est bien visible vers 0,9 keV et le double pic du chlore qui est présent dans la partie anionique des catalyseurs apparaît vers les énergies de 2,6 keV et 2,75 keV.

Les intensités des mêmes pics respectifs sont moins marquées pour le spectre EDS du milieu qui représente la composition chimique du niveau juste en dessous de la surface, le catalyseur y a diffusé et s'y trouve présent, mais en moindre quantité que tout en surface.

Le spectre EDS du bas représente un niveau plus bas que le précédent où seuls les éléments « du cœur », ceux appartenant à la couche de Sb₂S₃ et au réseau de nt-TiO₂ sont détectés, à l'exception de celui de l'azote qui peut être un artefact. Cette différence de pics entre ces 3 spectres EDS veut effectivement dire que les catalyseurs restent très majoritairement en surface du réseau Sb₂S₃/nt-TiO₂ et ne pénètrent pas vers les niveaux plus bas.

IVC₂. Photoélectrochimie de ces systèmes, influence du catalyseur et de l'électrode

Les systèmes « catalyseur-électrode » ainsi préparés ont été testés pour la réduction électrocatalytique du CO₂. D'après les voltampérogrammes obtenus sur la **Figure IV-43** en dessous, le dépôt du catalyseur ne semble pas avoir beaucoup d'effet pour l'amélioration du courant de réduction. Le dépôt de NiCyclam semble couvrir toute la surface de façon à empêcher la pénétration de la lumière dans le cœur de l'électrode et ainsi ne donner que la partie faradique du courant total sans aucun photocourant (à gauche, **Figure IV-43**).

D'ailleurs les courants faradiques obtenus lors de la réduction du CO₂ sur Sb₂S₃/nt-TiO₂ avec et sans une couche de catalyseur (ici NiCyclam) sont très proches, même s'il y a une amélioration de courant toutefois facile à remarquer (à droite, **Figure IV-43**).

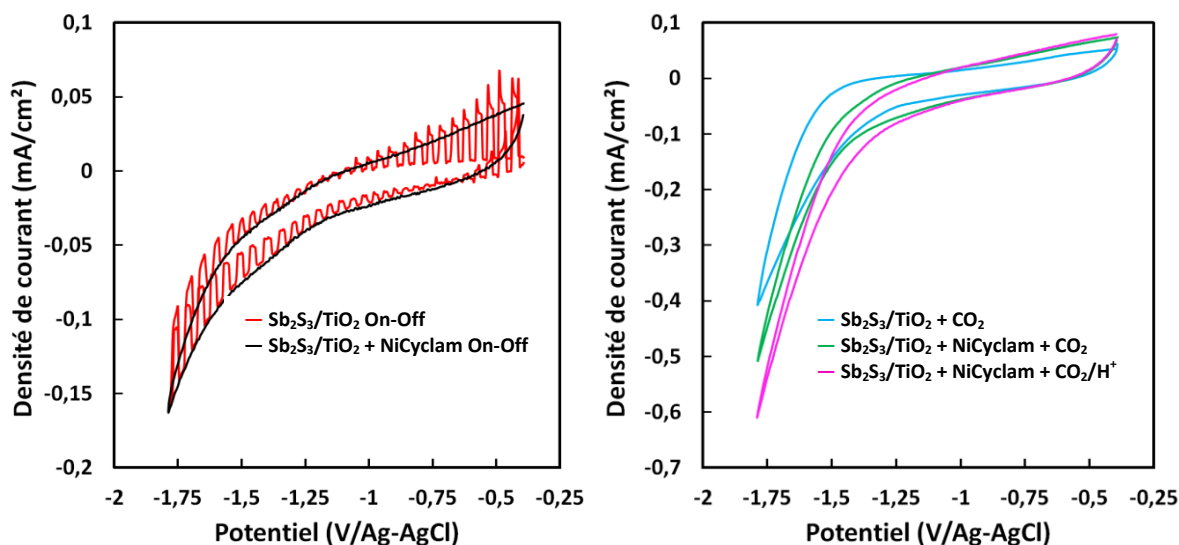


Figure IV-43 : Voltampérométries cycliques effectuées sous lumière vis+UV sur les électrodes sans et avec NiCyclam, en absence (à gauche) et en présence de CO₂ (à droite) dans un milieu d'acetonitrile.

Cette disparition du photocourant n'est pas un résultat souhaitable et malgré la faible amélioration du courant faradique de réduction du CO₂ dans le cas de la couche de NiCyclam sur l'électrode, cela revient à encore devoir utiliser ce photosystème comme une électrode conventionnelle.

En outre, l'épaisseur de la couche de NiCyclam peut avoir un effet inverse si elle augmente, car la molécule de NiCyclam n'étant pas conductrice, en cas d'une couche trop épaisse, l'augmentation de la résistance peut faire chuter tout courant faradique, ce cas de chute progressive de courant faradique a déjà été observé lors d'un dépôt progressif de NiCyclam (en forte concentration) lors d'une électrolyse sur carbone vitreux dans un milieu acétonitrile.

Donc le fait que les catalyseurs restent efficaces en milieu homogène ou greffés sur le carbone vitreux pour la réduction du CO₂ et qu'ils perdent leur efficacité une fois déposés « grossièrement » et directement sur d'autres électrodes de nature totalement différente (sulfure, oxyde) n'est pas si inattendu que ça.

Alors trois voies s'offrent pour les perspectives futures, soit utiliser les électrodes semi-conductrices comme des catalyseurs hétérogènes seuls lors des réductions du CO₂ en milieu organique sans aucun cocatalyseur moléculaire, soit n'utiliser que les catalyseurs moléculaires seuls pour une catalyse homogène ou étant greffés sur le carbone vitreux, sans aucune électrode semi-conductrice photoactive ou alors trouver un moyen efficace de ne greffer qu'une seule couche moléculaire de

catalyseur sur la surface des électrodes faites d'oxydes et de sulfures métalliques.

IVD. Fonctionnalisation des nt-TiO₂ : Nanoprismes d'argent

IVD₁. Nanochimie et description des nanoprismes d'argent

La nanochimie fait partie d'un domaine appelé nanoscience qui couvre également le domaine de la chimie. La nanochimie traite les réactions, l'analyse des propriétés et des mécanismes réactionnels qui dépendent fortement de la taille, de la surface, de la forme et des propriétés des défauts cristallographiques^(IV-49).

C'est un domaine aujourd'hui très large qui est exploré pour les applications chimiques et physiques, couvrant aussi les domaines de l'ingénierie, de la biologie et de la médecine qui aujourd'hui, ont tous recours à la technologie de pointe développée pour de nouvelles applications tirant profit des avantages de nouveaux matériaux qui se trouve à cette échelle nanométrique^(IV-49).

La nanochimie traite en majorité la réactivité et les nouvelles propriétés des métaux, de leurs composés, du carbone et du silicium quand ils se trouvent à l'échelle nano qui varie de 10⁻⁷ m à 10⁻¹⁰ m (**Figure IV-44**). Quand ces éléments ou ces composés se trouvent dans cette fourchette de taille, ils réagissent différemment de leur état massif et qui s'avèrent être souvent plus réactifs et plus catalytiques^(IV-49).

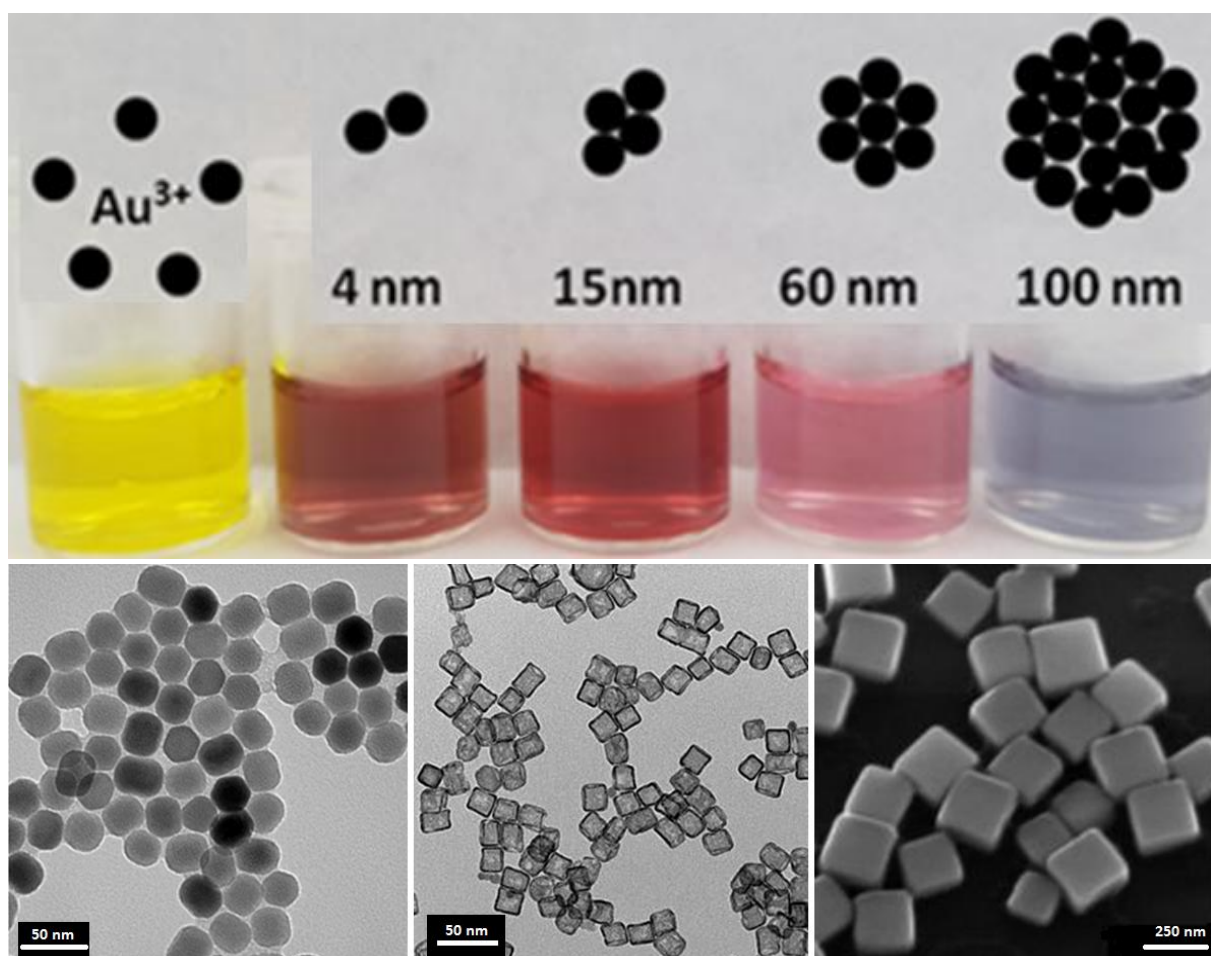


Figure IV-44 : Absorption de la lumière en fonction de la taille des nanoparticules d'or donnant des couleurs différentes (en haut) et images électroniques (en bas) de nanoparticules d'or (gauche), de platine (milieu) et d'argent (droite) de différentes tailles et de formes géométriques.

De manière globale, la nanochimie n'est pas liée à la structure atomique ou moléculaire des

composés et ne dépend pas vraiment de la nature du matériau massif ou divisé. C'est un domaine qui observe et analyse comment un matériau massif ayant des propriétés connues se comporte à l'échelle nanométrique où sa taille et sa forme géométrique dirigent les réactions connues jusqu'ici dans des conditions cinétiques très différentes qui elles-mêmes rendent beaucoup de réactions possibles qui étaient jusqu'ici, pour la plupart, très défavorables thermodynamiquement et cinétiquement.

La nocivité et la toxicité de ces matériaux massifs change également lorsqu'ils sont réduits à l'état nanométrique divisé. Ces propriétés sont souvent exacerbées dues à leurs nouvelles réactivités découlant de leur nouvelle dimension nanométrique. Lorsque les métaux nobles peu réactifs comme l'or, le platine, le palladium et l'argent sont sous forme nanométrique, ils deviennent beaucoup plus réactifs et même montrent des nouvelles propriétés, souvent opposées à celles de l'état massif de ces mêmes métaux.

Pour citer un exemple concret, on peut prendre le cas de l'argent. L'argent sous forme de nanoparticules (cubiques, prismatiques, sphériques, cylindriques) n'a pas du tout les mêmes propriétés que l'argent massif. Par exemple HCl n'a pas d'effet notable sur l'argent massif et il est possible de dire que l'argent massif résiste à l'acide chlorhydrique. Mais réduit à l'état nanométrique, l'argent devient comme un métal cinétiquement actif comme le zinc ou le fer et par conséquent, une réaction telle que $2\text{HCl} + 2\text{Ag} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2$ devient facilement réalisable^(IV-50).

A l'instar de l'argent, l'or et le platine voient leur activité catalytique décupler, soit par adoption de nouvelles propriétés, soit par l'augmentation drastique du rapport surface/volume des nanoparticules de ces métaux. Ces nouvelles propriétés sont exploitées pour avoir parfois une catalyse beaucoup plus efficace avec la même quantité de métal, mais réduit en état nanométrique, soit avoir la même efficacité avec une quantité très inférieure de métal, toujours réduit à l'état nanométrique.

L'argent étant un de ces métaux dont les propriétés changent lorsqu'il se trouve à cette échelle de « l'infiniment petit », son utilisation sous forme de nanoparticules reste très intéressante et justifie l'exploration de ces propriétés pour la catalyse des réactions comme la réduction du CO₂ sur des électrodes conventionnelles et semi-conductrices telles que nos électrodes de nt-TiO₂.

IVD₂. Étapes de synthèse des nanoprismes d'argent

La synthèse des nanoprismes d'argent se fait en plusieurs étapes bien distinctes. La première étape consiste à préparer plusieurs solutions aqueuses séparément, à savoir une solution de nitrate d'argent de concentration 0,1 M, de citrate de sodium de concentration 0,1 M et de peroxyde d'hydrogène de 30% vol. La seconde étape est l'ajout de 100 µl de solution de nitrate d'argent avec 1,5 ml de citrate de sodium et de 280 µl de peroxyde d'hydrogène dans une fiole de 100 ml complétée avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge suivi d'une agitation forte et continue pendant 10 minutes.

La troisième étape consiste à baisser l'agitation et ajouter 1 ml de la solution de borohydrure de sodium de concentration 0,1 M fraîchement préparée (elle doit être ajoutée aussitôt préparée) dans la fiole contenant les 3 réactifs précédents. La solution commence à changer de couleur au bout de 1-2 minutes comme illustré sur la **Figure IV-45**. Au début elle vire au jaune, puis au marron et au bout de 5-6 minutes, elle devient bleue profonde, marquant la fin de la synthèse des nanoprismes d'argent.



Figure IV-45 : Changement de couleur pendant la synthèse des nanoprismes d'argent. La couleur bleue profonde marque la fin de la réaction.

Le nitrate d'argent ici joue le rôle de source d'ions Ag^+ solubles. Le peroxyde d'hydrogène étant un oxydant fort, son rôle est d'empêcher la photoréduction des ions Ag^+ en nanoparticules d'Ag métallique au sein de la solution, car tous les sels d'argent sont sensibles à la lumière, une propriété longtemps exploitée en photographie argentique. Tant que le peroxyde d'hydrogène n'est pas totalement consommé dans le milieu, la photoréduction des Ag^+ en Ag métallique est aussitôt suivie par une réoxydation des nanoparticules d'argent en ions Ag^+ dans le milieu aqueux.

Le rôle de la solution de borohydrure est de réduire de façon « contrôlée » les ions Ag^+ comme illustré par l'équation IV-7.



Le citrate de sodium joue le rôle d'agent tampon car il réagit avec l'acide nitrique et le consomme de façon à l'empêcher de réoxyder à son tour les nanoprismes d'argent. En outre, ce sel empêche l'aggrégation des nanoprismes d'argent et leur agglomération trop rapide tout en gardant le pH stable tel que c'est illustré par l'équation IV-8.



Cette solution bleue profonde de nanoprismes d'argent peut être conservée dans l'obscurité à une température n'excédant pas les 4°C.

IVD₃. Dépôt de np-Ag sur nt-TiO₂ et caractérisation du système np-Ag/nt-TiO₂ obtenu

Pour combiner les propriétés catalytiques des nanoprismes d'argent avec l'électroactivité des électrodes de nt-TiO₂, des dépôts par « drop casting » ont été effectués sur ces dernières et laissés séchés à l'air libre. Les images électroniques sur la Figure IV-46 montrent que les nanoprismes d'argent ont tendance à s'agglomérer ensemble et ce n'est pas optimal du point de vue de recouvrement de la surface totale exposée.

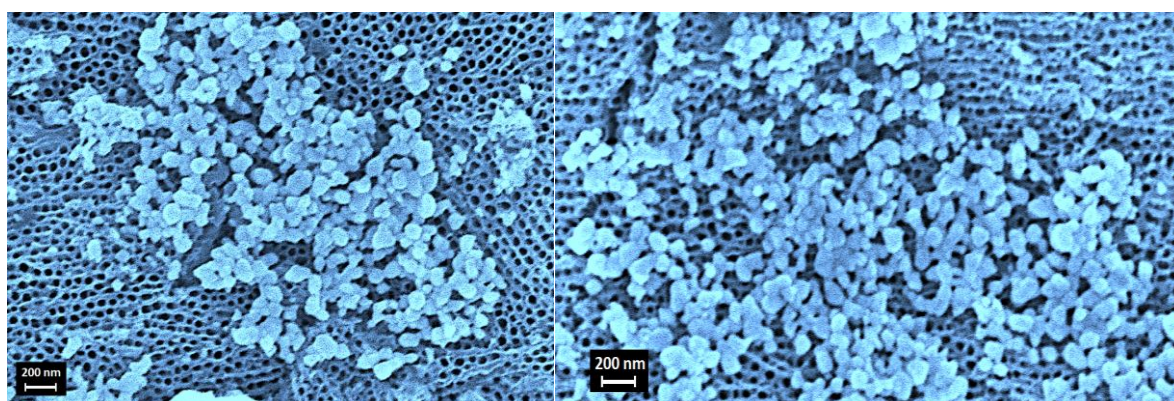


Figure IV-46 : Images électroniques des np-Ag sur la surface d'une électrode de nt-TiO₂

Comme cela se voit sur les images de la **Figure IV-46**, il y a des parties sur la surface des nt-TiO₂ avec très peu de nanoprismes d'argent tout comme il y a des parties très bien couvertes par ces derniers. Ceci vient du fait qu'en séchant, la goutte déposée sur la surface hydrophile des échantillons tend à se concentrer vers les bords circulaires de la surface de l'électrode, y concentrant les np-Ag.

Pour éviter ce phénomène, un séchage rapide est fait afin de ne pas laisser assez de temps à la solution déposée pour se concentrer aux bords. Les images électroniques obtenues sur cette seconde série d'électrodes, illustrées à droite sur la **Figure IV-47** montrent effectivement des np-Ag plus petits, assez pour entrer dans les diamètres des nt-TiO₂.

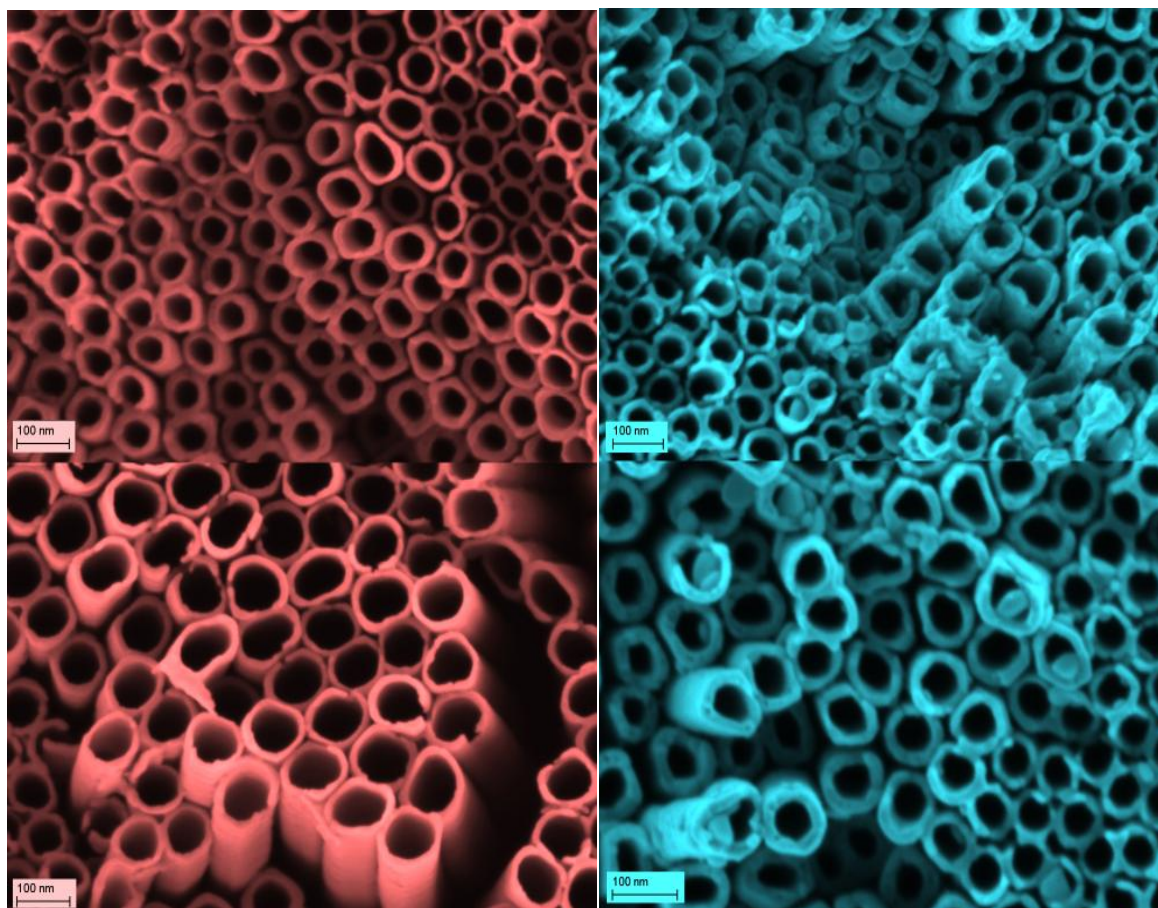


Figure IV-47: Comparaison des images électroniques d'une électrode avant (à gauche) et après (à droite) le dépôt des np-Ag

La comparaison de la surface de ces électrodes sur les images de droite à leur état d'avant sans dépôt, montrés sur les images à gauche de la **Figure IV-47** témoignent de la réussite de la seconde série des dépôts qui ont été suivis par des séchages rapides ayant empêché l'agglomération et la nucléation rapide des np-Ag sur les nt-TiO₂.

Les analyses EDS confirment bien la nature chimique de ces nanoprismes d'argent, car le double pic de l'élément attendu, ici l'argent, est bien visible vers les énergies 3 keV et 3,2 keV, que ce soit sur des zones de faibles concentrations (**Figure IV-48**, spectre de gauche) ou sur des zones de fortes concentrations.

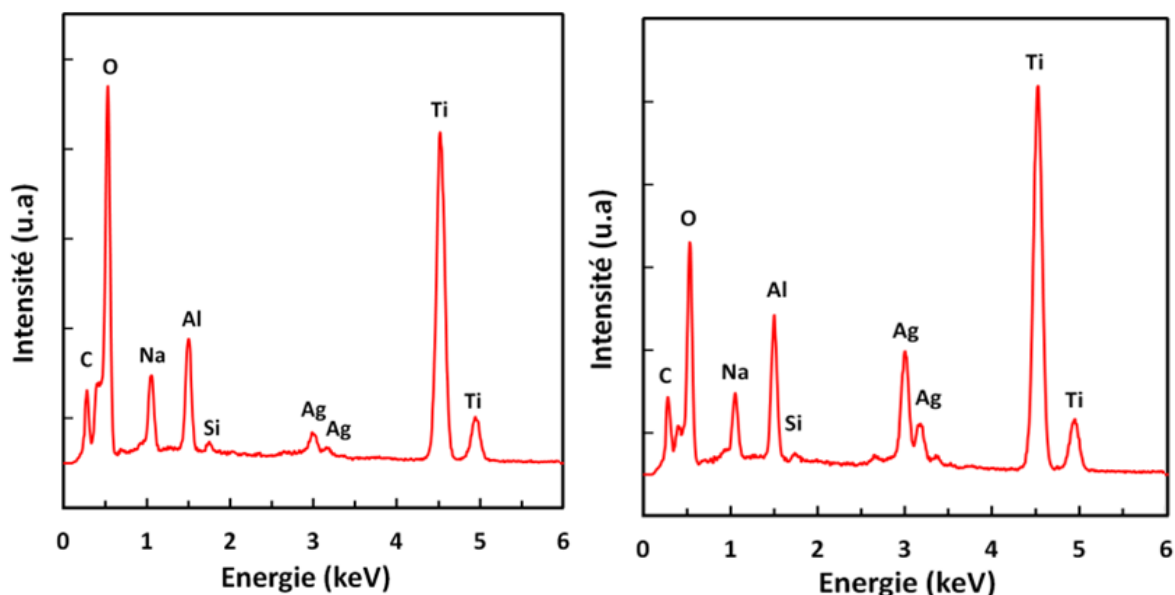


Figure IV-48 : Spectres EDS des systèmes np-Ag/nt-TiO₂ obtenus sur des zones de faibles et de fortes concentrations.

Le pic du carbone qui apparaît vers 0,3 keV et celui du sodium vers 1 keV sont issus du citrate de sodium présent parmi les réactifs de la solution de départ. Le pic de l'aluminium est dû au porte-échantillon qui est fait de ce métal et celui du silicium est un artefact, issu des impuretés possibles. Le pic de l'oxygène vers 0,5 keV et le double pic du titane vers 4,5 keV et 5 keV sont tout à fait attendus, constituant le cœur même de l'électrode décorée par des np-Ag. Ces analyses EDS confirment donc la présence de l'argent sur les électrodes de nt-TiO₂.

IVD₄. Réduction électrochimique du CO₂ sur np-Ag/nt-TiO₂

Une fois les électrodes décorées des np-Ag, elles ont été utilisées pour la réduction du CO₂ afin de voir s'il y a ou non des améliorations notables par rapport à une électrode non décorée. Les mesures (photo)électrochimiques par voltampérométrie cyclique (**Figure IV-49**) ont révélé une amélioration des performances électrochimiques des électrodes de nt-TiO₂ pour la réduction du CO₂ quand elles sont décorées des nanoprismes d'argent.

Sur la **Figure IV-49** sont superposés les voltampérogrammes cycliques de réduction du CO₂ en milieu acétonitrile, obtenus séparément sur une électrode de nt-TiO₂ et np-Ag/nt-TiO₂ en absence de lumière. Dans l'obscurité, seul le changement des propriétés électrochimiques d'une électrode peut être observé, telle une électrode conventionnelle.

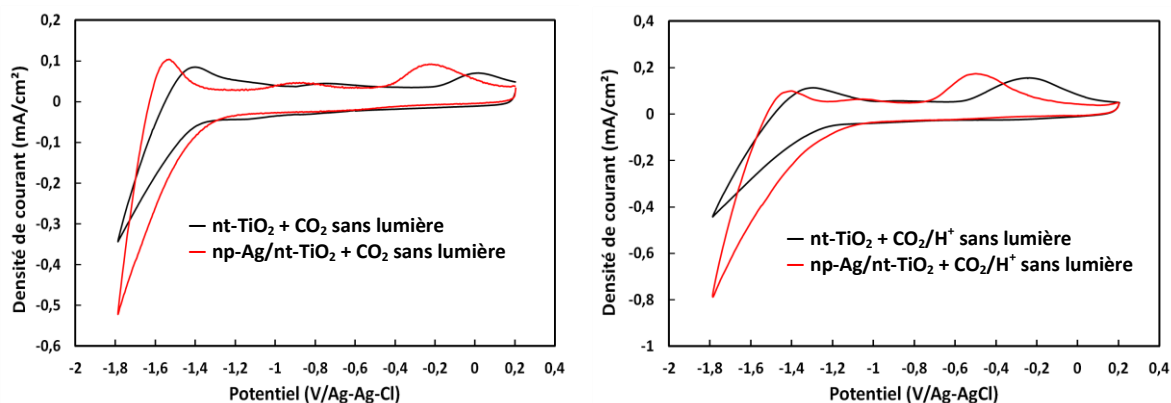


Figure 49 : Comparaison des voltampérométries cycliques de l'électroréduction du CO₂ effectués dans l'obscurité avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur des électrodes de np-Ag/nt-TiO₂/Ti et de nt-TiO₂/Ti. A gauche : voltampérogrammes obtenus en absence d'une source de proton, à droite : voltampérogrammes obtenus en présence d'une source de proton.

D'après la superposition des 2 voltampérogrammes cycliques venant des 2 électrodes (à gauche, **Figure IV-49**) pour une réduction de CO_2 en absence de source de proton, il est possible de noter l'amélioration du courant faradique de réduction qui démarre à partir de -1,3 V/Ag-AgCl.

Le courant faradique « double » dans ce cas pour un même potentiel et cette amélioration est également visible dans le cas où une source de proton est présente dans le milieu, comme c'est illustré à droite de la **Figure IV-49**. Le courant faradique de réduction en présence d'une source de proton (ici c'est l'eau) passe de -0,4 V/Ag-AgCl à -0,8 V/Ag-AgCl dans le cas d'une électrode décorée des np-Ag.

Le comportement photoélectrochimique de cette électrode de np-Ag/nt-TiO₂ pour la même réaction de réduction en présence de source de proton, mais sous différentes illuminations, ainsi que sa comparaison à une électrode de nt-TiO₂/Ti non décorée par les np-Ag est illustré à droite de la **Figure IV-50**.

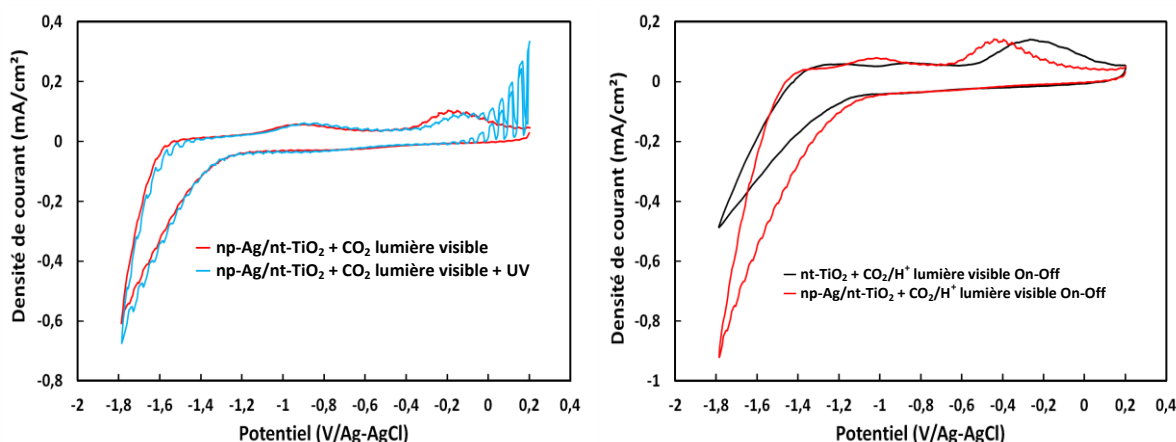


Figure IV-50 : Comparaison des voltampérométries cycliques de l'électroréduction du CO_2 effectuées sous différentes conditions avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de np-Ag/nt-TiO₂/Ti. A gauche : voltampérogrammes de réduction du CO_2 en absence de proton sur une électrode de np-Ag/nt-TiO₂/Ti illuminée de façon périodique par différents types de lumière, à droite : voltampérogramme obtenu du CO_2 en présence de proton sur une électrode de np-Ag/nt-TiO₂/Ti illuminée de façon périodique par la lumière visible, comparé au voltampérogramme obtenu dans les mêmes conditions sur une électrode de nt-TiO₂/Ti non décorées par des np-Ag.

L'illumination clignotante et périodique par les UV de l'électrode de np-Ag/nt-TiO₂ ne montre pas une amélioration notable du courant faradique de l'électroréduction du CO_2 en absence de proton qui passe à peine de -0,6 mA/cm² à -0,7 mA/cm² (à gauche, **Figure IV-50**) vers -1,8 V/Ag-AgCl si l'on change la nature de l'illumination.

Par contre cette électrode de np-Ag/nt-TiO₂ donne tout de même un meilleur courant d'électroréduction par rapport à une électrode de nt-TiO₂ non décorée par des np-Ag, de façon à doubler le courant d'électroréduction du CO_2 en présence de proton, passant de -0,5 mA/cm² à presque 1 mA/cm² vers -1,8 V/Ag-AgCl (à droite, **Figure IV-50**). Pour ce qui est du courant d'oxydation, nous voyons un photocourant apparaître vers -0,1 V/Ag-AgCl (à gauche, **Figure IV-50**) qui est dû aux nt-TiO₂ et non pas aux np-Ag.

En présence d'une source de proton, mais sous illumination visible+UV cette fois-ci, nous remarquons encore une absence de changement dans la partie d'électroréduction du CO_2 (à gauche, **Figure IV-51**), mais dans la partie oxydation les UV génèrent un photocourant plus grand que dans le cas de la même réaction sans source de proton (à gauche, **Figure IV-50**), puisque le courant d'oxydation est multiplié par 3, passant de 0,3 mA/cm² à 0,9 mA/cm² vers 0,2 V/Ag-AgCl.

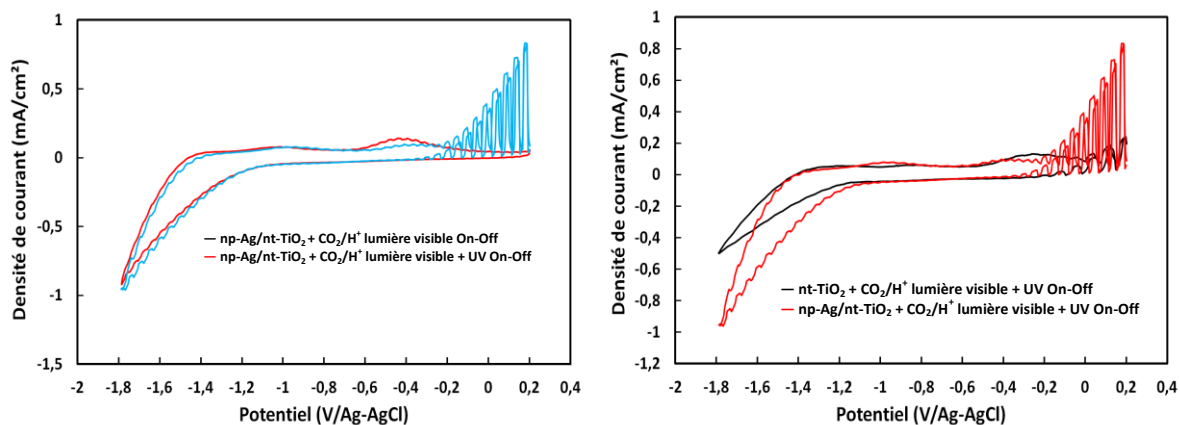


Figure IV-51 : Comparaison des voltampérométries cycliques de l'électroréduction du CO_2 effectuées sous différentes conditions avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de np-Ag/nt-TiO₂/Ti. A gauche : voltampérogrammes de réduction du CO_2 en présence de proton sur une électrode de np-Ag/nt-TiO₂/Ti illuminée de façon périodique par différents types de lumière, à droite : voltampérogramme obtenu du CO_2 en présence de proton sur une électrode de np-Ag/nt-TiO₂/Ti illuminée de façon périodique par la lumière visible, comparé au voltampérogramme obtenu dans les mêmes conditions sur une électrode de nt-TiO₂/Ti non décorées par des np-Ag.

Et son comportement photoélectrochimique vis-à-vis de la réduction du CO_2 en présence du proton reste toujours différent d'une même électrode non décorée de np-Ag, comme le montre la superposition des deux voltampérogrammes à droite de la **Figure IV-51**. Nous y observons une oscillation de la partie de réduction du courant sur la courbe appartenant à l'électrode de np-Ag/nt-TiO₂.

Cette oscillation ou vibration du courant peut venir soit d'une altération de la nature « n » des nt-TiO₂, soit des nanoprismes d'argent eux-mêmes qui, à chaque fois, piègent et gardent en surface les électrons créés dans la partie oxydation pour les relarguer ou les libérer dans la partie réduction du voltampérogramme en question. De toute évidence, les nanoprismes d'argent altèrent de façon remarquable les propriétés des nt-TiO₂ et améliorent les courants obtenus, que ce soit dans la partie réduction ou oxydation.

Les produits solubilisés obtenus lors de cette réduction du CO_2 ont été analysés par la spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier (FTIR). Pour ne voir que les produits différents entre les plusieurs électrolyses, les spectres obtenus ont été superposés sur la **Figure IV-52**. Le spectre noir est celui de l'électrolyte (acétonitrile) et du sel support (hexafluorophosphate de tetrabutylammonium) prélevés sans la réduction du CO_2 sur np-Ag/nt-TiO₂.

Il n'y a pas vraiment de différence de produits solubilisés notables lorsque l'électrolyse est effectuée en absence d'une source de proton comme c'est visible d'après le spectre rouge, ceci étant probablement dû à l'obtention des produits gazeux (alcane, alcènes) qui quittent le milieu d'électrolyse une fois formés. Par contre lorsqu'une source de proton est ajoutée, il y a des changements radicaux au niveau des produits solubles, car des produits ayant des liaisons O-H et C=O sont détectés (**Figure IV-52**).

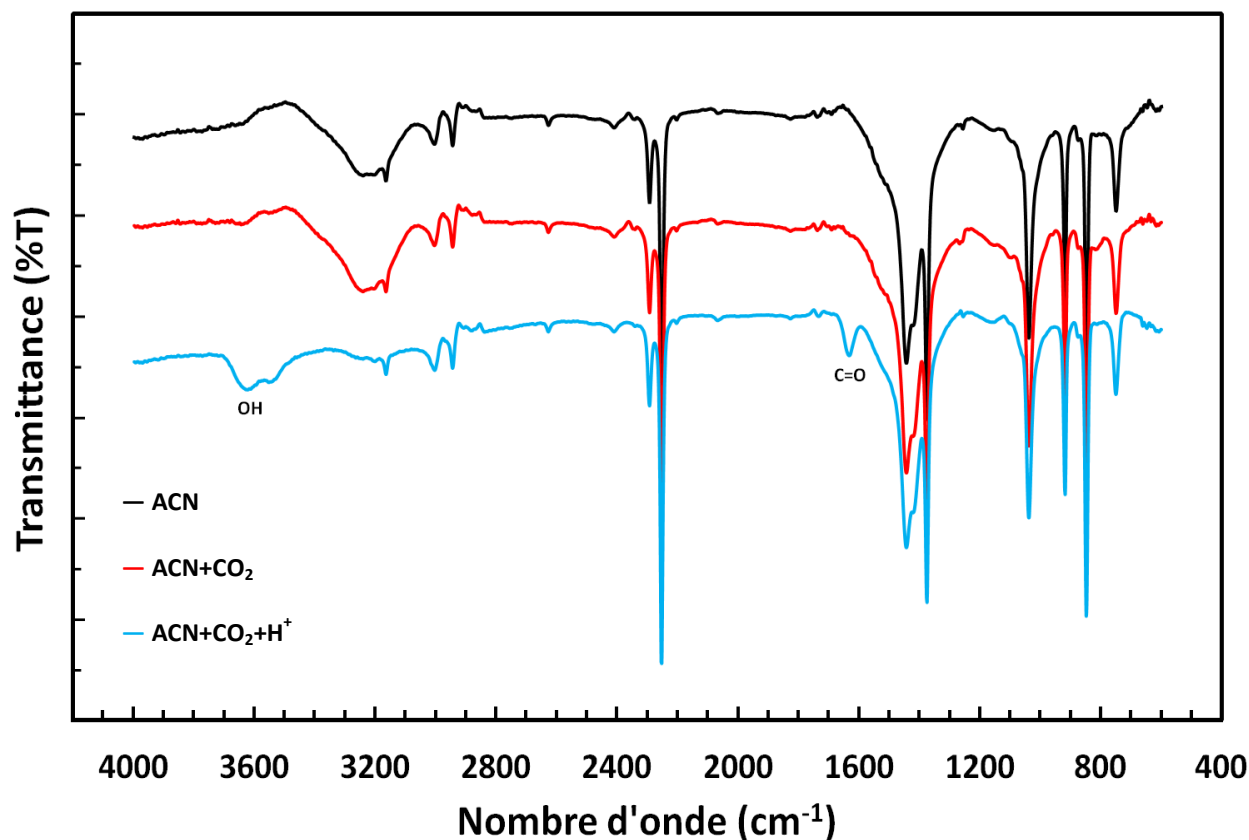


Figure IV-52 : Superposition des spectres FTIR de l'électrolyte avant la réduction (en noir), lors d'une réduction sans source de proton (en rouge) et lors d'une réduction en présence d'une source de proton (en bleu).

Nous remarquons facilement l'aplatissement du pic large de 3200 cm^{-1} , l'apparition du double pic d'un groupement O-H sortant vers 3600 cm^{-1} et également celui du groupement carbonyle C=O sortant vers 1650 cm^{-1} . Le groupement hydroxyle O-H peut être soit issu de la production d'alcool, soit d'acides carboxyliques. Le groupement carbonyle C=O peut venir quant à lui des acides carboxyliques, des cétones ou des aldéhydes.

Cette superposition de spectres montre une production de produits solubilisés différents quand il y a une source de proton dans le milieu de réduction du CO_2 sur np-Ag/nt- TiO_2 . Si nous comparons le spectre FTIR des produits obtenus en présence de source de proton sur l'électrode de np-Ag/nt- TiO_2 à celui obtenu dans les mêmes conditions sur l'électrode de nt- TiO_2 , nous observons une relative similarité entre les pics des 2 spectres, sauf pour certains d'entre eux comme celui de 600 cm^{-1} relatifs aux alcènes et obtenu sur nt- TiO_2 qui disparaît dans le cas du np-Ag/nt- TiO_2 (**Figure IV-53**).

Il y a également cette diminution/disparition du pic large 1100 cm^{-1} dans le cas du np-Ag/nt- TiO_2 tout comme celui de 3000 cm^{-1} qui laisse sa place à un pic plus fin dans le cas du np-Ag/nt- TiO_2 . Ceci peut montrer une sélectivité et une discrimination (ou un blocage) des produits obtenus dans le cas d'une électrode de nt- TiO_2 décorée de nanoprismes d'argent.

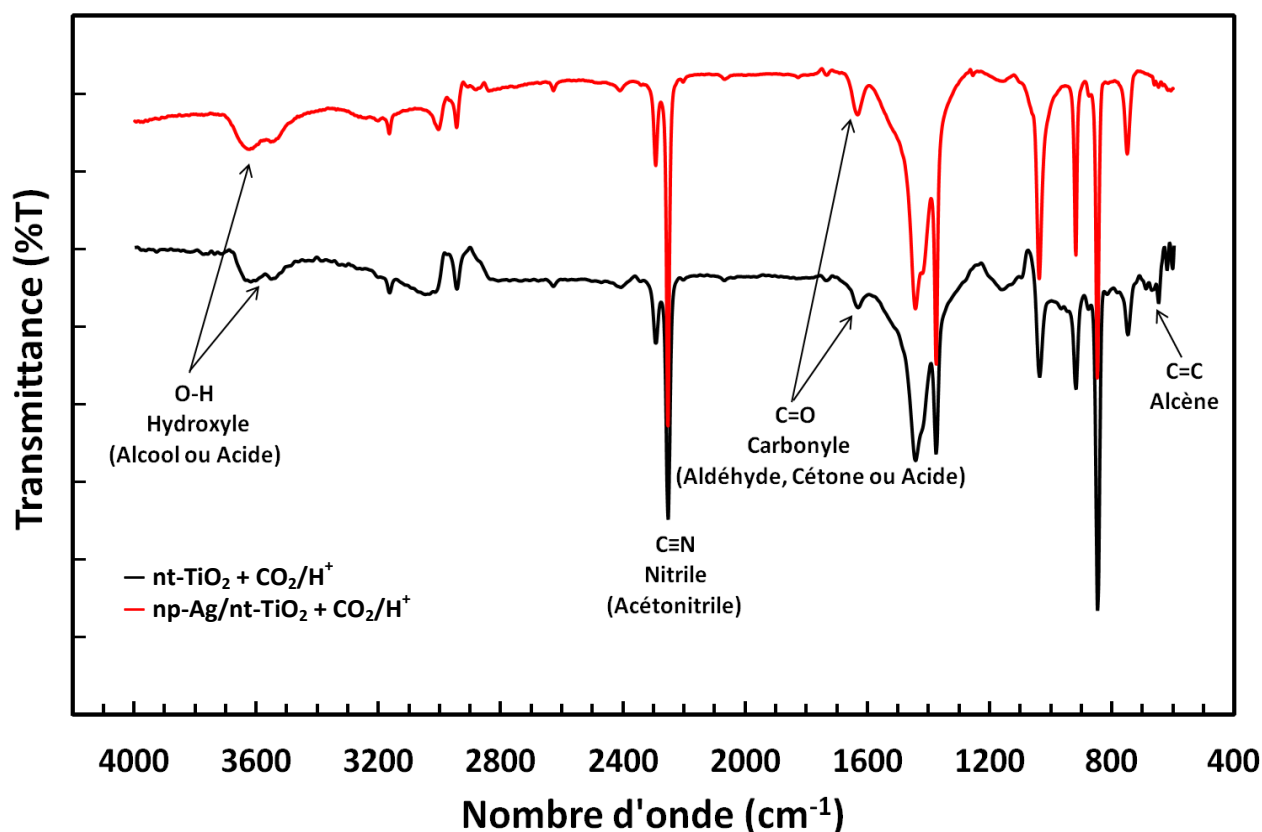


Figure IV-53: Superposition des spectres FTIR de l'électrolyte après la réduction du CO_2 en présence de proton sur nt-TiO_2 (en noir) et après la même réduction sur np-Ag/nt-TiO_2 (en rouge)

Ainsi, nous en concluons que non seulement les np-Ag améliorent les propriétés photoélectrochimiques des nt-TiO_2 , mais en plus elles ont un effet discriminatoire ou sélectif sur la nature des familles de produits obtenus. Cette décoration par des np-Ag des électrodes de nt-TiO_2 double les courants faradiques de la réduction du CO_2 et diminue le nombre de produits de réduction obtenus.

IVE. Nanostructuration de NiO : Anodisation versus Calcination

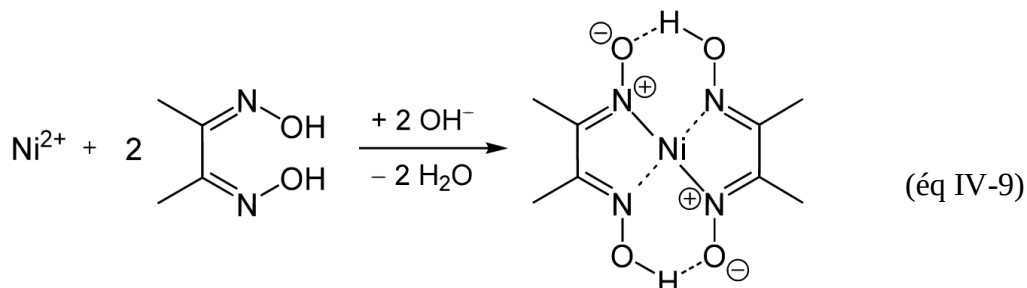
IVE₁. Élaboration et caractérisations physico-chimiques du NiO nanostructuré

L'oxyde de nickel NiO est un matériau semiconducteur de type « p » ayant une bande interdite de 3,6 eV.^(IV-51) C'est un matériau thermodynamiquement et cinétiquement stable qui peut être utilisé comme une photoélectrode semi-conductrice pour les réactions cathodiques.^(IV-51) Même s'il n'est pas aussi simple de le nanostructurer avec la même facilité que le dioxyde de titane TiO_2 , il y a quand-même quelques techniques directes ou indirectes capables d'en faire un matériau à large surface spécifique. Les travaux de nanostructuration du NiO dans cette thèse consistent en 2 méthodes bien distinctes.

La première méthode utilise l'anodisation électrochimique d'une feuille de nickel métallique^(IV-52) comme moyen de nanostructuration dans un électrolyte organique (ici l'éthylène glycol) contenant des ion F^- , suivi d'un recuit du $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ sous air à 400°C pendant 2h pour obtenir du NiO/Ni dont l'adhérence de la couche d'oxyde est très bonne pour être utilisée en contact avec un électrolyte liquide. Bien que cette méthode se fasse en 2 étapes très simples, elle s'avère être une très bonne technique de synthèse des nt-NiO qui a une très bonne adhérence à son substrat en Ni métallique à partir duquel cet oxyde est cru, tout comme les nt-TiO_2 dont la synthèse est identique.

La seconde méthode de nanostructuration de l'oxyde de nickel passe par une première étape de

complexation des ions Ni^{2+} solubles (nitrates, acétates, chlorures) dans une solution aqueuse par l'ajout d'une solution d'un ligand chélatant de type diméthylglyoxyme (DMG) dans du méthanol^(IV-53). La complexation en question est illustrée par l'**équation IV-9** :



Ceci produit immédiatement un précipité rouge vif de formule $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ où le Ni^{2+} est le cation central entouré de 2 ligands DMG déprotonés qui, dans ensemble, forment le composé complexe de bis(diméthylglyoximate) de nickel. Ensuite une fois précipité, ce produit $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ est déposé sur une feuille nettoyée et polie de nickel comme montré sur les images de la **Figure IV-54**. Nous y voyons une feuille de nickel métallique à gauche, fraîchement préparé (décapé et dégraissée) pour le dépôt du $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ et à droite, un échantillon déjà préparé de $\text{Ni}(\text{DMG})_2/\text{Ni}$ dont les cristaux ont été ensuite observés par la microscopie électronique à balayage (**Figure IV-55**).

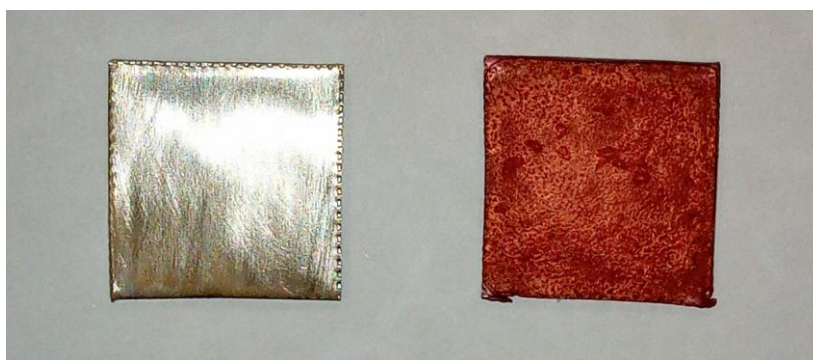


Figure IV-54 : Images d'une surface de Ni métallique nettoyée et polie (à gauche) et celle d'un dépôt de $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ sur cette surface (à droite).

Les images MEB sur la **Figure IV-55** montrent qu'effectivement, lors de la précipitation des Ni^{2+} sous forme de $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, les cristaux du composé $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ s'arrangent de façon ordonnée pour former de longues nanotiges carrées quasi identiques les unes aux autres, en longueur, en largeur et en profondeur. Les nanotiges formées de cette manière semblent avoir une largeur moyenne de 0,5 μm avec une longueur moyenne dépassant les 100 μm .

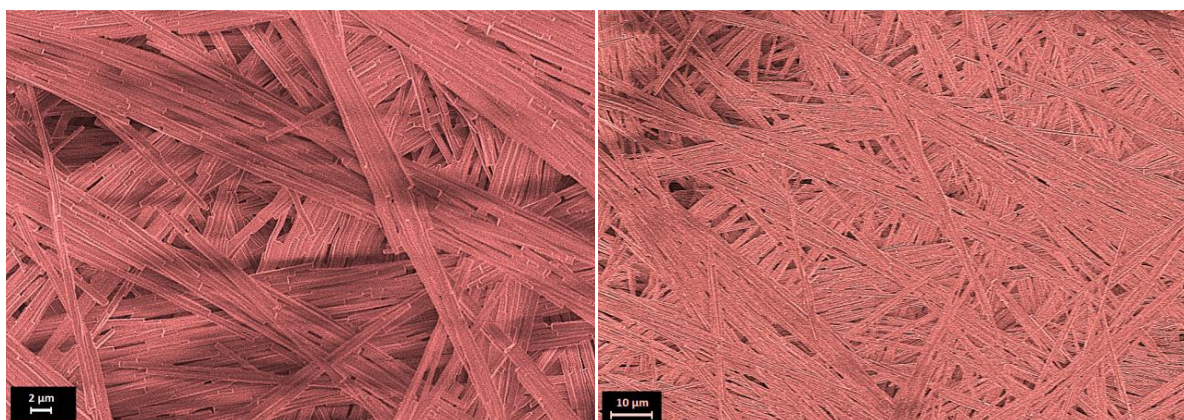


Figure IV-55 : Images MEB des nanotiges de $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ élaborés en complexant des Ni^{2+} par des ligands DMG.

Que ce soit par anodisation électrochimique du Ni en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou par complexation des Ni^{2+} en $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, les 2 précurseurs préparés par deux méthodes distinctes ont été recuits à 400°C sous air

pendant 2h pour être calcinés afin d'obtenir un réseau ordonné de nt-NiO/Ni cristallisé.

L'échantillon ayant été préparé par la technique dite anodisation électrochimique a donné une surface effectivement structurée, mais d'après les images MEB montrées sur la **Figure IV-56**, elle est peu développée malgré l'excellente adhérence de l'oxyde à son substrat de nickel métallique.

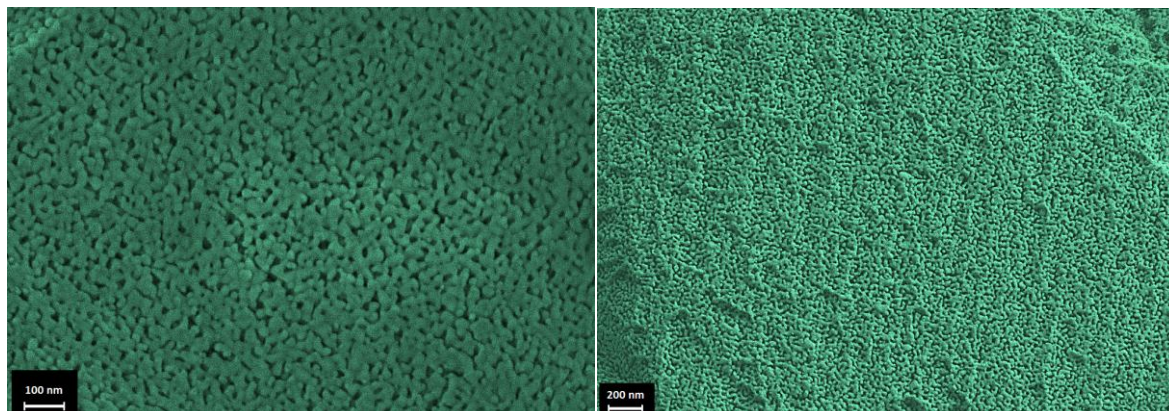


Figure IV-56 : Images électroniques d'une surface du NiO obtenu par calcination du Ni(OH)_2 à 400°C sous air pendant 2 heures.

Sur ces images de la **Figure IV-56**, les trous formés sur la surface du NiO ont un diamètre moyen de 10-20 nm d'après l'image de gauche. La surface générale présente peu de rugosité sur une échelle plus grande, visible sur l'image de droite.

Par contre concernant les images obtenues de l'échantillon issu de la méthode de complexation/précipitation, nous y voyons de longs nanofils regroupés, présentant des trous et de imperfections sur leurs « murs » individuels sur l'image de gauche de la **Figure IV-57** et étant regroupés comme des « cheveux » sur une échelle plus grande d'après l'image de droite de la **Figure IV-57**.

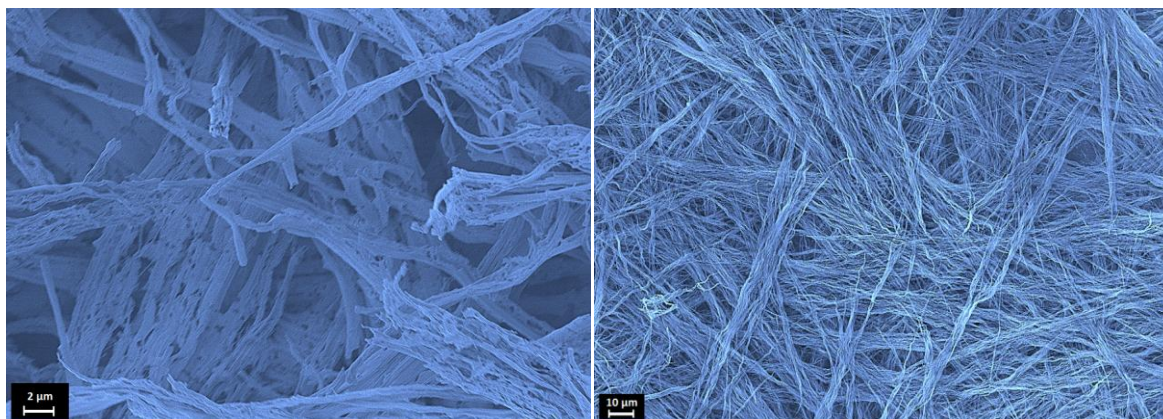


Figure IV-57 : Images électroniques d'une surface des nf-NiO obtenus par calcination des nt-Ni(DMG) $_2$ à 400°C sous air pendant 2 heures.

Ainsi, il est très aisé de dire que cette seconde méthode produit des surfaces très développées comparées à la première méthode. Mais c'est sans ajouter que l'adhérence de ces nanofils de NiO sur le substrat de Ni est très médiocre, de façon à s'effriter facilement au contact et se détacher du substrat lors de la manipulation des électrodes de nf-NiO/Ni pendant les mesures photoélectrochimiques.

Les analyses EDS ont été effectuées sur tous les échantillons afin d'être sûr que ces surfaces étaient composées des éléments attendus. Ainsi lors de la superposition des 3 spectres sur la **Figure IV-58**, il est aisé de confirmer les attentes. Même s'il y avait de l'hydrogène dans la structure chimique de tous les échantillons de départ, les analyses EDS sont insuffisantes pour les mettre en évidence, du

fait de la masse très faible et de la taille très petite de cet élément.

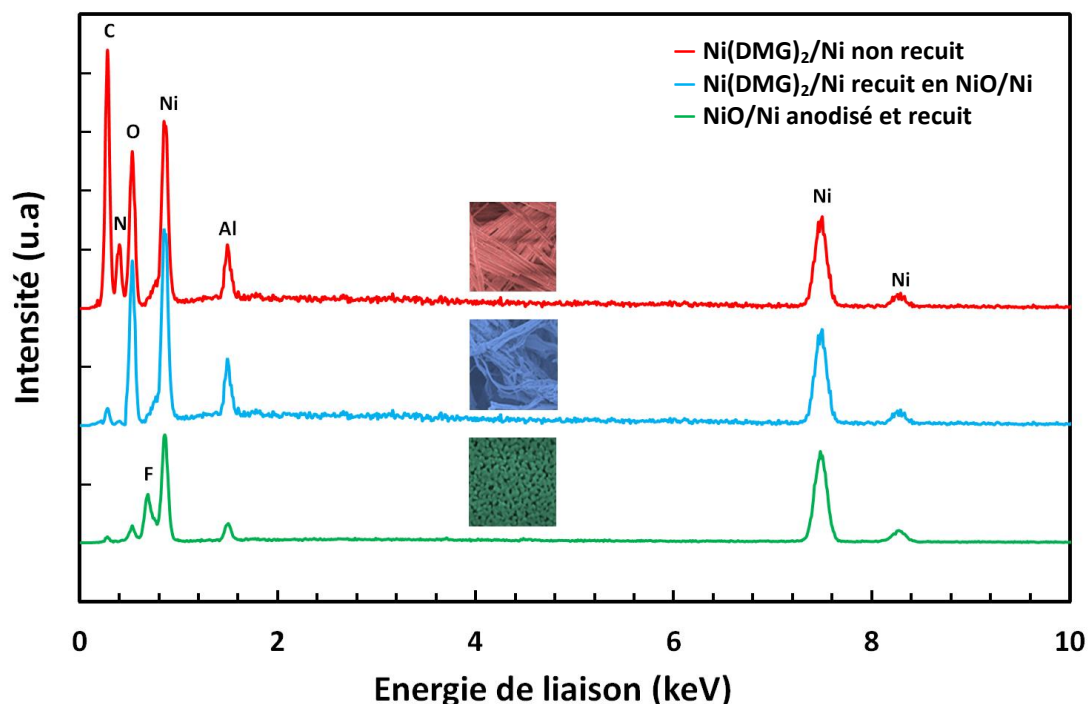


Figure IV-58 : Spectres EDS superposés des nt-Ni(DMG)₂ issus de la précipitation des Ni²⁺ par des ligands DMG, des nf-NiO/Ni issu de la calcination des nt-Ni(DMG)₂/Ni et de la surface nanostructurée de NiO synthétisé par anodisation électrochimique dans un milieu organique contenant des fluorures solubles.

Le spectre rouge appartient aux nanotiges (nt) de Ni(DMG)₂ avant leur recuit, le bleu appartient au nanofils (nf) de NiO obtenu après le recuit de ces nt-Ni(DMG)₂ (**Figure IV-58**). Quant au spectre vert sur la **Figure IV-58**, il appartient au NiO issu de la première méthode, dite anodisation électrochimique.

Comme le ligand DMG est fait d'une chaîne d'atomes de carbone, le pic du carbone qui sort vers 0,3 keV est très intense et le recuit de ce composé fait quasiment disparaître le pic carbone, comme nous pouvons le constater par son extrême diminution sur le spectre appartenant aux nf-NiO/Ni qui sont issus du recuit des nt-Ni(DMG)₂/Ni à 400 °C sous air pendant 2 heures .

Quant au pic du carbone du spectre appartenant au NiO élaboré par anodisation électrochimique, il est probablement issu de l'éthylène glycol qui est le milieu de synthèse et la quantité de carbone sur cet échantillon est d'ordre négligeable.

Le ligand DMG contient également des atomes d'azote dont le pic est bien présent vers 0,5 keV sur le spectre appartenant aux nt-Ni(DMG)₂. Ce pic est quasi absent du spectre des nf-NiO/Ni, ce qui veut dire que l'azote du ligand DMG a été complètement oxydé lors du recuit sous air à 400°C et a quitté la composition chimique de l'électrode.

Il est totalement absent du spectre de l'échantillon issu de la technique d'anodisation électrochimique, ce qui est tout à fait attendu car ni l'électrolyte, ni le sel support ne contenait des atomes d'azote au départ.

Le pic de l'oxygène qui sort vers 0,6 keV est aussi intense sur le spectre des nt-Ni(DMG)₂/Ni que sur le spectre des nf-NiO/Ni, tous les deux spectres venant de l'échantillon issu de la technique de précipitation en milieu aqueux, l'un avant le recuit et l'autre après le recuit. Et ce pic reste largement plus intense comparé au pic de l'oxygène de l'échantillon issu de l'anodisation électrochimique.

Ceci s'explique par le fait que le ligand DMG contenait à la base des atomes d'oxygène et une fois recuit, l'absence de carbone et de l'azote dans la structure chimique des nt-Ni(DMG)₂ est vite comblée lors du recuit sous air par leur remplacement par des atomes d'oxygène venant de l'air (tout est « oxydé » à haute température).

Ce n'est pas le cas pour l'échantillon issu de l'anodisation électrochimique, car dès le départ l'eau qui joue le rôle de donneur d'oxygène est en quantité infime comparée à l'éthylène glycol (qui ne donne pas son oxygène et qui ne joue pas de rôle dans l'oxydation du nickel). Ainsi, à l'instar des nt-TiO₂, l'échantillon de NiO issu de l'anodisation électrochimique a un déficit d'oxygène.

Lors du recuit de l'échantillon issu de l'anodisation électrochimique, ces défauts s'améliorent un peu par l'insertion de l'oxygène de l'air dans la structure cristallographique du NiO, mais seulement en surface, d'où le pic de l'oxygène qui reste toujours peu intense par rapport au pic du Ni. Concernant la présence du fluor qui est attestée par le pic sortant vers 0,7 keV sur le spectre NiO/Ni (**Figure IV-58**), ce cas n'est observé que pour l'échantillon de l'anodisation électrochimique car la présence des ions fluorures dans l'électrolyte est une condition nécessaire pendant l'oxydation de la feuille de nickel.

Tout comme les échantillons de nt-TiO₂, celui de NiO garde dans sa structure cristallographique les fluorures qui y demeurent et qui sont impossibles à oxyder par l'oxygène de l'air (O₂ est un oxydant largement plus faible que le F₂ et ne peut pas oxyder les F⁻ en F₂, peu importe le composé ou les conditions) même à 400°C. Les pics du nickel apparaissant vers 0,9 keV, 7,5 keV et 8,3 keV viennent aussi bien des atomes de nickel complexés ou oxydés que des atomes de nickel du substrat métallique qui est fait du même métal et naturellement c'est le pic le plus attendu sur les 3 spectres de la **Figure IV-58**. Celui de l'aluminium qui apparaît vers 1,5 keV est un artefact et ne concerne pas les échantillons analysés, il vient du porte-échantillon en aluminium qui est lui aussi sondé lors des analyses EDS.

Les mesures DRX sur la **Figure IV-59** ont également confirmé la cristallisation du NiO obtenu, que ce soit issu de la méthode d'anodisation électrochimique ou de la complexation des ions Ni²⁺. Le diffractogramme du NiO/Ni a été superposé séparément aux composés seuls pour une meilleure différenciation des nouveaux pics.

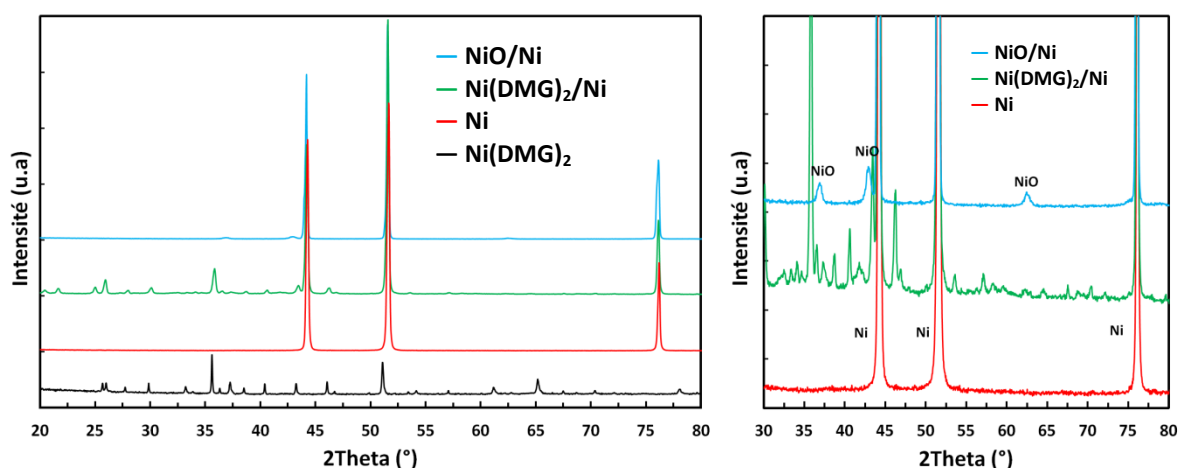


Figure IV-59 : A gauche : Superposition du diffractogramme du NiO/Ni (bleu) à celui du Ni(DMG)₂/Ni (vert), à celui du substrat de Ni seul (rouge) et à celui du complexe Ni(DMG)₂ seul (noir) séparément. A droite, l'agrandissement des pics du NiO cristallisé.

Les pics les plus intenses sur la **Figure IV-59** qui apparaissent vers 44°, 52° et 76° appartiennent au substrat de nickel métallique, ils sont présents sur tous les diffractogrammes venant des échantillons

qui contiennent du nickel métallique (bleu, vert, rouge), sauf le diffractogramme noir qui appartient uniquement au complexe $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ sans substrat et où, au sein du composé en question, le nickel est sous forme ionique.

Les pics du diffractogramme issus du complexe $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ existent également, mais de façon moins intense, sur le diffractogramme qui est issu du même complexe déposé sur un substrat de Ni. Le diffractogramme rouge est celui du Ni métallique pur qui n'a que 3 pics caractéristiques sur tout l'axe des abscisses. Par contre sur le diffractogramme qui appartient au système NiO/Ni recuit, 3 nouveaux pics apparaissent en plus de ceux du substrat métallique. Ces pics se trouvent vers $37,5^\circ$, vers 43° et vers $62,5^\circ$, clairement visibles sur la partie agrandie de la **Figure IV-59**. Ce sont des pics appartenant uniquement au NiO cristallisé après le recuit.

Ainsi il est possible d'affirmer que la cristallisation du matériau principal qui jouera le rôle de photocathode, ici le NiO a bien eu lieu.

IVE₂. Caractérisations photoélectrochimiques du NiO/Ni

Comme l'adhérence des nf-NiO était médiocre sur son support de Ni métallique, le choix s'est porté sur les électrodes de NiO/Ni obtenues par anodisation électrochimique pour les mesures de caractérisation photoélectrochimiques. Ces électrodes ont été testées dans 2 milieux différents, à savoir dans un milieu aqueux de $\text{pH} \approx 7$ avec 0,1 M de Na_2SO_4 comme sel support et dans un milieu acétonitrile avec 0,1 M de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ comme sel support. Les mesures photoélectrochimiques dans ces 2 milieux se sont faites d'abord en absence, puis en saturation de CO_2 . L'ajout de la source de proton (ici l'eau) pour les mesures dans le milieu acétonitrile se fait en très petite quantité, à savoir avec un rapport de volume 1 (H_2O) : 200 (ACN).

La nature et l'intensité de l'illumination, ainsi que la distance entre la source de lumière et l'électrode illuminée restent fixées pour toutes les mesures. La première expérience consiste à savoir si l'électrode de NiO/Ni se comporte différemment en fonction de la lumière. La **Figure IV-60** montre la superposition des 3 voltampérogrammes cycliques obtenus dans une même fenêtre de potentiel à l'issue de ces mesures préliminaires.

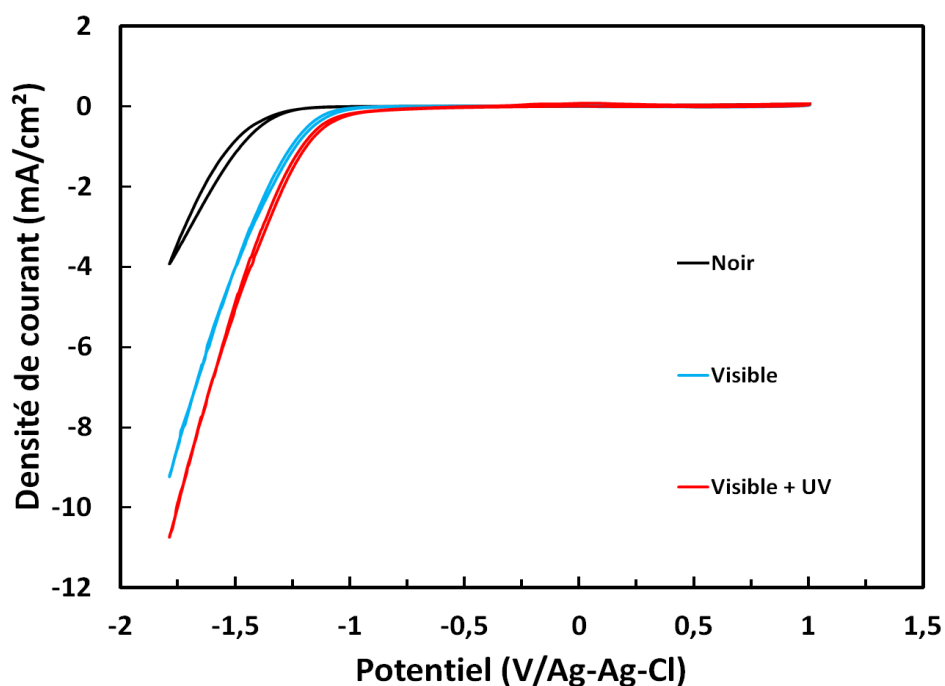


Figure IV-60 : Voltampérogrammes cycliques effectués avec une vitesse de balayage de 10mV/s sur NiO/Ni dans un milieu aqueux ($\text{pH} \approx 7$, 0,1 M Na_2SO_4) avec différentes illuminations constantes.

La courbe en noir correspond au cas où l'électrode n'est pas illuminée du tout (mesure faite dans l'obscurité totale) et la réduction qui démarre à partir de -1,3 V/Ag-AgCl correspond uniquement à celle de l'eau car il n'y a que les protons de l'eau qui peuvent être réduits dans cette gamme de potentiel tant qu'il n'y a pas de CO₂ dissout.

L'illumination de l'électrode par la lumière visible améliore de façon nette le comportement électrochimique de l'électrode de NiO/Ni, puisque la même réduction du proton nécessite « seulement » -1 V/Ag-AgCl avec un gain de potentiel de démarrage d'à peu près 300 mV, ce qui est considérable. En plus, la vitesse de la réaction sous illumination visible est multipliée par un facteur de plus de 2, passant de -4 mA/cm² à -9 mA/cm² vers -1,8 V/Ag-AgCl (**Figure IV-60**). Si l'électrode est illuminée par la lumière solaire complète qui contient également la partie des UV, la vitesse de réduction de l'eau s'améliore un peu plus, passant de -9 mA/cm² à -11 mA/cm² vers -1,9 V/Ag-AgCl (**Figure IV-60**).

Au niveau du potentiel de démarrage de la réaction de réduction du proton (ou de l'eau), il n'y a pas vraiment de gain considérable (il n'est que 10 mV) entre l'illumination par la lumière visible et par la lumière visible+UV. Ainsi il est possible d'affirmer que cette électrode de NiO/Ni se comporte effectivement comme une photoélectrode dont les performances sont largement multipliées par la lumière.

Pour voir si cette augmentation de courant sous illumination correspond seulement à une exacerbation du courant faradique ou au photocourant de création des paires électrons-trous, les mêmes mesures ont été répétées avec une illumination clignotante afin d'observer la partie « photo » de la courbe. La **Figure IV-61** compare les deux expériences faites sous différentes illumination clignotantes afin de voir s'il y a une partie de photocourant et si oui, y a-t-il des différences entre ses fractions en fonction du type d'illumination par rapport au courant global de réduction du proton.

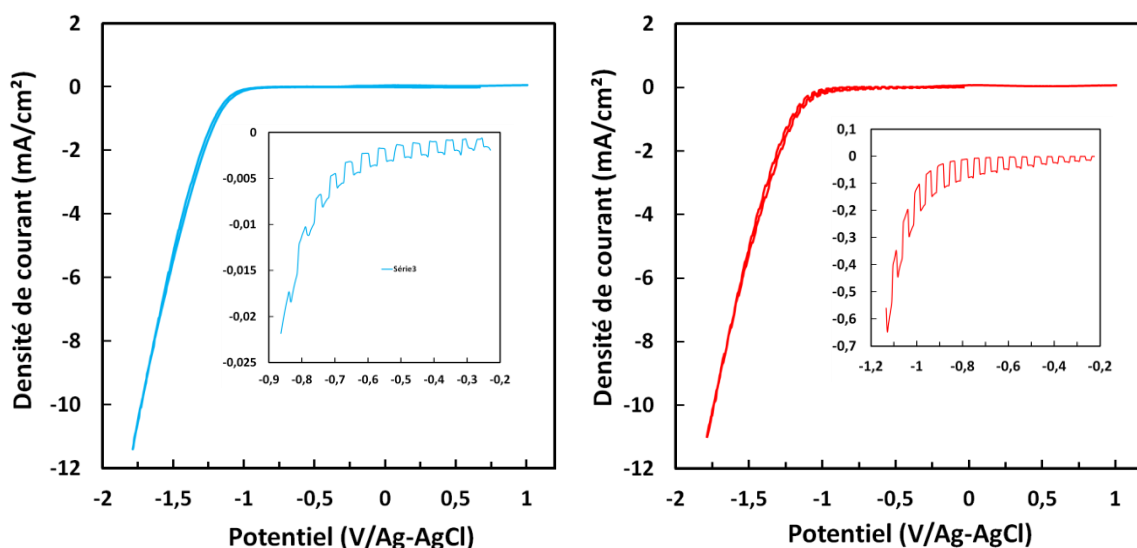


Figure IV-61 : Voltampérogrammes cycliques effectués avec une vitesse de balayage de 10mV/s sur NiO/Ni dans un milieu aqueux (pH≈7, 0,1 M Na₂SO₄) avec différentes illuminations clignotantes et périodiques, à gauche : illumination par la lumière visible, à droite : l'illumination par la lumière visible+UV.

D'après les voltampérogrammes cycliques présentés sur la **Figure IV-61**, nous voyons effectivement que l'agrandissement des courants obtenus permet de voir le photocourant créé séparément dans les 2 conditions. Sous illumination visible sa valeur est de -0,002 mA/cm² (c'est la valeur de la variation de courant entre l'effet « off » et l'effet « on »), une valeur bien négligeable comparée à la valeur -0,1 mA/cm² qui est obtenue si l'électrode est illuminée sous le spectre solaire

complet (Visible+UV).

Et cette différence se traduit aussi par le changement de forme de la courbe sur les deux voltampérogrammes présentés sur la **Figure IV-61**, de façon à ce que la partie photocourant devienne assez « visible » pour influencer l'apparence du courant général en le rendant « oscillant » dans le cas de l'illumination sous le spectre solaire complet. Pour comparer l'allure des parties photocourant des deux voltampérogrammes, une superposition ramenée à la même échelle a été effectuée sur la **Figure IV-62**.

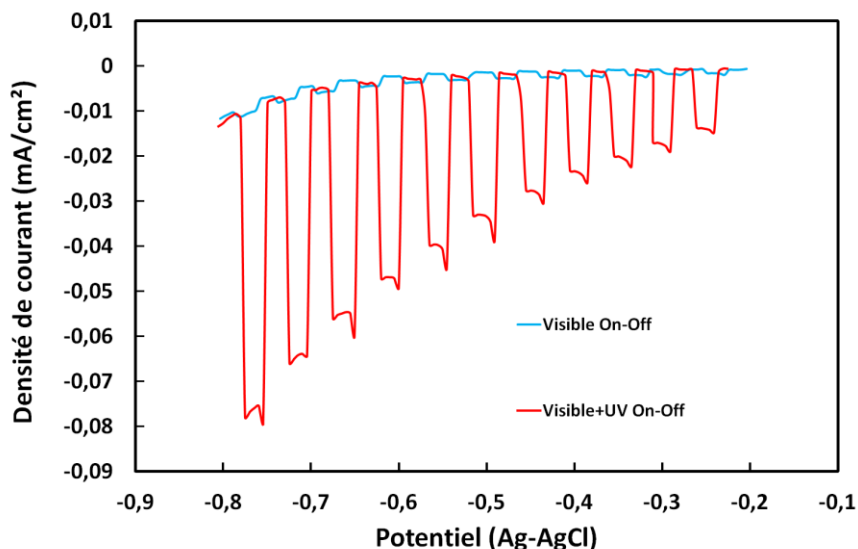


Figure IV-62 : Comparaison des photocourants obtenus avec une vitesse de balayage de 10mV/s sur NiO/Ni dans un milieu aqueux ($pH \approx 7$, 0,1 M Na_2SO_4) avec différentes illuminations clignotantes.

IVE₃. Emploi du NiO comme photocathode pour le CO₂

La superposition des deux photocourants entre eux sur la **Figure IV-62** rend clair la différence d'intensité de création de paires électrons-trous lors de l'excitation de la surface de l'électrode. Le NiO ayant une valeur d'énergie de bande interdite assez élevée (3,6 eV), cette différence est tout à fait compréhensible et attendue. La **Figure IV-63** correspond aux voltampérogrammes obtenus après la saturation du milieu par CO₂ et la comparaison des nouveaux courants qui en sont issus.

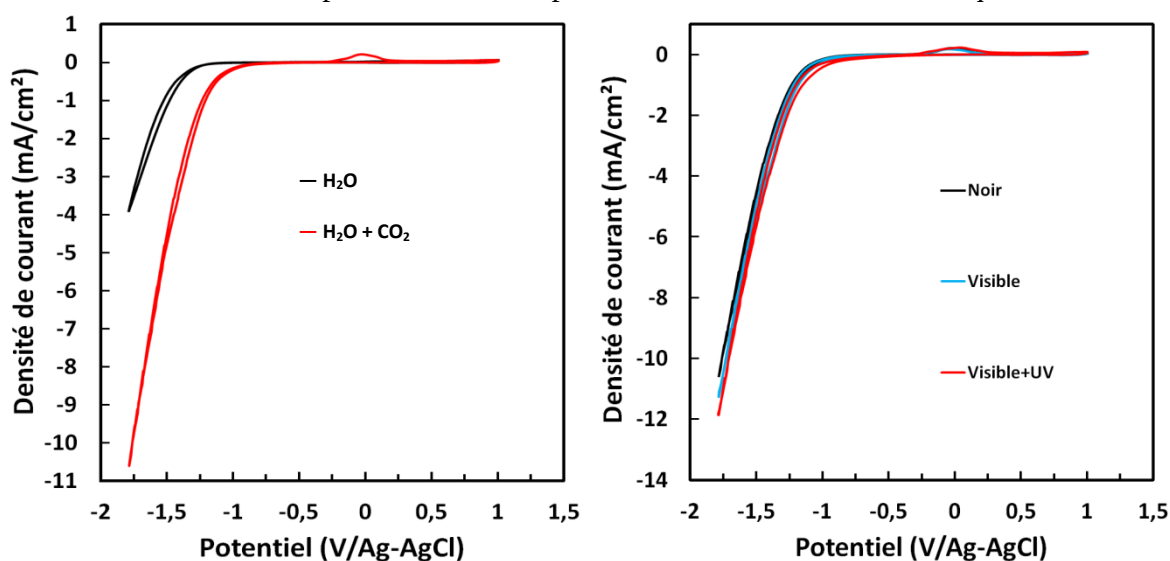


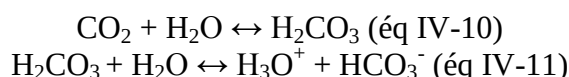
Figure IV-63 : Comparaison des courants faradiques obtenus avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans l'obscurité en absence et en saturation par CO₂ (à gauche) et celle des courants faradiques obtenus dans un milieu aqueux saturé en CO₂ avec différentes illuminations.

Comme c'est facile à voir, la dissolution du CO₂ dans le milieu aqueux influence la valeur du courant de réduction de façon nette sur les voltampérogrammes de gauche de la **Figure IV-63**. Comme il y a 2 réactions possibles, celle de l'eau et celle du CO₂, il est nécessaire de regarder l'allure de la courbe pour savoir laquelle a lieu dans ces conditions.

La réduction de l'eau en H₂ est une réaction qui produit du dihydrogène qui s'échappe du milieu, étant l'un des gaz les moins solubles dans l'eau. Par conséquent sa réoxydation en H⁺ est impossible à réaliser au retour du balayage et sur aucun des voltampérogrammes cycliques précédents (sur la **Figure IV-60** et la **Figure IV-62**) nous ne pouvons voir un quelconque courant de réoxydation du H₂. Or ici lorsque le CO₂ est dissout, non seulement nous voyons clairement une réduction qui démarre à un potentiel plus bas à grande vitesse (courbe de H₂O+CO₂), en plus nous remarquons aussi un petit courant de réoxydation sous forme de vague irréversible vers 0 V/Ag-AgCl sur la **Figure IV-63**, tout comme celle rencontrée sur les voltampérogrammes obtenus lors de la réduction du CO₂ sur les nt-TiO₂.

Ceci veut dire que parmi les produits de réduction du CO₂, outre ceux qui peuvent être des gaz qui s'échappent (méthane, éthane, éthylène...), d'autres sont sous forme liquide miscible à l'eau (méthanol, éthanol, formates, oxalates, acétates etc.) et qui restent dans le milieu et qui se réoxydent lors du retour de balayage. A droite de la **Figure IV-63**, nous voyons par contre que la lumière n'a quasiment pas d'effet notable vis-à-vis de la réduction du CO₂ sur NiO/Ni, même si cette électrode répond à la lumière.

Nous en déduisons donc que la lumière a un effet considérable pour la réduction de l'eau sur NiO/Ni, mais pas pour la réduction de CO₂ sur NiO/Ni. Ceci peut venir des différences d'énergies nécessaires pour l'adsorption, désorption, déstabilisation et excitation entre les molécules de H₂O et de CO₂. Donc nous en concluons que le CO₂ est effectivement réduit, mais on est incapable de dire si c'est la seule réduction où il y a également celle de l'eau qui s'y additionne. Thermodynamiquement, il est possible d'affirmer que celle de l'eau a bien lieu en parallèle car le balayage va jusqu'à son potentiel de démarrage, en plus il y a une baisse du pH par dissolution de CO₂ par les **équations IV-10** et **IV-11**.



Et le potentiel de démarrage de la réduction des H⁺ dépend théoriquement du pH, une dépendance illustrée par l'**équation IV-12** :

$$E^N(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06\text{pH} = -0,06\text{pH} \text{ (éq IV-12)}$$

Donc pour supprimer tout courant faradique de réduction de l'eau afin de ne voir que le photocourant produit par NiO/Ni et pour observer la possibilité de son emploi pour le CO₂, les mêmes expériences ont été également effectuées dans un milieu aprotique polaire, ici acétonitrile. La **Figure IV-64** montre les courants obtenus dans l'acétonitrile en absence de CO₂ lors de l'excitation du NiO/Ni. Ces courants montrés sur les voltampérogrammes sont quasi composés de photocourants sans un quelconque courant faradique. L'absence de courant faradique venant de l'absence de l'eau et de CO₂ permet de bien voir les photocourants obtenus sous différentes lumières sur les voltampérogrammes de droite de la **Figure IV-64**. L'électrode de NiO/Ni est nettement meilleure sous UV que sous lumière visible, ce qui découle de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,6eV.

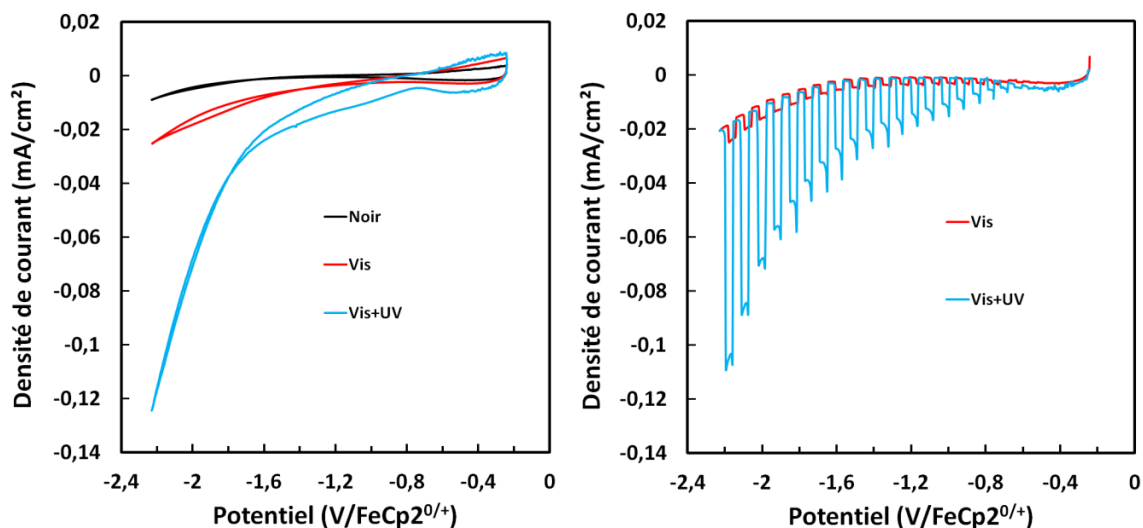


Figure IV-64 : Comparaison des voltampérométries cycliques effectuées sous différentes lumières avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de NiO/Ni A gauche : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon constante, à droite : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon clignotante et périodique.

Ainsi il est facile d'affirmer la nature « p » de nos électrodes de NiO/Ni d'après la **Figure IV-64** tout en confirmant la bande interdite large de ces électrodes qui ne leur permet de montrer clairement leurs propriétés semi-conductrices que sous illumination par les UV. La **Figure IV-65** montre cette fois-ci les courants obtenus lors de l'excitation du NiO/Ni dans l'acétonitrile saturé par CO_2 .

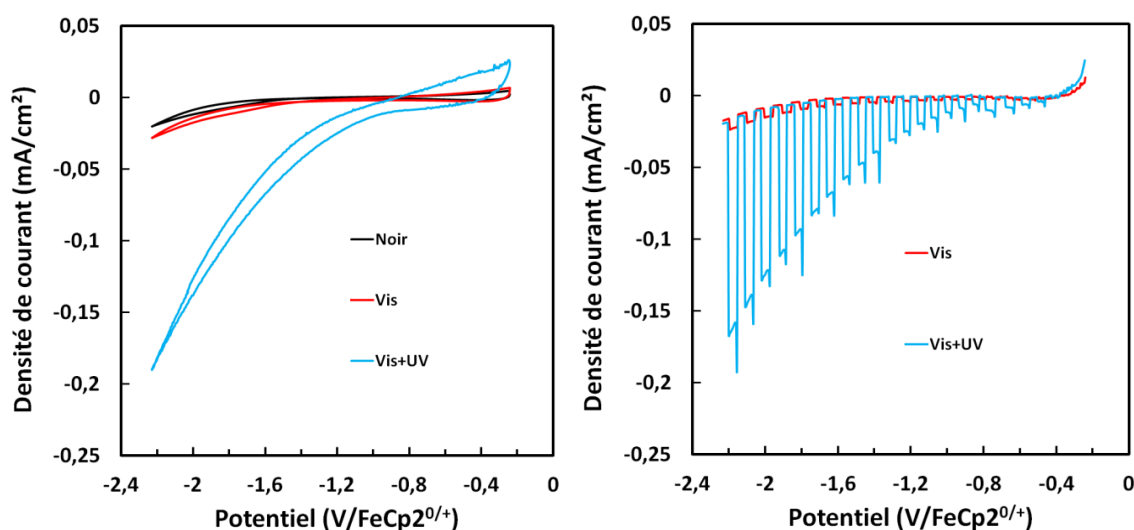


Figure IV-65 : Comparaison des voltampérométries cycliques effectuées sous différentes lumières avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de NiO/Ni dans de l'acétonitrile saturé en CO_2 A gauche : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon constante, à droite : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon clignotante et périodique.

Nous y voyons donc que le courant de photo-électro-réduction du CO_2 double comparé au photocourant obtenu en absence de CO_2 (**Figure IV-64**), passant de $-0,12 \text{ mA/cm}^2$ à $-0,2 \text{ mA/cm}^2$ (**Figure IV-65**). Nous pouvons donc dire que l'électrode de NiO/Ni peut être un bon candidat pour la réduction photoélectrochimique du fait de sa stabilité, mais sa large bande interdite nécessite presque uniquement de la lumière UV.

Comme en présence de CO_2 le photocourant total de réduction double ($-0,12 \text{ mA/cm}^2$ vers $-0,2 \text{ mA/cm}^2$), ceci confirme une possible photo-électro-réduction du CO_2 sur NiO/Ni en absence de H^+ qui pourrait ajouter une partie faradique. Pourtant lors des clignotements de la lumière pour séparer

le courant faradique et le photocourant, on n'observe encore principalement que le photocourant. Ceci veut probablement dire que le CO_2 est principalement photo-électro-réduit sur nos électrodes de NiO/Ni. La **Figure IV-66** montre les voltampérogrammes obtenus dans le même milieu, mais cette fois-ci en présence d'une source de proton (ici l'eau) en quantité infime (rapport de $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ avoisinant 1:200). La présence du H^+ dans le milieu favorise et démarre soit la formation des produits (de réduction de CO_2) plus avantageux thermodynamiquement nécessitant des H^+ pour avoir lieu, soit sa propre réduction sur NiO/Ni.

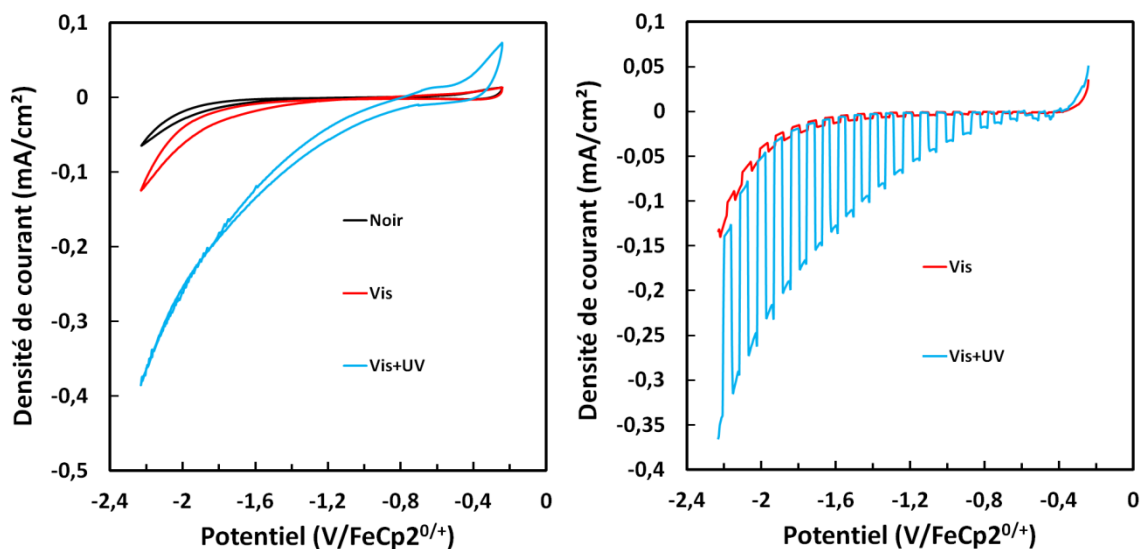


Figure IV-66 : Comparaison des voltampérométries cycliques effectuées sous différentes lumières avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de NiO/Ni dans de l'acétonitrile saturé en CO_2 en présence d'une source de H^+ . A gauche : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon constante, à droite : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon clignotante et périodique.

Comme on peut le voir sur les voltampérogrammes de gauche de la **Figure IV-66**, en présence de H^+ , le courant total de réduction double encore (-0,2 mA/cm² vers -0,4 mA/cm²) par rapport à celui obtenu lorsque le milieu était saturé de CO_2 seul (**Figure IV-65**).

Pour savoir si ce courant qui double vient d'une photo-électro-réduction ou d'une électroréduction ou des deux, les mêmes mesures photoélectrochimiques ont été répétées avec un clignotement constant de la source de lumière. Et le résultat obtenu sur les voltampérogrammes de droite (**Figure IV-66**) montre qu'effectivement le photocourant obtenu est décalé/repoussé vers les courants plus négatifs se trouvant à -0,35 mA/cm² par un autre courant qui atteint au même potentiel (-2,2 V/FeCp2^{0/+}) une valeur de -0,15 mA/cm².

Ainsi il est possible d'affirmer qu'une électroréduction a bien lieu en parallèle sur cette électrode. Pour savoir si c'est effectivement celle des H^+ introduits dans le milieu d'acétonitrile ou celle du CO_2 qui se combine avec des H^+ pour donner des produits solubles, il faut comparer ces voltampérogrammes obtenus dans l'acétonitrile à ceux obtenus dans l'eau.

Le milieu d'acétonitrile et les potentiels obtenus ne sont pas directement comparables à ceux de l'eau, mais avec un calcul « grossier », il est presque possible de prévoir si l'on doit s'attendre à une vague de réoxydation sur les voltampérogrammes obtenus dans l'acétonitrile à ce potentiel.

Dans le cas de sa réduction dans l'eau, une fraction des produits de réduction du CO_2 restait dans la solution et se réoxydait lors du balayage de retour vers 0 V/Ag-AgCl, visible par une faible vague de réoxydation apparue à ce potentiel (**Figure IV-63**).

La pseudo-électrode de référence au ferrocène a une différence de potentiel d'à peu près 0,444V (avec le potentiel de jonction compris) avec l'électrode de référence au chlorure d'argent, car celui de Ag/AgCl est de +0.197 V/ENH (KCl saturé) et celui de $\text{FeCp}_2^{0/+}$ est de 0,641 V/ENH. Donc une vague de réoxydation qui apparaît vers 0 V/Ag-AgCl devrait apparaître à peu près vers un potentiel proche de -0,444 V/ $\text{FeCp}_2^{0/+}$.

Vers ce potentiel sur la **Figure IV-66**, effectivement on voit très clairement une vague de réoxydation qui démarre juste avant la coupure du cycle pour revenir en arrière par un balayage en potentiel dans le sens opposé. Ceci montre bien que la réduction du CO_2 , que ce soit dans l'eau ou dans l'acétonitrile a bien lieu et nécessite bien clairement la présence des protons dans le milieu électrolytique.

Et pour voir enfin l'effet des réactifs présents sur les courants obtenus, une superposition des voltampérogrammes correspondants a été effectuée sur la **Figure IV-67**.

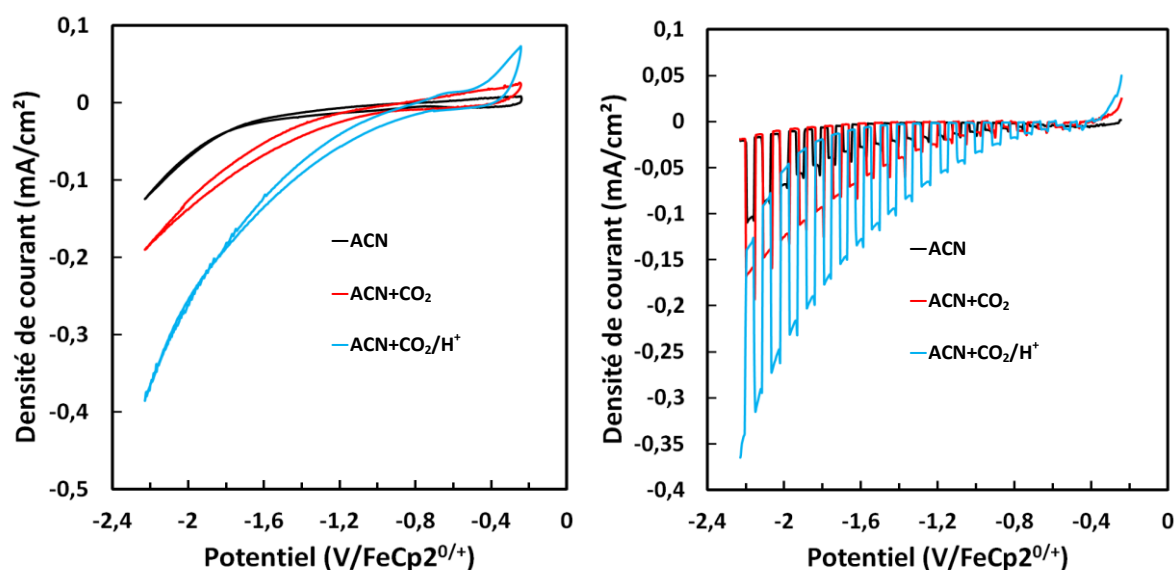


Figure IV-67 : Comparaison des voltampérométries cycliques effectuées sous une lumière visible+UV avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur une électrode de NiO/Ni en fonction de la composition du milieu électrolytique. A gauche : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon constante, à droite : voltampérogrammes obtenus sur une électrode de NiO/Ni illuminée de façon clignotante et périodique.

Nous voyons donc l'effet du CO_2 et des H^+ sur les courants obtenus sur la **Figure IV-67** et il devient évident que l'amélioration des courants de photo-électro-réduction du CO_2 passe par la présence d'une source de proton même si le CO_2 est photoréduit même en absence de cette dernière.

Les voltampérométries cycliques effectuées précédemment ont mis en évidence la réduction du CO_2 sur NiO par différentes façons, à savoir la création d'un courant faradique lors de la dissolution du CO_2 dans le milieu acétonitrile et aqueux en plus de l'apparition d'une vague de réoxydation des produits solubles restés dans le milieu lors du retour du balayage dans le sens des potentiels opposés. La partie des produits solubilisés dans le milieu a pu être analysée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La superposition des deux spectres infrarouge de la solution dans laquelle le CO_2 a été réduit en absence et en présence de H^+ montre clairement sur la **Figure IV-68** qu'il y a des différences évidentes de produits solubles dans ces deux milieux.

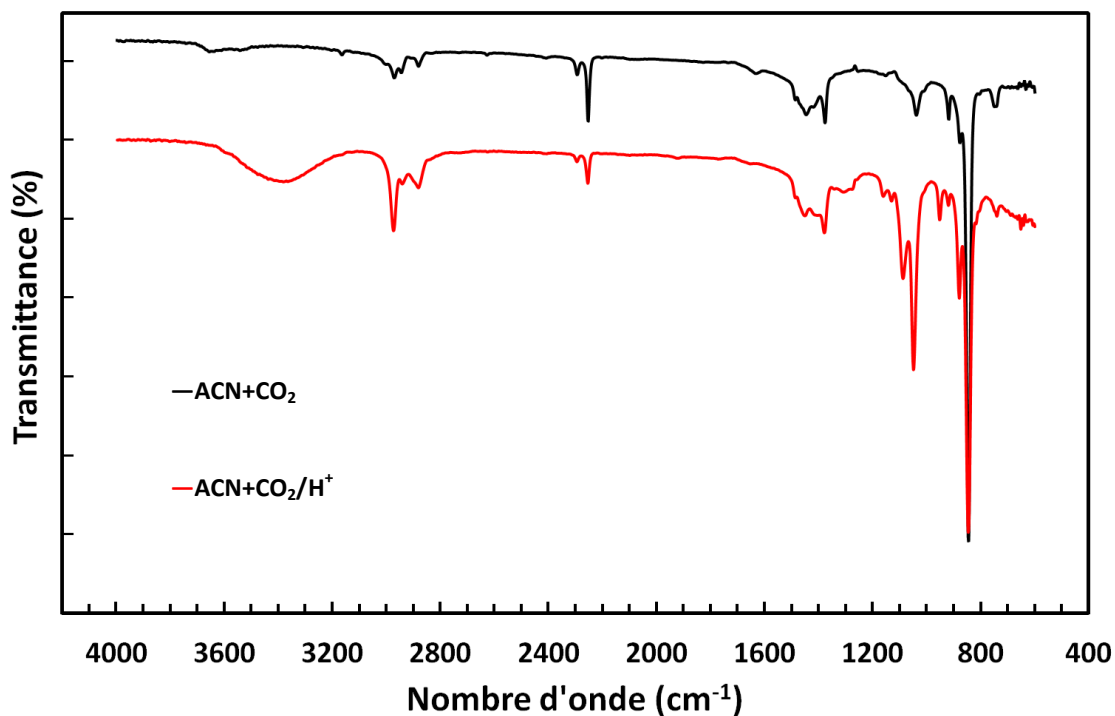


Figure IV-68 : Superposition des spectres infrarouges du milieu acétonitrile contenant les produits de la photo-électro-réduction du CO_2 avec (rouge) et sans (noir) source de proton.

Outre les pics identiques sur les 2 spectres, il y a également des pics qui n'apparaissent que sur le spectre qui appartient à la solution dans laquelle le CO_2 a été réduit en présence de H^+ . Le pic large et aplati qui sort vers 3400 cm^{-1} appartient à un groupement O-H d'un alcool ou d'un acide, mais dans le cas de l'acide, un pic intense de $\text{C}=\text{O}$ aurait également dû être observé entre 1600 et 1800 cm^{-1} , ce qui n'est pas le cas. On peut en déduire donc que c'est probablement une molécule de la famille des alcools (qui ont un groupement O-H, mais pas de $\text{C}=\text{O}$) qui a été obtenu à partir du CO_2 .

La différence entre les 2 spectres ne s'arrête pas là, il y a également deux autres pics, apparaissant respectivement vers 1100 cm^{-1} et vers 960 cm^{-1} qui n'existent pas sur le spectre venant de la photo-électro-réduction du CO_2 en absence de source de proton. Le pic apparaissant vers 1100 cm^{-1} vient de C-O d'un alcool et celui de 960 cm^{-1} qui vient d'un alcène ayant la liaison $\text{C}=\text{C}$.

Donc soit il y a 2 produits solubles détectables dans le milieu, le premier étant un alcool et le second étant un alcène, soit un seul produit ayant à la fois un $\text{C}=\text{C}$ et un OH dans sa structure chimique comme les énols (peu probable du fait de leur instabilité).

IVE₄. Sélection de la meilleure méthode pour l'élaboration du NiO nanostructuré

Les deux méthodes de synthèse du NiO/Ni présente chacune des avantages et des inconvénients bien clairs. D'après les images électroniques des électrodes de NiO/Ni obtenues séparément par deux méthodes respectives, il est évident que la méthode de précipitation des Ni^{2+} offre des surfaces développées très élevées comparées à celle obtenue par la méthode d'anodisation électrochimique.

Or d'après la comparaison des voltampérogrammes respectifs sur la **Figure IV-69**, il devient facile de remarquer que le courant le plus élevé obtenu vers $-2,2\text{ V/FeCp}_2^{0/+}$ sous illumination complète (Vis+UV) sur les nanofils de NiO/Ni lors de la réduction de CO_2 assistée des H^+ n'est que $-0,5\text{ mA/cm}^2$, juste 30% plus élevé que $-0,35\text{ mA/cm}^2$, valeur obtenue dans les mêmes conditions sur NiO/Ni élaboré par anodisation électrochimique.

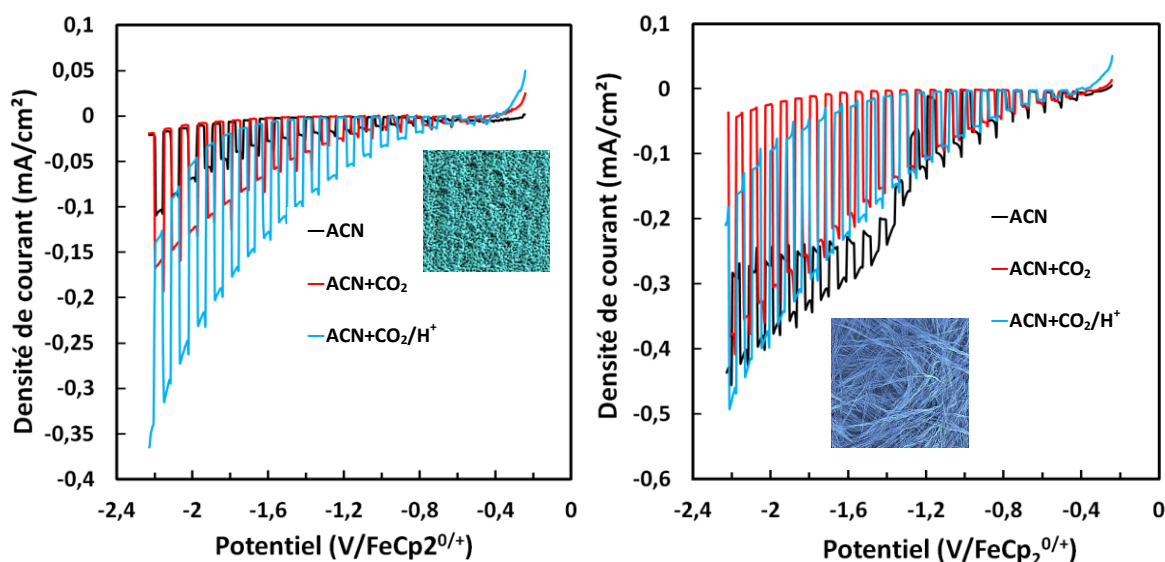


Figure IV-69 : Comparaison des photocourants de réduction sur deux électrodes de NiO/Ni élaborées par 2 méthodes différentes, à gauche celle élaborée par la méthode d'anodisation électrochimique du Ni, à droite celle élaborée par la méthode de complexation des Ni^{2+} .

Une question apparaît dans ce cas : Pourquoi l'augmentation du courant reste négligeable alors que la surface développée est très élevée dans le cas des nf-NiO/Ni par rapport au NiO/Ni issu de l'anodisation électrochimique ? Ceci peut s'expliquer par le fait que même si les nanofils de NiO ont une surface développée très élevée, tous les fils qui sont excités par illumination ne sont pas forcément en contact avec le substrat de Ni en dessous qui joue le rôle de collecteur de courant.

Ainsi la création de paires d'électrons-trous finit par une recombinaison de ces derniers avant même qu'ils puissent se séparer et arriver jusqu'au collecteur de courant, sans compter la résistance électrique élevée des nanofils et le chemin à parcourir par ces paires électrons-trous jusqu'à la surface et jusqu'au collecteur de courant. En outre, cette couche de nanofils horizontaux de NiO n'est pas chimiquement crue directement sur le Ni métallique, mais simplement précipitée dessus et calcinée telle qu'elle, compromettant la bonne adhérence de ces derniers au substrat de nickel métallique.

Ceci crée un détachement de certaines parties de cette couche de nanofils de NiO qui laisse apparaître le collecteur de courant fait de Ni et ce dernier étant beaucoup plus conducteur et très peu résistant par rapport au NiO, c'est le collecteur de courant lui-même qui répond électrochimiquement dès qu'il entre en contact physique avec l'électrolyte. Ceci est visible par l'apparition d'une réduction surprise ayant eu lieu sur Ni comme l'atteste la création inattendue d'un courant faradique (voltampérogramme en noir) lors des mesures photoélectrochimiques montrées à droite sur la **Figure IV-69** où seuls les photocourants venant du NiO étaient attendus.

Concernant l'électrode de NiO préparée par l'anodisation électrochimique, la croissance du NiO se fait directement à partir d'une feuille de Ni métallique qui joue le rôle de l'anode lors de l'oxydation du nickel et qui joue ensuite le rôle de collecteur de courant lors des mesures photoélectrochimiques. Comme la couche de NiO est en contact total sur toute la surface du collecteur de courant, il n'y a ni une quelconque perte de courant, ni de contact physique entre ce dernier et l'électrolyte, écartant toute possibilité d'avoir des courants faradiques venant des réactions de réduction surprises sur le collecteur de courant lui-même.

La méthode d'anodisation électrochimique est donc plus fiable en matière de stabilité et de facilité de manipulation des électrodes qui en sont issues. Mais la nanostructuration n'est pas aussi poussée que celle de la méthode de complexation et de précipitation des Ni^{2+} . Une étude^(IV-52) démontre qu'il

est possible d'obtenir de « vrais » nanotube de NiO par la méthode d'anodisation électrochimique en changeant l'électrolyte d'éthylène glycol par une autre molécule très proche, le diéthylèneglycol. Ce remplacement se fait tout en gardant les autres facteurs et conditions identiques. Ceci crée donc des perspectives positives quant au développement de cette méthode d'élaboration des nanotubes de NiO à partir d'une feuille de Ni métallique.

IVF. Conclusion du chapitre IV

Afin de récapituler les effets de l'ensemble des modifications physico-chimiques effectuées sur nos électrodes à base de TiO_2 , les voltampérogrammes respectifs obtenus dans chaque partie ont été superposés sur la **Figure IV-70**.

Nous y voyons donc que la nanostructuration du TiO_2 s'est avérée être bénéfique pour une augmentation de surface active qui améliore la réduction du CO_2 . Sa décoration par des nanoprismes d'argent augmente la conductivité de surface au niveau de transfert de charge et améliore davantage le courant de réduction.

Quant au dopage au carbone, l'effet est similaire mais c'est la conductivité du cœur du matériau qui est améliorée, le carbone étant inséré dans la structure cristallographique du TiO_2 . Le couplage des deux effets exacerbe cette multiplication de courant et paraît l'option la plus avantageuse pour améliorer au maximum les propriétés électrocatalytiques du TiO_2 .

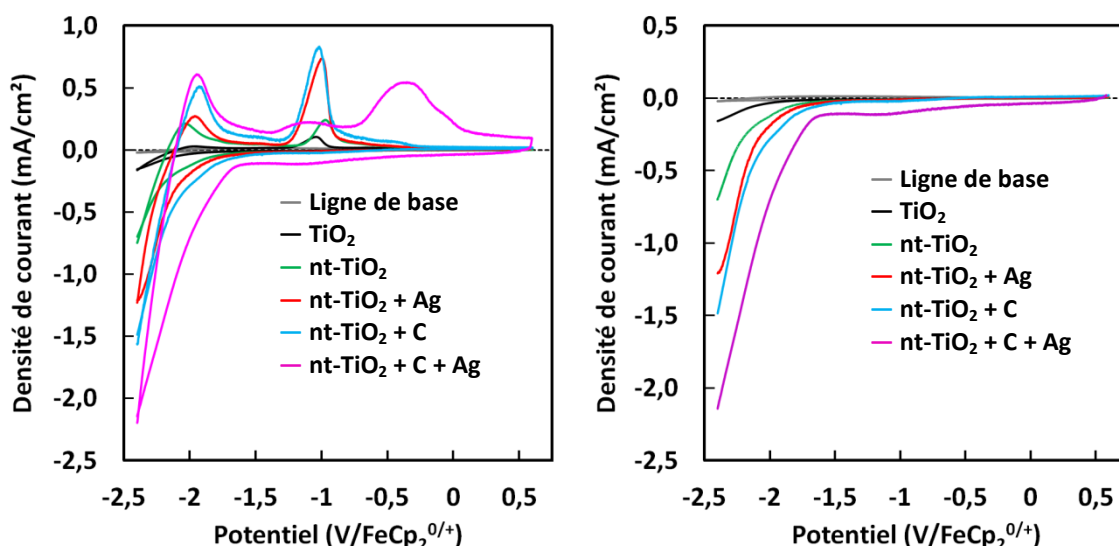


Figure IV-70 : Comparaison des courants et de potentiels de réduction du CO_2 dans l'acétonitrile avec une vitesse de balayage de 5 mV/s sur différentes électrodes modifiées à base de TiO_2 .

Les mesures d'impédances effectuées (entre 100 kHz et 100 mHz) avant, au démarrage et pendant la réaction de réduction du CO_2 sur ces 5 électrodes confirment l'amélioration du TiO_2 par nanostructuration, par dopage au C et par décoration aux np-Ag de façon individuelle, mais aussi de façon combinée (**Figure IV-71**).

Ces spectres d'impédance ont été obtenus aux 3 potentiels critiques, à savoir avant la réduction ($-0,9\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$), au démarrage de la réduction ($-1,6\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$) et pendant la réduction ($-2,4\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$), tous issus des voltampérogrammes de la **Figure IV-70**.

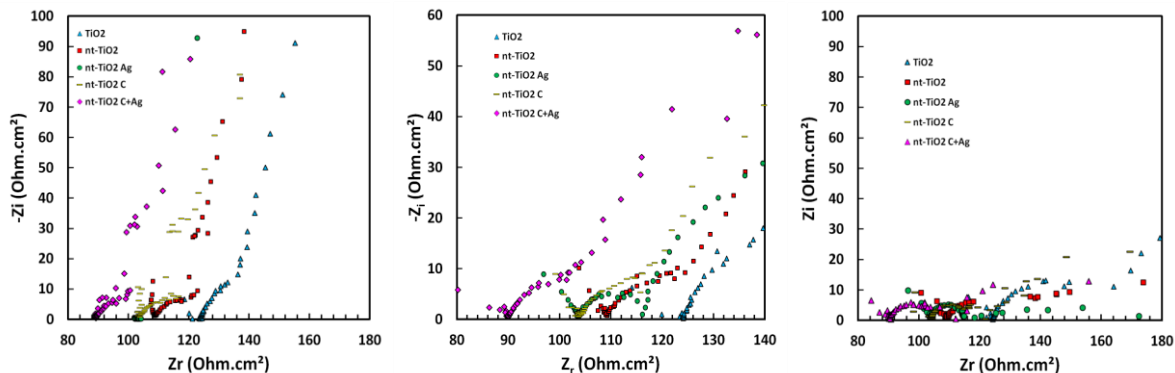


Figure IV-71 : Comparaison des impédances de réduction du CO_2 à 3 différents potentiels à 5 mV/s sur différentes électrodes à base de TiO_2 .

Une diminution de la résistance du TiO_2 avec chaque amélioration de nos électrodes faites de ce matériau est visible sur les spectres d'impédance de type Nyquist illustrés sur la **Figure IV-71**.

Nous voyons également les limitations apportées par la diffusion en fonction de la partie « Warburg » de chaque spectre de la superposition de gauche (mesures d'impédance faites à $-0,9\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$) sur la **Figure IV-71**. Cette limitation par la diffusion est signe d'une absence de réaction de réduction du CO_2 sur l'électrode concernée.

Sur la superposition du milieu (mesures d'impédance faites à $-1,6\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$), cette partie « Warburg » de chaque spectre est moins prépondérante par rapport aux spectres obtenus à $-0,9\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$, ce qui est normal car le CO_2 commence à se réduire à ce potentiel et l'échange électronique a lieu entre le réactif et l'électrode.

Quant à la superposition de droite (mesures d'impédance faites à $-2,4\text{V}/\text{FeCp}_2^{0/+}$), la diffusion devient beaucoup moins importante, signe d'une réduction rapide du CO_2 sur les électrodes, ce qui est également confirmé par les voltampérogrammes cycliques illustrés sur la **Figure IV-70**.

Les spectres IR de chaque solution de réduction du CO_2 issus des mesures FTIR sur la **Figure IV-72** montrent que le CO_2 est effectivement réduit sur toutes ces électrodes à base de TiO_2 , mais différents produits peuvent être obtenus suivant la modification faite sur ces mêmes électrodes.

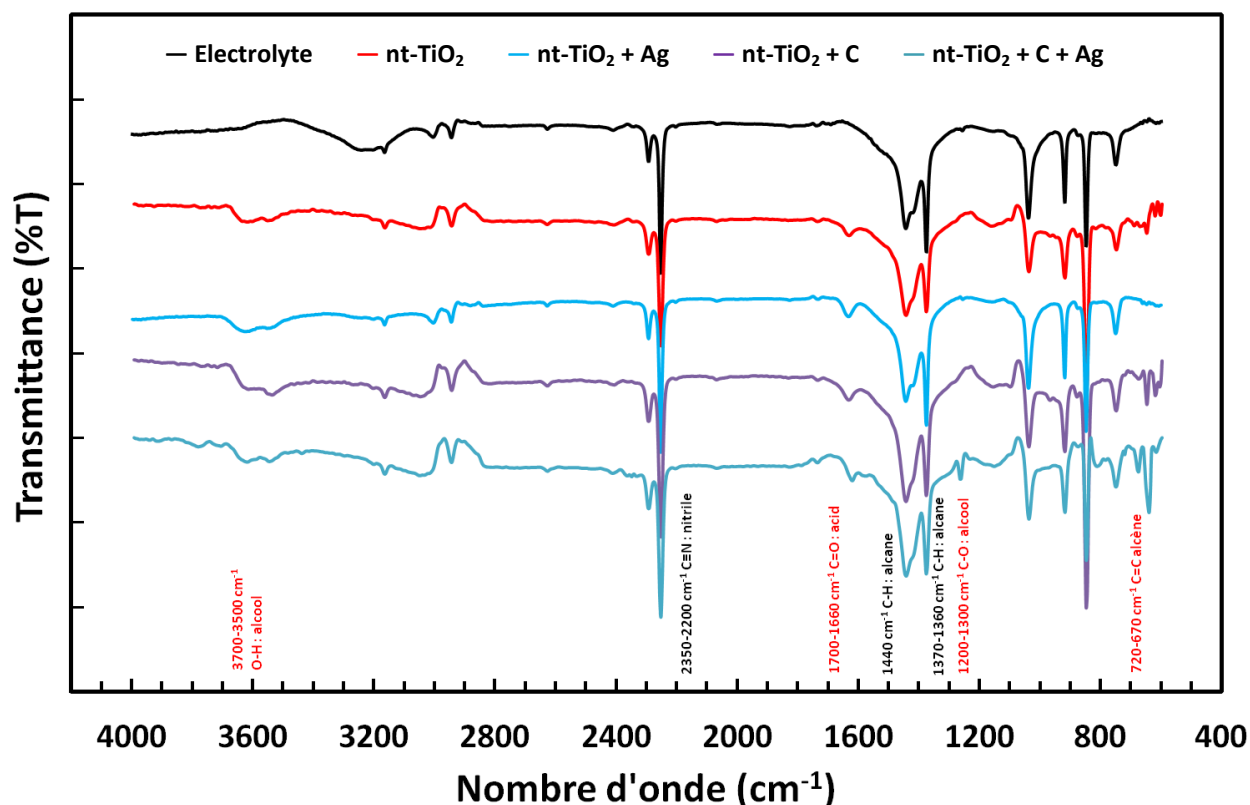


Figure IV-72 : Comparaison des spectres FTIR de la solution de réduction du CO_2 avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur les nt-TiO₂ ayant été modifiés par différentes méthodes. Les liaisons en rouge montrent les produits de réduction.

En regardant attentivement la superposition des spectres IR sur la **Figure IV-72**, nous constatons que le dopage au C favorise plutôt la formation des alcènes (le pic de 620 cm^{-1} est présent sur les électrodes dopées au carbone) et si H^+ est présent, des acides et des alcools peuvent être obtenus.

Le dépôt des nanoprismes d'argent permet une sélectivité vis-à-vis des produits, de façon à favoriser la formation des alcools (le pic de 1200-1300 cm^{-1} est présent seul sur les spectres issus des électrodes décorées de np-Ag).

Le couplage de l'effet de dopage au C et le dépôt des np-Ag fait apparaître des produits supplémentaires (pic de 800 cm^{-1} , de 1600 cm^{-1} et de 3800 cm^{-1}).

Outre les électrodes à base de TiO₂ nu, d'autres comme Sb₂S₃/TiO₂ s'avèrent être de bons choix pour une utilisation polyvalente sous lumière visible, mais qui nécessite néanmoins une protection physique contre le lessivage et l'oxydation de sa surface par l'électrolyte si celui-ci est aqueux ou qui produit des H^+ .

Les électrodes à base de NiO/Ni quant à elles montrent une stabilité chimique remarquable, tout comme celles à base de TiO₂. Mais de nature semi-conductrice opposée à celle du TiO₂, le NiO peut également être utilisée comme une photoélectrode, car il est de type p. Pour éviter les réactions parasites dues au milieu, il est largement préférable d'utiliser des électrolytes aprotique avec un ajout infime de source de proton que d'utiliser un électrolyte comme l'eau qui est elle-même un réactif pour la réduction.

Conclusion générale

Ces travaux de recherche ont porté sur l'élaboration et la caractérisation d'électrodes nanostructurées pour la (photo)électroréduction du CO_2 en présence de catalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux. Ils ont permis de mettre en évidence et d'adresser plusieurs problématiques concernant la molécule d'intérêt, le CO_2 , les catalyseurs organométalliques et les électrodes semiconductrices nanostructurées permettant sa conversion et sa valorisation.

Concernant la molécule elle-même, le CO_2 demeure une molécule difficile à réduire de façon chimique ou électrochimique. En présence d'eau, la réduction des protons se trouve favorisée par rapport à celle du CO_2 . Il est à noter que la présence de protons permet de favoriser certains produits de réduction du CO_2 . Afin d'atténuer le problème lié à la concurrence entre ces deux réactions, l'emploi d'un électrolyte aprotique reste essentiel pour privilégier la solubilité accrue du CO_2 dans le milieu organique (comme l'acétonitrile) et la diminution de la concentration en protons. Une alternative serait de réduire le CO_2 en présence de protons sur une électrode à très grande surtension vis-à-vis de la réduction de H^+ , comme l'électrode à goutte de mercure, qui permettrait sa présence tout en inhibant sa réduction., comme cela a été discuté dans une autre thèse (tel-01468434).

Dans le cadre de nos travaux, nous avons souhaité adopter une approche différente, combinant la mise en œuvre d'électrodes semiconductrices, permettant l'absorption de lumière et la création d'un photocourant induit, avec l'utilisation d'électrocatalyseurs organométalliques. S'agissant des catalyseurs organométalliques, nous avons pu mettre en évidence le rôle de la nature des ligands, des groupements chimiques attachés à ces ligands et des centres métalliques électroactifs vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO_2 .

Parmi les ligands étudiés, le cyclam, le tren et la phthalocyanine sont ceux qui contribuent de façon efficace à la réduction du CO_2 . Au niveau de groupements chimiques liés aux ligands, nous avons mis en évidence qu'avec le même ligand et le même centre électroactif, les groupements chimiques plus électroattracteurs chargés en atomes fortement électronégatifs permettent au catalyseur d'être davantage stable, en particulier s'agissant des propriétés acido-basiques en présence de protons. Ainsi, un même ligand contenant des groupements pentafluorophényles sera plus stable que le même ligand contenant des groupements phényles, lui-même plus stable que le même ligand ayant des groupements méthyles.

Dans le cadre des complexes étudiés, concernant l'effet du centre électroactif, le nickel semble être le métal le plus adapté pour la réduction électrochimique du CO_2 . C'est aussi le centre électroactif qui semble le mieux être en mesure de discriminer la réduction du proton par rapport à celle du CO_2 . Au niveau des produits de réduction gazeux, la famille des alcanes et des alcènes sont majoritaires lorsque la réduction est effectuée en absence d'une source de protons. Lorsqu'une source de protons, comme l'eau, est présente dans le milieu réactionnel, c'est plutôt des alcools et des acides carboxyliques qui sont formés en présence des catalyseurs tels que le NiTren et le NiCyclam.

Par ailleurs, des techniques d'électrogreffage d'un catalyseur ayant un groupement carboxylique (-COOH) sur une électrode en carbone vitreux ont également été employées dans le cadre de ces travaux de recherche et ouvrent la voie vers des possibilités d'effectuer, à l'avenir, des réactions de catalyse hétérogène où des versions carboxylées des catalyseurs sélectionnés (NiTren, NiCyclam, Fe-phthalocyanine) pourraient être directement greffées à la surface de l'électrode solide étudiée.

Les matériaux d'électrodes semiconductrices objet de notre étude, ont mis en évidence l'importance de la nanostructuration dans le but d'augmenter la surface spécifique et active des électrodes à base de nanotubes de TiO_2 (nt- TiO_2) et d'ajuster leur géométrie en fonction des paramètres d'anodisation utilisés (tension, durée, nature de l'électrolyte, ...).

La cristallisation par des traitements thermiques des électrodes ainsi élaborées s'est avérée cruciale pour l'obtention de la phase anatase afin d'améliorer leur activité photoélectrocatalytique vis-à-vis des réactions d'intérêt.

Le dopage au carbone a permis aux électrodes à base de nt- TiO_2 d'absorber dans le spectre visible et d'améliorer leur conductivité. Plusieurs techniques de caractérisation, complémentaires, ont permis de comparer ces différents systèmes (mesures photoélectrochimiques (CV, EIS), mesures de conductivités (SERS-Raman), etc....).

La quantité de carbone incorporé exacerbe d'avantage les propriétés photoélectrochimiques des électrodes à base de nt- TiO_2 , mais la solubilité limitée de la source de carbone (carbonates inorganiques) dans l'électrolyte organique d'anodisation (éthylène glycol) nous obligera, à l'avenir, à trouver d'autres précurseurs de carbone plus solubles dans ce type d'électrolyte.

Le dépôt de nanoparticules d'argent à la surface des électrodes de nt- TiO_2 s'est avéré être bénéfique en abaissant la résistivité de la surface de nos électrodes, ce qui a été confirmé de façon répétitive par des mesures citées précédemment (CV, EIS, SERS-Raman). En outre la présence des nanoparticules d'argent sur les nanotubes de TiO_2 permet d'obtenir des produits de réduction supplémentaires du CO_2 .

L'effet combiné du dopage au carbone et de la décoration par des nanoparticules d'argent décuple l'augmentation du courant obtenu, ce qui veut dire que l'optimisation des propriétés physico-chimiques de nos électrodes à base de nt- TiO_2 passe aussi bien par l'amélioration de la conductivité du cœur que par l'amélioration de la conductivité de la surface.

Le dépôt par ALD d'une couche mince de Sb_2S_3 sur les parois des nt- TiO_2 a permis la création d'une électrode nanostructurée polyvalente capable d'absorber la lumière, à la fois dans le domaine de l'UV, mais également dans le domaine du visible. Cette électrode a pu être utilisée aussi bien comme une électrode conventionnelle que comme une photoélectrode (dans notre cas, en tant que photocathode) pour la réaction de réduction électrochimique du CO_2 .

Cependant, sa faible résistance chimique à l'eau et à l'oxydation demeure son inconvénient majeur et son utilisation systématique nécessite soit l'emploi d'un électrolyte aprotique ne contenant pas d'oxygène, ou bien l'ajout d'un dépôt supplémentaire d'une couche mince (de quelques nm seulement) transparente et protectrice (comme TiO_2 , NiO , FTO, ITO, ZnO) par-dessus grâce à la technique d'ALD.

Par ailleurs, nous avons également pu observer le comportement électrochimique de nos électrodes à base de Ni nanostructurées par deux méthodes distinctes. Même si la méthode de complexation des Ni^{2+} donne des électrodes sous forme de nanofils de NiO à très grande surface spécifique par rapport à celles élaborées par la technique d'anodisation, les photocourants qui en sont issus ne se sont pas particulièrement révélés plus élevés par rapport aux photocourants issus de ces dernières. Ceci est probablement dû au faible contact entre les nanofils de NiO obtenus grâce à la méthode de complexation des Ni^{2+} et le support métallique de nickel (servant de collecteur de courant) sur lequel ces nanofils ont été précipités.

La technique d'anodisation par contre s'est avérée être la technique idéale pour préparer des électrodes de NiO à forte adhérence à leur support métallique. Ces électrodes de NiO se sont également montrées aussi utiles comme des électrodes conventionnelles (pour la réduction du H^+) que comme des photoélectrodes (photocathodes pour la réduction du CO_2).

Les produits majoritaires obtenus sur une électrode de NiO lors de la réduction photoélectrochimique du CO_2 sont des alcools et des alcènes. Le nombre de produits obtenus sur une électrode de NiO semble être inférieur au nombre de ceux obtenus sur une électrode de nt-TiO₂, ceci indiquant une sélectivité possible de cette électrode vis-à-vis des produits de réduction du CO_2 en milieu polaire et aprotique. Nous pouvons dire que pour la conception d'un futur système à deux photoélectrodes fonctionnant sous UV, que le NiO peut être choisi comme photocathode stable avec le TiO₂ comme photoanode stable.

Les travaux de recherche pendant ce doctorat ont abouti à l'ensemble de ces résultats et ceci donne des possibilités futures de continuation dans l'une des branches de cet axe de recherche, à savoir sur les catalyseurs organométalliques optimisés et facilement électrogreffables en partant de ce qui a été fait (en phase homogène) ici, soit sur les électrodes semi-conductrices optimisées prêtes pour la conception d'un prototype de photoélectrolyseur composé d'une photoanode (comme nt-TiO₂/Ti) et d'une photocathode (nf-NiO/Ni) ou de deux photoélectrodes polyvalentes (comme Sb₂S₃/nt-TiO₂/Ti).

Enfin, une cellule photoélectrochimique, particulièrement adaptée aux caractérisations des électrodes pour la photoélectroréduction du CO_2 , a également été conçue et fabriquée dans le cadre de cette étude. Elle devrait permettre une poursuite des caractérisations fines des électrodes photoactives ainsi étudiées.

Références bibliographiques

- I-1. "Carbon molecules in space: from astrochemistry to astrobiology", Pascale Ehrenfreund, Mark A Sephton, *Faraday Discuss*, **2006**.
- I-2. "La physique populaire", Emile Desbeaux, 562, **1899**.
- I-3. "Carbon-C", Chemical properties of carbon, *LennTech*, <https://www.lennotech.com/periodic/elements/c.htm>
- I-4. "Table of isotopic masses and natural abundances", G.Audi, a. H. Wapstra, *Nucl. Phys applied*, **1**, **1993**.
- I-5. "Accepted Half-Lives of Commonly Used Radioisotopes", *UAB Radiation Safety Procedures Manual Ninth Edition, The University of Alabama at Birmingham*, **2007**.
https://www.uab.edu/ehs/images/docs/rad/Accepted_HalfLives_Commonly_Used_Radioisotopes.pdf
- I-6. "Soil Quality Indicators", *United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service*, **2009**.
https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs143_019177.pdf
- I-7. "The pKa values for organic acids", A, B, C *Lab Manual and Zumdahl 6th Ed., Appendix II of Bruice 5th Ed.*
- I-8. "Carbon dioxide, dissolved (ocean)", Richard E. Zeebe and Dieter A. Wolf-Gladrow, 1. *School of Ocean and Earth Science and Technology*, University of Hawaii at Manoa.
- I-9. "Un cycle du carbone perturbé par les activités", Jacques Joyard, Joël Sommeira, *Encyclopédie de l'environnement*, **2021**.
<https://www.encyclopédie-environnement.org/vivant/cycle-du-carbone/>
- I-10. "Types of Coal", P. Breeze, *Coal-fired Generation-Chapter 2. Academic Press*, **2015**.
https://energyeducation.ca/encyclopedia/Coal_types
- I-11. "Quels sont les gaz à effet de serre ? ", Jean-Marc Jancovici, **2007**.
jancovici.com
- I-12. "CO₂ Reduction Using Electrochemical Approach", Hori, Y., *Solar to Chemical Energy Conversion, Springer*, 191-211, **2016**.
- I-13. "Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media.", Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O., *Electrochim. Acta*, 1833-1839, 2, **1994**.
- I-14. "The oxidation of propene", *Catalysis in industry, The Essential Chemical Industry – online*.
<https://www.essentialchemicalindustry.org/processes/catalysis-in-industry.html>
- I-15. "Enzymes To Functional Materials - Towards Activation Of Small Molecules", Nyßen Frauke, Piontek Stefan, Miller Reece, Apfel Ulf-Peter, *Chemistry - A European Journal*, **2017**.
- I-16. "Electrochemical Series, Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition". Vanýsek, Petr, *William M. editions*. **2012**.
- I-17. "Electrocatalytic CO₂ reduction by M(bpy-R)(CO)₄ (M = Mo, W; R = H, *t*Bu) complexes. Electrochemical, spectroscopic, and computational studies and comparison with group 7 catalysts", M. L. Clark, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold and C. P. Kubiak, *Chem. Sci.*, 1894–1900, 5, **2014**.
- I-18. "[M(CO)₄(2,2'-bipyridine)] (M=Cr, Mo, W) Complexes as Efficient Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂ at a Gold Electrode", J. Tory, B. Setterfield-Price, R. A. W. Dryfe and F. Hartl, *ChemElectroChem*, 213–217, 2, **2015**.
- I-19. "Electrochemical Reduction of CO₂ by M(CO)₄(diimine) Complexes (M=Mo, W): Catalytic Activity Improved by 2,2'-Dipyridylamine", F. Franco, C. Cometto, F. Sordello, C. Minero, L. Nencini, J. Fiedler, R. Gobetto and C. Nervi, *ChemElectroChem*, 1372–1379, 2, **2015**.

- I-20. "Spectroelectrochemical study of complexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-allyl})(\alpha\text{-diimine})(\text{NCS})]$ (α -diimine = bis(2,6-dimethylphenyl)-acenaphthenequinonediimine and 2,2'-bipyridine) exhibiting different molecular structure and redox reactivity", J. Tory, G. Gobaille-Shaw, A. M. Chippindale and F. Hartl, *J. Organomet. Chem.*, 30–41, 760, **2014**.
- I-21. "Reduction of CO_2 by Pyridine Monoimine Molybdenum Carbonyl Complexes: Cooperative Metal–Ligand Binding of CO_2 ", D. Sieh, D. C. Lacy, J. C. Peters and C. P. Kubiak, *Chem. – Eur. J.*, 8497–8503, 21, **2015**.
- I-22. "Electrocatalytic Reduction of CO_2 by Group 6 $\text{M}(\text{CO})_6$ Species without "Non-Innocent" Ligands", K. A. Grice and C. Saucedo, *Inorg. Chem.*, 6240–6246, 55, **2016**.
- I-23. "The Electrochemical Behavior of Early Metal Metallocene Cp_2MCl_2 Complexes under CO_2 ", K. A. Grice, C. Saucedo, M. A. Sovereign and A. P. Cho, *Electrochim. Acta*, 110–118, 218, **2016**.
- I-24. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (bipy = 2,2'-bipyridine)", J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 328–330, **1984**.
- I-25. " $\text{Re}(\text{bipy-tBu})(\text{CO})_3\text{Cl}$ —improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies", J. M. Smieja and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, 9283–9289, 49, **2010**.
- I-26. "Rhenium(I) Phosphazane Complexes for Electrocatalytic CO_2 Reduction", M. R. Crawley, K. J. Kadassery, A. N. Oldacre, A. E. Friedman, D. C. Lacy and T. R. Cook, *Organometallics*, 1664–1676, 38, **2019**.
- I-27. "Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins", M. Hammouche, D. Lexa, J. M. Save'ant and M. Momenteau, *J. Electroanal. Chem.*, 347–351, 249, **1988**.
- I-28. "Proton-Coupled Electron Transfer Cleavage of Heavy-Atom Bonds in Electrocatalytic Processes. Cleavage of a C–O Bond in the Catalyzed Electrochemical Reduction of CO_2 ", C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 9023–9031, 135, **2013**.
- I-29. "Chemical catalysis of electrochemical reactions. Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins. Role of the addition of magnesium cations", M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 8455–8466, 113, **1991**.
- I-30. "Electro- and Photo-driven Reduction of CO_2 by a *trans*-(Cl)- $[\text{Os}(\text{diimine})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ Precursor Catalyst: Influence of the Diimine Substituent and Activation Mode on CO/HCOO^- Selectivity", C. E. Castillo, J. Armstrong, E. Laurila, L. Oresmaa, M. Haukka, J. Chauvin, S. Chardon-Noblat and A. Deronzier, *ChemCatChem*, 2667–2677, 8, **2016**.
- I-31. "Solvent-Dependent Formation of $\text{Os}(0)$ Complexes by Electrochemical Reduction of $[\text{Os}(\text{CO})(2,2'\text{-bipyridine})(\text{L})\text{Cl}_2]$; $\text{L} = \text{Cl}^-$, PrCN^- ", J. Tory, L. King, A. Maroulis, M. Haukka, M. J. Calhorda and F. Hartl, *Inorg. Chem.*, 1382–1396, 53, **2014**.
- I-32. "A Molecular Ruthenium Electrocatalyst for the Reduction of Carbon Dioxide to CO and Formate", C. W. Machan, M. D. Sampson and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 8564–8571, 137, **2015**.
- I-33. "Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with a Well-Defined $\text{PN}^3\text{-Ru}$ Pincer Complex", S. Min, S. Rasul, H. Li, D. C. Grills, K. Takanabe, L.-J. Li and K.-W. Huang, *ChemPlusChem*, 166–171, 81, **2016**.
- I-34. "Cobalt–Porphyrin Catalyzed Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Water. 2. Mechanism from First Principles", K. Leung, I. M. B. Nielsen, N. Sai, C. Medforth and J. A. Shelnutt, *J. Phys. Chem. A*, 10174–10184, 114, **2010**.
- I-35. "DFT Study on the Mechanism of the Electrochemical Reduction of CO_2 Catalyzed by Cobalt Porphyrins", J. Shen, M. J. Kolb, A. J. Gottle and M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. C*, 15714–15721, 120, **2016**.

- I-36. "Influence of the metal center of metalloprotoporphyrins on the electrocatalytic CO₂ reduction to formic acid", Y. Y. Birdja, J. Shen and M. T. M. Koper, *Catal. Today*, 37–47, 288, **2017**.
- I-37. "Cobalt–Porphyrin Catalyzed Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Water. 2. Mechanism from First Principles", K. Leung, I. M. B. Nielsen, N. Sai, C. Medforth and J. A. Shelnutt, *J. Phys. Chem. A*, 10174–10184, 114, **2010**.
- I-38. "The effects of chelating N₄ ligand coordination on Co(II)-catalysed photochemical conversion of CO₂ to CO: reaction mechanism and DFT calculations", F. Wang, B. Cao, W.-P. To, C.-W. Tse, K. Li, X.-Y. Chang, C. Zang, S. L.-F. Chan and C.-M. Che, *Catal. Sci. Technol.*, 7408–7420, 6, **2016**.
- I-39. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt", B. J. Fisher and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 7361–7363, 102, **1980**.
- I-40. "Nickel(II)-cyclam: an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO₂ in water", M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1315–1316, **1984**.
- I-41. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by nickel cyclam²⁺ in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process", M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 7461–7467, 108, **1986**.
- I-42. "Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical properties and electrocatalytic activity of an unexpected nickel(II) Schiff base complex derived from bis(acetylacetonato)nickel(II), acetone and ethylenediamine", M. Y. Udugala-Ganehenege, Y. Liu, C. Forsyth, A. M. Bond and J. Zhang, *Transition Met. Chem.*, 883–891, 39, **2014**.
- I-43. "Electrochemistry of nickel(II) and copper(II) *N,N'*-ethylenebis(acetylacetoniminato) complexes and their electrocatalytic activity for reduction of carbon dioxide and carboxylic acid protons", M. Y. Udugala-Ganehenege, N. M. Dissanayake, Y. Liu, A. M. Bond and J. Zhang, *Transition Met. Chem.*, 819–830, 39, **2014**.
- I-44. "Salen ligand complexes as electrocatalysts for direct electrochemical reduction of gaseous carbon dioxide to value added products", S. Singh, B. Phukan, C. Mukherjee and A. Verma, *RSC Adv.*, 3581–3589, 5, **2015**.
- I-45. "Nickel *N*-heterocyclic carbene–pyridine complexes that exhibit selectivity for electrocatalytic reduction of carbon dioxide over water", V. S. Thoi and C. J. Chang, *Chem. Commun.*, 6578–6580, 47, **2011**.
- I-46. "Visible-Light Photoredox Catalysis: Selective Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide by a Nickel *N*-Heterocyclic Carbene–Isoquinoline Complex", V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 14413–14424, 135, **2013**.
- I-47. "Development of Molecular Electrocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Production/Oxidation", M. R. Dubois and D. L. Dubois, *Acc. Chem. Res.*, 1974–1982, 42, **2009**.
- I-48. D. "Carbon dioxide chemistry and electrochemistry of a binuclear cradle complex of nickel(0), Ni₂(μ-CNMe)(CNMe)₂(PPh₂CH₂PPh₂)₂", L. DeLaet, R. Del Rosario, P. E. Fanwick and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 754–758, 109, **1987**.
- I-49. "Development of Transition Metal Phosphine Complexes as Electrocatalysts for CO₂ and CO Reduction" D. L. Dubois, *Comments Inorg. Chem.*, 307–325, 19, **1997**.
- I-50. "Chapter 16 - Which Future Route in the Methanol Synthesis? Photocatalytic Reduction of CO₂, the New Challenge in the Solar Energy Exploitation", Lorenzo Spadaro, Francesco Arena, Alessandra Palella, Methanol, *Science and Engineering*, 461, **2018**.
- I-51. "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels.", Tahir, M., Amin, N.A.S., *Energy Convers. Manag.*, 194–214, 76, **2013**.
- I-52. "Surface chemistry of carbon dioxide", H. J. Freund and M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.*, 225–273, 25, **1996**.

- I-53. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt-TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO", S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Fan, W. Deng and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2451–2453, 49, **2013**.
- I-54. "Photocatalytic CO₂ conversion over alkali modified TiO₂ without loading noble metal cocatalyst", X. Meng, S. Ouyang, T. Kako, P. Li, Q. Yu, T. Wang and J. Ye, *Chem. Commun.*, 11517–11519, 50, **2014**.
- I-55. "MgO and Pt-Promoted TiO₂ as an Efficient Photocatalyst for the Preferential Reduction of Carbon Dioxide in the Presence of Water", S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Deng and Y. Wang, *ACS Catal.*, 3644–3653, 4, **2014**.
- I-56. "Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide", Y. Kohno, H. Ishikawa, T. Tanaka, T. Funabiki and S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1108–1113, 3, **2001**.
- I-57. "Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO in the Presence of H₂ or CH₄ as a Reductant over MgO", K. Teramura, T. Tanaka, H. Ishikawa, Y. Kohno and T. Funabiki, *J. Phys. Chem. B*, 346–354, 108, **2004**.
- I-58. "Reaction mechanism in the photoreduction of CO₂ with CH₄ over ZrO₂", Y. Kohno, T. Tanaka, T. Funabiki and S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5302–5307, 2, **2000**.
- I-59. "**Adsorbed** Species of CO₂ and H₂ on Ga₂O₃ for the Photocatalytic Reduction of CO₂", H. Tsuneoka, K. Teramura, T. Shishido and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 8892–8898, 114, **2010**.
- I-60. "Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent", A. Goeppert, M. Czaun, R. B. May, G. K. Prakash, G. A. Olah and S. R. Narayanan, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 20164–20167, 133, **2011**.
- I-61. "Efficient CO₂ Capture and Photoreduction by Amine-Functionalized TiO₂", Y. Liao, S. W. Cao, Y. Yuan, Q. Gu, Z. Zhang and C. Xue, *Chem. – Eur. J.*, 10220–10222, 20, **2014**.
- I-62. "FTIR study of the photoinduced dissociation of CO₂ on titania-supported noble metals", J. Rasko', *Catal. Lett.*, 11–15, 56, **1998**.
- I-63. "Dissociative adsorption of carbon dioxide on oxidized and reduced platinum/titanium dioxide", K. Tanaka and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 3977–3980, 86, **1982**.
- I-64. "Production of co and ch₄ in electrochemical reduction of co₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution", Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1695–1698, **1985**.
- I-65. "Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution", Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 897–898, **1986**.
- I-66. "Enhanced formation of ethylene and alcohols at ambient temperature and pressure in electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode", Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi and S. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 17–19, **1988**.
- I-67. "Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small Organic Molecule Fuel on Metal Catalysts, Advances in CO₂ Conversion and Utilization", W. Li, *American Chemical Society*, Washington, DC, 55–76, 1056, **2010**.
- I-68. "A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper", M. Gattrell, N. Gupta and A. Co, *J. Electroanal. Chem.*, 1–19, 594, **2006**.
- I-69. "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO₂", O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki and T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol., A*, 269–271, 72, **1993**.
- I-70. "Photochemical Reduction of CO₂ Using TiO₂: Effects of Organic Adsorbates on TiO₂ and Deposition of Pd onto TiO₂", T. Yui, A. Kan, C. Saitoh, K. Koike, T. Ibusuki and O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2594–2600, 3, **2011**.
- II-1. «Formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes», Byung-Gwan LEE, Jin-Wook CHOI, Seong-Eun LEE, Yong-Soo JEONG, Han-Jun OH, Choong-Soo CHI,

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 842-845, 19, **2009**.

II-2. «Hydrogen fluoride (HF) substance flow analysis for safe and sustainable chemical industry», Kim, J., Hwang, Y., Yoo, M. et al. , *Environ Sci Pollut Res*, 25137–25145, 24, **2017**.

II-3. «Nanocrystalline TiO₂ preparation by microwave route and nature of anatase–rutile phase transition in nano TiO₂». Neelgund, G.M., Shivashankar, S.A., ChethanA, B.K. et al., *Bull Mater Sci* , 1163–1171, 34, **2011**.

II-4. «Temperature-controlled crystal size of wide band gap Nickel Oxide and its application in Electrochromism». Shi M. Oiu T, Tang B, Zhang G, Yao R, Xu W, Chen J, Fu X, Ning H, Peng J. *Micromachines (Basel)*. **2021**.

II-5. «Principes et applications de la technique ALD (Atomic layer deposition)», Techniques de l'Ingénieur, **2017**.

<https://www-techniques-ingenieur-fr.proxy.scd.u-psud.fr/actualite/livre-blanc/principes-applications-de-technique-ald-atomic-layer-deposition-39295/>

II-6. «Revêtement ALD, nouvelle solution de dépôts pour des dispositifs médicaux», <https://surcotec.ch/services/revetement-ald/>

II-7. «Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition», Dae-Hwan Kim, Sang-Ju Lee, Mi Sun Park, Jin-Kyu Kang, Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im and Shi-Joon Sung, *Nanoscale*, 23, **2014**.

II-8. «X-ray Powder Diffraction (XRD)», Barbara L Dutrow (Louisiana State University) & Christine M. Clark, (Eastern Michigan University).

https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

II-9. International Centre for Diffraction Data.

<https://www.icdd.com/>

II-10. «Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization», Kalsoom Akhtar, Shahid Ali Khan, Sher Bahadar Khan, Abdullah M. Asiri, *Handbook of Materials Characterization*, 113-145, **2019**.

II-11. «Surface and Material Characterization Techniques», Sina Ebnesajjad PhD, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)*, 39-75, **2014**.

II-12. «An introduction to X-ray photoelectron spectroscopy», Dr Emily Smith, University of Nottingham, Nanoscale and Microscale Research Center. <https://www.nottingham.ac.uk/nmrc/documents/training-series/introduction-to-xps-principles.pdf>

II-13. «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry », Elgrishi Noémie, Rountree Kelley, McCarthy Brian, Rountree Eric, Eisenhart Thomas, Dempsey Jillian, *Journal of Chemical Education*. 95, **2017**.

II-14. ASAHI Spectra. <https://www.asahi-spectra.com/>

https://www.gmp.ch/htmlarea/pdf/asahi_pdf/max303techinfo.pdf

II-15. <https://pineresearch.com/shop/products/photoelectrochemistry/single-chamber/quartz-photoelectrochemical-cells-2/>

II-16. «Angular dependent solar gain for insulating glasses from experimental optical and thermal data», Reber, G. & Steiner, Roland & Oelhafen, P. & Romanyuk, A., *Semantic Scholar*, **2005**.

II-17. User manual | Xenon Light Source 300W Monochromatic Light,

<https://manualzz.com/doc/27073336/xenon-light-source-300w-monochromatic-light>

II-18. «EIS Basic Background Theory», Last Updated **2019**.

<https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/basic-background-theory/>

II-19. « EIS Data Plotting », Last Updated **2019**.

<https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-data-plotting/>

II-20. «Electrochemical Impedance Spectroscopy », Last updated Oct 21, **2020**,

[https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy)

II-21. «Introduction to gas chromatography - principles, characteristics, and process». <https://www.creative-proteomics.com/blog/index.php/introduction-to-gas-chromatography-principles-characteristics-and-process/>

II-22. «Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre», Photoniques, **2011**. <https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2011/03/photon201153p68.pdf>

II-23. « Principes de la spectrométrie de masse - Mass spectrometry», Marie-Claude Menet, *Revue Francophone des Laboratoires*, 41-53, 437, **2011**.

III-1. “A review of new developments in the Friedel - Crafts alkylation - From green chemistry to asymmetric catalysis”, Magnus Rueping, Boris J Nachtsheim, *Beilstein J Org Chem.*, 6, **2010**.

III-2. “The alkylation of aromatic compounds by the Friedel-Crafts method”, *Organic Reactions*, Price, C.C. editions, **2011**.

III-3. “IUPAC. Compendium of chemical terminology, 2nd ed”, A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compiled by Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 43, **1997**.

III-4. “Global platinum group element resources, reserves and mining - A critical assessment”, Mudd, G.M., Jowitt, S.M, Werner, T.T., *Sci. Total Environ.* **2018**.

III-5. “Platinum-group metals”, LoFerski P.C., Ghalayini Z.T., Singerling S.A., *US Geological Survey, Reston, VA, USA*, **2016**.

III-6. “Which metals are green for catalysis ? Comparison of the toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au salts”, Egorova Ksenia, Ananikov Valentine, *Angewandte Chemie International Edition*. **2016**.

III-7. “Catalysis : energy is the measure of all things”, Ephrath Solel, Naziha Tarannam, Sebastian Kozuch, *Chem. Commun.*, **2019**.

III-8. “Catalysis”, <https://chem.libretexts.org/@go/page/15144>, **2019**.

III-9. “Catalysis: Concepts and green applications “, Gadi Rothenberg, 65, **2008**.

III-10. “Heterogeneous catalysis and solid catalysts”, Helmut Knözinger, Karl Kochloefl, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2005**.

III-11. “Modern state of the multiplet theory of heterogeneous catalysis”, Balandin A, *Advances in Catalysis*. **1969**.

III-12. “Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses”, Quaino Paola, Juarez Fernanda, Santos Elizabeth, Schmickler Wolfgang. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. **2014**.

III-13. “Revisiting formic acid decomposition on metallic powder catalysts : Exploding the HCOOH decomposition volcano curve”, Yadan Tang, Charles A. Roberts, Ryan T. Perkins, Israel E. Wach, *Surface Science*, 650, **2016**.

III-14. “Chemical composition of the mantle’ in Theory of the Earth”, Anderson, Don L. 147-175, **1983**.

III-15. “Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed.” Lide David R., *CRC Press*. **2006**.

III-16. “Nickel Coatings”, S.R. Taylor, *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, **2001**.

III-17. “Corrosion resistance of Nickel coatings”, Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, **2006**.

III-18. “Advances made in understanding the interaction of Ferrate(VI) with natural organic matter in water”, Beatrice Darko, Virender K. Sharma, *Water Reclamation and Sustainability*, **2014**.

III-19. “The Stabilization of Oxidation States of the Transition Metals”, R.S. Nyholm, M.L. Tobe,

Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, 1-40, 5, 1963.

III-21. "Stabilization of unusual oxidation and coordination states by the ligands OSF_5 , OSeF_5 , and OTeF_5 ", Seppelt, K. , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**.

III-22. "Ammonia & N-donor ligands", Donald A. House, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry John Wiley & Sons*, **2006**.

III-23. "Tetradentate tripod ligands containing Nitrogen, Sulfur, Phosphorus, and Arsenic as donor atoms", R. Morassi, L. Sacconi, *Inorganic Syntheses*, 174-180, 16, **1976**.

III-24. "Coordination chemistry of the s, p, and f metals", H.V. Rasika Dias, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**.

III-25. "Applications of coordination chemistry", A. Deronzier, J.C. Moutet, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**.

III-26. "Phthalocyanines, heterocyclic dyes and pigments", D.R. Waring, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*.

III-27. "Phthalocyanine as a chemically inert, redox-active ligand: Structural and electronic properties of a Nb(IV)-Oxo complex incorporating a highly reduced Phthalocyanine(4^-) anion", Edwin W. Y. Wong, Charles J. Walsby, Tim Storr, Daniel B. Leznoff, *Inorg. Chem*, 3343–3350, 49, 7, **2010**.

III-28. "Fundamentals: Ligands, complexes, synthesis, purification, and structure", K.M. Smith, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**.

III-29. "Porphyrins", Thomas F. DeRosa, *Advances in Synthetic Organic Chemistry and Methods Reported in US Patents*, **2006**.

III-30. "Synthesis of functionalized Porphyrins as Oxygen ligand receptors", Kenji Wada, Tadashi Mizutani, Susumu Kitagawa, *J. Org. Chem.*, 5123–5131, 68, 13, **2003**.

III-31. "Clathrochelates, synthesis, structure and properties", Yan Z. Voloshin, Nina A. Kostromina, Roland Krämer, **2002**.

III-32. "Clathrochelate Metalloligands in Supramolecular Chemistry and Materials Science", Suzanne M. Jansze, Kay Severin, *Acc. Chem. Res.*, 2139–2147, 51, 9, **2018**.

III-33. "Covalent radii revisited", Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán and Santiago Alvarez, *Dalton Transactions*, **2008**

III-34. "Autoionization of water: does it really occur ?", V. G. Artemov, A. A. Volkov, N. N. Sysoev, A.M. Prokhorov, *General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*.

III-35. "Electrochemical carbon dioxide reduction - Fundamental and applied topics", Jitaru, Maria. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, 333-344, 42, **2007**.

III-36. "Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide", C Costentin, M Robert, JM Savéant, *Chemical Society Reviews*, 2423-2436, 42, 6, **2013**.

III-37. "Synthesis and properties of star-shaped Multiporphyrin-Phthalocyanine light-harvesting arrays", Junzhong Li, James R. Diers, Jyoti Seth, Sung Ik Yang, David F. Bocian, Dewey Holten, Jonathan S. Lindsey, *J. Org. Chem.* 9090–9100, 64, 25, **1999**.

III-38. "Synthesis of new organic and organometallic Porphyrin Assemblies for Optics", Areej Merhi, *INSA de Rennes*, English, 19, 3,4, **2013**.

III-39. "Redox properties and demetalation of reduced Lead Phthalocyanine in Dimethylformamide" M. El Meray, A. Louati, J. Simon, A. Giraudeau, M. Gross, T. Malinski, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* 2606-2609, 23, **1984**.

III-40. "Engineering a cobalt clathrochelate/glassy carbon interface for the hydrogen evolution reaction", Joumada Al Cheikh, Angel Villagra, Alireza Ranjbari, Alexandre Pradon, Manuel

Antuch, Diana Drago, Pierre Millet, Loïc Assaud, *Applied Catalysis B: Environmental*, 292-300, 250, **2019**.

IV-1. "What is titanium dioxide?", *Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA) at European Chemical Industry Council (CEFIC)*.
<http://tdma.info/what-is-titanium-dioxide>

IV-2. 2.1. "Classification of the semiconductors/semiconductor heterostructures-Driven Photocatalysis". Raquel Del Angel, Juan C. Durán-Álvarez and Rodolfo Zanella. **2018**.

IV-3. "Naturally occurring isotope abundances". Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry in Isotopic Compositions of the Elements, **1989**.

IV-4. "Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO₂. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry". Junwang Tang, James R. Durrant, David R. Klug. *Department of Chemistry, Imperial College London*, **2008**.

IV-5. "Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases". Rengui Li, Yuxiang Weng, Xin Zhou, Xiuli Wang, Yang Mi, Ruifeng Chong, Hongxian Hana, Can Li., *Energy Environ. Sci.*, 2377-2382, 8, **2015**.

IV-6. "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts". Dongjie Chen, Yanling Cheng, Nan Zhou, Paul Chen, Yunpu Wang, Kun Li, Shuhao Huo, Pengfei Cheng, Peng Peng, Renchuang Zhang, Lu Wang, Hui Liu, Yuhuan Liu, Roger Ruan., *Journal of Cleaner Production*, 121725, 268, **2020**.

IV-7. "Photocatalyst of organic pollutants decomposition: TiO₂/glass fiber cloth composites". Peng Sun, Ruiyang Xue, Wang Zhang, Imran Zada, Qinglei Liu, Jiajun Gu, Huilan Su, Zhijian Zhang, Jianzhong Zhang, Di Zhang, *Catalysis Today*, 10186, **2016**.

IV-8. "Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe", Nadjat Hadj Salah, Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie), **2012**.

IV-9. "Titanium Dioxide Nanotube Arrays for Biomedical Implant Materials and Nanomedicine Applications". Rabiatal Basria S.M.N. Mydin, Roshasnorlyza Hazan, Mustafa Fadzil FaridWajidi and Srimala Sreekantan. **2018**.

IV-10. "Surviving Technological Innovation in the Pacemaker Industry", Banbury Catherine, *Garland Pub.*, 1959-1990, **1997**.

IV-11. "Tridimensional titanium-printed custom-made prosthesis for sternocostal reconstruction". Aranda JL, Jiménez MF, Rodríguez M, Varela G.. *Eur J. Cardiothorac Surg*, **2015**.

IV-12. "Use of a three-dimensional custom-made porous titanium prosthesis for mandibular body reconstruction". Qassemmyar Q, Assouly N, Temam S, Kolb F., *Int J Oral Maxillofac Surg*, **2017**.

IV-13. "Whiter than white with lush colors: Digital particle-size analysis of TiO₂ white pigments". Dr. Peter Stallknecht. Soft Imaging System. Wiley Analytical Science, *European Journal of Cardio-Thoracic Surgery*, 92-94, 48, 4, **2015**.

IV-14. "Crystal Polymorphism", Terahertz Spectroscopy Methods and Instrumentation. K. Ajito, ... Y. Ueno, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, **2017**.

IV-15. "Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials", Science , Dorian Hanaor, Charles Sorrell., *Journal of Materials Science*, 855-874, 46, **2011**.

IV-16. "Ab initio study of phase stability in doped TiO₂", Hanaor, D. A. H., Assadi, M. H. N., Li, S., Yu, A., Sorrell, C. C., *Computational Mechanics*, 185-194, 50, **2012**.

IV-17. "Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties". American Chemical Society, Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, Xudong Sun. **2007**.

IV-18. "Tuning Anatase-Rutile Phase Transition Temperature: TiO₂/SiO₂ Nanoparticles Applied in

- Dye-Sensitized Solar Cells”, Billy N. Cardoso, Emerson C. Kohlrausch, Marina T. Laranjo, Edilson V. Benvenutti, Naira M. Balzaretti, Leliz T. Arenas, Marcos J. L. Santos and Tania M. H. Costa, *International Journal of Photoenergy*, 7183978, 2019.
- IV-19. “Brookite: Nothing New under the Sun ?” Matteo Monai, Tiziano Montini and Paolo Fornasiero. Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Trieste, *Catalyst*, 7, 10, **2017**
- IV-20. “Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile : correlation between microstructure and photoactivity”. Snejana Bakardjieva, Vaclav Stengl, Lorant Szatmary, Jan Subrt, Jozef Lukac, Nataliya Murafa, Daniel Niznansky, Karel Cizek, Jaromir Jirkovsky and Nadia Petrova. *J. Mater. Chem.*, 1709-1716, 16, **2006**.
- IV-21. “Optical Analysis of Titania: Band Gaps of Brookite, Rutile and Anatase” Ryan Lance Advisor : Dr. Janet Tate. A thesis presented in the partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelors of Physics Department of Physics Oregon State University. May 5, **2018**
- IV-22. “An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures”, Haoran Dong, Guangming Zeng, Lin Tang, Changzheng Fan, Chang Zhang, Xiaoxiao He, Yan He. *Water Res.* 128-146, 1, 79, **2015**.
- IV-23. “Metal properties table, electric and thermal conductivities comparative chart”, *TIBTECH Innovations*, **2021**.
- IV-24. “Titanium dioxide”, Material information, *GoodFellow, Supplier for materials*, **2021**.
- IV-25. “In situ synthesis of carbon doped TiO₂ nanotubes with an enhanced photocatalytic performance under UV and visible light”, Lijun Ji, Yuheng Zhang, Shiyong Miao, Mindong Gong, Xi Liu, 544-550, 125, **2017**.
- IV-26. “Carbon-doped TiO₂ film to enhance visible and UV light photocatalytic degradation of indoor environment volatile organic compounds”, Zahra Shayegan, Fariborz Haghighat, Chang-Seo Lee, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104162, 8, 5, **2020**.
- IV-27. “Effects of carbon doping on TiO₂ for enhanced visible light-driven NO sensing performance”, Cheol Hwan Kwak, Ui-Su Im, Sang Wan Seo, Min Il Kim, Yun Suk Huh, Ji Sun Im, *Materials Letters*, 129313, 288, **2021**.
- IV-28. “Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization”, Grzegorz D. Sulka, Joanna Kapusta-Kołodziej, Agnieszka Brzozka, Marian Jaskuła, *Electrochimica Acta*, 4359-4367, 55, **2010**.
- IV-29. “Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays”, Grzegorz D. Sulka, Agnieszka Brzozka, Leszek Zaraska, Marian Jaskuła, *Electrochimica Acta*, 4368-4376, 55, **2010**
- IV-30. “TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion” Paulose M, Prakasam HE, Varghese OK et al, *J Phys Chem*, 14992–14997, 111, 41, **2007**
- IV-31. “TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat” Cédric B.D. Mariena, Thomas Cottineau, Didier Roberta, Patrick Droguiba, *Applied Catalysis B: Environmental*, 0926-3373, **2016**
- IV-32. “Quantitative Analysis: The SEM/EDS Elemental Microanalysis k-ratio Procedure for Bulk Specimens, Step-by-Step”, Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W. M. Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, **2018**.
- IV-33. “Limitations of quantitative analysis”, Quantitative EDS X-ray microanalysis using SEM, *MyScope, Microscopy Australia*, **2021**.
- IV-34. “Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays”, K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A.J. Frank, *Nano Lett.*, 69-74, 7, 1, **2007**.

- IV-35. "Review of Water-Assisted Crystallization for TiO₂ Nanotubes", Xiaoyi Wang, Dainan Zhang, Qunjun Xiang, Zhiyong Zhong & Yulong Liao, *Nano-Micro Letters*, 77, 10, **2018**
- IV-36. "Impact of the absolute rutile fraction on TiO₂ visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity", D.M.Tobaldi' L.Lajaunie' N.Rozman' A.P.F.Caetano' M.P.Seabra' A.Sever Škapin' R.Arenal' J.A.Labrincha, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111940, 382, **2019**.
- IV-37. "Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania", Norifusa Satoh, Toshio Nakashima, Kimihisa Yamamoto, *Scientific Reports*, , 1959, 3, **2013**.
- IV-38. "XPS Surface Analysis", Elemental composition analysis, *Anderson Materials Evaluation*. www.andersonmaterials.com
- IV-39. "Physical Chemistry 6th edition", Atkins, Peter W. *W.H. Freeman editions*, **1997**.
- IV-40. "Electrochemical Series, Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition". Vanýsek, Petr, *William M. editions*, **2012**
- IV-41. "Carbon dioxide in non-aqueous solvents at pressures less than 200 kpa", J. W. LORIMER, H. L. Clever, C. L. Young, Solubility data series, Analytical Chemistry Division, *International union of pure and applied chemistry*, **1992**.
- IV-42. "Electrochemical reduction of carbon dioxide at a platinum electrode in acetonitrile-water mixtures", Y. Tomita, S. Teruya, O. Koga, and Y. Horiz, *Journal of Electrochemical Society*, 4164-4167, 47, 11, **2000**.
- IV-43. "Electrochemical carbon dioxide reduction - Fundamental and applied topics", Maria Jitaru, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 333-344, 42, 4, **2007**.
- IV-44. "Sb₂S₃ Solar Cells " Rokas Kondrotas, Chao Chen and Jiang Tang, *CellPress Rewiews, Joule* 2, 857-878, **2018**.
- IV-45. "Electrochemistry of Metal Chalcogenides", Mirtat Bouroushian, *Springer*, **2010**.
- IV-46. "Structural properties of Sb₂S₃ under pressure: evidence of an electronic topological transition", Ilias Efthimiopoulos, Cienna Buchan, Yuejian Wang, *Scientific Reports*, 6, **2016**.
- IV-47. "Determination of surface roughness from X-ray diffraction measurements on thin films", W.Fischer' P.Wissmann, *Applications of Surface Science*, 109-117, 11-12, **2002**.
- IV-48. "The Effect of Surface Roughness on XRF and XRD : Modelling and Experiment", Graeme Hansford, K. S. Hill, R. M. Ambrosi, John Bridges, 14948, 12, **2010**.
- IV-49. « Nanochemistry : What Is Next? », Geoffrey A. Ozin, Ludovico Cademartiri, 1240-1244, 5, 11, **2009**.
- IV-50. "High chemical reactivity of silver nanoparticles toward hydrochloric acid", LiangLi Ying-JieZhu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 415-418, 303, 2, **2006**.
- IV-51. "Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of Nickel Oxide (NiO) With Nanostructured Morphology for Photoconversion Applications", Matteo Bonomo, Danilo Dini, Franco Decker, *Frontiers in Chemistry*, 601, 6, **2018**.
- IV-52. "Facile synthesis of nickel oxide nanotubes and their antibacterial, electrochemical and magnetic properties", Huan Pang, Qingyi Lu, Yecheng Lia and Feng Gao, *Chem. Commun.*, 7542-7544, **2009**.
- IV-53. "Self-template synthesis of defect-rich NiO nanotubes as efficient electrocatalysts for methanol oxidation reaction", Tian-Jiao Wang, Yu Chen, *Nanoscale*, 19783-19790, 11, **2019**.