

Université du Québec
INRS, Énergie, Matériaux et Télécommunications

**Modifications des catalyseurs de Pd/C et Pt/C pour effectuer l'électro-oxydation
de l'acide formique en pile à combustible basse température.**

Par Régis Chenitz
Ing., M.Sc.

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en
Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne : Mohamed Mohamedi
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

Examineur externe Serge Kaliaguine
Département de Génie Chimique
Université Laval

Examineur externe Gessie Brisard
Département de Chimie
Université de Sherbrooke

Directeur de Recherche Jean-Pol Dodelet
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

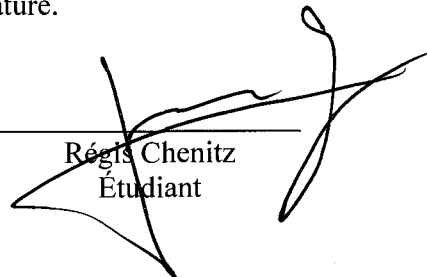
Outre la production classique de l'acide formique par l'industrie chimique (à partir de méthanol et de CO en milieu basique), il est aussi possible, de nos jours, de produire de l'acide formique à partir de CO₂ soit par catalyse chimique à partir de l'hydrogène, soit par électro-réduction du CO₂ en milieu aqueux. Parallèlement, il est également envisageable de produire de l'électricité à partir de l'oxydation directe de l'acide formique en pile à combustible. En combinant ces deux aspects, il devient alors possible de valoriser le CO₂ et de produire de l'électricité de manière durable et pratique pour des applications portables. L'acide formique serait alors un vecteur d'énergie.

Un paramètre déterminant dans l'élaboration d'une pile à combustible utilisant l'acide formique est le développement d'un catalyseur capable d'effectuer l'électro-oxydation de HCOOH avec un minimum de surtension et un maximum d'activité tout en conservant ces propriétés dans le temps. Le projet de cette thèse de doctorat a démontré que l'on pouvait modifier l'activité électro-catalytique du Pt/C ou du Pd/C par simple imprégnation de poudres de phtalocyanines (Pcs). Contre toute attente, la décomposition thermique des phtalocyanines, une fois imprégnées sur Pt/C et Pd/C, a inhibé l'électro-oxydation de l'acide formique sur les deux métaux, alors que la simple imprégnation (sans traitement thermique ultérieur) de CoPc, MnPc ou FePc sur Pt/C améliore l'électro-oxydation de HCOOH sur ce métal. L'adsorption, sur Pt/C, d'une phtalocyanine soluble de fer dissoute dans la solution d'acide formique a le même effet catalytique bénéfique. Cet effet bénéfique est également obtenu en dissolvant de nombreuses autres molécules organiques azotées dans la solution d'acide formique. Pour comprendre ce phénomène, nous nous sommes focalisés sur les mécanismes qui permettent à toutes ces molécules de produire cet effet catalytique bénéfique. Nous avons montré que c'était le recouvrement partiel de la surface de Pt, par adsorption de molécules organiques azotées, qui engendrait une modification de l'adsorption de HCOOH sur les atomes de Pt non-recouverts, particulièrement les atomes de platine en bordure des molécules organiques adsorbées. Cette modification d'adsorption serait liée au fait que ces molécules organiques créeraient des zones d'exclusion pour l'adsorption dissociative de HCOOH (menant à la formation du CO) pour les atomes de Pt non recouverts et situés aux abords de ces molécules organiques. Dans ces conditions l'électro-oxydation directe de HCOOH est alors catalysée sur ces atomes de platine particuliers et est en plus catalysée pour le Pt. A

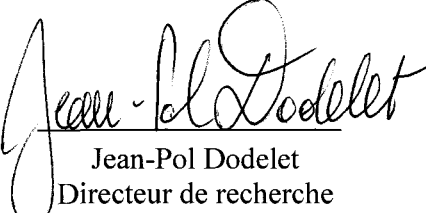
l'inverse, il apparaît que dans les mêmes conditions ce processus ne soit pas efficace pour stabiliser l'activité du Pd qui effectue déjà et uniquement une électro-oxydation directe de HCOOH.

Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus quant à la modification de l'électro-activité du Pt pour l'oxydation de HCOOH peuvent, selon nous, être généralisées à d'autres résultats publiés dans la littérature et qui n'ont jamais été expliqués de manière satisfaisante par leurs auteurs. Nos propres études nous ont en effet montré que le point commun, pour de nombreux électro-catalyseurs à base de Pt et utilisés pour l'oxydation de l'acide formique, était que localement certains atomes de Pt de ces catalyseurs étaient partiellement isolés de leurs congénères, ce qui les empêchait d'avoir un comportement collectif par rapport à l'adsorption normale de l'acide formique sur une surface de platine. Malheureusement, les mêmes modifications appliquées au Pd ne résolvent pas le problème d'instabilité observée pour ce métal quant à l'électro-oxydation de HCOOH.

Malgré une amélioration de l'activité des électro-catalyseurs pour l'oxydation de HCOOH, et en raison d'une densité d'énergie initialement trop faible pour HCOOH, il est difficile d'envisager qu'à long terme (≥ 2015) l'oxydation directe de l'acide formique en pile à combustible, avec membrane polymère échangeuse de protons, soit un moyen de produire de l'électricité qui entrerait en concurrence avec les batteries dans des applications portables. Cependant, l'acide formique pourrait rester un vecteur d'énergie prometteur en pile à combustible H₂/Air mais ceci nécessiterait une déshydrogénation préalable de HCOOH par catalyse chimique car celle-ci permettrait de produire in-situ de l'hydrogène qui est le combustible de choix pour ces piles à combustible basse température.



Régis Chenitz
Étudiant



Jean-Pol Dodelet
Directeur de recherche

Remerciements

Je tiens à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse de doctorat.

Tout d'abord, à mon directeur de thèse, Jean-Pol Dodelet. Les mots me manquent pour te remercier. Grâce à toi, je suis non seulement un meilleur scientifique, mais je me considère aussi un meilleur homme. Ton approche à l'enseignement et à la vie est digne d'honneur. Tu es un professeur et un être humain merveilleux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Mohamed Mohamedi, qui m'a fait l'honneur de présider mon examen doctoral et mon jury de thèse de doctorat, pour l'intérêt et le soutien chaleureux dont il a toujours fait preuve.

Je suis très reconnaissant à Mme Gessie Brisard et M. Serge Kaliaguine d'avoir accepté le rôle d'examineur.

Je remercie le FQRNT et le CRSNG pour avoir subventionné ce travail.

Ma gratitude s'adresse aussi à tous mes collègues qui sont devenus mes amis, Éric Proietti, Juan Herranz, Nicholas Larouche, Laurent Birry, Hui Meng, Michel Lefèvre et Frédéric Jaouen. Tout d'abord pour leur accueil, mais surtout pour les nombreuses discussions que nous avons eu dans les domaines de l'énergie, de l'électro-catalyse et des piles à combustible, leurs conseils, et pour leur aide inestimable quand je l'ai sollicitée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous le personnel de l'INRS-EMT Varennes qui permettent à tous les étudiants de travailler dans les meilleures conditions. Merci également à vous tous de nous faire découvrir la richesse de l'identité québécoise.

J'en profite pour saluer le travail exceptionnel de Christophe Chabanier dont la disponibilité et la gentillesse est un élément essentiel aux succès de nos travaux de recherche.

Finalement, je remercie mon épouse, Céline Husser, qui m'a soutenu toutes ces années et m'a permis d'avoir une vie de famille épanouissante. Cela a été déterminant dans les moments difficiles. Merci mille fois.

Articles soumis et publiés dans des revues avec jury

R. Chenitz, J. P. Dodelet, Formic acid oxidation on composite catalysts made of Pt/C or Pd/C impregnated with phthalocyanines, *J. Electrochem. Soc.* 157, B1658-B1664 (2010).

Frédéric Jaouen, Eric Proietti, Michel Lefèvre, **Régis Chenitz**, Jean-Pol Dodelet, Gang Wu, Hoon Taek Chung, Christina Marie Johnston and Piotr Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 114-130.

Articles soumis et publiés dans des comptes rendus de conférences avec jury

Nom du présentateur souligné

R. Chenitz and J.P. Dodelet (2009), "Influence of H₂ or Co-Phthalocyanine Impregnation of Pt/C and Pd/C Catalysts on Formic Acid Electro-Oxidation", *ECS Transactions*, 25, 1395-1405.

216th Meeting of the Electrochemical Society, Vienna, Austria.

R. Chenitz and J.P. Dodelet (2008), "Effect of the anode structure on the performance of direct formic acid fuel cells", *Electrochemical Society Transactions*, 16, 647-656.

214th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, USA.

G. Bilodeau, **R. Chenitz**, J.P. Dodelet, S. Desilets (2009), "Synthesis of unsupported Pd Electrocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells" *Hydrogen and Fuel Cells 2009: International Conference and Trade Show*, Vancouver, BC.

Article de vulgarisation

Jean-Pol Dodelet et **Régis Chenitz**

Comment rouleront nos voitures lorsque l'or noir se vendra à prix d'or?

Revue : *La maîtrise de l'énergie* (juin 2010, pp. 16-17)

<http://www.myvirtualpaper.com/doc/Edition-sur-mesure/maitrisedelenergie-2/2010060901#0>

Résumé.....	i
Remerciements.....	iii
Travaux publiés durant la période de cette thèse.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xviii

Introduction-Chapitre I

1) Contexte énergétique et problématiques.....	1
2) Les alternatives plus durables.....	3
3) Les piles à combustible pour utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie.....	5
4) L'acide formique comme vecteur d'énergie ?.....	11
5) Les défis des piles utilisant l'acide formique.....	18

Méthodologie et techniques expérimentales-Chapitre II

1) Synthèses des catalyseurs composites.....	30
a) L'imprégnation de phtalocyanines.....	30
b) La pyrolyse.....	32
2) Caractérisations électrochimiques.....	33
a) Préparation des encres.....	33
b) Voltammétries cycliques.....	37
c) Électrode rotative à disque.....	47
d) Test en pile.....	50
1) Préparation de la membrane.....	51
2) Préparation de l'assemblage électrodes membrane (AEM).....	51
3) Essais en pile à combustible.....	53
3) Caractérisations physiques des catalyseurs.....	56
a) Microscopie électronique en transmission et à balayage.....	56
b) Spectroscopie de photo-électron (XPS).....	59
1) Principe de la technique.....	59
2) Paramètres expérimentaux.....	62
3) Déconvolution des spectres.....	62
4) Utilisation de verre conducteur comme support d'électrode.....	66
a) Dépôt de Pt par pulvérisation cathodique.....	66
1) Principe de la technique.....	66
2) Paramètres expérimentaux.....	68
b) Spectrophotométrie UV-Visible.....	69
1) Principe de la technique.....	69
2) Paramètres expérimentaux.....	70

Résultat et discussions

Chapitre III : Étude des effets de l'imprégnation de phtalocyanines sur Pt/C et Pd/C sur l'électro-oxydation de HCOOH.

1) Electro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C et le Pd/C.....	74
2) Electro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C et le Pd/C en présence de H ₂ , O ₂ et CO ₂	76
3) Imprégnation de phtalocyanines sur le Pt/C et le Pd/C.....	83
a) Effet des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd/C.....	83
b) Effet des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C.....	84
c) Effet des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de CO sur le Pd/C et le Pt/C.....	86
d) Electro-oxydation de HCOOH et du CO sur la CoPc/C.....	90
4) Effet en pile avec 10 M HCOOH de l'imprégnation de CoPc sur Pd/C et Pt/C.....	92
5) Imprégnation de phtalocyanines avec traitement thermique sur le Pd/C et le Pt/C.....	96
a) Effet pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd/C.....	96
b) Effet pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C.....	101

Chapitre IV : Conditions expérimentales pour observer un effet positif entre Pt et CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH.

1) Effet du support de carbone sur l'électro-oxydation de HCOOH.....	110
2) Effet du cyclage sur l'électro-oxydation de HCOOH.....	116
3) Effet de la borne supérieure sur l'électro-oxydation de HCOOH.....	118
4) Influence du cyclage électrochimique sur la CoPc.....	121
5) Effet de la borne inférieure sur l'électro-oxydation de HCOOH.....	127

Chapitre V : Vérification et précision du rôle de la CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C.

1) Étapes élémentaires de l'électro-oxydation de HCOOH sur des films de Pt.....	138
2) Electro-oxydation de HCOOH sur des nanoparticules de Pt	140
3) Comparaison avec des matériaux bimétalliques Pt et Au.....	146
4) Limitation des effets de l'adsorption des macrocycles sur Pt/C.....	148

Chapitre VI : Confirmation expérimentale de l'adsorption de certaines molécules organiques sur Pt menant l'oxydation directe de HCOOH sur ce métal : le cas des macrocycles de phtalocyanine et de porphyrine.

1) Comportement identique lors de l'oxydation de HCOOH sur des électrodes de Pt/C-CoPc et Pt/C seul + FeTSPc en solution.....	156
2) Variation du macrocycle de fer.....	159
3) Détermination de la nature de l'espèce adsorbée sur le Pt par absorbance dans le spectre visible	162
4) Confirmation par mesure XPS de la présence de FeTSPc sur le Pt.....	174

Chapitre VII : Effet de la présence en solution de molécules organiques azotées sur l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt/C.

1) Indole.....	184
2) Benzimidazole.....	186
3) 1 et 2 méthyle-benzimidazole, 2 méthyle-imidazole	187
4) Benzotriazole.....	188
5) Phtalimide.....	189
6) Phenantroline et phtalonitrile.....	190
7) Mélamine et TPTZ.....	192
8) Interprétation des résultats.....	195
a) Constante d'acidité des molécules organiques.....	195
b) Surface occupée par les molécules adsorbées sur le Pt.....	196
c) Résultat en fonction de la concentration en solution des molécules non-protonées.....	198

Conclusion, généralisation et perspectives. -Chapitre VIII

1) Conclusion.....	203
2) Généralisation.....	206
3) Perspectives.....	212

Appendice A : Calcul des variations de la densité d'énergie avec un système de DFAFC en fonction de la concentration de HCOOH dans le réservoir de combustible et de l'efficacité de la pile.....222

Appendice B : Calcul sur la déshydrogénation par catalyse homogène de HCO.....223

Introduction-Chapitre I

Figure I.1. (A) Consommation annuelle d'énergie primaire avec l'évolution de la population mondiale pour la période 1965-2010 et (B) évolution entre les réserves prouvées et la consommation des combustibles fossiles.....	1
Figure I.2. Comparaison de l'efficacité théorique maximum d'une machine thermique et d'une pile à combustible qui utilisent du H ₂	7
Figure I.3. Représentation du Nafion [®] qui permet la conduction protonique.....	8
Figure I.4. Schéma représentant le fonctionnement d'une PEMFC H ₂ /O ₂	9
Figure I.5. Représentation d'une courbe de polarisation d'une PEMFC H ₂ /O ₂ avec description des différentes contributions.....	11
Figure I.6. Tableau comparatif de l'efficacité énergétique en fonction de l'énergie primaire et de son utilisation pour propulser une voiture.....	12
Figure I.7. Schéma illustrant les variations énergétiques pour la valorisation chimique du CO ₂	14
Figure I.8. Potentiels d'équilibre (vs SHE) pour différentes réactions d'électro-réduction du CO ₂ à 298 K.....	16

Méthodologie et techniques expérimentales--Chapitre II

Figure II.1. Évolution du potentiel de l'électrode de travail au cours de voltampérométrie cyclique.....	38
Figure II.2. (A) Courbe typique de voltammétrie cyclique pour une réaction Ox + n.e ⁻ ↔ Red et (B) évolution des concentrations de Ox et Red durant la voltammétrie cyclique.....	39
Figure II.3. Évolution de la couche de diffusion en fonction d'un pic de voltammétrie cyclique.....	40
Figure II.4. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure des courbes de voltammétrie cyclique.....	41
Figure II.5. Électrodes de travail (gauche) en carbone vitreux (disque noire 0,196 cm ²) et schéma de l'électrode de référence au calomel à double jonction.....	42
Figure II.6. Profils de voltammétries cycliques de (A) Pt(poly), (B) Pt(111), (C) Pt(100) et (D) Pt(110). Mesures effectuées dans 0,5 M H ₂ SO ₄ et T = 298 K à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	44
Figure II.7. Représentation des zones de calcul pour déterminer la surface électrochimique active sur du Pt(poly).....	46

Figure II.8. Montage expérimental du système d'électrode rotative à disque et représentation des flux à la surface de l'électrode.....	47
Figure II.9. Courbes de voltammétries cycliques de 0,1 mgPt/cm ² de 20 %m de Pt/C dans 0,1 M HClO ₄ à 10 mV/s sous N ₂ (courbe rouge) et sous O ₂ à 1500 rpm (courbe noire)....	48
Figure II.10. Schéma de description du banc de test pour les tests en pile.....	50
Figure II.11. Visualisation par microscopie électronique à balayage d'une coupe d'une AEM dont la couche catalytique anodique (8 mg/cm ² de noir de Pd) a été transférée sur le N117 lors de l'étape de pressage.....	53
Figure II.12. Courbes de polarisation sous H ₂ /O ₂ (symboles pleins) et 10 M HCOOH/O ₂ (symboles vides), à T _{amb} (293 K) des AEMs avec 3 mg.cm ⁻² de catalyseurs à l'anode pour du Pt (carrés noirs), du PtRu (cercles rouges) et du Pd (triangles bleus). Cathodes : 3 mg cm ⁻² Pt et membranes : N117.....	54
Figure II.13. Principe schématique de la mesure expérimentale en pseudo demi-cellule d'une courbe de polarisation anodique.....	55
Figure II.14. Diagramme de Nyquist du catalyseur Pt/C-CoPc mesuré à OCV dans une pile 10 M HCOOH/H ₂	56
Figure II.15. Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon analysé.....	56
Figure II.16. Schéma descriptif d'un MET (TEM) et d'un MEB (SEM).....	57
Figure II.17. Schéma de l'effet photoélectrique (A) et dispositif expérimental pour la mesure XPS (B).....	59
Figure II.18. Survol par XPS d'un catalyseur Pt/C-CoPc.....	61
Figure II.19. Déconvolution du spectre XPS de la région Pt4f pour une poudre Pt/C.....	63
Figure II.20. Déconvolution du spectre XPS de la région Co2p pour une poudre CoPc/C64	
Figure II.21. Déconvolution du spectre XPS de la région C1s pour une poudre Pt/C....	65
Figure II.22. Déconvolution du spectre XPS de la région N1s pour une poudre CoPc/C.66	
Figure II.23. Schéma descriptif de la zone de pulvérisation cathodique.....	67
Figure II.24. (A) Structure et Spectres d'absorbance UV-visible de H ₂ Pc et de MPc. (B) Spectres d'absorbance de CuPc dans H ₂ SO ₄ avec divers substituants sur le macrocycle. (C) Spectre d'absorbance de la H ₂ Pc dans du chloroforme et dans un film.....	70
Figure II.25. Schéma descriptif du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible..	71

Résultat et discussions

Chapitre III : Étude des effets de l'imprégnation de phtalocyanines sur Pt/C et Pd/C sur l'électro-oxydation de HCOOH.

- Figure III.1.** Voltammétries cycliques dans 0,1 M HClO₄ avec et sans 10 mM de HCOOH sur du (A) 20 %m Pd/C et du (B) 30 %m Pt/C. Mesures effectuées entre 0,05 et 1,3 V vs RHE à 10 mV/s et 1500 rpm sous N₂.....75
- Figure III.2.** Effet pour le 20 %m Pd/C de différents gaz, H₂ (lignes noires), CO₂ (lignes rouges), O₂ (lignes bleues) et N₂ (lignes vertes), lors de voltammétries cycliques et de chrono-ampérométries dans 0,1 M HClO₄ seul (A, B) et avec 50 mM HCOOH (C, D). Mesures effectuées à 1500 rpm entre 0,005 et 1,3 V vs RHE à 10 mV/s (voltammétries cycliques) et 0,5 V vs RHE (chrono-ampérométries).....77
- Figure III.3.** Effet pour le 30 %m Pt/C de différents gaz, H₂ (lignes noires), CO₂ (lignes rouges), O₂ (lignes bleues) et N₂ (lignes vertes), lors de voltammétries cycliques et de chrono-ampérométries dans 0,1 M HClO₄ seul (A, B) et avec 50 mM HCOOH (C, D). Mesures effectuées à 1500 rpm entre 0,005 et 1,3 V vs RHE à 10 mV/s (voltammétries cycliques) et 0,5 V vs RHE (chrono-ampérométries).....79
- Figure III.4.** Voltammétries cycliques du 20 %m Pd/C seul (pointillés) et sur 20 %m Pd/C imprégné de 1 %m de métal (M) inclus dans des phtalocyanines (MPc) : FePc, CoPc, MnPc (A, B) et NiPc, CuPc, H₂Pc (C, D). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 3^{ème} cycle.....83
- Figure III.5.** Voltammétries cycliques du 30 %m Pt/C seul (pointillés) et sur 30 %m Pt/C imprégné de 1 %m de métal (M) inclus dans des phtalocyanines (MPc) : FePc, CoPc, MnPc (A, B) et NiPc, CuPc, H₂Pc (C, D). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 3^{ème} cycle.....85
- Figure III.6.** (A) Premières voltammétries cycliques dans 0,1 M HClO₄ à 10 mV/s et sous N₂ après adsorption de CO pour 20 %m Pd/C, 30 %m Pt/C, 20 %m Pt-Ru/C et 20 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co). (B) Potentiels de pic d'oxydation du CO_{ads} sur du Pd/C et Pd/C-MPc (carrés bleus), Pt/C et Pt/C-MPc (cercles noirs) et Pt-Ru/C (triangle rouge). Rapport des charges des pics d'oxydation du CO_{ads} entre (C) Pd/C-MPc et Pd/C, ainsi que (D) Pt/C-MPc et Pt/C.87
- Figure III.7.** Représentation du balayage positif des voltammétries cycliques du 20 %m Pd/C (triangles bleus), 30 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co) (étoiles noires), 20 %m Pt-Ru/C (carrés verts), 30 %m Pt/C (cercles rouges).....89
- Figure III.8.** Voltammétries cycliques de CoPc (3 %m de Co) imprégnée sur du noir de carbone dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ (triangles verts), sous CO (cercles rouges) et sous 85 %vol O₂ + 15 %vol CO (ligne bleue). Mesures également dans 0,1 M HClO₄ + 10 mM HCOOH sous N₂ (étoiles noires). Mesures effectuées entre 0 et 1,2 V vs RHE à 10 mV/s et 1500 rpm.....90

- Figure III.9.** Courbes de polarisation anodique à 20°C pour du 20 %m Pd/C, 20 %m Pd/C-CoPc (1 %m Co), 30 %m Pt/C, 30 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co) et 20 %m Pt-Ru/C à l'anode dans laquelle circule 10 M HCOOH à 3 ml/min tandis que la cathode (0,5 mg de Pt) est alimentée par du H₂. La quantité de métal (Pd, Pt, PtRu) fut fixée à 1 mg/cm² et les électrodes font 1 cm².....93
- Figure III.10.** Courbes de chrono-ampérométries à 0,5 V vs DHE pour du 20 %m Pd/C, 20 %m Pd/C-CoPc (1 %m Co), 30 %m Pt/C, 30 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co) et 20 %m Pt-Ru/C.....95
- Figure III.11.** Voltammétries cycliques de Pd/C (a, d), Pd/C-H₂Pc (b, e) et Pd/C-CoPc (c, f), non-traités (étoiles noires) puis après traitements thermiques sous argon à : 300°C (cercles rouges), 600°C (triangles verts) et 950°C (triangles bleus). Représentation des balayages positifs (a, b, c) et négatifs (d, e, f).....97
- Figure III.12.** Images TEM du catalyseur Pd/C: (a) non traité; et après pyrolyse sous argon durant 30 min à: (b) 300°C, (c) 600°C, (d) 950°C.....98
- Figure III.13.** Voltammétries cycliques de Pt/C (a, d), Pt/C-H₂Pc (b, e) et Pt/C-CoPc (c, f), non-traités (étoiles noires) puis après traitements thermiques sous argon à : 300°C (cercles rouges), 600°C (triangles verts) et 950°C (triangles bleus). Représentation des balayages positifs (a, b, c) et négatifs (d, e, f).....101
- Figure III.14.** Images TEM du catalyseur Pt/C et Pt/C-CoPc non traité, respectivement (a) et (c); et après pyrolyse sous argon durant 30 min à 950°C, respectivement (b) et (d)....104
- Figure III.15.** Images (A) MEB et (B) MET d'une poudre de 20 %m Pt/C sur laquelle fut imprégnée 3 %m de Co en tant que CoPc.....105

Chapitre IV : Conditions expérimentales pour observer un effet positif entre Pt et CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH.

- Figure IV.1.** Voltammétries cycliques successives entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sur du 60 %m Pt/C seul. Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH sous N₂.....111
- Figure IV.2.** Voltammétries cycliques successives entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sur Pt/C-CoPc (60 %m Pt/C imprégné avec 3 %m de cobalt en tant que CoPc).....112
- Figure IV.3.** Augmentation de l'activité massique à 0,5 V vs RHE due à l'imprégnation de différentes quantités de CoPc sur du 20 %m (carrés noirs), 40 %m (cercles rouges) and 60 %m (triangles bleus) Pt/C. Les valeurs sont calculées à partir du balayage positif du 15^{ème} cycle des mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure 1.....113
- Figure IV.4.** Voltammétries cycliques entre 0,005 et 1,2 V vs RHE sur du noir de Pt mélangé à : (i) de la poudre de CoPc (cercles rouges), (ii) du noir de carbone (étoiles noires), (iii) de la CoPc déjà imprégnée sur du noir de carbone (carrés verts) et (iv) un mélange de poudres de CoPc et de noir de carbone (triangles bleus). Représentation du balayage positif (A) et négatif (B) du 15^{ème} cycle.....114

- Figure IV.5.** Voltammétries cycliques successives du 20 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (imprégnation de CoPc (3 %m de Co)). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 2nd cycle (carrés noirs), du 10^{ème} cycle (cercles rouges), du 20^{ème} cycle (triangles bleus) et du 30^{ème} (losanges verts) cycle.....116
- Figure IV.6.** Variation de l'activité massique à 0,5 V vs RHE lors du balayage positif en fonction du nombre de cycles effectués. Cette variation d'activité massique est due à l'imprégnation de différentes quantités de Co en tant que CoPc sur du 40 %m Pt/C, avec: 0,5 %m de Co (carrés noirs), 1 %m de Co (cercles rouges), 1,5 %m (triangles verts), 2 %m de Co (triangles bleus) et 3 %m de Co (étoiles marrons).....117
- Figure IV.7.** Voltammétries cycliques avec différentes limites supérieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 20 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (imprégnation de CoPc (3 %m de Co)). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 10^{ème} cycle.....119
- Figure IV.8.** Variation de l'activité massique à 0,5 V vs RHE lors du balayage positif (en A et B) en fonction du nombre de cycles effectués suivant différentes limites supérieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 20 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (3 %m de Co imprégné en tant que CoPc).....120
- Figure IV.9.** Spectre XPS du Co-2p de différentes poudres. Les deux pics de déconvolution correspondent au Co^{II} (courbe rouge) et Co^{III} (courbe verte) et l'ajustement est représenté en bleu ciel. Le pourcentage massique est de 3 %m de Co en tant que CoPc et 20 %m de Pt/C.....122
- Figure IV.10.** Voltammétries cycliques successives (A, C) et spectres d'absorbances associés (B, D) sur des électrodes de SnO₂ avec : (A, B) de la CoPc et (B, D) de la H₂Pc. Les mesures électrochimiques furent effectuées entre 0,005 et 1,3 V vs RHE à 50 mV/s dans 0,1 M HClO₄ sous N₂.....124
- Figure IV.11.** Voltammétries cycliques successives entre 0,5 et 1,3 V vs RHE sur du 60 %m Pt/C seul. Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH.128
- Figure IV.12.** Voltammétries cycliques successives entre 0,5 et 1,3 V vs RHE sur Pt/C-CoPc (60 %m Pt/C + 3 %m de cobalt en tant que CoPc). Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH129
- Figure IV.13.** Voltammétries cycliques successives entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sur Pt/C-CoPc (60 %m Pt/C + 3 %m de cobalt en tant que CoPc) juste après celles effectuées dans la figure 12. Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH.....130
- Figure IV.14.** Balayages positifs de voltammétries cycliques avec différentes limites supérieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 60 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (3 %m de Co imprégné en tant que CoPc).....131

Figure IV.15. (A) Voltammétries cycliques successives avec différentes limites inférieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 20 %m Pt/C seul avec présence progressive in-situ de H₂. En insert, grossissement dans la zone d'évolution d'hydrogène. (B) Représentation des cycles entre -0,3 (étoiles bleues) ou 0,01 (carrés noirs) et 1,3 V vs RHE. Dans ces figures, les mesures ont été effectuées à 50 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 0,1 M HCOOH sous N₂.....133

Figure IV.16. Voltammétries cycliques successives pour l'oxydation de l'acide formique sur la même électrode de Pt/C-CoPc (20 %m Pt/C et 2 %m de Co imprégné en tant que CoPc) entre: (A) 0,01 et 1,3 V durant 15 cycles, puis (B) -0,3 et 1,3 V durant 15 cycles et finalement (C) de 0,01 et 1,3 V durant 15 cycles.....134

Chapitre V : Vérification et précision du rôle de la CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C.

Figure V.1. Étapes élémentaires du mécanisme d'électro-oxydation indirecte de HCOOH par adsorption dissociative (réaction de déshydratation). $p = 1, 2$ ou 3139

Figure V.2. Étapes élémentaires du mécanisme d'électro-oxydation directe de HCOOH (réaction de déshydrogénation) avec et sans adsorption de formate (respectivement éq. (4) et (5)).....139

Figure V.3. a) Image par microscopie électronique en transmission du 20 %m Pt/C seul, b) représentation idéalisée d'une nanoparticule de Pt d'un diamètre de 3 nm par un cuboctaèdre tronqué avec juxtaposition à l'échelle d'une molécule de CoPc, c) voltammétrie cyclique de 20 %m Pt/C dans 0,1 M H₂SO₄ sous N₂ à 10 mV/s.....141

Figure V.4. Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ (courbe noire) et avec 0,01 M HCOOH (courbe bleue) et lorsque 1,5 %m de Co en tant que CoPc sont présents dans l'électrode (courbe rouge). Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm144

Figure V.5. Voltammétries cycliques de l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt en présence d'Au. (a) alliages Pt-Au, (b) Pt sur Au, et (c) Au sur Pt.....146

Figure V.6. Voltammétries cycliques d'une électrode de Pt avec de la CoPc_{ads} (courbes rouges) et sans CoPc_{ads} (courbes noires) effectuées sous N₂ à 1000 rpm (A) dans 0,1 M HClO₄ et (B) dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH. La courbe en pointillés verts (Fig. 6A) correspond à un film de poudre de CoPc sur l'électrode de Pt. La courbe en pointillés bleus (Fig. 6B) est celle de Pt-CoPc_{ads} (courbe rouge Fig. 6B) après 12 cycles.....149

Chapitre VI : Confirmation expérimentale de l'adsorption de certaines molécules organiques sur Pt menant l'oxydation directe de HCOOH sur ce métal : le cas des macrocycles de phtalocyanine et de porphyrine.

- Figure VI.1.** (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques (au 16^{ème} cycle) pour l'oxydation de HCOOH : sur du 20 %m Pt/C seul (carrés noirs), sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc (triangles bleus) et sur du Pt/C-CoPc (40 %m Pt/C imprégné avec 3 %m de cobalt en tant que CoPc) (cercles rouges). (B) Balayages positifs successifs de voltammétries cycliques pour l'oxydation de HCOOH sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc. Les mesures sont effectuées dans 0,1 M HClO₄ et 0,1 M HCOOH entre 0,01 et 1,3 V vs RHE à 50 mV/s sous N₂ à 1500 rpm.....157
- Figure VI.2.** Formules topologiques de : (A) la Fe(III) tetrasulfonophthalocyanine et (B) la Fe(III) tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine.....159
- Figure VI.3.** Balayages (A) positif et (B) négatif de voltammétries cycliques (16^{ème} cycle) pour l'oxydation de HCOOH sur du 20 %m Pt/C seul (carrés noirs), sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc (triangles bleus) et sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPP (étoiles vertes).....160
- Figure VI.4.** Voltammétries cycliques successives après l'oxydation de HCOOH (Fig. 3) sur : (A) du 20 %m Pt/C seul , (B) du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc et (C) sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPP. Dans (A), (B) et (C) les lignes noires correspondent aux mesures avant les tests dans HCOOH et celles avec les symboles après les tests dans HCOOH avec: 5^{ème} cycle (cercles rouges), 10^{ème} cycle (triangles bleus), 15^{ème} cycle (carrés verts), 50^{ème} cycle (étoiles marrons). Les mesures sont effectuées dans 0,1 M HClO₄ entre 0,01 et 1,3 V vs RHE à 50 mV/s sous N₂.....161
- Figure VI.5.** (A) Image en microscopie électronique à balayage de la surface d'une électrode de SnO₂ et (B) mesure de la transparence des électrodes Pt(X_i)/SnO₂.....163
- Figure VI.6.** Voltammétries cycliques d'électrodes de SnO₂ avec dépôt de Pt de différente transparence X₁ (rouge), X₂ (bleue) et X₃ (verte) dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ (50^{ème} cycle à 50 mV/s entre 0,01 et 1,30 V).....164
- Figure VI.7.** Spectre d'absorbance entre 300 et 850 nm d'électrodes de SnO₂ (rouge) avec dépôt de Pt de transparence X₂ (bleue). La différence est représentée en vert en insertion.....165
- Figure VI.8.** (A) Spectres d'absorbance entre 350 et 800 nm de 0,1 g/L de FeTSPc en solution dans de l'eau (courbe orange) et d'un film mince de FeTSPc imprégné sur une électrode de SnO₂ (courbe verte). (B) Différence moyennée sur 5 électrodes des spectres d'absorbance après passage dans HClO₄ puis HClO₄ + 0,1 g. L⁻¹ de FeTSPc de SnO₂ (courbe bleue) ou de Pt/SnO₂ (courbe rouge). En noir, effet de l'étape 3 sur les 5 électrodes de la courbe rouge.167
- Figure VI.9.** Spectres d'absorbance entre 200 et 800 nm en fonction du nombre de monocouches de FeTSPc pour des films de (A) FeTSPc+poly(allylamine hydrochloride) et de (B) FeTSPc+diazo-résines.....169

- Figure VI.10.** Voltammétrie cyclique d'électrodes de SnO₂ avec dépôt de Pt de transparence X₂ dans 0,1 M HClO₄ (noire) + 0,1 g/L de FeTSPc (rouge) sous N₂ (50^{ème} cycle à 50 mV/s entre 0,01 et 1,30 V), puis de nouveau dans 0,1 M HClO₄ seul avec le 5^{ème} cycle (carrés bleus), le 10^{ème} cycle (cercles bleus), le 15^{ème} cycle (triangles bleus) et le 50^{ème} cycle (étoiles noires).....171
- Figure VI.11.** Différence moyennée des spectres d'absorbance après passage dans HClO₄ puis HClO₄ + 0,1 g. L⁻¹ de FeTSPc de 5 électrodes de SnO₂ (courbe bleue) ou de Pt(X₂)/SnO₂ (courbe rouge).....173
- Figure VI.12.** Pics normalisés du Pt 4f^{3/2} et 4f^{5/2} pour nos échantillons.....175
- Figure VI. 13.** Spectres XPS N1s de l'azote (A) relatif et (B) normalisé pour nos échantillons177
- Figure VI.14.** Spectre C1s du carbone (A) relatif et (B) normalisé pour nos échantillons.....179

Chapitre VII : Effet de la présence en solution de molécules organiques azotées sur l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt/C.

- Figure VII.1.** Description des molécules organiques azotées mises en solution dans l'électrolyte de nos tests électrochimiques afin de déterminer leur influence sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt.183
- Figure VII.2.** (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration d'indole (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration d'indole en solution et (C) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE en présence puis absence de 10 µM d'indole. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....184
- Figure VII.3.** (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de benzimidazole (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de benzimidazole en solution et (C) évolution de ce gain après présence de 1000 µM de benzimidazole lorsque l'électrode est remise en solution dans un électrolyte qui ne contient que 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm...186
- Figure VII.4.** Évolution du gain en densité de courant en lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de (A) 1-CH₃-benzimidazole, (B) de 2-CH₃-benzimidazole et (C) de 2-CH₃-imidazole. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....187

- Figure VII.5.** (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de benzotriazole (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH en fonction de la concentration de benzotriazole en solution. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....188
- Figure VII.6.** (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de phthalimide (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de phthalimide en solution. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....190
- Figure VII.7.** Évolution du gain en densité de courant en lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de (A) phenantroline et (B) de phthalonitrile. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....191
- Figure VII.8.** Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de mélamine (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en présence de 100 µM de mélamine (triangles bleus) puis lorsque la mélamine est absente de la solution (triangles rouges). Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH en fonction de la concentration (C) de mélamine et (D) de TPTZ en solution. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....192
- Figure VII.9.** Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration en solution de différentes molécules organiques azotées s'adsorbant sur le Pt. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.....194
- Figure VII.10.** Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur 20 %m Pt/C en fonction de (A) 1 µM, (B) 10 µM, (C) 100 µM et (D) 1000 µM en solution de différentes molécules organiques azotées. Ligne rouge = recouvrement de la moitié des atomes de Pt(100) (cf. Tableau 2).....199

Conclusion, généralisation et perspectives-Chapitre VIII

- Figure VIII.1.** Amélioration de l'électro-oxydation directe de HCOOH pour le Pt en utilisant de l'au sous formes (A) d'îlots, (B) de nanoparticules et (C) d'alliages.....208
- Figure VIII.2.** Amélioration de l'électro-oxydation directe de HCOOH pour le Pt en utilisant des alliages (A) de PtCo, (B) PtFe et (C) PtIr209
- Figure VIII.3.** (A) Image STM de l'adsorption spontanée de bismuth sur un film de Pt(111) et (B) électro-activité du Pt pour l'oxydation de HCOOH en fonction de la taille des zones non-recouvertes de Pt(111).....210
- Figure VIII.4.** Amélioration de l'électro-oxydation directe de HCOOH sur du Pt en utilisant (A) du Ta₂O₅, (B) MnOx et des polymères conducteurs à base (C) d'indole et (D) de méthoxy-aniline.....211
- Figure VIII.5.** (A) Comparaison en fonction du temps des performances en DFAFC à 0,3 V pour plusieurs catalyseurs et (B) Comparaison des courbes de polarisation et de puissance du PtPb/C et Pd/C..213
- Figure VIII.6.** (A) Densité d'énergie obtenue en fonction de la concentration de HCOOH et de l'efficacité d'une DFAFC présentée par rapport aux objectifs du DOE (lignes rouges) pour les applications portables des piles à combustible. (B) Courbe de polarisation d'un prototype de DFAFC pour une application portable.....215
- Figure VIII.7.** Schéma général quant à la valorisation du CO₂ pour produire de l'électricité en utilisant l'acide formique comme élément de stockage.....219

Introduction-Chapitre I :

Tableau I.I: Comparaison du stockage de différents vecteurs énergétiques et leurs transformations en énergie mécanique.....4

Méthodologie et techniques expérimentales-Chapitre II :

Tableau II.I. Exemples d'imprégnation et de recettes d'encre pour des tests effectués en pile ou en cellule électrochimique.....34

Tableau II.II. Calcul du courant limite sous H₂, O₂ et HCOOH à 1500 rpm.....49

Résultat et discussions

Chapitre III : Étude des effets de l'imprégnation de phtalocyanines sur Pt/C et Pd/C sur l'électro-oxydation de HCOOH.

Tableau III.I. Surface électrochimique active et maximum d'activité massique pour le Pd/C traité à différentes températures.....98

Tableau III.II. Surface électrochimique active et maximum d'activité massique pour le Pt/C traité à différentes températures.....102

Chapitre IV : Conditions expérimentales pour observer un effet positif entre Pt et CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH.

Tableau IV.I. Positions des pics Pt4f et quantités relatives de Pt⁰, Pt^{II} and Pt^{IV} pour des poudres de Pt/C et Pt/C-CoPc.....123

Chapitre VI : Confirmation expérimentale de l'adsorption de certaines molécules organiques sur Pt menant l'oxydation directe de HCOOH sur ce métal : le cas des macrocycles de phtalocyanine et de porphyrine.

Tableau VI.I. Éléments et pourcentages atomiques relatifs associés détectés par XPS à la surface de nos échantillons.....174

Chapitre VII : Effet de la présence en solution de molécules organiques azotées sur l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt/C.

Tableau VII.I. Valeurs de pKa's utilisés par nos calculs de concentration en solution de molécules non-protonées.....196

Tableau VII.II. Calcul de la quantité en molécule pour recouvrir à plat la moitié des atomes de Pt de nos électrodes de Pt/C. Les rayons de Van der Waals des atomes (représentations colonne 2) ont été obtenus grâce au logiciel HyperChem 8.0.....197

Appendice A : Tableau A1 : Calcul de la densité d'énergie (Wh/L) d'une DFAFC en fonction de la concentration de HCOOH et de l'efficacité de la pile.....222

1) Contexte énergétique et problématiques

Entre 1965 et 2010, l'humanité a consommé un peu plus de 4,1 millions de TWh d'énergie primaire dont 39,7% provenait du pétrole, 27,9% du charbon, 21,4% du gaz naturel, 6% de l'hydroélectrique et 4,5% du nucléaire. Ainsi, près de 94% de l'énergie primaire utilisée par l'humanité depuis moins d'un siècle provient de réserves fossiles non renouvelables, l'uranium étant inclus. Les cercles rouges dans la figure I. 1A, qui représente l'évolution de la population mondiale durant cette même période, révèlent qu'il existe implicitement une corrélation entre l'augmentation de la population mondiale et l'augmentation de la consommation de combustible fossile (charbon, pétrole et gaz).

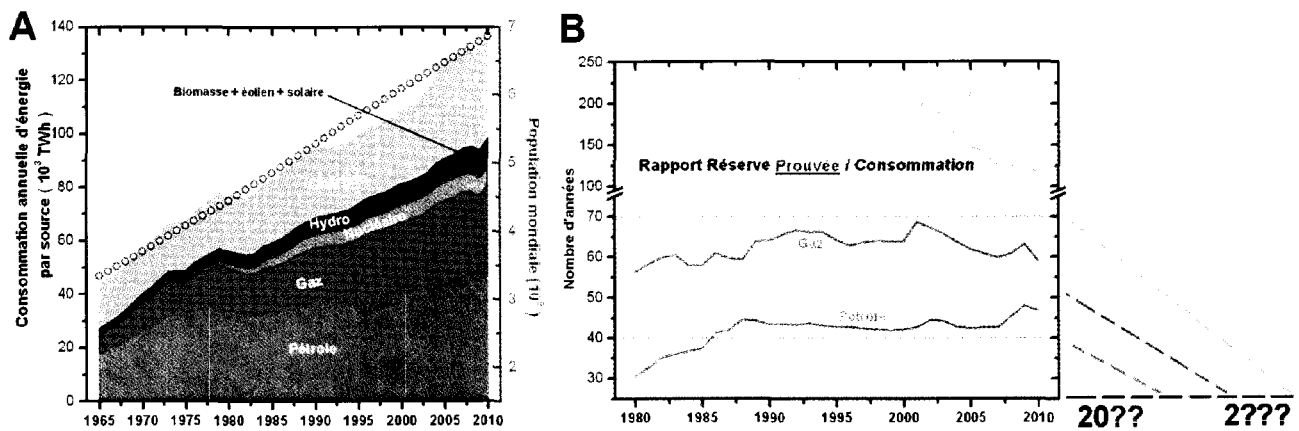


Figure I. 1. (A) Consommation annuelle d'énergie primaire [1] avec l'évolution de la population mondiale [2] pour la période 1965-2010 et (B) évolution entre les réserves prouvées et la consommation des combustibles fossiles [1].

Puisque le pétrole est la source d'énergie primaire la plus importante dans le portrait de notre consommation d'énergie, la tonne de pétrole est souvent utilisée comme référence énergétique. Une tonne de pétrole est égale à 7,33 barils, quantité qui permet de produire quasiment 12 MWh d'électricité dans les centrales récentes [1]. Ainsi, entre 1965 et 2010, plus de 140 milliards de tonnes de pétrole, ainsi que l'équivalent de 75 et 98 milliards de tonnes de pétrole, respectivement en gaz et en charbon, ont été consommées [1]. Dépendamment des sources, on peut estimer globalement qu'il reste à extraire en pétrole conventionnel 1,3 fois ce que nous avons déjà consommé [1, 3-6, 10] (2 fois pour le non-conventionnel [3, 7, 8, 10]), 2,4 fois pour le gaz [1, 10] et 4,5 fois pour

le charbon [1, 9, 10]. Si l'on se base sur la consommation de 2010 et en fonction des réserves prouvées de ces combustibles (cf. Fig. I. 1B), cela donne moins de 50 ans de réserves pour le pétrole conventionnel (80 ans pour le non-conventionnel), moins de 60 ans pour le gaz et moins de 120 ans pour le charbon. Notons que ces chiffres qui concernent les réserves prouvées sont très optimistes puisqu'ils sous-entendent que l'année 2010 devient référence (pas d'augmentation ultérieure) pour ce qui est de la consommation de ces trois ressources. L'évolution observée en Fig. I. 1A permet de constater clairement que ce scénario est peu probable surtout lorsque l'on s'attarde sur les prévisions quant à la population mondiale qui atteindra très probablement plus de 9 milliards d'individus d'ici 2050 [2]. En plus de la problématique des réserves de combustible, les combustibles fossiles, que sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel, sont brûlés, c'est-à-dire oxydés chimiquement par l'oxygène de l'air, afin de produire de la chaleur, de l'énergie mécanique ou électrique. Le produit de cette combustion est principalement du gaz carbonique mais aussi de l'eau (pour le pétrole et le gaz naturel). Or l'augmentation au fil du temps de l'utilisation de combustibles fossiles pour produire de l'énergie a entraîné une augmentation de la quantité de gaz carbonique, CO_2 , présent dans l'atmosphère [11]. Or le CO_2 est considéré comme étant l'un des gaz à effet de serre majoritairement responsable de l'accélération du réchauffement climatique observé durant la seconde partie du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle [11, 12]. Pour résumer, une telle dépendance de nos sociétés aux combustibles fossiles pour la production d'énergie corrélée à une telle incertitude quant à la durée de leurs exploitations ainsi qu'aux risques quant à l'augmentation du niveau de CO_2 dans l'atmosphère poussent le génie humain à développer des alternatives pour la production d'énergie. Une illustration de cette mutation est visible (en vert) dans la figure I. 1A avec l'augmentation rapide ($\geq 9\%$ par année à l'échelle mondiale) durant la dernière décennie du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle de la production d'énergie à partir de sources renouvelables (éolien, solaire et biomasse).

2) Les alternatives plus durables

Le soleil a permis de produire de la matière organique sur terre au cours des ères géologiques, matière organique dont une infime partie a mené à la formation des énergies fossiles que nous exploitons depuis deux siècles. De nouveau, c'est vers ce soleil qu'il faudra se tourner pour tirer la majorité de nos futures sources d'énergie. La terre reçoit à sa surface un rayonnement solaire dont la puissance moyenne est de 200 W/m^2 . Tout naturellement, la biomasse produite par photosynthèse pourrait être utilisée directement pour élaborer des carburants synthétiques ou bien être brûlée pour produire de l'électricité [13]. Ainsi, si l'idée de produire un combustible liquide à partir de biomasse issue de l'agriculture est envisagée [14], les diverses expériences montrent qu'il est plus raisonnable d'utiliser la majorité des surfaces agraires à la production de nourriture pour une population mondiale grandissante tout en réservant cependant une faible partie de ces surfaces agraires à la production des composés de base de la pétrochimie [15]. Une autre manière d'exploiter ce rayonnement serait de produire directement de la chaleur ou bien de l'électricité en utilisant des concentrateurs thermiques ou des cellules photovoltaïques. Les besoins énergétiques mondiaux pourraient être comblés grâce à $400,000 \text{ km}^2$ de panneaux photovoltaïques d'un rendement moyen de 10% avec des pertes maximales de 30% entre la distribution et la conversion de cette électricité [16]. La production d'électricité à partir de l'énergie éolienne serait également une manière séduisante d'exploiter l'énergie solaire dans un souci de développement durable puisque le potentiel éolien mondial est estimé à environ deux fois l'ensemble de la demande énergétique actuelle [17]. De plus, il a été démontré récemment qu'implanter des éoliennes tout au long de la côte atlantique américaine et de les relier dans un réseau commun permettrait une production quasi continue de l'électricité [18]. Cependant, si ces différentes utilisations du rayonnement solaire permettraient de s'affranchir de l'utilisation du charbon ou bien du gaz naturel, deux combustibles qui sont surtout utilisés pour la production stationnaire d'énergie, dans le cas du pétrole qui sert principalement au transport (plus d'un tiers de la consommation énergétique dans les pays développés) [19, 20], l'utilisation d'électricité devient beaucoup plus difficile à mettre en place. En effet, il est très difficile de rivaliser avec la densité énergétique exceptionnelle des liquides,

quasiment tous issus du pétrole, qui sont utilisés dans le secteur des transports. Nous allons illustrer cette affirmation en utilisant comme exemple le cas caractéristique de la voiture. Les densités énergétiques de l'essence, du biodiesel et de l'éthanol, le premier étant issu de la distillation du pétrole tandis que les deux autres pourraient provenir de biomasse, sont donnés aux lignes 1 et 3 respectivement dans les colonnes 3, 4 et 5 du Tableau I.I. Nous constatons que, bien que l'oxydation chimique de ces combustibles liquides soit peu efficace dans un moteur à combustion interne ($\leq 25\%$), il n'en faut toutefois qu'une masse (≤ 9 kg) ainsi qu'un volume (≤ 11 L) relativement restreints (en bleu dans le tableau I.I) lorsque ces combustibles liquides sont embarqués dans un véhicule standard pour permettre le déplacement d'une personne sur 100 km [21].

Tableau I.I: Comparaison du stockage de différents vecteurs énergétiques et leurs transformations en énergie mécanique.

Lignes		Essence	Biodiesel	Éthanol	H ₂ comprimé (690 bar)	Li-ion batterie	Ni-MH batterie
1	Energie Spécifique ^a / kWh kg ⁻¹	12,4 ^[22]	10,3 ^[22]	7,4 ^[22]	33,2 ^{b, [22]} 1,5 ^{h, [23]}	0,4-1 ^{e, [24]} $\leq 0,2$ ^f	0,24 ^{e, [24]} $\leq 0,1$ ^f
2	Densité / kg of fuel L ⁻¹	0,72	0,88	0,79 ^[25]	0,0615 ^g 0,022 ^{h, [23]}	-	-
3	Densité d'énergie ^a / kWh L ⁻¹	8,9	9,1	5,9	2,0 ^g 0,7 ^h	$\leq 0,4$ ^f	$\leq 0,25$ ^f
4	Efficacité / %	20,0 ^b	25,0 ^b	20,0 ^b	50,0 ^c	85,0	85,0
5	Masse par personne pour 100 km ^d / kg	5,2	5,0	8,7	0,8 ^g 17,2 ^h	75,9 ^f	151,8 ^f
6	Volume par personne pour 100 km ^d / L	7,2	5,7	11,0	12,6 ^g 35,1 ^h	37,9 ^f	60,7 ^f

^a en prenant en compte la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

^b avec un moteur à combustion interne

^c avec une pile à combustible

^d en considérant un besoin de 12,9 kWh d'énergie mécanique par personne et par 100 km [21]. La masse de combustible est calculée par personne et par 100 km de $12.9 \text{ kWh} \times (100 / \text{Efficacité}) / (\text{kWh kg}^{-1})$.

^e Matériaux d'électrodes seulement

^f Avec tout l'assemblage

^g H₂ seulement et sans prendre en compte la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

^h En supposant des capacités gravimétrique et volumétrique du système de stockage de 4.5 wt % H₂ et 22 g_{H2}/L, respectivement,⁹⁶ ce qui correspond à l'état de l'art pour du H₂ comprimé dans des réservoirs (690 bar).

Au contraire, l'électrification du véhicule ne permet pas à ce jour de concentrer autant d'énergie dans ces proportions. En effet, si le stockage d'électricité dans des batteries rechargeables (colonnes 7 et 8 Tableau I.I) et l'utilisation d'un moteur électrique

permet d'augmenter l'efficacité du véhicule ($\geq 85\%$), les performances des batteries actuelles nécessitent au minimum que 75 kg et 38 Litres de batteries (en vert dans le Tableau I.I) soient embarquées dans le véhicule afin de déplacer une personne dans les mêmes conditions. Une telle surcharge pour stocker suffisamment d'énergie électrique signifie que les véhicules qui fonctionnent uniquement sur batteries sont surtout envisagés dans une utilisation urbaine et peri-urbaine (≤ 160 km) [26]. Afin d'augmenter le rayon d'action de ces véhicules 100% électriques (typiquement pour atteindre 500 km d'autonomie), et de diminuer le temps pour recharger le véhicule en énergie, l'utilisation du dihydrogène (H_2), qui possède une énergie spécifique de plus de 30 kWh/kg (ligne 1 colonne 6 Tableau I.I), est envisagée par les constructeurs automobiles [26]. En effet, lorsque très fortement comprimé puis électro-oxydé dans une pile à combustible (un générateur de puissance électrique à partir de H_2 et O_2), il faudrait embarquer un peu plus de 17 kg et 35 L de système de stockage du H_2 toujours pour déplacer une personne durant 100 km (en rouge dans le Tableau I.I). Ainsi, il devient plausible de fonctionner avec un nouveau combustible, le H_2 , qui serait utilisé dans des véhicules 100% électrique, ce qui permettrait de s'affranchir progressivement du pétrole.

3) Les piles à combustible pour utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie.

L'utilisation d'hydrogène comme vecteur énergétique et son utilisation dans des piles à combustible afin de produire de l'électricité est très fréquemment citée comme un élément déterminant dans le portrait énergétique du futur [27-30]. Depuis que Faraday [Londres, 1832] a appliqué un courant électrique dans de l'eau, on sait que cette dernière est électrolysée en deux constituants: l'hydrogène et l'oxygène. Les deux gaz ainsi produits ont tendance à se recombiner violemment en eau (propriété utilisée dans la propulsion des engins spatiaux lors du décollage). Cependant, Grove [Londres, 1839] a montré que, « *dans certaines conditions* » on pouvait faire réagir ces deux corps l'un avec l'autre sans explosion. Dans ces conditions, la combustion de l'hydrogène pouvait alors produire de la chaleur, mais aussi permettre de récupérer une partie de l'électricité

dépensée précédemment pour l'électrolyse de l'eau. C'est l'idée de base de la pile à combustible dont la simplicité apparente cache en réalité des difficultés techniques considérables.

Comme dans une combustion classique, la pile à combustible utilise un combustible (hydrogène, méthane, méthanol, acide formique, hydrazine) et un comburant, quasiment systématiquement l'oxygène de l'air. Cependant, dans une pile à combustible, une partie de l'énergie contenue dans le combustible (énergie chimique) est directement convertie en énergie électrique, sans passer par le stade de l'énergie thermique. Les piles à combustible produisent de l'électricité sous forme de courant continu par un processus électrochimique. Le principe de fonctionnement est tout à fait similaire à celui d'une pile conventionnelle, à savoir un oxydant qui est réduit à la cathode et un réducteur qui est oxydé à l'anode séparés par un électrolyte. Toutefois, alors que dans une pile conventionnelle, l'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés, une pile à combustible est alimentée continuellement en oxydant et en réducteur. Tant que cette alimentation est maintenue, la pile fonctionnera de manière stable. Les piles à combustible présentent de nombreux avantages par rapport aux installations conventionnelles de production d'électricité :

- Conception modulaire
- Procédé continu propre (pas de particules),
- Réduction du bruit,
- Rendement électrique intéressant,
- Bénéfices liés à la décentralisation de la production électrique.

Bien que le principe de base soit toujours le même, les techniques mises en œuvre au sein des piles à combustible sont très variées. Une des composantes fondamentales est l'électrolyte utilisé. Cet élément rend possible la migration d'ions spécifiques, d'une électrode à l'autre. Le type d'électrolyte utilisé va déterminer la température à laquelle la pile va fonctionner: Piles à membrane polymère (20-100°C), à électrolyte alcalin (60-100°C), à acide phosphorique (160-200°C), à carbonates fondus (600-700°C), ou à électrolyte solide (700-1000°C).

Une pile à combustible n'étant pas une machine thermique, son efficacité n'est pas limitée par le cycle de Carnot dont le cycle thermodynamique idéal montre que l'efficacité théorique d'une machine thermique ne peut excéder $\varepsilon_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ (T_f = température absolue de la source froide et T_c = température absolue de la source chaude). Pour une pile à combustible, selon les principes de la thermodynamique, l'efficacité théorique (ε) correspond au rapport entre la variation de l'enthalpie libre (ΔG) et celle de l'enthalpie (ΔH) du système combustible/comburant étudié, soit $\varepsilon(\text{H}_2/\text{O}_2, 80^\circ\text{C}) = \Delta G/\Delta H = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \approx -228,2 \text{ kJ mol}^{-1} / -285,8 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 80\%$ [31, 32]. Comme on peut le constater dans la figure I. 2 ci-dessous, la combustion électrochimique d'un combustible comme l'hydrogène peut théoriquement être plus efficace que sa combustion chimique sur une large gamme de température. Toutefois, à cause de la décroissance de ΔG avec l'augmentation de la température, l'efficacité théorique d'une pile à combustible (H_2/O_2) chute en fonction de la température, à l'inverse de l'efficacité théorique d'une machine thermique [31, 32].

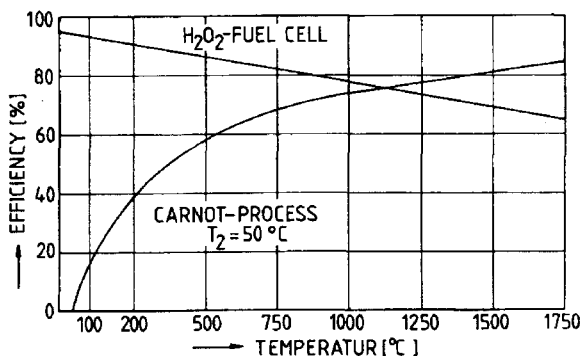


Figure I. 2. Comparaison de l'efficacité théorique maximum d'une machine thermique et d'une pile à combustible qui utilisent du H₂. Figure extraite de [32].

En calculant l'efficacité théorique d'une machine thermique, $\varepsilon_{\text{Carnot}}(\text{H}_2/\text{O}_2, 80^\circ\text{C}) \approx 18\%$ (avec $T_f = 20^\circ\text{C}$), on comprend clairement l'intérêt d'utiliser des piles à combustibles travaillant à faibles températures (typiquement $\leq 120^\circ\text{C}$) qui utilisent des membranes polymères (acide ou basique). Ces températures de fonctionnement permettent à ce type de pile d'être employé dans de multiples applications, autant dans le

domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable. A ce jour, l'électrolyte le plus employé dans les piles à membranes polymères, est une membrane d'acide perfluorosulfonique (cf. Fig. I. 3) qui permet une conduction protonique relativement élevée, $0,1 \text{ S cm}^{-1}$, conduction assurée par ses chaînes pendantes qui possèdent un groupement sulfonique, et une grande stabilité thermique et chimique grâce au squelette en polytétrafluoroéthylène [33].

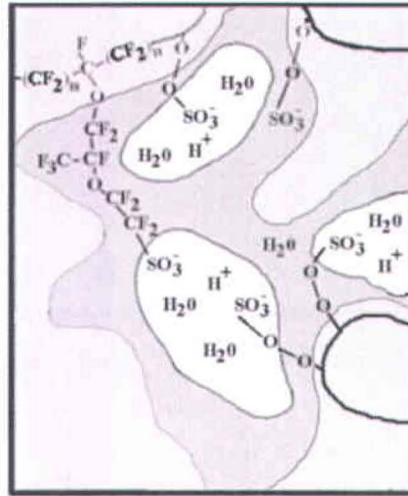


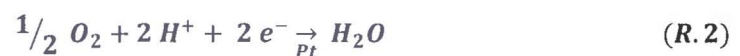
Figure I. 3. Représentation du Nafion[®] qui permet la conduction protonique. Figure extraite du modèle de Yeager [34].

Cependant, le fait de faire fonctionner ces piles à basse température nécessite également d'utiliser des catalyseurs pour effectuer et accélérer les réactions électrochimiques respectivement à l'anode et à la cathode comme on peut le constater dans le schéma de la figure I. 4.

A l'anode (électrode négative), l'hydrogène est oxydé en ions H^+ en libérant des électrons:



A la cathode (électrode positive), l'oxygène va être réduit en utilisant les protons issus de l'anode qui ont migré via la membrane:



Le transfert simultané des ions H^+ par l'électrolyte (membrane) et des électrons par le circuit électrique va permettre de produire de manière continue un courant électrique et de l'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène. La réaction globale s'écrit :

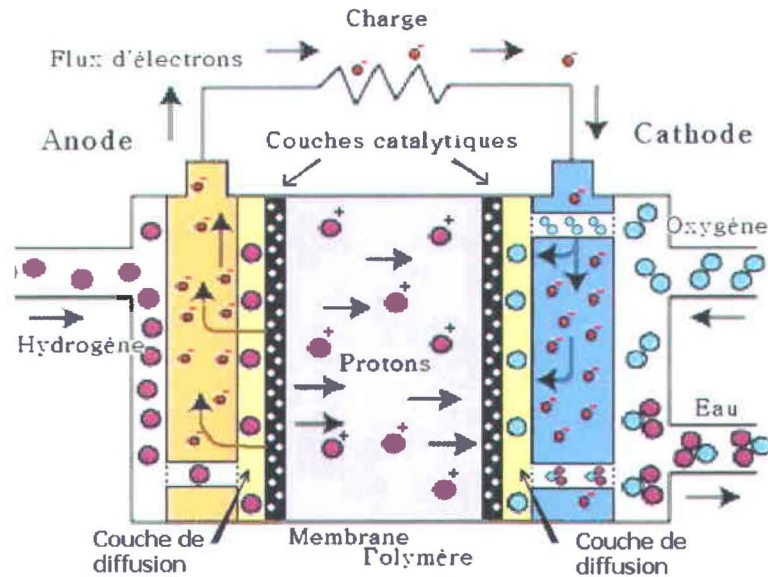


Figure I. 4 : Schéma représentant le fonctionnement d'une PEMFC H_2/O_2 .

Les PEMFC H_2/O_2 présentent plusieurs avantages:

- non sensibles au CO_2 (à l'inverse, formation de carbonates en milieu alcalin);
- faible température de fonctionnement, (= démarrage rapide & meilleure gestion thermique);
- couvrent un large spectre de puissance.

Cependant, elles ont plusieurs désavantages:

- très sensibles au CO lorsque celui-ci est présent dans les gaz d'anode (poison pour la catalyse sur le Pt);
- leur faible température de fonctionnement permet peu la valorisation de la chaleur;
- leurs composants coûtent cher : le système de stockage et d'alimentation du H_2 , la quantité de catalyseur (Platine), la membrane de Nafion® [35].

La performance d'une pile PEMFC se mesure en réalisant sa caractéristique potentiel-courant (courbe U_i) dont une illustration est donnée dans la figure I. 5. Il s'agit de mesurer la chute du potentiel de la cellule en fonction du courant qui la traverse. Le potentiel de la cellule U est égal à la différence de potentiel entre la cathode E^c et l'anode E^a . Celui-ci est limité par plusieurs contributions qui sont décrites dans l'équation suivante [32, 36]:

$$U = E^c - E^a = E_{rev}(p_{H_2}, p_{O_2}, T) - \eta_{act} - \eta_{Ohm} - \eta_{diff}$$

Avec :

E_{rev} : potentiel thermodynamique ($= -\Delta G/nF$), avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction et F la constante de Faraday. La membrane n'étant pas complètement imperméable aux gaz ou bien aux liquides, E_{rev} est toujours plus faible que sa valeur théorique.

η_{act} : surtension d'activation due à la cinétique limitée des réactions de la pile qui nécessitent des énergies d'activation afin que les réactifs franchissent les barrières énergétiques pour que les réactions se produisent. Dans une pile PEMFC H_2/O_2 , la perte due à la réaction d'oxydation de l'hydrogène est toujours négligeable devant la perte cinétique entraînée par la réduction de l'oxygène à la cathode.

η_{Ohm} : chute ohmique ($= R i$), avec R résistance du système entre la cathode et l'anode.

η_{diff} : ce terme correspond aux limitations de transport des réactifs jusqu'au catalyseur dans l'anode ou la cathode. Ces limitations peuvent provenir du fonctionnement même de la pile, par exemple l'eau qui est produite à la cathode pour les fortes densités de courant.

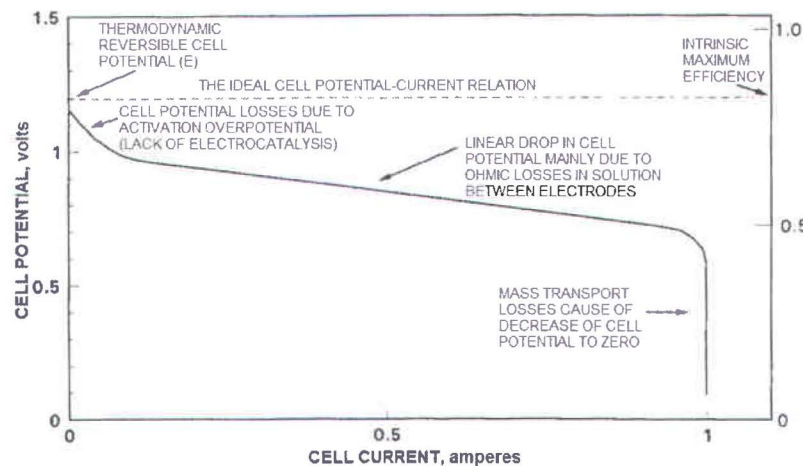


Figure I. 5. Représentation d'une courbe de polarisation d'une PEMFC H_2/O_2 avec description des différentes contributions. Figure extraite de [37].

4) L'acide formique comme vecteur d'énergie ?

Si l'utilisation de l'hydrogène est largement envisagée dans les PEMFC, la production de l'hydrogène, sa distribution et son stockage sont des problématiques qui sont autant d'éléments déterminants pour le développement à grande échelle des piles à combustibles, notamment pour les véhicules utilisant les PEMFCs [27-30, 38-40]. L'hydrogène est déjà une des matières de base des industries chimiques, notamment pour la production d'ammoniac, et pétrochimiques (respectivement 4 et 2 millions de tonnes/an). Il est très largement fabriqué sur site par vaporéformage du méthane (env. 50% de la production totale), par oxydation partielle d'hydrocarbure, le reformage catalytique des naphtes, par électrolyse de l'eau ou bien comme co-produit chimique dans la fabrication de l'éthylène ou du chlore. Ainsi il serait techniquement envisageable de produire plus d'hydrogène. Cependant, l'efficacité plus élevée des PEMFCs en comparaison de moteur à combustion interne en fait un élément nécessaire mais pas suffisant pour démontrer l'intérêt de fonctionner sur une économie basée sur l'hydrogène. Il faut invariablement prendre en considération, les coûts énergétiques et l'efficacité totale pour produire l'hydrogène, le distribuer et le stocker avant de l'utiliser dans une PEMFC (ou une autre pile à combustible). Le concept d'étude du puits à la roue (Well-to-wheel cycle), c'est-à-dire en étudiant l'efficacité de toute la chaîne entre la production et

l'utilisation, permet de constater que l'utilisation d'hydrogène ne devient raisonnable que dans quelques conditions bien précises, notamment dans le cas de l'application automobile [41-45].

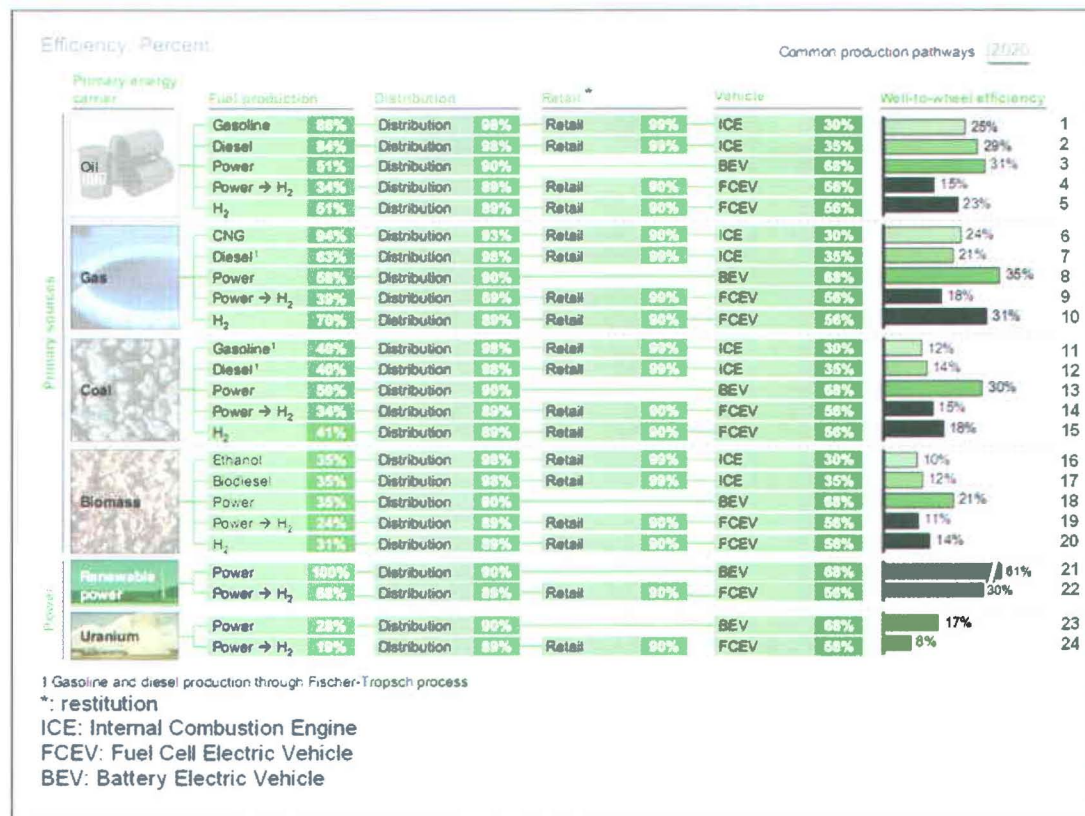
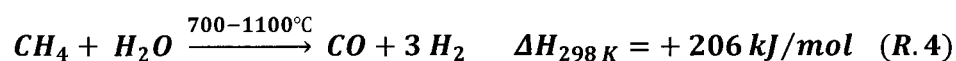


Figure I. 6. Tableau comparatif de l'efficacité énergétique en fonction de l'énergie primaire et de son utilisation pour propulser une voiture. Tableau extrait de [46].

Le tableau de la figure I. 6, dans lequel est présenté l'efficacité du puit à la roue en utilisant différents combustibles et technologies permettant la propulsion d'un véhicule, supporte l'idée que l'efficacité globale, lorsque l'on utilise de l'hydrogène produit par électrolyse (Power→H₂) ou bien par réaction chimique (H₂) dans un véhicule équipé d'une PEMFC (FCEV), dépend très fortement de la manière dont on produit cet hydrogène. Par exemple, lorsque l'on utilise du pétrole comme source d'énergie primaire (lignes 1 à 5 Fig. I. 6), il est plus efficace de brûler ce pétrole dans un moteur à combustion interne sous la forme d'essence (ligne 1 Fig. I. 6) ou bien de diesel (ligne 2 Fig. I. 6) plutôt que de transformer ce pétrole en H₂, puis d'utiliser ce H₂ dans un FCEV

(lignes 4 et 5 Fig. I. 6). Ainsi, à ce jour, deux solutions raisonnables se dégagent quant à la façon efficace de produire l'hydrogène et de l'utiliser dans un FCEV soit : effectuer l'électrolyse de l'eau à partir de sources renouvelables d'électricité (ligne 22), qui est l'inverse de la réaction (R. 3) que l'on effectue en pile H₂/O₂, ou bien utiliser du gaz naturel pour produire l'hydrogène par vaporeformage (ligne 10) (R. 4) accompagnée de la réaction de «Water-gas shift » (R. 5) :



L'utilisation massive d'hydrogène à partir du méthane serait invariablement accompagnée d'une émission nette de CO₂ si son stockage ou bien sa valorisation ne sont pas mis en place (cf. R. 5). On entrevoit donc que l'utilisation de l'hydrogène est intimement lié au développement des technologies durables pour la production d'électricité non polluantes puisque l'utilisation d'un combustible fossile tel le méthane ne ferait qu'accélérer le déclin de ses réserves et conjointement augmenter l'émission de CO₂ dans l'atmosphère. Toutefois, une partie de l'hydrogène produit soit par électrolyse ou bien à partir du méthane peut servir à valoriser le CO₂. En effet, de plus en plus de travaux sur la catalyse homogène et hétérogène tendent à montrer qu'il est possible de considérer le CO₂ comme une matière première pour l'industrie chimique plutôt qu'un déchet [40, 47-52]. Le CO₂ serait alors utilisé comme élément de base dans de nombreuses réactions qui par sa réduction chimique (assistée par catalyse) permettrait de produire de nombreux composés de base de l'industrie chimique comme cela est illustré dans le schéma de la figure I. 7.

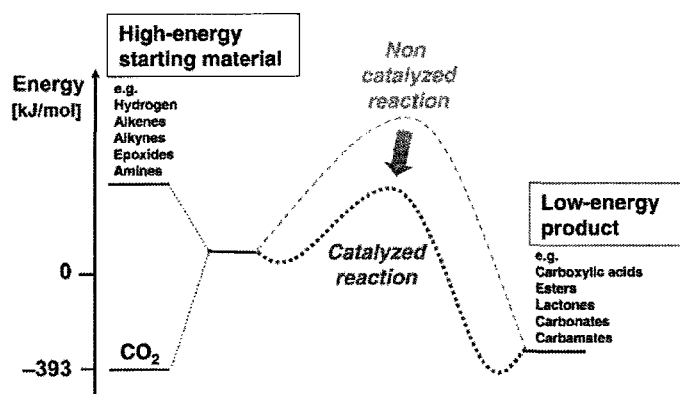


Figure I. 7. Schéma illustrant les variations énergétiques pour la valorisation chimique du CO_2 . Figure extraite de [48]

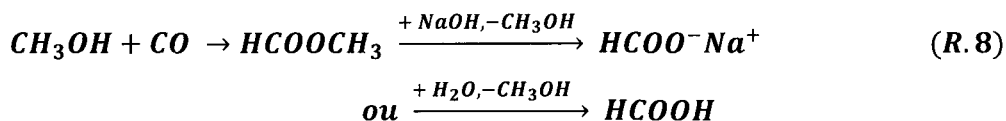
L'utilisation de CO_2 permettrait en le combinant à du H_2 d'utiliser le produit obtenu comme un vecteur énergétique à l'instar du H_2 . La réduction chimique du CO_2 par le H_2 permet de produire des composés tels le méthanol (R. 6) ou bien l'acide formique (R. 7) [40, 47-51].



Ces composés sont particulièrement intéressants car ils possèdent des densités spécifiques d'énergie très importantes dans leurs états standards, 6,1 kWh/kg pour CH_3OH et 1,6 kWh/kg pour HCOOH [53], ce qui est respectivement largement supérieur et quasi égal à la densité spécifique d'énergie de l'hydrogène stockée à 690 bar dans un réservoir composite (1,5 kWh/kg ligne 1 tableau I.I). Ainsi, au lieu de distribuer et de stocker de l'hydrogène sous forme gazeuse (mais le raisonnement vaut également si H_2 est stocké par cryogénéisation à 20 K [23]), ce dernier pourrait être indirectement stocké dans des liquides tels l'acide formique ou bien le méthanol qui seront plus faciles à manipuler à tous les niveaux (sécurité, faisabilité technique, coût). D'ailleurs, l'utilisation de méthanol (produit industriellement à partir de méthane à ce jour) a déjà été largement abordée par G. A. Olah (prix Nobel de chimie 1994) comme vecteur énergétique à grande

échelle, en remplacement de l'hydrogène dont les problèmes techniques d'utilisation ralentissent son émergence [40].

En ce qui concerne l'acide formique, ce dernier est déjà produit industriellement, notamment par BASF, par réaction avec le méthanol (cf. R. 8), mais son utilisation comme vecteur énergétique est de plus en plus considérée car sa synthèse, notamment à partir de CO₂ est de plus en plus étudiée et prometteuse.



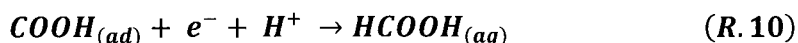
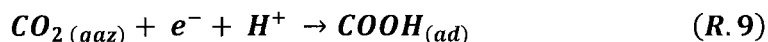
Nous avons vu qu'il était possible selon la réaction (R. 7) de produire directement de l'acide formique à partir d'une molécule de CO₂ et d'une de H₂ (réaction d'hydrogénation). Cette réaction d'hydrogénation a été démontrée en 1935 par Farlow et Adkins qui ont utilisé du Nickel de Raney avec 200-400 bar de H₂ et une température de réaction de 80-150 °C [54]. Cependant le manque de sélectivité et d'efficacité de cette réaction, car l'acide formique est souvent un intermédiaire des réactions produisant du méthanol ou bien du méthane, fait que la catalyse chimique hétérogène n'est pas privilégiée pour produire de l'acide formique (cf. R.8) [55]. Par contre, la catalyse homogène d'hydrogénation du CO₂ en acide formique est abondamment étudiée car elle est beaucoup plus efficace et sélective [50-52, 55-60]. Les catalyseurs employés sont usuellement des métaux de transitions sous forme de complexes qui permettent dans des conditions plus douces (T ≤ 80 °C et P^{CO_2} et $P^{\text{H}_2} \leq 190$ bar) d'obtenir de l'acide formique avec des TOF (turn over frequency) pouvant dépasser les 20 s⁻¹ [55, 56].

A l'instar de la catalyse chimique par laquelle il est possible de valoriser le CO₂ en de nombreux autres produits, l'électro-catalyse peut également effectuer une réduction électrochimique du CO₂ afin de produire des produits à forte valeur ajoutée tels le méthane, le méthanol, l'éthylène, l'acide oxalique, le formaldéhyde ou bien encore l'acide formique [61-75].

$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,475 V
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,199 V
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,109 V
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,071 V
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,030 V
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,169 V

Figure I. 8. Potentiels d'équilibre (vs SHE) pour différentes réactions d'électro-réduction du CO_2 à 298 K. Tableau extrait de [74].

Selon les articles de revue de Jitaru et al. [72, 73] ou de Chaplin et Wragg [74] chaque produit obtenu par réduction électrochimique du CO_2 est le résultat d'une multitude de réactions compétitives qui dépendent chacune de la nature du métal catalytique de l'électrode, de l'électrolyte employé et du potentiel utilisé. Globalement, la plupart des auteurs souhaitent obtenir à partir du CO_2 la plus grande quantité de molécules fortement réduites qui possèdent « in fine » une forte densité spécifique d'énergie, à savoir le CH_3OH ou bien le CH_4 , ce qui est très souvent obtenu avec des électrodes de cuivre ou de ruthenium [61, 62, 72-75]. Toutefois, la complexité des réactions, qui permettent d'aboutir à ces produits ainsi que la désactivation des électrodes dans le temps pour ces matériaux, limitent grandement leur développement [72-74]. A l'inverse, comme l'illustrent les réactions 9 et 10, l'hydrogénation du CO_2 par voie électrochimique qui aboutit à l'acide formique est relativement simple. Les expérimentations ont montré que les métaux qui ont la faculté de produire peu d'hydrogène en milieu aqueux lorsque le potentiel est diminué en-dessous de 0 V vs SHE (Standard Hydrogen Electrode), peuvent assez facilement former de l'acide formique lorsque le CO_2 est également adsorbé sur ces métaux [72-74].



De nombreux métaux tel le mercure, l'indium, l'étain ou le plomb sont capables d'effectuer avec une sélectivité de plus de 90% la réduction de CO_2 en acide formique, à

des potentiels et des densités de courant qui permettent d'envisager des applications industrielles [72-74]. D'ailleurs, une étude effectuée par Sridhar et al. [75] dédiée à la production d'acide formique par électro-réduction de CO_2 sur des électrodes d'étain en milieu aqueux montre clairement sa viabilité économique à l'échelle industrielle. Ceci rejoint donc les travaux effectués par Li et Oloman [76] qui ont débouché en 2007 sur l'élaboration d'un prototype industriel fabriqué avec Mantra Venture Group Ltd qui produit de l'acide formique par électro-réduction du CO_2 [77].

Nous avons mis l'emphase sur la production d'acide formique car il est important de noter que par électro-réduction du CO_2 il n'est pas nécessaire d'utiliser d'hydrogène pour effectuer l'hydrogénation du CO_2 . Toutefois, l'électro-réduction du CO_2 qui nécessite de l'électricité devra, à l'instar de la production de H_2 , être produite par des technologies non-émettrices de CO_2 afin de réellement effectuer une valorisation du CO_2 . De plus, s'il est possible d'utiliser de l'électricité pour produire l'acide formique à partir de CO_2 , il est également possible de produire de l'électricité à partir d'acide formique en utilisant une pile à combustible. Nous allons maintenant voir les défis inhérents à ce type de pile qui valorise l'acide formique.

5) Les défis des piles utilisant l'acide formique.

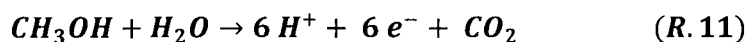
Une des applications prometteuses à court terme pour les PEMFC est de les implanter dans les appareils portables (unité de puissance, téléphones portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques, baladeurs mp3, etc...). Tous ces appareils portables souffrent actuellement dans leur développement d'un manque de puissance, d'une faible autonomie et du temps conséquent nécessaire pour recharger les batteries. Or tout ceci ne serait plus le cas avec la technologie des piles à combustible dont la densité d'énergie est plus importante que celle des meilleures batteries [78, 79]. De plus, afin que l'appareil soit de nouveau opérationnel, le remplissage du réservoir ou son échange par un nouveau, rempli de combustible, ne prendrait que quelques secondes. Si à ce jour de nombreux prototypes ont été exposés par des grandes compagnies, les piles à combustibles pour le marché de la micro-électronique sont plus au stade de la vitrine technologique qu'une réalité commerciale. L'application la plus prometteuse reste une utilisation des PEMFCs pour des applications militaires, que ce soit pour les soldats ou les systèmes électroniques transportables [80-83]. Pour exemple, le Département de la Défense des États-Unis a lancé un concours afin d'encourager à hauteur de 1 million de dollars l'élaboration d'un système autonome étant capable de fournir 20 W de puissance électrique pendant 96 heures dans moins de 4 kg [84]. Ceci ressemble exactement aux spécifications d'un système qui alimenterait en électricité un soldat pendant quatre jours. Or, en raison de la contrainte de poids, seules les PEMFCs peuvent être satisfaisantes car toutes les batteries secondaires actuellement utilisées ont une densité d'énergie théorique inférieure à 500 Wh/kg [85]. Néanmoins, dans ce contexte, la question du combustible employé devient primordiale. Si le H₂ est le combustible de choix pour les PEMFCs le poids ou la complexité mise en œuvre pour stocker l'hydrogène, notamment pour les petits systèmes (défis de la miniaturisation), restent trop importants [86]. Ainsi, la communauté scientifique s'accorde pour dire que seuls les combustibles liquides (Direct Liquid Fuel Cell, DLFC) pourraient contenir suffisamment de densité d'énergie pour de telles applications portables [53]. Une DLFC fonctionne exactement comme une PEMFC (cf. figure I. 4) excepté que l'anode est alimentée par un liquide. Ce liquide est alors

électro-oxydé. Les réactions d'électro-oxydation de combustibles liquides usuellement employés dans les DLFCs sont données ci-dessous :

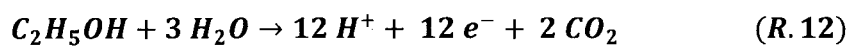
Acide formique :



Méthanol :



Éthanol :



Les défis pour élaborer une bonne DLFC serait de trouver un compromis entre les paramètres suivants :

- 1) Identifier un liquide oxydable, énergétique, stable, avec un faible impact toxicologique et environnemental.
- 2) S'assurer que la production et l'exploitation du liquide soient financièrement et techniquement réalisables.
- 3) Obtenir le maximum de densité de puissance en pile.
- 4) Trouver un catalyseur performant et peu onéreux pour l'électro-oxyder.

Pour une application en DLFC, les liquides les plus fréquemment cités et étudiés à travers la communauté scientifique sont actuellement le méthanol et l'éthanol ([87, 89]) en raison notamment de leurs grandes densités d'énergies spécifiques, respectivement 6 et 8 kWh/kg [89]. L'analyse des impacts toxicologiques et environnementaux montre que l'éthanol serait le meilleur de ces trois combustibles, bien que l'acide formique ne s'en éloigne pas trop tandis que le méthanol possède un aspect toxique qui pourrait éventuellement poser problème [53]. Nous avons vu également que la production d'acide formique pouvait également répondre de manière très positive aux critères de production et de faisabilités, notamment en valorisant le CO₂.

Le fait d'utiliser des liquides oxydables en PEMFC engendre obligatoirement une diminution des performances des piles car la réaction d'électro-oxydation de ces combustibles est plus difficile que celle de H₂. Ainsi, en plus des surtensions de réduction de l'O₂, il faut ajouter les surtensions d'oxydation de ces combustibles, ce qui fait chuter l'efficacité des piles. Les oxydations électrochimiques des combustibles comme le méthanol [90] ou l'éthanol [91] sont des réactions en plusieurs étapes qui passent par la production de CO (poison pour le catalyseur) et requièrent ainsi des catalyseurs comme les alliages de Pt-Ru pour le méthanol, tandis que des alliages Pt-Sn sont utilisés pour l'éthanol. Les meilleures DMFCs (Direct Methanol Fuel Cells) actuelles permettent d'obtenir à 200 °C un maximum de 200 mW/cm², tandis qu'à 40 °C on parle de 80 mW/cm² [92]. Dans le cas de l'éthanol, pour 90 °C, le maximum de densité de puissance obtenue est inférieur à 40 mW/cm² [93]. En ce qui concerne les conditions à températures ambiantes, et sans pression, les densités de puissance pour ces piles n'atteignent au maximum que quelques dizaines de mW/cm².

A l'instar des DMFCs et des DEFCs (Direct Ethanol Fuel Cells), les DFAFCs (Direct Formic Acid Fuel Cells) sont des nouveaux types de piles qui sont développées pour des applications portables. L'optimisation des DFAFCs ([94-96]) a permis d'obtenir des densités de puissances supérieures, jamais atteintes pour des DLFCs, soit 200 mW/cm², même à température ambiante. D'ailleurs, les mêmes auteurs ont produit une pile dite passive, c'est à dire avec un réservoir d'acide formique accolé directement à la pile au niveau de l'anode, tandis que la cathode est simplement exposée à l'atmosphère ambiante. Avec ce simple système, ils ont obtenu une valeur incroyable de 177 mW/cm² [97], alors que dans des conditions équivalentes, le maximum était détenu par une DMFC avec 40 mW/cm² [98]. Ainsi, les performances des DFAFCs en tant que DLFCs sont très attrayantes car le gain en puissance est tel que ces piles pourraient une fois développées atteindre les objectifs les plus ambitieux pour cette technologie.

Un autre point critique quant au développement des DLFCs est le phénomène de « cross-over » du combustible de l'anode vers la cathode au niveau de la membrane. Le combustible situé à l'anode diffuse vers la cathode où il est oxydé puisque le potentiel de la cathode est plus élevé que celui de l'anode. Cette oxydation, qui a lieu sur une électrode où l'on effectue une réduction de l'oxygène, fait donc chuter les performances

de la pile. Bien que ce phénomène existe aussi dans une faible proportion pour l'hydrogène, les membranes actuelles sont surtout très perméables aux alcools et plus généralement aux liquides polaires. Ceci explique que le méthanol doit être très dilué pour être utilisé en pile. Ainsi, le gain en énergie volumique est diminué (divisé par 10 => 600 Wh/kg). Puisque la réaction d'électro-oxydation de HCOOH ne produit que deux électrons (R. 9), en comparaison des 6 électrons avec le méthanol (R. 10), la perméation de l'acide formique de l'anode vers la cathode est un moindre problème dans les DFAFCs. Des études ont prouvé que l'utilisation d'acide formique à l'anode générerait un courant de cross-over 6 fois moins important en comparaison du méthanol dans les mêmes conditions [99-102]. Par conséquent, il est possible d'utiliser des solutions d'acide formique plus concentrées, de 3 à 20 M, ce qui signifie que la densité d'énergie du combustible peut rester intéressante (~ 900 Wh/kg). Toutefois, en augmentant fortement la concentration en acide formique, la conductivité protonique des membranes a tendance à chuter (= déshydratation de la membrane), ce qui au final fait également chuter les performances de la pile puisque la résistance de l'assemblage électrodes-membrane augmente [103, 106]. Les travaux effectués par de nombreuses équipes pour élaborer des membranes moins perméables à ces liquides tout en maintenant une bonne conductivité protonique devraient permettre d'obtenir dans le futur des piles encore plus performantes.

Bien évidemment, le paramètre déterminant dans l'élaboration des DFAFCs est de développer un catalyseur capable d'effectuer l'électro-oxydation de HCOOH (R. 9) avec un minimum de surtension, un maximum d'activité tout en conservant ces propriétés dans le temps. A ce jour le métal le plus performant est le Pd, qui selon la plupart des auteurs effectue directement l'électro-oxydation de HCOOH, tandis que le Pt qui est un métal abondamment utilisé en électro-catalyse, possède le désavantage de se recouvrir de CO en présence d'acide formique, ce qui inhibe ses performances [107-113]. En alliant ou modifiant le platine à d'autres métaux, Ru [103, 114], Pd [114, 115], Sn [116], Sb [117], Au [118], Pb [119] ou Bi [120], il a été prouvé que ceci pouvait améliorer les performances de ce catalyseur pour l'électro-oxydation de HCOOH. De manière surprenante, si l'activité du Pd est beaucoup plus grande que celle des catalyseurs à base de Pt, il a été également montré que le Pd perdait ses propriétés catalytiques dans le temps [94-96, 121-124], ce qui est un inconvénient majeur pour développer une

commercialisation des DFAFCs. L'utilisation d'alliage de Pd, Pd-Au [95, 125], Pd-P [126], or Pd-Pb [127], n'a pas permis de remédier concrètement à ce phénomène. Ainsi, afin de continuer à améliorer le développement des DFAFCs, il est déterminant de continuer à travailler sur la synthèse de nouveaux catalyseurs pour effectuer une électro-oxydation efficace et durable de HCOOH.

6) Projet de thèse.

Mon projet de doctorat porte sur le développement d'une pile DFAFC, ce qui passe par l'élaboration d'assemblage électrodes membrane (AEMs) adaptées, mais surtout l'étude de nouveaux catalyseurs performants pour l'oxydation directe de l'acide formique dans la pile.

Dans un premier temps, il a été entrepris de fabriquer des AEMs et de les tester en pile avec l'acide formique comme combustible. Les matériaux employés ainsi que les techniques utilisées lors de l'élaboration des électrodes peuvent, indépendamment du catalyseur employé, engendrer d'importantes limitations dans le fonctionnement de la pile. La compréhension et la maîtrise de ces paramètres ont permis d'adapter l'architecture de l'anode [128].

Ensuite, le travail le plus important effectué dans le cadre de cette thèse a porté sur le développement de nouveaux catalyseurs pour l'électro-oxydation de HCOOH. Ces travaux sont présentés dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions. L'approche originale de nos travaux a consisté à utiliser des matériaux peu coûteux afin d'améliorer l'électro-oxydation de l'acide formique sur des catalyseurs commerciaux à base de nanoparticules de Pt ou de Pd supporté sur du carbone (Pt/C et Pd/C). Pour ce faire, nous avons effectué des imprégnations de différentes phtalocyanines sur des catalyseurs commerciaux Pt/C et Pd/C et nous avons effectué des pyrolyses de ces poudres à différentes températures sous atmosphère inerte. Nous avons utilisé la phtalocyanine d'hydrogène (H₂Pc), celle de manganèse (MnPc), celle de fer (FePc), celle de cobalt (CoPc), celle de nickel (NiPc) et celle de cuivre (CuPc). Les phtalocyanines sont des produits industriels qui servent de pigments. La présence d'un métal central, à

l'état ionique, leur permet également d'effectuer de nombreuses réactions d'électrochimie, notamment la réduction de l'oxygène [129] ou bien l'oxydation de composés organiques [130].

L'étude que nous avons effectuée sur l'influence de l'imprégnation de phtalocyanines sur du Pd/C et Pt/C, ainsi que sur les effets des traitements thermiques, nous a permis de comprendre les mécanismes qui permettraient d'améliorer l'électro-oxydation de l'acide formique notamment sur le Pt. Les conditions expérimentales dans lesquelles il devient possible d'observer les effets bénéfiques de la présence de ces phtalocyanines pour l'électro-oxydation de HCOOH sont présentées dans le chapitre IV de la partie Résultats et discussions. Dans le chapitre suivant, nous en sommes venus à émettre une hypothèse quant au rôle exact et au mécanisme par lequel la phtalocyanine permet de modifier l'électro-activité du Pt pour HCOOH (chapitre V de la partie Résultats et discussions). Dans le chapitre VI, nous nous sommes attelés à démontrer que c'était bien la présence d'un film de phtalocyanine recouvrant partiellement la surface du Pt qui était à l'origine des modifications des résultats électrochimiques.

Historiquement, nous avons décidé d'utiliser ces différentes phtalocyanines car nous nous sommes inspirés des travaux effectués par différents auteurs qui en utilisant des phtalocyanines imprégnées sur du Pd/C ou bien du Pt/C ont, dépendamment de la température de pyrolyses sous atmosphère inertes, modifié les réactions électrochimiques qui ont lieu sur le Pt/C ou le Pd/C seuls.

Par exemple, Tarasevich et al. ont stabilisé le Pd pour la réduction de l'oxygène en formant des alliages de Pd-Fe et Pd-Co à partir de phtalocyanine de fer et de porphyrine de cobalt pyrolysées entre 800 et 900 °C [131, 132] Une autre utilisation de macrocycles consiste à les pyrolyser avec du Pt/C afin de produire des catalyseurs plus tolérants à la présence de méthanol pour la réduction de l'oxygène, notamment après pyrolyse entre 300 et 700 °C d'une porphyrine de fer [133-136] ou bien d'une phtalocyanine de cobalt [137]. Au contraire, la formation par pyrolyse à 980 °C d'un alliage Pt-Co à partir de CoPc permettrait d'améliorer l'électro-oxydation du méthanol sur le platine [134].

A l'inverse, Martz et al. ont montré que l'imprégnation puis la pyrolyse à 700 °C des phtalocyanines de nickel, cobalt et fer sur des catalyseurs de Pt/C, sans qu'il y ait selon ces auteurs formation d'alliages de Pt-Ni, Pt-Co ou Pt-Fe, permettraient d'améliorer

l'activité du platine pour l'électro-oxydation du méthanol mais également celle du H₂ en présence de CO [137]. Lorsque ces poudres de phtalocyanines mélangées au Pt/C ne sont pas pyrolysées, Martz et al. ne mesurent pas d'amélioration en comparaison de Pt/C seul. A l'inverse, Bett et al. ont montré que l'imprégnation (sans traitement thermique) d'une phtalocyanine d'étain (SnPc) ou bien d'un macrocycle de ruthénium pouvait améliorer l'électro-oxydation du méthanol sur du Pt/C [138]

Finalement dans le dernier chapitre de la partie Résultats et discussions, soit le chapitre VII, nous avons utilisé d'autres composés (autres que des phtalocyanines), cette fois-ci directement en solution, pour améliorer l'électro-oxydation directe de HCOOH sur le Pt et ainsi démontrer que le mécanisme identifié pour améliorer l'électro-oxydation sur le Pt était d'ordre général et non un cas particulier des phtalocyanines.

A la fin de cette thèse, nous tirons d'abord la conclusion de nos études sur ces nouveaux catalyseurs pour les DFAFCs, généralisons ensuite ces conclusions à d'autres catalyseurs également capables de réaliser l'électro-oxydation directe de l'acide formique selon la littérature, puis finalement nous offrons certaines perspectives quant à la pertinence d'utiliser l'acide formique comme combustible liquide une DFAFC dans le but de réaliser un générateur électrique performant dans des applications portables.

Bibliographie :

- [1] : Statistical Review of World Energy 2011, published online by British Petroleum.
- [2] : <http://www.census.gov/ipc/www/idb/worldpop.php>
- [3] : A. Witze, *NATURE*, **445**, 4, (2007).
- [4] : I. S. Nashawi, A. Malallah and M. Al-Bisharah, *Energy & Fuels*, **24**, 1788 (2010).
- [5] : K. Aleklett, M. Höök, K. Jakobsson, M. Lardelli, S. Snowden, B. Söderbergh, *Energy Policy*, **38**, 1398 (2010).
- [6] : A.E. Kontorovich, *Russian Geology and Geophysics*, **50**, 237 (2009).
- [7] : S.H. Mohr and G.M. Evans, *Energy Policy*, **38**, 265 (2010).
- [8] : C. de Castro, L. J. Miguel, M. Mediavilla, *Energy Policy*, **37**, 1825 (2009).
- [9] : S.H. Mohr and G.M. Evans, *Fuel*, **88**, 2059 (2009).
- [10] : S. Shafiee and E. Topal, *Energy Policy*, **37**, 181 (2009).
- [11] : IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007.
- [12] : J. T. Kiehl and Kevin E. Trenberth, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **78**, 197 (1997).
- [13] : J. Ohlrogge, D. Allen, B. Berguson, D. DellaPenna, Y. Shachar-Hill and S. Stymne, *Science*, **324**, 1019 (2009).
- [14] : *Green Dreams* J.K. Bourne JR, R. Clark, in the *National Geographic Magazine*, October 2007 p. 41.
- [15] : B. Brehmer, R. M. Boom, J. Sanders, *Chemical Engineering Research and Design*, **87**, 1103 (2009).
- [16] : Q. Schiermeier, J. Tollefson, T. Scully, A. Witze, O. Morton, *Nature*, **454**, 816 (2008).
- [17] : German Advisory Council on Global Change (WBGU), "World in Transition – Towards Sustainable Energy Systems" (2003).
- [18] : W. Kempton, F. M. Pimenta, D. E. Vernon, B. A. Colle, *PNAS*, **107**, 7240 (2010).
- [19] : J. Chow, R. J. Kopp, P. R. Portney, *Science*, **302**, 1528 (2003).
- [20] : International Energy Agency, Key World Energy Statistics, <http://www.iea.org>.
- [21] : S. C. Davis, S. W. Diegel, R. G. Boundy, in *Transportation Energy Data Book-Edition 28*, Table 2.12, <http://cta.ornl.gov/data>.
- [22] : S. C. Davis, S. W. Diegel, R. G. Boundy, in *Transportation Energy Data Book-Edition 28*, Appendix B, Table B4, <http://cta.ornl.gov/data>.
- [23] : S. Lasher, C. McKenney, J. Sinha, P. Chin, Analysis of Hydrogen Storage Materials and On-board Systems, in *U.S. Department of Energy-Hydrogen Program, 2009 Annual Merit Review*, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/st_12_lasher.pdf.
- [24] : D. Linden, in *Handbook of Batteries*, D. Linden and T. B. Reddy, Editors, McGraw-Hill Inc., New York, 2002, p. 12.
- [25] : Dortmund Data Bank Software and Separation Technology, DDBST GmbH, http://www.ddbst.com/en/online/Online_Calc_den_Form.php.
- [26] : F. T. Wagner, B. Lakshmanan and M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2204 (2010).
- [27] : THE HYDROGEN ECONOMY, Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, from the NATIONAL ACADEMIES PRESS. Disponible gratuitement : http://books.nap.edu/catalog.php?record_id=10922
- [28] : J. A. Turner, *Science*, **305**, 972 (2004).

- [29] : J. M. Odgen, *Physics Today*, **55**, 69 (2002).
- [30] : G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Physics Today*, **57**, 39 (2004).
- [31] : K. Kordesh and G. Simader, in *Fuel Cells and Their Applications*, K. Kordesh and G. Simader, Editors, VCH, Weinheim, 1996.
- [32] : J. Larminie et A. Dicks, in *Fuel Cells Systems Explained*, J. Larminie et A. Dicks, Editors; seconde édition, pp 31-34, Wiley, Chichester, 2003.
- [33] : J. Larminie et A. Dicks, in *Fuel Cells Systems Explained*, J. Larminie et A. Dicks, Editors; seconde édition, pp 69-71, Wiley, Chichester, 2003,.
- [34] : H. J. Yeager, A. Eisenberg, in *Perfluorinated Ionomer Membranes*; A. Eisenberg and H. L. Yeager, Editors, ACS Symp. Ser. No.180, pp. 1-6, 41-63, American Chemical Society, Washington, 1982.
- [35] : B. D. James, J. A. Kalinoski and K. N. Baum, in *Mass Production Cost Estimation for Direct H₂ PEM Fuel Cell Systems for Automotive Applications: 2010 Update* (http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/dti_80kwW_fc_system_cost_analysis_report_2010.pdf).
- [36] : H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 9 (2005).
- [37] : L.J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, in *Fuel Cell Systems*, L.J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, Editors, pp 39, Plenum Press, New York, 1993.
- [38] : L. Schlapbach, *Nature*, **460**, 809 (2009).
- [39] : J. Tollefson, *Nature*, **464**, 1262 (2010).
- [40] : G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, in *Beyond Oil and Gas, The Methanol Economy*, G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, Editors, Second updated and enlarged edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009). Résumé : G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2636 (2005).
- [41] : N. Demirdöven and J. Deutch, *Science*, **305**, 974 (2004).
- [42] : M.M. Hussain, I. Dincer, X. Li, *Applied Thermal Engineering*, **27**, 2294 (2007).
- [43] : A. M. Svensson, S. Møller-Holst, R. Glöckner, O. Maurstad, *Energy*, **32**, 437 (2007).
- [44] : F. Villatico, F. Zuccari, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 3235 (2008).
- [45] : N. Zamel, X. Li, *J. Power Sources*, **155**, 297 (2005) and *J. Power Sources*, **162**, 1241 (2006).
- [46] : *A portfolio of power-trains for Europe: a fact-based analysis* published by International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy. Disponible gratuitement: http://www.iphe.net/docs/Resources/Power_trains_for_Europe.pdf.
- [47] : E. A. Quadrelli, G. Centi, *ChemSusChem*, **4**, 1179 (2011).
- [48] : M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem*, **4**, 1216 (2011).
- [49] : C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6254 (2011).
- [50] : M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8150 (2011).
- [51] : I. Omae, *Catalysis Today*, **115**, 33 (2006).
- [52] : G. Centi, G. Iaquaniello and S. Perathoner, *ChemSusChem*, **4**, 1265 (2011).
- [53] : U.B. Demirci, *J. Pow. Sour.*, **169**, 239 (2007).
- [54] : M. W. Farlow and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2222 (1935).

- [55] : S. Enthaler, J. Von Langermann and T. Schmidt, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1207 (2010).
- [56] : S. Enthaler, *ChemSusChem*, **1**, 808 (2008).
- [57] : W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2207 (1995).
- [58] : P. G. Jessop, F. Joò, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2425 (2004).
- [59] : P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **95**, 259 (1995).
- [60] : A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.*, **123**, 6535 (2011).
- [61] : M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J Electroanal. Chem.*, **594**, 1 (2006).
- [62] : M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *Energy Conversion and Management*, **48**, 1255 (2007).
- [63] : B. P. Sullivan, *Platinum Metals Rev.*, **33**, 2 (1989).
- [64] : J. Fischer, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 743 (1981).
- [65] : K. Tanaka, D. Ooyama, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 211 (2002).
- [66] : E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 89 (2009).
- [67] : N. Furuya, T. Yamazaki, M. Shibata, *J Electroanal. Chem.*, **431**, 39 (1997).
- [68] : P. G. Russel, N. Kovac, S. Srinivasan and M. Steinberg, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1329 (1977).
- [69] : Seshadri, G.; Chao, L.; Bocarsly, A.B., *J Electroanal. Chem.*, 372, 145 (1994).
- [70] : Bocarsly, A.B.; Seshadri, G.; Chao, L.; *Proceedings of the Electrochemical Society*; Hawaii, 1993, pp. 30-37.
- [71] : E. B. Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A.B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11539 (2010).
- [72] : M. Jitaru, D. A. Lowy, M. Toma, B. C. Toma, L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 875 (1997).
- [73] : M. Jitaru, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **42**, 333 (2007).
- [74] : R. P. S. Chaplin and A. A Wragg, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1107 (2003).
- [75] : A. S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill, N. Sridhar, *ChemSusChem*, **4**, 1301 (2011).
- [76] : **a**: H. Li, C. Oloman, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 955 (2005); **b**: H. Li, C. Oloman, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 1105 (2006) ; **c**: H. Li, C. Oloman, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 1107 (2007) ; **d**: C. Oloman, H. Li, *ChemSusChem*, **1**, 385 (2008).
- [77] : <http://www.mantraenergy.com/>
- [78] : A. Kundu, J.H. Jang, J.H. Gil, C.R. Jung, H.R. Lee, S.-H. Kim, B. Ku, Y.S. Oh, *J. Power Sources*, **170**, 67 (2007).
- [79] : R. Rashidi, I. Dincer, G. F. Naterer, P. Berg, *J. Power Sources*, **187**, 509 (2009).
- [80] : P. Agnolucci, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 4319 (2007).
- [81] : Fuel Cell Today Market Survey: Portable Applications, (2006), <http://www.fuelcelltoday.com>
- [82] : Fuel Cell Today Military Survey, (2006), <http://www.fuelcelltoday.com>.
- [83] : K. Cowey, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **8**, 367 (2004).
- [84] : <http://www.dod.mil/ddre/prize/>
- [85] : S.F.J. Flipsen, *J. Power Sources*, **162**, 927 (2006).
- [86] : C. Song. *Catal. Today*, **77**, 17 (2002).
- [87] : C. Lamy et al., *J. Pow. Sour.*, **105**, 283 (2002).
- [88] : E. Antolini. *Applied Catalysis B: Environmental*, **74**, 337, (2007).

- [89] : CRC Press - Handbook of Chemistry and Physics - 84th Edition - 2004
- [90] : M. P. Hogarth, T. R. Ralph, *Platinum Metals Rev.*, **46**, 146 (2002).
- [91] : C. Lamy, S. Rousseau, E. M. Belgsir, C. Coutanceau, J. M. Léger, *Electrochim. Acta* **49**, 3901 (2004).
- [92] : V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, *J. Pow. Sour*, **169**, 221 (2007).
- [93] : J. Ribeiro, D. M. dos Anjos, K. B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, P. Olivi, A. R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochimica Acta*, **52**, 6997, (2007).
- [94] : Y. Zhu, Z. Khan, R.I. Masel, *J. Pow. Sour*, **139**, 15 (2005).
- [95] : S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R. I. Masel, *Fuel Cells*, **4**, 337 (2004).
- [96] : S. Ha, R. Larsen, R.I. Masel, *J. Power Sources*, **144**, 28 (2005).
- [97] : S. Ha, Z. Dunbar, R.I. Masel, *J. Power Sources*, **158**, 129 (2006).
- [98] : S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, S.L. Ho, U.A. Hasran, *J. Power Sources*, **163**, 743 (2007).
- [99] : Y-W. Rhee, S. Y. Ha and Richard I. Masel, *J. Pow. Sour*, **117**, 35 (2003).
- [100] : X. Wang, J-M. Hu and I-M. Hsing *J. Electroana. Chem.*, **562**, 73 (2004).
- [101] : K.-J. Jeong, C. M. Miesse, J.-H. Choi, J. Lee, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T.-H. Lim, T. G. Lee, *J. Pow. Sour*, **168**, 119 (2007).
- [102] : Y. Zhu, S. Y. Ha and R. I. Masel, *J. Pow. Sour*, **130**, 8 (2004).
- [103] : C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, *J. Power Sources*, **111**, 83 (2002).
- [104] : S. Ha, B. Adams, R. I. Masel, *J. Power Sources*, **128**, 119 (2004).
- [105] : S. Uhm, Y. Kwon, S. T. Chung, J. Lee, *Electrochimica Acta*. **53**, 5162 (2007).
- [106] : S. Uhm, S.T. Chung, J. Lee, *J. Power Sources*, **178**, 34 (2008)
- [107] : : M. Baldauf, D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11375 (1996).
- [108] : : G-Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9700 (1999).
- [109] : : P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R.I. Masel, A. Wieckowski, *Electrochem. Commun.*, **4**, 599 (2002).
- [110] : M. Zhao, C. Rice, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A131 (2004).
- [111] : M. Arenz, V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4242 (2003).
- [112] : X. Li, I-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **51**, 3477 (2006).
- [113] : W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R.I. Masel, P. S. Bagus, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13393 (2006).
- [114] : C. Rice, S.Haa, R.I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources*, **115**, 229 (2003).
- [115] : R.S. Jayashree, J.S. Spendelow, J.Yeom, C. Rastogi, M.A. Shannon, P.J.A. Kenis, *Electrochim. Acta*, **50**, 4674 (2005).
- [116] : R. Chetty and K. Scott, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **10**, 135 (2007).
- [117] : J. K. Lee, H. Jeon, S. Uhm, J. Lee, *Electrochim. Acta*, **53**, 6089 (2008).
- [118] : J-H. Choi, K-J. Jeong, Y. Dong, J. Han, T-H. Lim, J-S. Lee, Y-E. Sung, *J. Power Sources*, **163**, 71 (2006).
- [119] : S. Uhm, S. T. Chung, J. Lee, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2027 (2007).
- [120] : S. Uhm, H. J. Lee, Y. Kwon, J. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 10163 (2008).
- [121] : S. Blair, D. Lycke, C. Iordache, *ECS Trans.*, **3**, 1325 (2006).
- [122] : Y. Pan, R. Zhang, S. L. Blair, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **12**, B23 (2009).
- [123] : W.S. Jung, J.H. Han, S. Ha, *J. Power Sources*, **173**, 53 (2007).

- [124] : X. Yu, P.G. Pickup, *J. Power Sources*, **187**, 493 (2009).
[125] : R. Larsen, S. Ha, J. Zakzeski, R. I. Masel, *J. Power Sources*, **157**, 78 (2006).
[126] : L. Zhang, Y. Tang, J Bao, T Lu, C. Li, *J. Power Sources*, **162**, 177 (2006).
[127] : X. Yu, P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **192**, 279 (2009).
[128] : R. Chenitz and J-P. Dodelet, *ECS Transactions*, **16**, 647 (2008).
[129] : J. H. Zagal, M. A. Pàez, J. F. Silva, in *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, J. H. Zagal, F. Bedioui, J. P. Dodelet, Editors, pp. 41–82, Springer, New York (2006).
[130] : T. Nyokong, in *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, J. H. Zagal, F. Bedioui, J. P. Dodelet, Editors, pp. 315–361, Springer, New York (2006).
[131] : M.R. Tarasevich, G.V. Zhutaeva, V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, M.R. Ehrenburg and A.E. Chalykh, *Electrochim. Acta*, **52**, 5108 (2007).
[132] : M.R. Tarasevich, A.E. Chalykh, V.A. Bogdanovskaya, L.N. Kuznetsova, N.A. Kapustina, B.N. Efremov, M.R. Ehrenburg, L.A. Reznikova, *Electrochim. Acta*, **51**, 4455 (2006).
[133] : X. Li and I-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **52**, 5462 (2007).
[134] : Y. Lu and R. G. Reddy, *Electrochim. Acta*, **52**, 2562 (2007).
[135] : J. S. Bett, H. R. Kuntz, J. M. Fenton, W. F. Bailey, D. V. McGrath, *Electrochim. Acta*, **43**, 3645 (1998).
[136] : X. Wang, M. Waje, Y. Yan, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A2183 (2004).
[137] : N. Martz, C. Roth, H. Fueß, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 85 (2005).

1) Synthèses des catalyseurs composites

a) L'imprégnation de phtalocyanines

Dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions nous avons utilisé des poudres commerciales de nanoparticules de Pd ou bien de Pt supportées sur noir de carbone (XC-72). Ces poudres provenaient de la compagnie E-TeK. Nous les avons systématiquement nommées Pd/C et Pt/C. Le pourcentage massique (%m) de nanoparticules de Pd ou de Pt sur le noir de carbone fut respectivement de 20 et 30 %m. La définition du %m est donnée ci-dessous (Éq 1). Dans le chapitre IV de la partie Résultats et discussions, des poudres commerciales de 20, 40 et 60 %m de Pt supportées sur noir de carbone (XC-72) furent utilisées. Ces poudres provenaient également de la compagnie E-TeK. Aucune modification de ces poudres ne fut effectuée avant utilisation.

$$\%m \text{ Pt ou Pd} = \frac{m_{\text{Pt ou Pd}}}{m_{\text{Pt ou Pd}} + m_{\text{XC-72}}} \quad (\text{Éq. 1})$$

Les phtalocyanines (Pcs) utilisées dans cette étude furent celle d'hydrogène (H₂Pc), de manganèse (MnPc), de fer (FePc), de cobalt (CoPc), de nickel (NiPc) et celle de cuivre (CuPc), toutes dans la forme cristallographique β [1]. Toutes ces Pcs provenaient de la compagnie Aldrich. Ces phtalocyanines commerciales qui se présentent sous forme de poudres de cristaux colorés ne sont pas complètement pures, le degré de pureté (DP) étant de : 99% (H₂Pc), 98% (MnPc), 90% (FePc), 97% (CoPc), 95% (NiPc), 97% (CuPc). Puisque nos différentes poudres de phtalocyanines ont un degré de pureté (DP) différent nous avons alors décidé de fixer la quantité de phtalocyanine MPC en fonction de la masse de l'ion métallique (M²⁺) présent dans le macrocycle (Pc²⁻) (cf. Éq. 2). Ceci permet de définir simplement nos catalyseurs composites en fonction du %m de Pt, Pd et de métal sous forme de MPC le tout par rapport au noir de carbone XC-72.

$$\%m \text{ Métal sous forme de MPC} = \frac{m_{\text{M}^{2+}}}{m_{\text{M}^{2+}} + m_{\text{XC-72}}} \quad (\text{Éq. 2})$$

Ainsi, lorsque l'on définit le %m de métal sous forme de MPc que l'on souhaite dans le catalyseur composite de Pt/C-MPc ou bien de Pd/C-MPc, et que l'on a pesé la masse de poudre de Pt/C ou de Pd/C, on peut en déduire la quantité de poudre commerciale de phtalocyanine requise pour l'étape d'imprégnation. Par exemple, dans le cas du Pt/C-CoPc, cela donne l'équation 3 suivante :

$$m_{\text{poudre de CoPc}} = \frac{100}{DP} \frac{M_{\text{CoPc}}}{M_{\text{Co}}} \frac{\%m \text{ Co}}{1 - \%m \text{ Pt}} (1 - \%m \text{ Pt}) m_{\text{Pt/C}} \quad (\text{Éq. 3})$$

N.B : M = masse molaire; la quantité de poudre de H₂Pc fut arbitrairement fixée égale à celle de CoPc.

Typiquement, dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions, l'imprégnation consiste à disperser une quantité de 500-550 mg de Pt/C ou bien de Pd/C et 35-40 mg de MPc dans un bécher contenant 200 mL d'acétone. Notons que les phtalocyanines utilisées ici ne sont pas solubles dans l'acétone. Ainsi une suspension de MPc et de Pt/C (ou Pd/C) est obtenue et agitée (à l'aide d'un barreau aimanté) durant 3 heures afin d'obtenir une dispersion uniforme des deux poudres. A l'issue de ces 3 heures d'agitation, la suspension est lentement évaporée à l'aide d'une plaque chauffante ($\leq 100^{\circ}\text{C}$) tout en maintenant l'agitation. Avant que l'acétone ne soit complètement évaporée (la poudre est encore en suspension), le bécher est alors placé dans une étuve (80°C) durant toute la nuit. Une poudre noire, uniforme et complètement sèche de Pd/C-MPc ou bien de Pt/C-MPc est alors recueillie au fond du bécher. Cette poudre est ensuite broyée dans un creuset puis conservée dans une boîte à gants (sous azote) avant utilisation.

b) La pyrolyse

Les catalyseurs de Pt/C-MPc et Pd/C-MPc ont tous subi une pyrolyse sous atmosphère non réactive à différentes températures (300, 600 et 950°C). Le protocole employé fut le suivant :

- 150 mg de poudre (Pt/C, Pd/C, Pt/C-MPc ou Pd/C-MPc ou encore MPc/C) sont déposés dans le fond d'un bateau en quartz (1 cm de largeur et 10 cm de longueur)
- Le bateau + la poudre sont insérés au début d'un tube de quartz (diamètre de 3,5 cm et longueur de 120 cm), largement en amont de la zone du tube qui sera chauffée ultérieurement.
- Les extrémités du tube de quartz sont respectivement scellée et reliée à un panneau d'arrivée de gaz et au système d'évacuation des évènements du laboratoire.
- Un flux d'argon (1000 sccm) est introduit dans le tube et une purge est effectuée durant 30 minutes.
- Ensuite, un flux de 100 sccm d'hydrogène est ajouté à celui d'argon tandis que le centre du tube de quartz est placé au milieu d'un four tubulaire. Le bateau + la poudre sont dans le tube de quartz mais en dehors de la zone chauffée. La température désirée (300, 600 et 950°C) est alors programmée sur un contrôleur automatique relié à un thermocouple placé au centre du four (proche de la surface du tube de quartz). Le système monte alors progressivement en température en moins d'une heure. Afin de stabiliser la température au centre du tube de quartz, une attente de 1h40 est effectuée à partir du moment où la température est programmée.
- Le flux de H₂ est alors coupé, le flux d'argon est maintenu, et le bateau est progressivement placé au milieu du four en utilisant un poussoir de verre qui contient un aimant à une de ses extrémités, ce qui permet d'effectuer cette opération à l'extérieur du tube de quartz à l'aide d'un autre aimant.
- Dès que le bateau est au centre du tube un compte à rebours de 30 minutes est déclenché. Ceci correspondra au temps du traitement thermique effectué sous argon à la température désirée.

- Au bout de ces 30 minutes, la partie supérieure du four est soulevée, ce qui permet d'extraire rapidement le tube de quartz du four. Le système ainsi laissé à température ambiante refroidit durant 20 min sous flux d'argon.
- Après ces 20 minutes, le flux d'argon est coupé, les extrémités du tube sont ouvertes et le bateau contenant la poudre est récupéré.
- La poudre qui a subi le traitement thermique est alors transférée dans une fiole que l'on stocke dans la boîte à gants remplie d'azote.

2) Caractérisations électrochimiques

a) Préparation des encres

Lors de nos tests électrochimiques, nos poudres électro-catalytiques sont préalablement mélangées à une solution d'ionomère de Nafion[®]. Lors des tests en pile ceci permet de créer une interconnexion du réseau de conduction protonique entre les sites électro-catalytiques et la membrane de la pile. Lors de nos tests en cellule électrochimique, notamment sous rotation, la présence d'ionomère de Nafion[®] permet d'avoir un polymère qui assure un lien avec l'électrode de carbone vitreux car, sans sa présence, la poudre se dissiperait dans l'électrolyte. Afin d'assurer une bonne homogénéisation entre la solution d'ionomère et les poudre catalytiques, des encres sont élaborées en mélangeant dans une fiole (3 ml et contenant des billes en verre) la poudre catalytique et la solution de 5 %m d'ionomère de Nafion[®] et un ou des solvants. Le tout est alors agité durant plusieurs séquences de 15 minutes dans un bain à ultrasons (refroidi par de la glace) entrecoupées de 10 minutes d'agitation mécanique afin d'obtenir une encre uniforme. Par la suite ces encres sont déposées à l'aide d'une micropipette pour en contrôler le volume (donc la masse de catalyseur) sur les différents supports que nous avons utilisés. L'évaporation des solvants de l'encre est ensuite effectuée, ce qui permet finalement d'obtenir un film solide de couche catalytique.

Tableau II.I. Exemples d'imprégnation et de recettes d'encre pour des tests effectués en pile ou en cellule électrochimique. Les quantités sont calculées en utilisant les équations 3, 4 et 5.

Catalyseurs	Tests en pile				Tests en cellule			
	Pd/C	Pd/C-CoPc	Pt/C	Pt/C-CoPc	Pt/C	Pt/C-CoPc	Pt/C	Pt/C-CoPc
Imprégnation								
%m de Pt ou Pd	20	20	30	30	20	20	40	40
mg de Pt/C ou Pd/C	36	515	30	512	18.3	121.7	14.1	110.3
%m de Co		1		1		1,5		2
Degré de pureté CoPc		0,97	-	0,97		0,97		0,97
mg de CoPc		41.5		36.2		14.8		13.5
Encre								
mg poudre	36	25,9	30	32,6	18,3	7,7	14,1	9,4
R _{N/C}	1	1	1	1	1	1	1	1
μL Sol. Nafion	660	440	480	490	335	126	195	115
μL acétone	1340	890	1520	1540	1270	474	2270	1350
μL déposés par électrode	420	420	335	335	9	9	9	9

Nous avons adapté la quantité d'acétone dans nos encres selon que la caractérisation ait été en cellule ou bien en pile. Le volume d'acétone utilisé dépend de la quantité des métaux électro-catalytiques à savoir le Pt, le Pd ou bien le PtRu que l'on souhaite avoir dans nos différentes électrodes. Pour les tests en cellule électrochimique (colonnes à droite dans le Tableau II.I), le volume d'acétone ajouté à la poudre catalytique + la solution d'ionomère de Nafion permet d'avoir finalement et dans une goutte de 9 μL une quantité de 100 μg (± 10%) de Pt, de Pd ou de PtRu par cm² d'électrode, électrode dont la surface est de 0,196 cm². Pour les tests en pile (colonnes à gauche dans le Tableau II.I), la quantité de Pt, de Pd ou bien de PtRu a été multipliée par 10, ce qui donne 1 mg/cm² (± 1%), tandis que la surface de nos dépôts pour les électrodes en piles fut de 1,5 cm².

Au delà de la quantité de métal catalytique qui sera finalement présent dans nos électrodes, l'élaboration des encres est une étape déterminante pour la caractérisation électrochimique. La quantité d'ionomère, de poudre catalytique, la nature de la poudre catalytique, le volume et la nature des solvants employés sont autant de paramètres déterminant pour l'obtention d'une bonne couche catalytique. Ainsi, avec les nanoparticules de Pd non-supportées le meilleur solvant fut l'eau, tandis qu'avec les catalyseurs supportés sur carbone (cf. Tableau II.I) nous avons remplacé l'eau par de l'acétone. Nous avons aussi montré que, lors de tests en pile avec de l'acide formique [2], la quantité optimale d'ionomère dans la couche catalytique anodique composée de nanoparticules de Pd non-supportées était approximativement obtenue pour des volumes égaux occupés par les nanoparticules de Pd et l'ionomère à l'état solide, ce que d'autres auteurs ont confirmé [3]. De plus, par extrapolation avec les résultats obtenus avec les nanoparticules de Pd non supportées, lorsque nous avons utilisé des poudres de nanoparticules de Pt, ou bien de Pd supportées sur du noir de carbone (XC-72), nous avons élaboré nos encres afin d'avoir le même volume d'ionomère que celui occupé par le noir de carbone puisque c'est ce dernier qui occupe le plus grand volume dans la couche catalytique. Cette extrapolation semble tout à fait justifiée puisque des auteurs qui ont abondamment étudié la réduction électrochimique de l'oxygène sur des catalyseurs de Pt supportés sur du noir de carbone à la cathode des PEMFC H₂/O₂ ont également utilisé un même volume entre le support de carbone et l'ionomère de Nafion[®] [4]. De plus, l'ionomère de Nafion[®] a une densité proche de 2 g/cm³ [5], ce qui correspond quasiment à la valeur de la densité du noir de carbone XC-72 car ce dernier est composé de carbone graphitique et de carbone amorphe qui ont respectivement des densités de 1,9 à 2,3 et 1,8 à 2,1 g/cm³ [6]. Par conséquent, les densités de l'ionomère de Nafion[®] et du noir de carbone XC-72 étant quasi égales, un même volume signifie une même masse. Ainsi, comme cela est présenté dans le tableau II.I, dans nos couches catalytiques, nous avons mis un rapport de Nafion[®] sur Noir de Carbone (R_{N/C}, Éq. 4) de 1 dans les chapitres III, IV et V de la partie Résultats et discussions afin de nous placer dans des conditions équivalentes à celles d'une couche catalytique dans une DFAFC.

$$R_{N/C} = \frac{m_{Nafion}}{m_{XC-72}} \quad (\text{Éq. 4})$$

Dans les chapitres VI et VII de la partie Résultats et discussions, nous avons délibérément diminué ce rapport $R_{N/C}$ à 0,5 afin d'avoir suffisamment de liant entre la couche catalytique et le carbone vitreux mais sans pour autant complètement recouvrir la surface de Pt/C puisque nous souhaitons clairement mesurer l'évolution de la surface active des nanoparticules lorsque ces dernières sont cyclées en présence de molécules organiques présentes en solution. Une telle diminution est usuelle dans les tests effectués en cellule électrochimique afin d'assurer que la surface électrochimique active de nanoparticules de Pt (supportées sur noir de carbone) soit maximale [4].

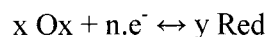
Dans l'élaboration de nos encres nous avons alors prélevé un volume de solution de Nafion[®] défini en fonction de la masse de noir de carbone selon l'équation 5 présentée ci-dessous :

$$V_{Sol. Nafion} = R_{N/C} \frac{m_{XC-72} (mg)}{0,05 \times 0,874 (mg/ml)} \quad (\text{Éq. 5})$$

N.B : le facteur 0,05 provient du fait que nous avons utilisé une solution de 5 %m d'ionomère de Nafion[®] principalement dans de l'eau, tandis que la valeur de 0,874 correspond à la densité de cette solution.

b) Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou plus précisément de voltampérométrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Elle fait donc partie des méthodes de détection et de caractérisation de composés oxydables et/ou réductibles qui se trouvent en solution. Dans tous les processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique d'une espèce: l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



A l'interface d'une électrode et de la solution, pour une espèce donnée si la réaction s'effectue de la gauche vers la droite (\rightarrow) on parle de réduction, si elle s'effectue de la droite vers la gauche (\leftarrow), on parle d'oxydation. Par convention, une réaction qui donne des électrons à l'électrode est une oxydation et son courant associé est positif ($i_{\text{Ox}} > 0$) alors qu'une réaction qui consomme des électrons de l'électrode est une réduction dont le courant associé est négatif ($i_{\text{Red}} < 0$).

Le potentiel d'équilibre de la réaction à l'électrode (avec $i = i_{\text{Ox}} + i_{\text{Red}} = 0$) est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^x}{a_{\text{Red}}^y} \quad (\text{Éq. 6})$$

E_0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré.

F constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$).

n nombre d'électrons.

R constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J/K/mol}$).

T température absolue (K).

a est l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur.

En assimilant l'activité chimique à la concentration, dans une solution à 25°C , la loi de Nernst se simplifie en produisant l'équation :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y} \quad (\text{Éq. 7})$$

En faisant varier le potentiel E de l'électrode, potentiel qui peut être différent de E_{eq} , une surtension $\eta = E - E_{eq}$ est appliquée à l'interface électrode/solution. Cette surtension facilite les transferts de charge à l'interface et une dépendance du courant (= vitesse de transfert de charge) avec la surtension a été définie selon la relation Butler-Volmer :

$$i = i_{Ox} + i_{Red} = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F}{R T} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) z F}{R T} \eta \right] \right\} \quad (\text{Éq. 8})$$

i_0 : courant d'échange (incluant la constante de vitesse de la réaction).

z : nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction.

α : coefficient de transfert de charge.

A partir de cette relation de Butler-Volmer, il est possible de qualifier deux tendances importantes lors des tests électrochimiques en potentiodynamique:

i) Le courant (d'oxydation ou de réduction) varie exponentiellement en fonction de la surtension appliquée si cette dernière est suffisamment grande.

ii) Plus la réaction est rapide et facilitée plus le courant d'échange i_0 est grand (= courant important pour surtension faible).

La technique de voltammétrie cyclique consiste à mesurer le courant i (ampère) en appliquant une tension E (volt) qui varie linéairement au cours du temps (cf. Fig. II. 1). La voltammétrie cyclique est largement utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode en raison de sa rapidité et sa simplicité de mise en œuvre.

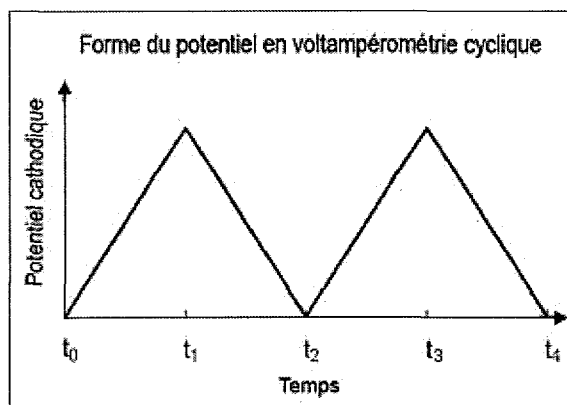


Figure II. 1. Évolution du potentiel de l'électrode de travail au cours de voltampérométrie cyclique.

Comme nous venons de le voir avec la relation de Butler-Volmer (Éq. 8), pour un couple rédox mono-électrique complètement réversible et rapide (i_o grand), la variation du potentiel devrait générer une augmentation exponentielle du courant. Cependant, les phénomènes de diffusion des espèces au sein de la solution vers l'électrode où elles réagissent limitent cette augmentation exponentielle du courant. Ainsi, dans un système expérimental, une courbe de voltammétrie cyclique montre des pics d'oxydation ou bien de réduction caractéristiques tel que cela est illustré dans la figure II. 2A, tandis que le profil des concentrations des espèces à l'interface électrode/solution est donnée en figure II. 2B.

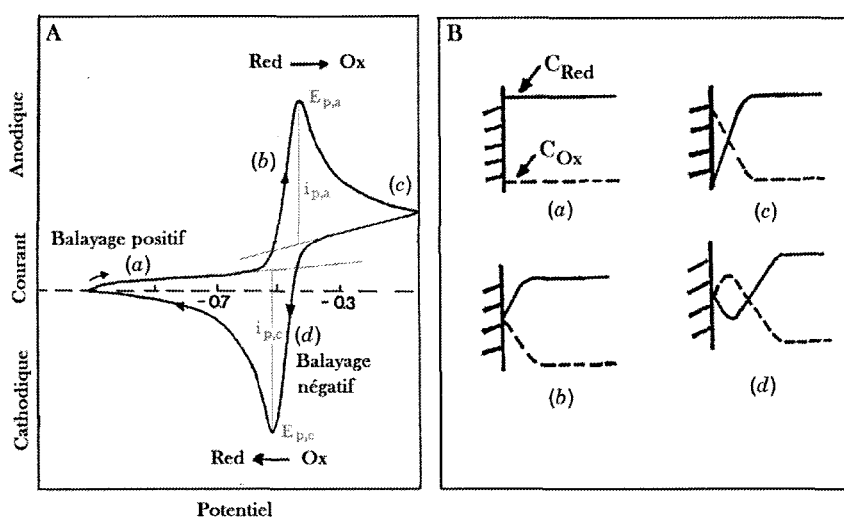


Figure II. 2. (A) Courbe typique de voltammétrie cyclique pour une réaction $Ox + n.e^- \leftrightarrow Red$ et (B) évolution des concentrations de Ox et Red durant la voltammétrie cyclique.

L'existence de ces pics d'oxydation et de réduction lors de la variation continue du potentiel reflète l'évolution permanente du gradient de concentration des espèces Ox et Red entre la surface de l'électrode et la solution. La matérialisation de ce gradient est appelée couche de diffusion dont l'épaisseur (δ) ne fait qu'augmenter au cours du balayage comme cela est illustré dans la figure II. 3. L'augmentation rapide du courant jusqu'à E_p (potentiel de pic) correspond à la mise en place d'un contrôle par la diffusion, tandis que la chute de courant (après le pic) est purement liée à la diffusion et dépend de $t^{1/2}$ (indépendant du potentiel appliqué).

Cette diffusion est régie par l'équation de Cottrell :

$$i(t) = \frac{nFA D_0 C_0}{(\pi D_0 t)^{1/2}} \quad (\text{Éq. 9})$$

A Surface de l'électrode (cm^2)

D_0 Coefficient de diffusion de l'espèce ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

C_0 Concentration de l'espèce en solution au delà de la couche de diffusion (mol/L).

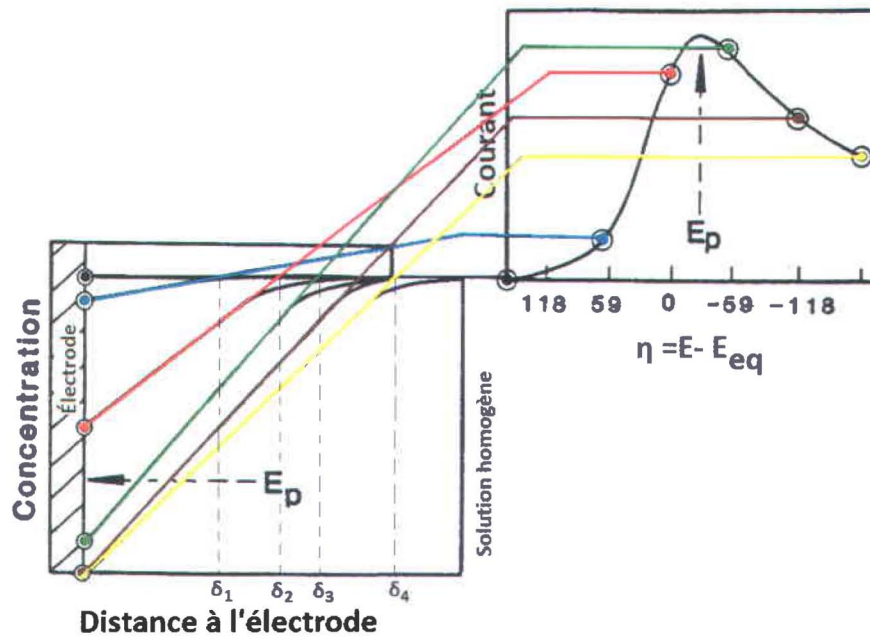


Figure II. 3. Évolution de la couche de diffusion en fonction d'un pic de voltammétrie cyclique.

Pour une réaction de transfert de charge réversible et pour une électrode qui ne réagit pas chimiquement avec les espèces en solution et si ces dernières sont stables en solution alors :

$$- i_{p,a} = i_{p,c} \text{ et } \Delta E = E_{p,a} - E_{p,b} = \frac{0,059}{n} \text{ V avec } E_0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}. \quad (\text{Éq. 10})$$

- $E_{p,a}$ et $E_{p,b}$ sont indépendants de la concentration et de la vitesse de balayage.

Pour les systèmes dits irréversibles (ou quasi-réversibles), c'est à dire que i_0 est faible, l'intensité des pics est diminuée et ces derniers sont largement séparés. De plus, la

position des pics varie avec la vitesse de balayage. Un exemple d'une telle réaction est donné à la figure II. 6A avec la formation et la réduction des oxydes de Pt.

Expérimentalement, comme cela est illustré dans la figure II. 4, nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat (Princeton Applied Research potentiostat, model 273A) et une cellule électrochimique mono-compartment contenant 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 tandis que l'équilibre des charges du système est assuré par l'électrolyte qui est une solution avec une grande conductivité ionique. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E).

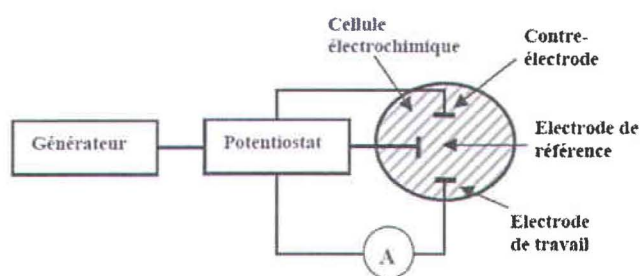


Figure II. 4. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure des courbes de voltammétrie cyclique.

Le voltampérogramme ou courbe de voltammétrie cyclique consiste donc à faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport au potentiel de l'électrode de référence (qui reste fixe), tandis que l'on mesure le courant échangé entre l'électrode de travail et la contre électrode. La réponse au courant sur un intervalle de potentiel (avec une borne inférieure et une borne supérieure) est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'aux valeurs limites pré-définies. À ces limites (parfois indiquées comme potentiels d'inversions), le sens du balayage de potentiel est inversé, et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposé ce qui confère le terme cyclique à cette technique.

Sauf lorsque nous le spécifierons, nous avons toujours utilisé le même type d'électrode de travail, soit une électrode de carbone vitreux de $0,196 \text{ cm}^2$, enchâssée dans un cylindre de téflon (cf partie gauche de la Fig. II. 5), sur laquelle nous avons déposé 9

μl d'encre préparée avec nos poudres catalytiques. Le carbone vitreux à l'avantage d'être chimiquement inerte avec les solutions que nous avons utilisées (H₂O dé-ionisée, HClO₄, H₂SO₄ et HCOOH) en l'absence de potentiel appliqué et non électro-réactif en comparaison de nos poudres catalytiques sur les fenêtres de potentiel étudiées. Nous avons utilisé comme électrode de référence, une électrode au calomel saturé de KCl à double jonction. Ce type d'électrode a été employé en raison de sa facilité d'utilisation puisqu'il suffit simplement de la placer dans la solution. De plus, la contamination de la solution par les ions chlorures (qui s'adsorbent très fortement sur les métaux) est très faible car leur diffusion vers la solution est limitée par la présence d'une autre solution ionique (K⁺, NO₃⁻) présente dans l'électrode (cf. schéma Fig. II. 5).

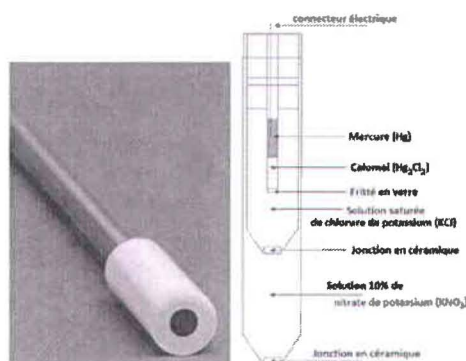


Figure II. 5. Électrodes de travail (gauche) en carbone vitreux (disque noire 0,196 cm²) et schéma de l'électrode de référence au calomel à double jonction.

Comme contre électrode, nous avons utilisé un grillage de platine ou bien une feuille de platine dont les surfaces géométriques étaient proches de 5 cm². Puisque dans notre dispositif expérimental le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode, lors de nos études sur l'électro-oxydation de HCOOH, nos contre-électrodes de platine ont effectué une réduction de l'électrolyte acide en hydrogène suivant la réaction suivante, nommée Hydrogen Evolution Reaction (HER) :



Puisque la formation et le dégagement de bulle de H₂ peuvent être observés avec le temps sur la contre-électrode et que cette dernière se situe dans la même cellule que l'électrode de travail dans notre dispositif, nous avons positionné la contre-électrode dans

un tube de verre ayant un fritté en son extrémité, ce qui a pour conséquence de grandement limiter la probabilité de dégagement de H_2 vers l'électrode de travail ce qui aurait eu pour conséquence de modifier nos mesures d'électro-oxydation de HCOOH puisque l'électro-oxydation de H_2 sur le Pt (ou le Pd) en milieu acide sont des réactions très rapides [7, 8].

D'ailleurs, nous avons utilisé le fait que le Pt avait un courant d'échange i_o très élevé pour le couple rédox (H^+/H_2) car avant chaque série d'expériences, nous avons toujours calibré notre électrode de référence par rapport $E_{eq}(Pt, H_2^{gaz}/0,1 M HClO_4)$ si par la suite les tests pour l'électro-oxydation de HCOOH sont effectués dans $HClO_4$ ou bien $E_{eq}(Pt, H_2^{gaz}/0,1 M H_2SO_4)$ lorsque du H_2SO_4 fut utilisé. Nous avons donc tout simplement mesuré le potentiel en circuit ouvert ($i = 0$) de l'électrode de travail constituée de Pt polycristallin. Cette dernière est similaire à celle de carbone vitreux dans la figure II. 5 mais elle contient en son centre un disque de Pt polycristallin de $0,196 \text{ cm}^2$. L'électrolyte de $HClO_4$ ou de H_2SO_4 (Optima Grade, Fisher), exempte d'acide formique, fut longuement purgé avec du H_2 (minimum 15 min) avant de plonger l'électrode de Pt dans la solution tout en maintenant le bullage de H_2 . Durant un enregistrement de 5 min du potentiel en circuit ouvert le potentiel, celui-ci a rarement varié de plus de 1 mV tandis que sa valeur usuelle avec 0,1 M $HClO_4$ était de -316 mV. Ainsi, toutes nos courbes de voltammétries cycliques ont été corrigées avec ces mesures de calibration, ce qui nous permet de présenter nos résultats en fonction de RHE (Reversible Hydrogen Electrode) qui est un substitut à la référence absolue qu'est l'électrode standard d'hydrogène (SHE, Standard Hydrogen Electrode). Dans le cas de la RHE la molarité en ions hydroniums dans l'électrolyte n'est pas forcément de 1, ce qui est le cas de la SHE. Cela a pour conséquence que les potentiels mesurés avec la RHE ne varient pas en fonction du pH de l'électrolyte.

Puisque nous avons travaillé avec des électrodes contenant du platine, une courbe de voltammétrie cyclique de Pt polycristallin est présentée dans la figure II. 6A, tandis que les courbes obtenues dans les mêmes conditions avec du Pt monocristallin : Pt(111), Pt(100) et Pt(110) sont respectivement présentées dans les figures II. 6B, 6C et 6D.

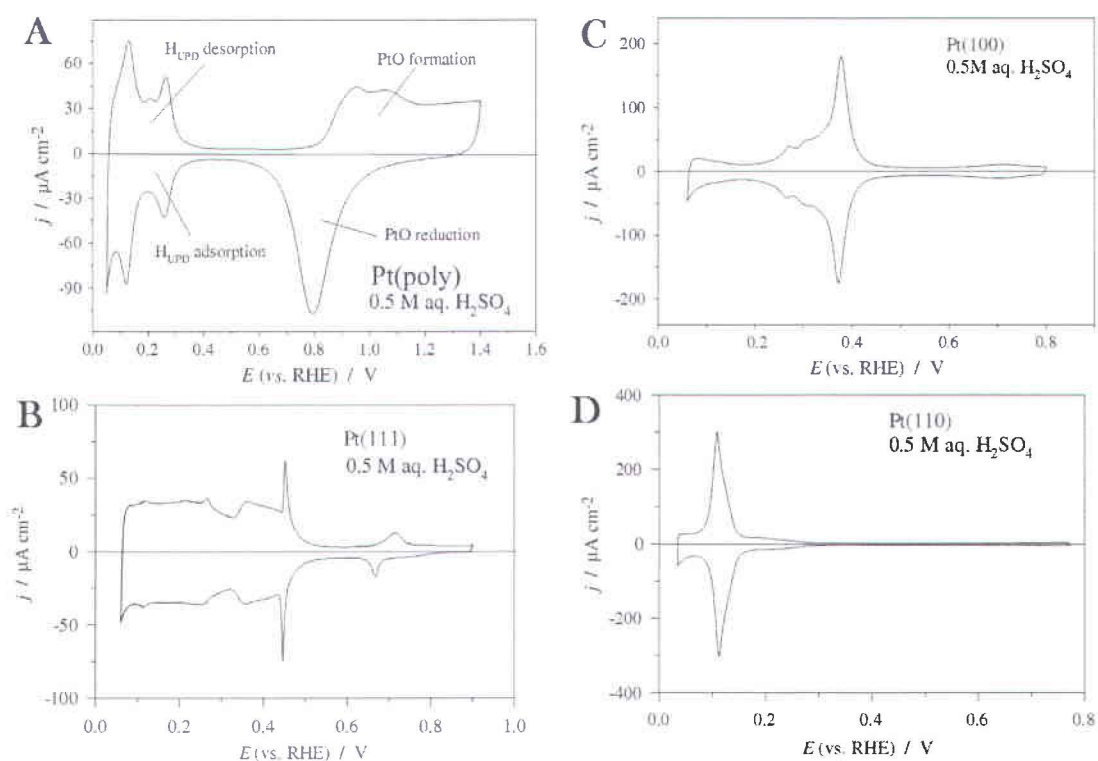


Figure II. 6. Profils de voltammétries cycliques de (A) Pt(poly), (B) Pt(111), (C) Pt(100) et (D) Pt(110). Mesures effectuées dans 0,5 M H_2SO_4 et $T = 298 \text{ K}$ à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Figures extraites de [9].

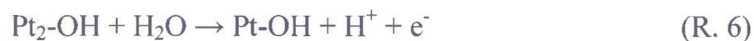
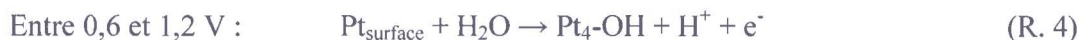
Nous constatons ainsi que le voltampérogramme du platine Pt(poly) se décompose en trois parties distinctes :

- les zones UPD et OPD (Under/Over Potential Deposition) de l'hydrogène, situés entre 50 et 350 mV/RHE correspondent aux réactions d'adsorption/désorption de l'hydrogène, selon les réactions suivantes [9] :



Notons ici que la réaction de H_{OPD} (R. 3) est une étape élémentaire qui mène à la réaction de HER (R. 1).

- le plateau d'adsorption et le pic de désorption des espèces oxygénées, situés entre 650 et 1400 mV/RHE. Durant le balayage positif les réactions suivantes ont lieu [10] :



Lors du balayage négatif, les oxydes de Pt formés préalablement sont réduits.

- entre ces deux zones, il existe la double couche, zone dans laquelle l'adsorption des anions est favorisée.

En comparant l'allure de la courbe de voltammétrie cyclique du Pt(poly) et celles de Pt(111), Pt(100) et Pt(110), on peut faire l'approximation que la multiplicité des pics observés pour le Pt(poly) dans les zones $H_{\text{UPD}}/\text{OPD}$ provient de ces différentes faces cristallographiques du Pt. De plus, on constate que ces réactions d'adsorption et désorption relatives à l'hydrogène sont des réactions parfaitement réversibles. Au contraire, dans la zone de formation et de réduction des oxydes de Pt, la différence importante de potentiel entre les balayages positif et négatif montre que les réactions de formation puis de réduction des oxydes de Pt obéissent à un processus irréversible [10].

Nous avons également utilisée les courbes de voltammétries cycliques pour déterminer la surface électrochimique active de Pt (ou de Pd) de nos électrodes. Puisque nous avons fixé la quantité de matière présente dans nos électrodes cela permet d'obtenir la surface spécifique (m^2/g) de Pt (ou de Pd) de nos électrodes. Nous avons utilisé deux techniques courantes pour déterminer ces surfaces, dont une représentation est donnée en figure II. 7 :

- i) Mesure de la charge H_{UPD}
- ii) Mesure de la charge de CO_{ads}

La mesure de charge H_{UPD} est simplement obtenue en calculant la quantité d'électron produit par la réaction de désorption d'hydrogène, réaction (R. 2). Tout

d'abord l'électrode contenant du Pt/C ou bien du Pd/C subit plusieurs cycles de voltammétrie (entre ≈ 0 et 1,3 V vs RHE). La borne inférieure est fixée juste avant le dégagement de H₂. Lorsque l'on obtient une courbe stable, l'aire des pics de désorption est sommée numériquement en prenant soin de soustraire le courant capacitif de l'électrode. La surface résultante est la surface jaune en Fig. II. 7. La charge mesurée est alors divisée par la valeur de 210 μF par cm^2 de Pt (ou Pd) pour obtenir la surface de Pt (ou Pd) actif [11].

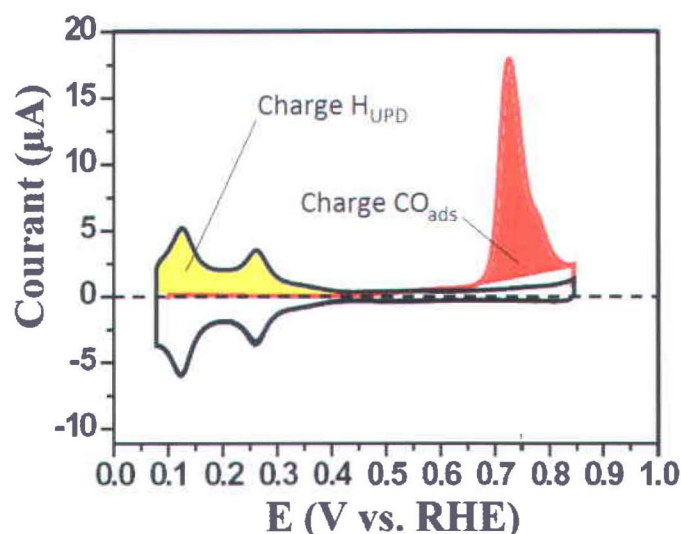


Figure II. 7. Représentation des zones de calcul pour déterminer la surface électrochimique active sur du Pt(poly). Figure extraite de [12].

Pour la mesure de la charge de CO_{ads} nous avons également effectué une courbe de voltammétrie cyclique entre ≈ 0 et 1,3 V vs RHE. Cependant, dans ce cas, le CO (que l'on fait buller dans l'électrolyte) est adsorbé à potentiel fixe sur les électrodes contenant du Pt/C ou du Pd/C [13]. Lors du balayage positif de 0 à 1,3 V vs RHE, un pic d'oxydation du CO_{ads} est mesuré. Il correspond aux réactions suivantes :



L'aire du pic d'oxydation est alors mesurée (surface rouge Fig. II. 7) et la valeur de la charge obtenue est divisée par la valeur usuelle de 420 μF par cm^2 de Pt (ou Pd) afin

d'obtenir la surface de métal actif. Notons que cette valeur correspond à une adsorption linéaire du CO (R. 8). Une adsorption pontée (R. 9), c'est-à-dire correspondant à une interaction du CO avec au moins deux atomes du métal est aussi possible [11]. Dans ce cas, il faut également utiliser la valeur de $210 \mu\text{F}$ par cm^2 de Pt (ou Pd). Dans nos résultats du chapitre III de la partie Résultats et Discussions, nous avons supposé une adsorption uniquement linéaire du CO.

c) Électrode rotative à disque

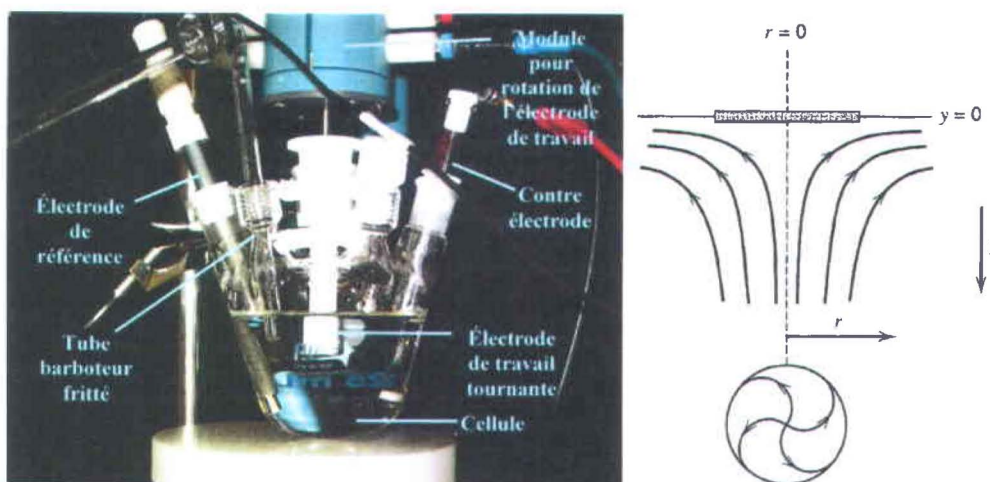


Figure II. 8. Montage expérimental du système d'électrode rotative à disque et représentation des flux à la surface de l'électrode.

Pour faire nos tests de voltammétrie cyclique nous avons utilisé un système décrit dans la figure II. 8. La présence d'un moteur connecté à l'électrode de travail permet d'effectuer une rotation de cette dernière. Ainsi, les mesures de voltammétrie cyclique peuvent être effectuées dans un environnement hydrodynamique différent de celui qui prévaut lorsque l'électrode est statique en solution. La rotation du disque d'électrode entraîne une aspiration de l'électrolyte, dont la représentation est donnée dans la partie droite de la figure II. 8. En effectuant ainsi un apport constant d'électrolyte à la surface de l'électrode, il existe un transfert de matière réactive plus important que celui qui dépend de la diffusion seule lorsque qu'il n'y a pas de rotation. Une utilisation typique d'un système d'électrode rotative à disque est l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène.

En effectuant des mesures sous N_2 sans rotation et des mesures sous O_2 à 1500 rpm, on obtient par soustraction (courbe verte Fig. II. 9) la courbe typique de la réduction de l'oxygène pour une électrode rotative à disque.

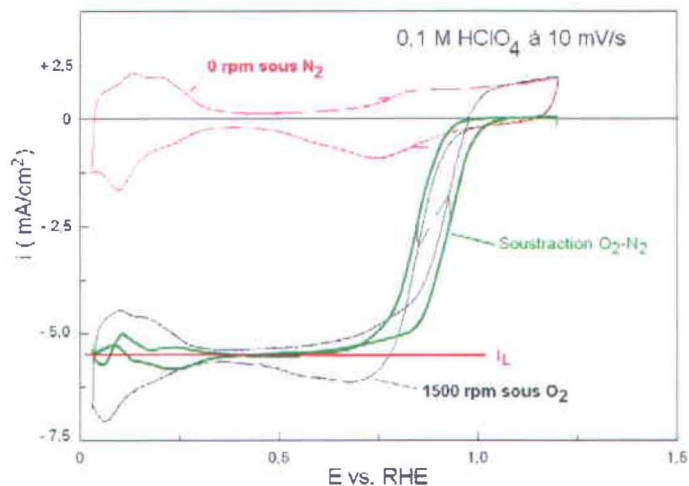


Figure II. 9. Courbes de voltammétries cycliques de 0,1 mgPt/cm² de 20 %m de Pt/C dans 0,1 M HClO₄ à 10 mV/s sous N₂ (courbe rouge) et sous O₂ à 1500 rpm (courbe noire).

On peut observer que lorsque la surtension est suffisante on obtient un plateau de courant appelé courant limite. Ce dernier provient du fait que tout l'O₂ qui arrive sur le disque d'électrode est instantanément réduit. La valeur de ce courant dépend de la vitesse de rotation, et de la concentration d'O₂ dans l'électrolyte selon l'équation de Lévich [14]:

$$i_L = 0,62 \cdot 10^{-3} n F A D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0 \quad (\text{Éq. 11})$$

Où ω est la vitesse angulaire de rotation (rad s⁻¹), ν est la viscosité cinématique (cm²/s). Les autres symboles, n , F , A , D_0 et C_0 , ont déjà été définis précédemment.

En utilisant l'équation de Koutecky-Levich [14], on peut ainsi avoir accès au courant cinétique (i_{Kin}) des électrodes, avec :

$$i_{Kin} = \frac{1}{m_{cat}} \frac{|i_L| |i_{O_2-N_2}|}{|i_L - i_{O_2-N_2}|} \quad (\text{Éq. 12})$$

Par exemple, pour l'électrode de la figure II. 9, nous avons mesuré un courant cinétique de 100 mA/mgPt à 0,9 V vs RHE dans 0,1 M HClO₄ et 20°C durant le balayage

positif, ce qui est très proche des valeurs obtenues par plusieurs auteurs [4, 15]. Dans le tableau II.II, nous avons résumé les valeurs théoriques que nous devrions obtenir avec du H₂ ou du O₂ saturés dans une solution de 0,1 M HClO₄ ou bien lorsque 10 mM de HCOOH sont ajoutés à cette solution. Nous avons pris comme valeur de viscosité cinématique celle de l'eau soit $\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ [14].

Tableau II.II. Calcul du courant limite sous H₂, O₂ et HCOOH à 1500 rpm.

	H₂ <i>n</i> = 2	O₂ <i>n</i> = 4	HCOOH <i>n</i> = 2
C₀ (mmol/L) [16]	0,8	1,3	10
D₀ (10⁻⁵ cm² s⁻¹) [17]	4,5	1,9	1,5
<i>i</i>_L^{1500 rpm} (mA/cm²)	3,2	5,9	19,6
<i>i</i>_L^{1500 rpm} (mA/mg) <i>Si 0,1 mg_{Pt} ou Pd/cm²</i>	32	59	196

Les résultats dans le chapitre III de la partie Résultats et Discussions où nous avons effectué ces mesures sous rotation avec H₂, O₂ et HCOOH montrent que l'on atteint quasiment ce courant limite théorique avec H₂ et O₂. Dans le cas de HCOOH, le maximum de densité de courant obtenu est égal au ¼ de la valeur théorique du courant limite, ce qui signifie que la réaction d'oxydation de HCOOH sur le Pt ou le Pd est extrêmement lente.

Nous avons toutefois continué à utiliser la rotation dans nos tests sous HCOOH car nous avons constaté que des bulles de CO₂ se formaient à la surface de nos électrodes de travail lorsqu'il n'y avait pas de rotation. Cette production de bulles finit par isoler notre électrode de l'électrolyte. La rotation à 1500 rpm qui génère un flux d'électrolyte vers l'électrode permet d'éliminer ce problème en chassant les bulles du volume des couches catalytiques. D'autres auteurs nous ont révélé qu'ils utilisaient également la rotation pour s'affranchir de ce problème. Notons que ces derniers, qui travaillent avec des concentrations d'acide formique plus élevées (1 M), ont utilisé une vitesse de rotation encore plus importante (6000 rpm) [18].

d) Test en pile

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la performance d'une pile à combustible est évaluée en mesurant sa caractéristique potentiel-courant (courbe U_i). Le banc mis en place est constitué d'un potentiostat/galvanostat, (Princeton Applied Research Scanning Potentiostat Model 362 ou Biologic SP-150 équipé d'une carte d'impédance), couplé à un système d'acquisition pour sauvegarder et traiter les mesures expérimentales. L'avantage de ce banc est son extrême flexibilité de fonctionnement. Cependant rien n'est automatisé comme on peut le constater dans sa description dans la figure II. 10. Il est possible d'utiliser plusieurs types de combustibles (gaz ou liquides) car il est connecté à un tableau gérant l'acheminement de 5 lignes de gaz, ainsi qu'à une pompe péristaltique couplée à un réservoir indépendant. Néanmoins, il n'existe pas de système de chauffage donc les mesures se font à $T_{amb} \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 293 \text{ K}$). De plus, le fait d'utiliser un potentiostat/galvanostat permet d'analyser distinctement l'activité électrochimique de l'anode et de la cathode. Cependant en raison des limites de courant que peut supporter ou bien fournir ce système de mesure, (1 A), nous avons limité nos surfaces de pile à $1,14 \text{ cm}^2$.

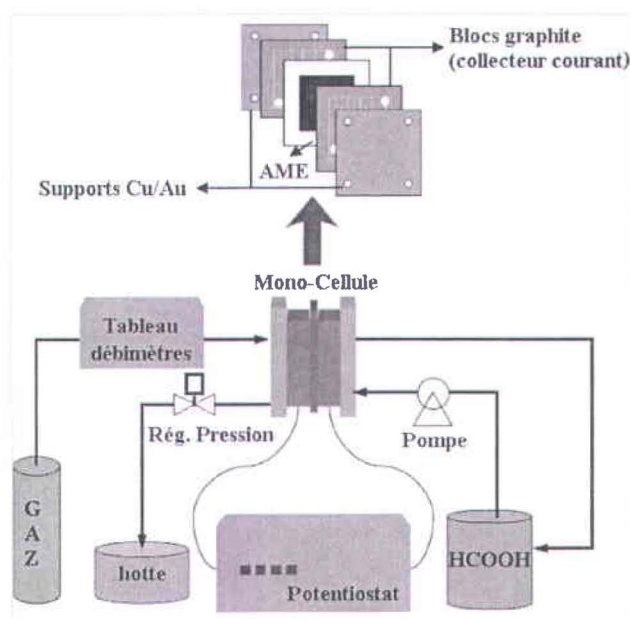


Figure II. 10. Schéma de description du banc de test pour les tests en pile.

1) Préparation de la membrane

Avant d'effectuer l'assemblage électrodes membrane et par la suite effectuer les tests en pile, la membrane de Nafion[®] et plus précisément du N117 (165 μm d'épaisseur) a été systématiquement nettoyée et pré-conditionnée. Tout d'abord, la membrane est débarrassée de ses impuretés en l'immergeant dans une solution de 3% H_2O_2 (portée à ébullition) durant 1h, puis rincée 1h dans de l'eau déionisée (également portée à ébullition). Par la suite, une étape de protonation de la membrane est effectuée. Elle consiste à suivre le même protocole que celui décrit précédemment mais en utilisant cette fois une solution de 1,2 M H_2SO_4 au lieu de la solution de H_2O_2 . Une fois ceci réalisé, la membrane est stockée (≤ 1 mois) dans un contenant fermé rempli d'eau déionisée avant d'être utilisée.

2) Préparation de l'assemblage électrodes membrane (AEM)

Cette étape consiste à assembler l'anode, la membrane et la cathode qui constituent le cœur de la pile. Dans un premier temps, un travail important a été effectué afin de déterminer les paramètres importants pour obtenir de bons résultats en pile fonctionnant avec de l'acide formique comme combustible [2]. Lors de cette phase d'optimisation de nos piles, nous avons utilisé divers types de matériaux commerciaux à la cathode. Il s'agit d'électrode déjà pré-assemblée c'est-à-dire que la couche de diffusion et la couche catalytique sont déjà mises en forme. Les matériaux commerciaux provenaient de la compagnie E-TeK, qui utilise un tissu de carbone recouvert des deux côtés de noir de carbone+téflon et nommé « double-sided V2 ELAT ». La couche catalytique est alors déposée sur une des faces. Durant la phase d'optimisation, nous avons utilisé des électrodes contenant du 20 %m Pt/C et du noir de Pt avec respectivement 0,35 et 3 mg de platine par cm^2 . Par la suite, tous les résultats présentés dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions ont été obtenus avec des cathodes de E-Tek contenant du 40 %m de Pt/C et 0,5 mg de Pt par cm^2 . Dans tous les cas, une fine couche d'environ 0,6-0,7 mg/cm^2 d'ionomère de Nafion[®] fut appliquée sur ces électrodes commerciales afin de leur assurer une bonne adhésion avec la membrane. Pour ce faire, la solution de 5 %m d'ionomère de Nafion[®] fut appliquée sur la couche

catalytique en utilisant un pinceau. Par la suite, la cathode fut placée durant 1h dans une étuve (85°C) sous vide (trompe à eau) afin d'évaporer les solvants de la solution d'ionomère.

Pour nos anodes, l'étape d'optimisation de nos piles pour les tests sous acide formique montre que l'utilisation d'un simple tissu de carbone est déterminante. En effet, à l'instar de l'eau, mais au contraire du méthanol et de l'éthanol, l'acide formique ne possède pas une grande affinité pour le carbone, ou plus généralement avec les supports Elat de E-TeK. Cette affirmation s'appuie sur les résultats obtenus lors de la simple expérience du dépôt d'une goutte de ces quatre liquides sur de l'Elat[®]. Si le méthanol et l'éthanol mouillent et pénètrent complètement l'électrode, dans le cas de l'acide formique ou de l'eau, une goutte déposée sur de l'Elat demeure à sa surface. Puisque l'acide formique mouille peu l'Elat[®], nous avons déposé les couches catalytiques anodiques directement sur la membrane de Nafion[®] afin de pouvoir utiliser des couches de diffusion plus « ouvertes ». Une telle stratégie s'est avérée être efficace quant aux performances en pile [2]. Notons que ce point déterminant pour élaborer les anodes de DFAFC est, à notre connaissance, non étudié dans la littérature, bien que son importance soit évoquée par d'autres auteurs [19].

En utilisant du tissu de carbone, nous avons alors décidé de déposer la couche catalytique sur un film de polyimide, puis de transférer cette couche sur la membrane lors de l'étape de l'assemblage sous presse. En procédant ainsi, la couche catalytique est directement déposée sur la membrane et non sur l'électrode de diffusion qui est ajoutée ultérieurement. Pour ce faire, nous avons placé un film de Kapton[®] (un polyimide) entre une plaque de ½ pouce d'aluminium et une plaque de ¼ pouce de téflon dans laquelle un trou cylindrique de 1,5 cm² est présent à l'endroit où l'on souhaite déposer la couche catalytique. Une deuxième plaque d'aluminium est utilisée par-dessous la plaque de téflon et est vissée dans la plaque d'aluminium du bas. Ceci permet de créer l'étanchéité entre le film de Kapton[®] et la plaque de téflon. Nos encres catalytiques anodiques sont alors déposées dans le trou circulaire de $\approx 0,9$ cm³ présent dans la plaque de téflon. L'encre est alors lentement évaporée (une nuit au réfrigérateur 4-5°C) ce qui permet de former un film homogène de couche catalytique sur un film de Kapton[®]. La couche catalytique anodique déposée sur le film Kapton[®] est alors placée sur une plaque de cuivre,

puis est recouverte par la membrane de Nafion[®] N117. La cathode de 1,14 cm² est alors placée sur la membrane en vis-à-vis de la couche catalytique anodique, puis une autre plaque de cuivre recouvre le tout. Ce sandwich est alors placé entre les deux mâchoires (maintenues à 140°C) d'une presse hydraulique. Après une période d'attente de 1 min, une pression de 1000 lb est exercée durant 40 secondes. Après avoir récupéré l'AEM, le film de Kapton[®] est alors pelé de la membrane ce qui permet d'observer que la partie de la couche catalytique en vis-à-vis de la cathode est bien déposée sur la membrane. Une coupe de cette AEM observée par microscopie électronique en balayage est présentée en figure II. 11.

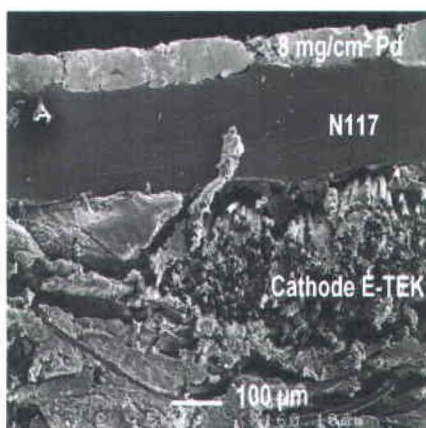


Figure II. 11. Visualisation par microscopie électronique à balayage d'une coupe d'une AEM dont la couche catalytique anodique (8 mg/cm² de noir de Pd) a été transférée sur le N117 lors de l'étape de pressage.

3) Essais en pile à combustible

Dans nos tests en pile, nos AEMs sont placées dans un dispositif mono-cellule, ce qui signifie qu'une seule AEM de 1,14 cm² est étudiée. Les paramètres de tests sous H₂/O₂ et HCOOH/O₂ furent de 500 sccm de O₂ (UHP, Praxair), 250 sccm de H₂ (UHP, Praxair) et 3 ml min⁻¹ de 10 M HCOOH (GFS. 88% ACS Grade). Avant d'entrer dans la pile, les gaz ont toujours été humidifiés en les faisant buller dans un dispositif contenant de l'eau-déionisée.

Comme le montre la figure II. 12, l'utilisation de Pt, PtRu ou bien de Pd comme catalyseur anodique ne modifie pas de manière importante les performances en piles sous H_2/O_2 puisque la densité de puissance de ces MEAs est relativement proche 293 mW/cm^2 (à $0,51 \text{ V}$) pour le Pt, 292 mW/cm^2 (à $0,50 \text{ V}$) pour le PtRu et 266 mW/cm^2 (à $0,47 \text{ V}$) pour le Pd. Les résultats présentés dans la figure II. 12 montrent très clairement que l'électro-oxydation de HCOOH crée une surtension importante dans nos piles HCOOH/ O_2 en comparaison des résultats obtenus sous H_2/O_2 . Les densités de puissance sont maintenant de 11 mW/cm^2 (à $0,21 \text{ V}$) pour le Pt, de 25 mW/cm^2 (à $0,22 \text{ V}$) pour le PtRu et de 100 mW/cm^2 (à $0,30 \text{ V}$) pour le Pd à l'anode. Nous constatons également que la nature du catalyseur est très importante sous HCOOH à l'inverse des tests effectués sous H_2 .

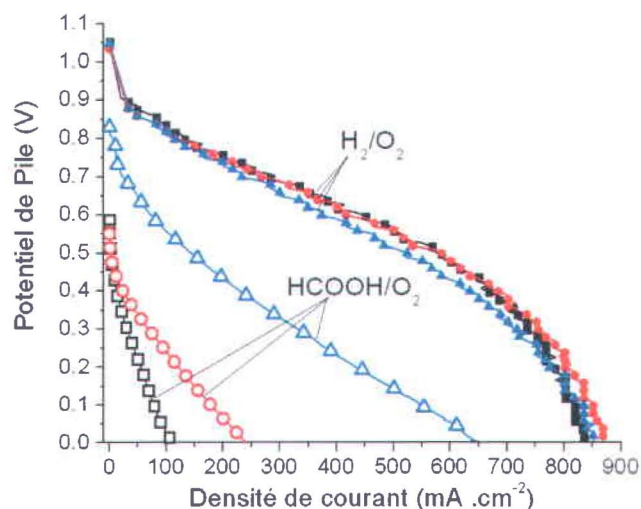


Figure II. 12 : courbes de polarisation sous H_2/O_2 (symboles pleins) et $10 \text{ M HCOOH}/O_2$ (symboles vides), à T_{amb} (293 K) des AEMs avec 3 mg.cm^{-2} de catalyseurs à l'anode pour du Pt (carrés noirs), du PtRu (cercles rouges) et du Pd (triangles bleus). Cathodes : 3 mg cm^{-2} Pt et membranes : N117.

Nous avons également effectué des tests sous HCOOH/ H_2 , l'acide formique alimentant toujours l'anode tandis que le H_2 alimente la cathode (cf Fig. II. 13). En procédant ainsi, et en utilisant la fonction galvanostat de notre BioLogic SP-150, on peut se servir de la cathode à la fois comme d'une électrode de référence et d'une contre électrode qui effectue la réaction de réduction des protons en hydrogène (R. 1), les protons provenant de la membrane (cf. Fig. II. 13). Cette mesure est largement employée

dans les caractérisations de pile à combustible qui utilisent un liquide à l'anode [19-21], car elle permet d'indiquer les performances de l'anode pour l'électro-oxydation en fonction du potentiel quasiment constant de la cathode. On peut tracer ainsi la densité de courant produite par l'anode en fonction de la surtension qui lui est appliquée.

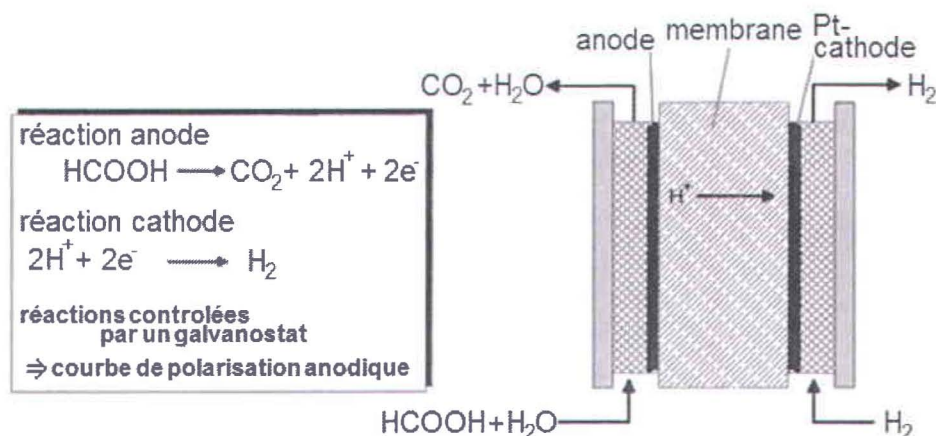


Figure II. 13. Principe schématique de la mesure expérimentale en pseudo demi-cellule d'une courbe de polarisation anodique.

Lors de nos tests sous HCOOH/H₂, quatre courbes de polarisation anodique entre 0 et 1,2 V vs H⁺/H₂ (aller-retour) ont été effectuées à 2,5 mV/s avant d'enregistrer notre courbe de polarisation anodique de 0 V vers 1,0 V vs H⁺/H₂ à 2,5 mV/s. Par la suite, la chute ohmique de nos AEMs, r_n , a été déterminée par spectroscopie d'impédance alors que la pile était en circuit ouvert. Cette mesure d'impédance consiste à mesurer la réponse en courant d'une perturbation sinusoïdale du potentiel ($\pm 7,5$ mV) de 100 kHz à 1 Hz (10 points par décade). La figure du diagramme de Nyquist ($-Z_{\text{imaginaire}}$ en fonction de $Z_{\text{réel}}$) est présentée dans la figure II. 14. La résistance de la AEM est déterminée en traçant la perpendiculaire au spectre aux hautes fréquences (MHz). L'intersection entre cette droite (courbe rouge Fig. II. 14) et l'axe de $Z_{\text{réel}}$ correspond à la résistance r_n [22]. Les résistances typiques des AEMs lors des tests sous HCOOH/H₂ furent de $0,4 \leq r_n \leq 0,5$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Dans les résultats présentés dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions, nous avons corrigé le potentiel en fonction de la chute ohmique, $E_{\text{corr}} = E + i r_n$, avec i en A/cm². Finalement des tests de stabilité, c'est-à-dire des mesures de chrono-ampérométrie à 0,5 V vs H⁺/H₂ furent effectués durant 60 min. Dans ce cas aucune correction du potentiel ne fut effectuée.

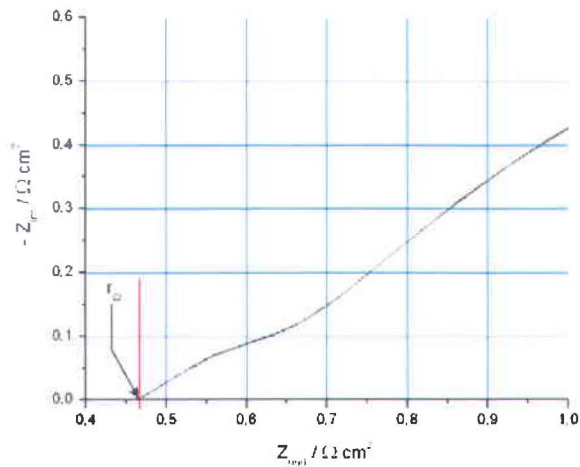


Figure II. 14. Diagramme de Nyquist du catalyseur Pt/C-CoPc mesuré à OCV dans une pile 10 M HCOOH/H₂.

4) Caractérisations physiques des catalyseurs

a) Microscopie électronique en transmission et à balayage

Afin de tenter de visualiser l'effet de l'imprégnation de phtalocyanines sur des poudres de Pd/C ou bien Pt/C nous avons utilisé la microscopie électronique. La longueur d'onde d'un électron étant plus faible que celle d'un photon dans le domaine visible cela permet d'obtenir des grossissements plus importants. Le faisceau électronique transmis interagit avec les atomes constituant l'échantillon, atomes qui produisent différentes sorte de rayonnement (cf. Fig. II. 15).

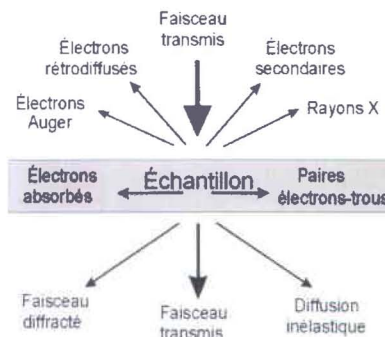


Figure II. 15. Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon analysé.

Nous avons utilisé deux types de microscopie, celle en transmission (MET) et celle à balayage (MEB) dont les schémas descriptifs sont donnés dans la figure II. 16. La microscopie électronique permet de visualiser nos échantillons, c'est à dire qu'on peut prendre des photos des échantillons. Le faisceau des électrons (qui sont accélérés) permet de former l'image de l'échantillon en contrôlant le faisceau par des lentilles électromagnétiques. Les images obtenues sont la résultante de l'interaction entre la matière et le faisceau d'électrons qui dans le cas du MET analyse le faisceau transmis (ou diffracté), tandis que pour le MEB l'analyse est faite sur les électrons secondaires (ou rétrodiffusés) émis par l'échantillon. Dans le cas du MEB le faisceau d'électron balaye la surface de l'échantillon afin de constituer l'image alors que dans le MET le faisceau ne fait que traverser l'échantillon et c'est l'existence d'électrons transmis de façon élastique et inélastique qui construit l'image.

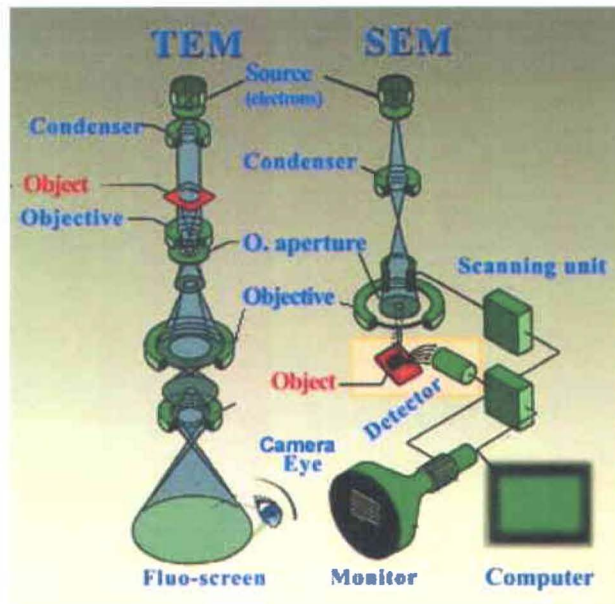


Figure II. 16. Schéma descriptif d'un MET (TEM) et d'un MEB (SEM).

Pour les analyses MET, nous avons utilisé un Jeol JEM-2100F qui est un microscope électronique en transmission analytique équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Capable d'une résolution en imagerie de 0,1 nm, ce microscope est également équipé d'un spectromètre à rayons X à sélection

d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique (analyse du spectre en énergie des rayons X émis par l'échantillon).

Pour les analyses MEB, nous avons utilisé un Jeol JSM-6300F qui est un microscope électronique en balayage analytique équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 30 kV. Capable d'une résolution en imagerie de 10 nm, ce microscope est également équipé d'un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique.

Afin de pouvoir observer les échantillons en transmission dans le MET, il faut préalablement les préparer. Usuellement des grilles de cuivre (sorte de tamis) recouvertes d'un film polymère sont utilisées. La poudre à analyser est très fréquemment déposée sur cette grille à partir de sa suspension dans un liquide afin de lui assurer une bonne dispersion sur la grille (éviter les gros agglomérats de poudre). Le liquide (méthanol ou l'éthanol) est évaporé avant que la grille contenant la poudre soit introduite dans le MET. Nos poudres de Pt/C et Pd/C peuvent oxyder le méthanol ou l'éthanol ce qui peut ensuite provoquer une combustion du noir de carbone. C'est pourquoi, au lieu de déposer nos poudres de Pt/C et Pd/C en utilisant la méthode conventionnelle mais dangereuse dans notre cas, nous avons tout simplement délicatement trempé les grilles de cuivre dans nos poudres sèches. Nous les avons par la suite légèrement débarrassées de l'excédent de poudre en utilisant un jet d'air comprimé avant de les introduire dans le MET. La préparation des échantillons MEB a consisté à déposer une petite quantité de nos poudres sur un ruban auto-collant de carbone.

b) Spectroscopie de photo-électron (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau, mais aussi la concentration, le degré d'oxydation et le type de liaison chimique qui existent pour les différents éléments présents sur cette surface. Les éléments détectables par XPS concernent tout le tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [23].

1) Principe de la technique

L'analyse d'un échantillon par XPS s'effectue dans le vide (10^{-10} mbar) et sous bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X, de 1 à 2 keV, tandis que l'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon est mesurée [24, 25].

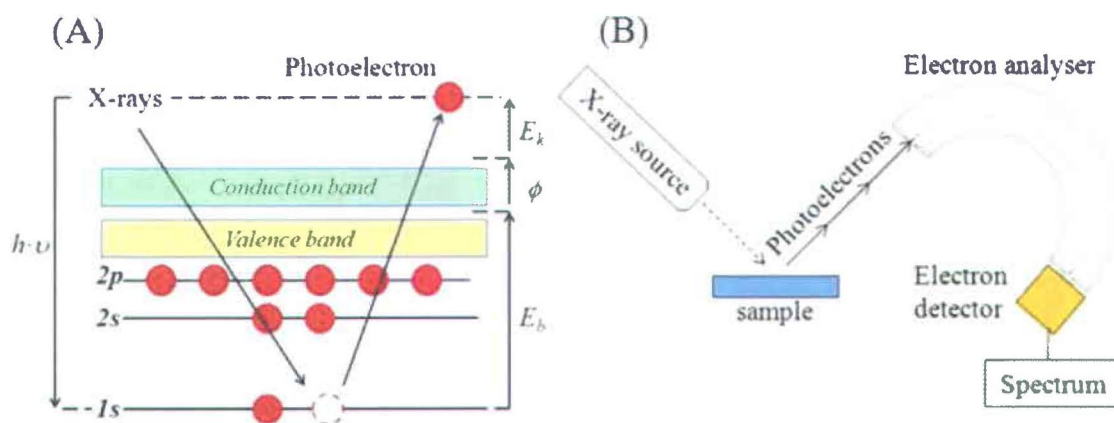


Figure II. 17. Schéma de l'effet photoélectrique (A) et dispositif expérimental pour la mesure XPS (B).

Lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau de rayon X d'énergie $h\nu$, (énergie $h\nu$ de 1486,6 eV avec la source monochromatique d'Al), l'absorption de cette énergie par les atomes de la surface de l'échantillon permet aux électrons de cœur, qui gravitent près des noyaux, de rompre l'attraction qui les maintient dans leurs orbitales (cf. Fig. II. 17 A). Lors de l'interaction entre le photon incident et l'atome,

une partie de l'énergie du photon sert à rompre la liaison entre l'électron et le noyau, appelée l'énergie de liaison. Ainsi, le photoélectron émis possède une énergie cinétique qui est égale à un facteur Φ près à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome. L'énergie de liaison dépend de l'interaction électron-noyau et chaque élément possède des énergies de liaison caractéristiques à ses niveaux énergétiques. L'énergie cinétique des photoélectrons est donc donnée par la relation suivante [24] :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi \quad (\text{Éq. 13})$$

- $h\nu$ est l'énergie du photon incident,
- E_l est l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau,
- E_c est l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté,
- Φ est la travail nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide.

Une fois dans le vide, les électrons sont collectés par un analyseur qui permet de détecter l'intensité des photo-électrons en fonction de l'énergie cinétique (cf. Fig. II. 17 B). Sachant que l'information qui nous intéresse est l'énergie de liaison E_l , en mesurant E_c , l'équation 13 permet de tracer un spectre en fonction des énergies de liaisons. Le spectre obtenu présente des pics dont la position en énergie est caractéristique du niveau énergétique des électrons dans les éléments dont ils proviennent et l'intensité de ces pics est proportionnelle à la quantité de l'élément dans l'échantillon. Une représentation d'un tel spectre est fournie dans la figure II. 18.

Notons que l'XPS est une technique de mesure surfacique car seuls les photoélectrons émis près de la surface possèdent une énergie cinétique suffisante pour s'échapper de l'échantillon et ainsi être détectés. En effet, le libre parcours moyen (λ) des électrons dans les solides varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons [25]. Les photoélectrons utilisés en XPS possèdent des énergies cinétiques de l'ordre de 200 à 1500 eV. La profondeur d'analyse du XPS étant considérée comme égale à 3λ , la profondeur d'analyse varie donc entre 1.5 et 6 nm [25].

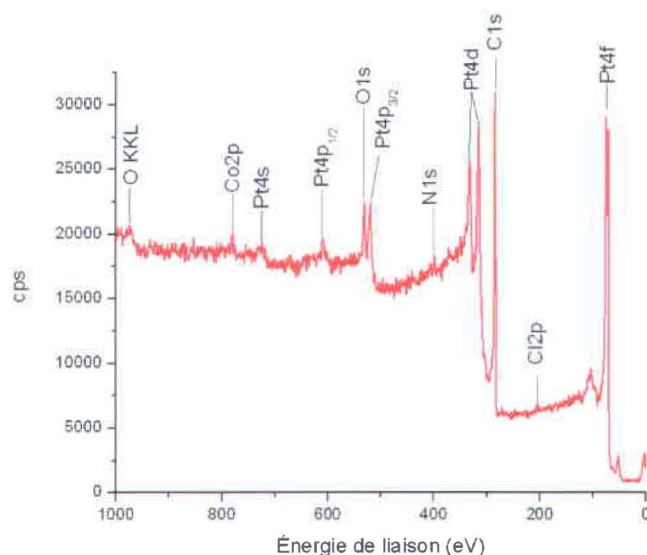


Figure II. 18. Survol par XPS d'un catalyseur Pt/C-CoPc.

Après un survol de l'échantillon (exemple donné dans la Fig. II. 18), on entreprend l'acquisition des spectres détaillés pour les régions d'intérêts, soit, dans notre étude, les régions qui couvrent les énergies de liaison du C1s, N1s et O1s, Pt4f, Co2p ou Fe2p. Ceci permet une analyse plus approfondie de ces éléments dans l'échantillon puisque l'environnement électronique d'un élément, c'est-à-dire son état d'oxydation et le type de liaisons chimiques dans lesquelles cet élément est impliqué, entraîne une légère variation de l'énergie de liaison du photoélectron. Cette caractéristique permet de déterminer l'état d'oxydation ou le type de liaison chimique de l'élément dans l'échantillon. Notons que l'interaction spin-orbite, notamment pour les électrons p, d et f, génère un décalage dans les niveaux d'énergie électroniques (que l'on observe par la séparation des raies spectrales) en raison de l'interaction entre le spin de l'électron et le champ électrique nucléaire du noyau dans lequel il se meut. On peut donner l'exemple du Pt avec le doublet $Pt4f_{7/2}$ et $Pt4f_{5/2}$ qui apparaît en figure II. 19.

2) Paramètres expérimentaux

Nous avons utilisé un spectromètre VG Escalab 2201-XL équipé d'une source monochromatique d'Al K α (1486,6 eV) opérée à un voltage de 10 kV et un courant de 20 mA. L'appareil est muni d'un analyseur hémisphérique avec un détecteur multicanaux et est réglé à un temps d'acquisition de 100 ms par canal (cf. Schéma Fig. II. 17). Les analyses ont été effectuées en mode de lentille LAXL (Large Area XL) avec une section analysée de 1 mm x 1 mm. La déconvolution des spectres XPS et la quantification ont été effectuées avec le logiciel CasaXPS (Casa Software Ltd.). La calibration de l'intensité a été automatiquement faite par le logiciel afin de tenir en compte de la fonction de travail de l'appareil à partir des valeurs lues dans le fichier.

3) Déconvolution des spectres

Le logiciel CASA a été utilisé pour effectuer la déconvolution des spectres des éléments étudiés. La première étape consiste à faire la soustraction d'une ligne de base définie par le modèle de Shirley [26]. Par la suite, une fonction de type Gaussien/Lorentzien est utilisée pour faire la déconvolution des pics en différents composants.

➤ Région Pt4f pour une poudre Pt/C.

La figure II. 19 présente le spectre de la région Pt4f avec la déconvolution des pics pour la poudre Pt/C étudiée dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions. Dans cette figure, le spectre expérimental est montré ainsi que la déconvolution des pics. Trois doublets représentent chacun les niveaux Pt4f_{7/2} et Pt4f_{5/2} des espèces Pt(0), Pt(II) (Pt(OH)₂ ou/et Pt(0) et Pt(IV) (PtO₂ ou/et Pt(OH)₄).

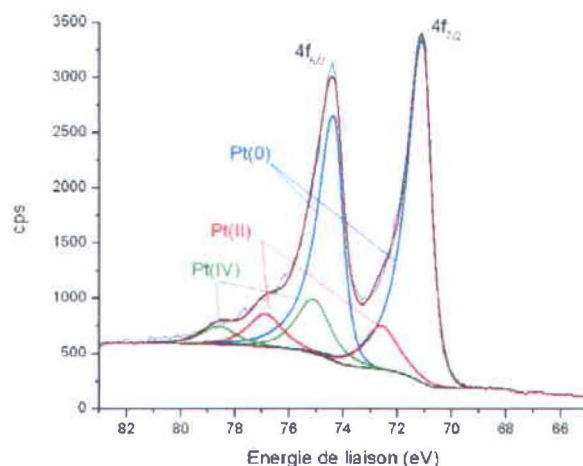


Figure II. 19. Déconvolution du spectre XPS de la région Pt4f pour une poudre Pt/C.

Le premier doublet de forte intensité, en bleu, représente du Pt métallique avec des énergies de liaison de Pt $4f_{7/2} = 71,06$ eV et Pt $4f_{5/2} = 74,33$ eV. Cette position correspond bien aux valeurs rapportées dans la littérature pour le Pt(0) [27-31]. De plus, la séparation des deux composants de ce doublet est de 3,3 eV, ce qui correspond bien à la valeur théorique de 3,33 eV [26]. Le rapport des aires intégrées Pt $4f_{5/2}$ /Pt $4f_{7/2}$ est de 0,75, en accord également avec la valeur théorique de 0,75 ($5/2:7/2 = 3:4$) [26]. Enfin, les pics du doublet de Pt(0) présentent une forte asymétrie vers des énergies de liaison élevées. Il s'agit d'un phénomène fréquent pour les métaux qui est causé par l'interaction entre les photoélectrons émis avec les électrons de la bande de conduction de l'atome. Une perte d'énergie cinétique continue des photoélectrons en résulte. Cela se traduit par une augmentation continue de l'énergie de liaison des photoélectrons et provoque donc une queue asymétrique du signal [26]. La fonction de type Gaussien/Lorentzien utilisée pour déconvoluer les pics a été modifiée par une fonction asymétrique afin de tenir compte de cette queue lorsque les composants Pt(0) ont été déconvolués. Le second doublet (symétrique) de plus faible intensité de la figure II. 19, en rouge, correspond à du Pt oxydé. Selon l'énergie de liaison des composants, soit Pt $4f_{7,2} = 72,6$ eV et Pt $4f_{5/2} = 76,9$ eV, ce

second doublet est assigné au Pt(II), en accord avec les énergies de liaison rapportées dans la littérature [27-31], cependant, la séparation des pics (4,3 eV) n'est plus en accord avec les valeurs théoriques [26] (le rapport des surfaces est de 0,75). A l'inverse, les pics en vert de Pt(IV), localisés à 75,1 et 78,6 eV ($\Delta E=3,5$ eV) sont bien espacés, par contre le rapport de surface de ces pics n'est plus que de 0,33. Bien que cette déconvolution des oxydes de Pt avec seulement deux doublets ne soit apparemment pas optimale, nous n'avons pas cherché à augmenter le nombre de déconvolution (par exemple différencier PtO et Pt(OH)₂) car cette distinction ne semble pas déterminante quant aux effets que nous avons étudiés.

➤ Région Co2p pour une poudre CoPc/C.

Comme le montre la figure II. 20, nous avons deconvolué la région Co2p avec deux pics dont le principal est situé à 780,5 eV tandis que le second est localisé à 782.2 eV. Selon la littérature [32-34], nous avons ici le signal de Co²⁺, ce qui est en parfait accord avec le fait qu'il s'agit du spectre de la CoPc imprégnée sur du noir de carbone sans qu'aucun traitement thermique ne soit effectué.

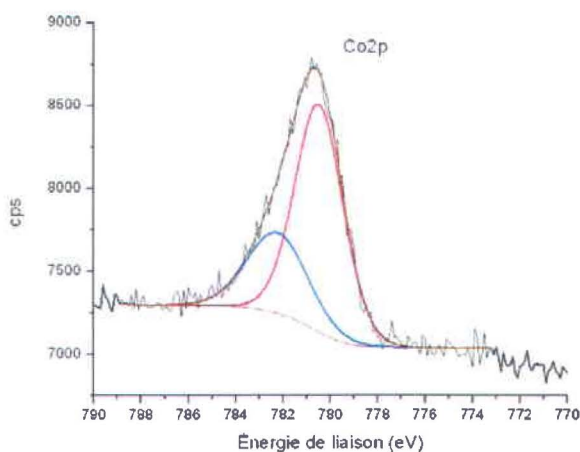


Figure II. 20. Déconvolution du spectre XPS de la région Co2p pour une poudre CoPc/C.

➤ Région C1s pour une poudre Pt/C.

Selon la littérature [35-38], la déconvolution du signal C1s montre 5 pics de carbone situés entre 280 et 300 eV. Le premier pic est situé à 284,6 eV et correspond au carbone graphitique de configuration sp^2 . Le pic à 285 eV représente les défauts présents dans la structure cristalline qui peuvent être générés par traitement chimique ou thermique [37]. Le carbone sous sa forme oxydée apparaît à 286,9 eV (alcool, éther) et à 288,3 eV (carboxyl, éther). A 290 eV, il s'agit des transitions $\pi-\pi^*$ des électrons du carbone dans les plans graphitiques [38]. La figure II. 21 illustre ces déconvolutions sur une poudre de Pt/C.

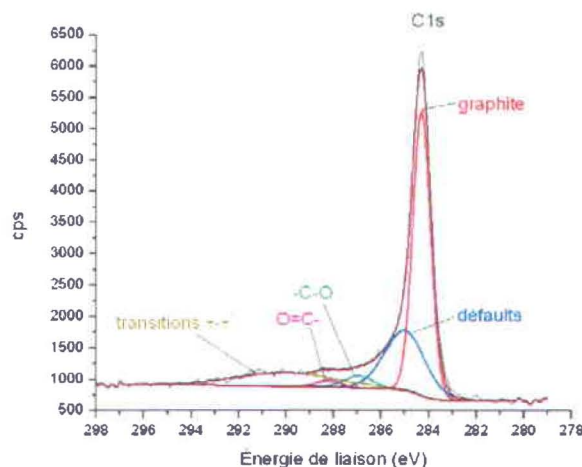


Figure II. 21. Déconvolution du spectre XPS de la région C1s pour une poudre Pt/C.

➤ Région N1s pour une poudre CoPc/C.

Comme le montre la figure II. 22, la région N1s peut être déconvoluée en 3 pics d'azote. En s'appuyant sur la littérature des phthalocyanines non pyrolysées, il est possible d'identifier ces 3 pics comme étant les suivants :

- Le premier pic à 398,8 eV correspond que dans le cas des phthalocyanines aux azotes pyrroliques du macrocycle [39-42].
- Le second pic à 401,1 eV correspondrait à des pics satellites reliés aux transitions $\pi-\pi^*$ dans le macrocycle [41-42].

- Le troisième pic à 403,8 eV représente l'azote oxydé issu de la combinaison de l'azote contenu dans le carbone avec de l'oxygène [43, 44].

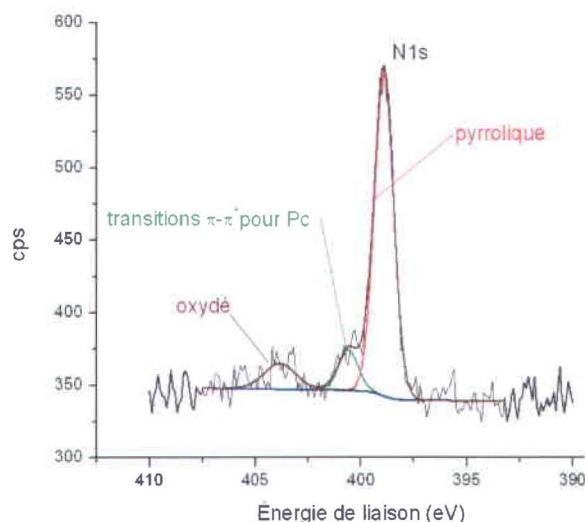


Figure II. 22. Déconvolution du spectre XPS de la région N1s pour une poudre CoPc/C.

5) Utilisation de verre conducteur comme support d'électrode

a) Dépôt de Pt par pulvérisation cathodique

1) Principe de la technique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la figure II. 23. Cette méthode de déposition est simple à mettre en œuvre et permet le dépôt de la plupart des oxydes et matériaux métalliques à température ambiante.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} à 10^{-7} torr (1 Torr = 1,33 mbar = 133 Pa). On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-

dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz réactif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O₂ ou de l'azote N₂.

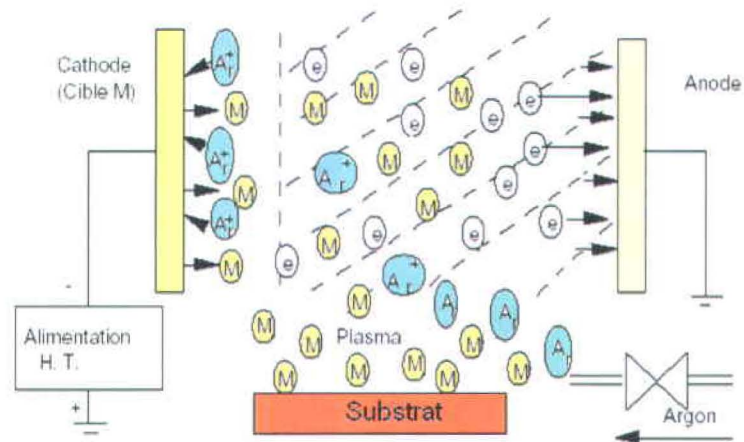


Figure II. 23. Schéma descriptif de la zone de pulvérisation cathodique.

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et d'un diamètre de 3 pouces. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 1 kV à 2 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Afin de générer le plasma, lors de l'injection du mélange de gaz, on augmente la pression résiduelle jusqu'à une valeur comprise entre 10^{-3} Torr et 1 Torr. Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage lumineux, le plasma froid, localisé entre les deux électrodes. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes. Le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- des cations qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce sous la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs (chocs inélastiques), contenus dans le gaz

luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. On peut également placer l'enceinte dans un champ magnétique. Ce champ tend alors à localiser le plasma par suite de l'action de la force de Lorentz sur les particules chargées. On peut ainsi augmenter la densité du plasma au voisinage de la cible, ce qui permet d'accroître l'efficacité du dispositif. Afin d'éviter l'accumulation de charge sur la cible, le signe de la polarisation anode-cathode est changé à haute vitesse. On parle de pulvérisation RF.

2) Paramètres expérimentaux

Nous avons utilisé un système de la compagnie Kurt J. Lesker, modèle CMS-18 situé dans la salle blanche du laboratoire LMN à l'INRS-ÉMT pour effectuer les dépôts de Pt. Ceux-ci ont été réalisés sur des lamelles de verre conducteur commercial (dépôt d'environ 100 nm de SnO₂). Durant le processus de dépôt le porte-échantillon, laissé à température ambiante, était en rotation afin d'obtenir des épaisseurs uniformes de Pt sur les couches de SnO₂.

Puissance de dépôt = 180W (Source RF)

- Pression de dépôt = 3 mTorr (Argon)
- Cible : Platine
- Taux de dépôt : $\tau = 0.9\text{\AA}/\text{sec}$ (selon les abaques de l'appareil).
- Durées: X₃ : 3min35sec (~15nm), X₂ :2min25sec (~10nm) et X₁ :1min13sec (~5nm)
- Nombre de dépôts = 6 lamelles rectangulaires de $\approx 9\text{ cm}^2$ + 1 morceau de référence.
- Nombre d'échantillons = 21 morceaux de SnO₂/Verre

b) Spectrophotométrie UV-Visible

1) Principe de la technique

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de spectrométrie d'absorption d'un corps en transmission en exploitant la faculté de ce corps à absorber certaines longueurs d'onde. L'absorption d'une longueur d'onde λ par un produit répond à la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu\rho x} \quad (\text{Éq. 14})$$

où

- I_0 est l'intensité incidente de la radiation λ , et I est l'intensité transmise ;
- μ est le coefficient d'absorption, qui dépend du produit et de λ ;
- ρ est la masse volumique du produit ;
- x est le chemin parcouru dans le produit.

ou encore :

$$A_\lambda = -\text{Log} \frac{I}{I_0} = \mu\rho x \quad (\text{Éq. 15})$$

où

- I / I_0 est la transmittance (sans unité).
- A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

Ainsi, en faisant varier la longueur d'onde du faisceau lumineux monochromatique incident, on est capable de tracer un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'un corps. Les pics d'absorption (*maxima* de μ) correspondent à des transitions électroniques (quantifiées), et sont donc caractéristiques de la nature des atomes du corps et des liaisons chimiques présentes dans ce dernier.

Nous nous sommes servi de cette technique afin de mesurer le spectre d'absorbance du dépôt de phtalocyanine sur des électrodes de SnO₂ (chapitre IV Partie Résultats et discussions), ou bien détecter la présence de phtalocyanine/porphyrine sur des films de Pt déposés sur du SnO₂ (chapitre VI Partie Résultats et discussions). En effet, les porphyrines et les phtalocyanines sont des macrocycles hautement conjugués qui possèdent respectivement 26 et 18 électrons π . Les transitions électroniques π - π^* de ces électrons entre les orbitales liantes et anti-liantes leur confèrent des propriétés

d'absorption du rayonnement visible abondamment étudiées [45-49]. Par exemple, un spectre d'absorption de la H₂Pc est présenté dans la figure II. 24. Les bandes caractéristiques de ces macrocycles sont la bande de Soret (bleu et proche UV) et les bandes Q (rouge et proche infra-rouge). La position des bandes Q est la signature propre de ces macrocycles car leur structure électronique est influencée par :

- le métal central, sa nature, sa coordination et son état d'oxydation (Fig. II. 24A)
- les groupements de substitution du macrocycle (Fig. II. 24B).
- l'aggrégation des macrocycles (Fig. II. 24C).

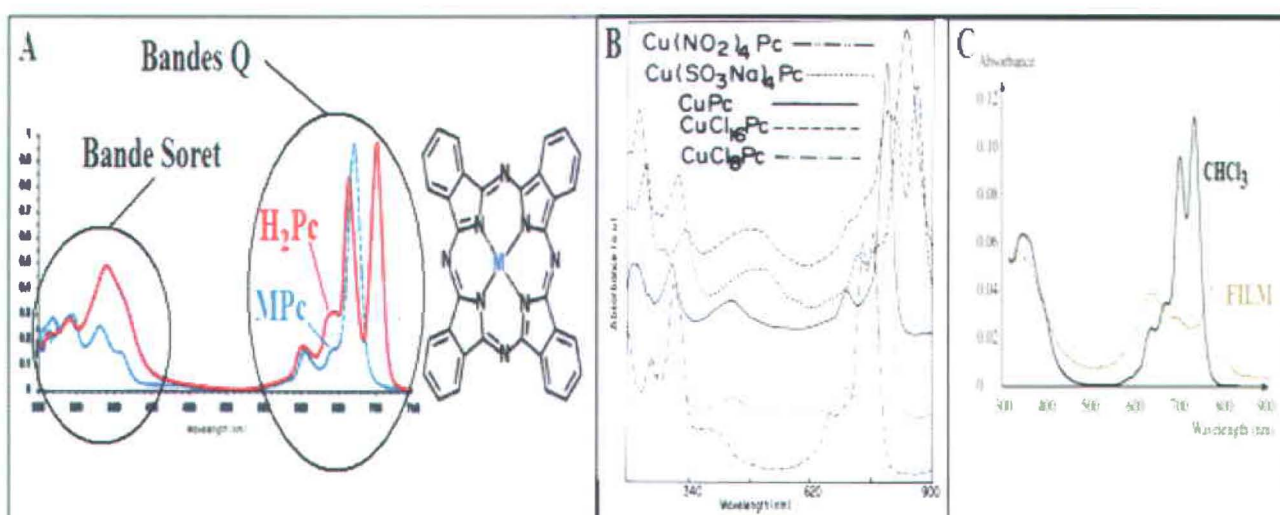


Figure II. 24. (A) Structure et Spectres d'absorbance UV-visible de H₂Pc et de MPc. [50]
(B) Spectres d'absorbance de CuPc dans H₂SO₄ avec divers substituants sur le macrocycle. [51]
(C) Spectre d'absorbance de la H₂Pc dans du chloroforme et dans un film. [52]

2) Paramètres expérimentaux

Pour effectuer nos mesures des spectres d'absorption UV-visible, nous avons utilisé deux types de spectrophotomètre. Leur principe de fonctionnement est identique et est illustré dans le schéma ci-dessous.

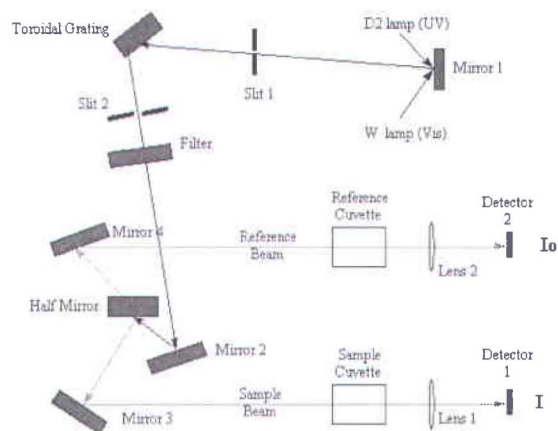


Figure II. 25. Schéma descriptif du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.

Pour les tests effectués en solution H₂O-déionisée, nous avons utilisé des cellules de quartz que nous avons positionnées dans un Hitachi (model 100-60). Nous avons également utilisé cet appareil pour les résultats présentés dans le chapitre IV de la partie Résultats et discussions. Lorsque nous avons tenté de mesurer la présence d'un film de FeTSPc ou FeTSPP sur le Pt, nous avons alors utilisé un appareil plus sensible de la compagnie Varian, le 5000 ultraviolet UV-Vis-NIR spectrophotometer.

Lorsque nous avons travaillé avec des films, nous avons utilisé des électrodes de SnO₂ car ces dernières ne présentent pas de pic d'absorbance dans le spectre visible (400-800 nm). Nous avons fixé nos lamelles de SnO₂ sur l'emplacement des cuvettes de Quartz, le film étudié faisant toujours face au détecteur (cf. Fig. II. 25).

Bibliographie :

- [1]: S. M. Bayliss, S. Heutz, G. Rumbles and T. S. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3673 (1999).
- [2]: R. Chenitz and J-P. Dodelet, *ECS Transactions*, **16**, 647 (2008).
- [3]: R. D. Morgan, J. L. Haan, R. I. Masel, *J. Pow. Sour.*, **195**, 6405 (2010).
- [4]: H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 9 (2005).
- [5]: L. A. Zook, J. Leddy, *Anal. Chem.*, **68**, 3793 (1996).
- [6]: "The Elements", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition), David R. Lide, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [7]: W. Sheng, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1529 (2010).
- [8]: D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, in *Electrochemistry for Chemists*, D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, Editors, 2nd Edition, John Wiley, New York, 1995.
- [9]: G. Jerkiewicz, *Electrocatalysis*, **1**, 179 (2010).
- [10]: B. E. Conway, *Progress in Surface Science*, **49**, 331 (1995).
- [11]: T. R. Ralph, G. A. Hards, and J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, and M. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3845 (1997).
- [12]: P. N. Ross, in *ELECTROCATALYSIS*, J. Lipkowski, P. N. Ross, Editors, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [13]: A. Cuesta, A. Couto, A. Rincón, M.C. Pérez, A. López-Cudero, C. Gutiérrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **586**, 184 (2006).
- [14]: A.J. Bard and L.R. Faulkner, in *Electrochemical methods; fundamentals and applications*, A.J. Bard and L.R. Faulkner, Editors, 2nd Edition, pp. 335-344, Wiley-India, New Delhi (2006).
- [15]: U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).
- [16]: http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html?mobile=false.
- [17]: "Diffusion coefficients in liquids at infinite dilution" and "Diffusion of gases in water", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition), David R. Lide, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [18]: J.L. Haan, R.I. Masel, *Electrochimica Acta*, **54**, 4073 (2008).
- [19]: S. Uhm, H. J. Lee and J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9326 (2009).
- [20]: G. Li, P.G. Pickup, *Electrochimica Acta*, **49**, 4119 (2004).
- [21]: S.C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, P. Zelenay, *Electrochimica Acta*, **47**, 3741 (2002).
- [22]: M. Baldauf, W. Preidel, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 781 (2001).
- [23]: R. O'Hayre, S.W. Cha, W. Colella and F.B. Prinz in "Fuel cell fundamentals", John Wiley & Sons, New York (2006), pp. 209-224.
- [24]: J. Lynch, "Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels", Technip, 2001
- [25]: J.B. Lumsden, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy" in *ASM Handbook, Vol. 10: Materials Characterization*, ASM International, Materials Park, OH, 1986, pp. 568-580.
- [26]: J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy In Catalyst, An Introduction*, VCH Publishers, New York, 1993, pp. 37-60.
- [27]: D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972).
- [28]: F. A. de Bruijn, G. B. Marin, J. W. Niemantsverdriet, W. H. M. Visscher, J. A. R. van Veen, *Surface and Interface Analysis*, **19**, 537 (1992).

- [29]: T.L. Barr, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1801 (1978).
- [30]: Y. Lu and R. G. Reddy, *Electrochimica Acta*, **52**, 2562 (2007).
- [31]: A. S. Arico, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, *Applied Surface*, **172**, 33, (2001).
- [32]: A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde, *J. Electroanal. Chem.*, **504**, 111 (2001).
- [33]: J.L. Gautier, J. F. Marco, M. Gracia, J. R. Gancedo, V. de la Garza Guadarrama, H. Nguen-Cong, P. Chartier, *Electrochimica Acta*, **48**, 119 (2002).
- [34]: J.L. Gautier, E. Ríos, M. Gracia, J.F. Marco, J.R. Gancedo, *Thin Solid Films*, **311**, 51 (1997).
- [35]: www.lasurface.com
- [36]: N.M. Rodriguez, P. E. Anderson, A. Wootsch, U. Wild, R. Schlögl, and Z. Paál, *Journal of catalysis*, **197**, 365 (2001).
- [37]: V. Alderucci, L. Pino, P. L. Antonucci, W. Roh, J. Cho, H. Kim, D. L. Cocke, and V. Antonucci, *Mater. Chem. Phys.*, **41**, 9 (1995).
- [38]: H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon*, **42**, 1713 (2004).
- [39]: F. Harnisch, N. Savastenko, F. Zhao, H. Steffen, V. Brüser, U. Schröder, *J. of power sources*, **193**, 86 (2009).
- [40]: B. Adolphie, O. Berger, W-J. Fischer, *Applied Surface Science*, **179**, 102 (2001).
- [41]: A. Ruocco, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2016 (2008).
- [42]: H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, *Surface Science*, **515**, 491, (2002).
- [43]: S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. R. He, *Carbon*, **33**, 587 (1995).
- [44]: H. Schniers, J. Friedel, P. Streubel, R. Hesse, R. Kopsel, *Carbon*, **37**, 1965 (1999).
- [45]: J. Casanovas, J. M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, J. M. Jimenez-mateos, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8071 (1996).
- [46]: C.C. Leznoff and A.B.P. Lever. In: C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, Editors, *Phtalocyanines Properties and Applications*, Volumes I, VCH, New York (1989).
- [47]: L'Her and Pondaven, in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Editors, Volume 16, Chapter 104, Academic Press, San Diego (2003).
- [48]: M. J. Cook and I. Chambier, in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Editors, Volume 17, Chapter 108, Academic Press, San Diego (2003).
- [49]: M. Gouterman, in *The Porphyrins, Physical chemistry, Part A, Volume III*, D. Dolphin, Editor, Chapter I: Optical Spectra and Electronic Structures of Porphyrins and Related Rings, Academic Press, New York (1978).
- [50]: C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Chem. Rec.*, **8**, 75 (2008).
- [51]: S. Seelan, M. S. Agashe, D. Srinivas, S. Sivasanker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **168**, 61 (2001).
- [52]: S. Kasap, P. Capper, in *Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2006, S. Kasap, P. Capper, Editors, Chapter 54: Organic Materials for Chemical Sensing, pp 1245, Springer, New York (2006).

Étude des effets de l'imprégnation de phtalocyanines sur Pt/C et Pd/C sur l'électro-oxydation de HCOOH.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'électro-oxydation de l'acide formique sur des poudres commerciales de nanoparticules de Pd ou bien de Pt supportées sur noir de carbone. Par la suite, nous étudierons l'effet de l'imprégnation de phtalocyanines sur ces mêmes catalyseurs et les effets de cette imprégnation sur l'électro-oxydation de l'acide formique. Les phtalocyanines étudiées dans ce chapitre sont la phtalocyanine d'hydrogène (H₂Pc), celle de manganèse (MnPc), celle de fer (FePc), celle de cobalt (CoPc), celle de nickel (NiPc) et celle de cuivre (CuPc).

1) Électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C et le Pd/C.

Dans la figure III. 1A sont présentées les voltammétries cycliques pour une électrode de Pd/C dans une solution désaérée de 0,1 M HClO₄ seule (cercles pleins) et avec 10 mM de HCOOH en solution (cercles vides). Comme on peut le constater, lors du balayage positif (de 0,05 à 1,3 V vs RHE), l'acide formique commence à être électro-oxydé sur le Pd dès 0,15 V vs RHE (cercles vides). Ceci est en pleine zone de désorption des protons sur le Pd tel que l'on peut le discerner dans la voltampérométrie obtenue dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ (cercles pleins Fig. III. 1A). Lorsque 10 mM de HCOOH sont présents en solution, lors du balayage positif, au-delà de 0,15 V vs RHE, le courant d'oxydation augmente abruptement jusqu'à 0,45 V vs RHE où il atteint son maximum puis diminue progressivement jusqu'à 0,8 V. Après 0,8 V la diminution du courant d'oxydation de HCOOH sur le Pd est encore plus importante puisque pour 1,1 V et au-delà, le Pd/C ne produit plus de courant d'oxydation. Nous pouvons ainsi constater que la formation d'oxydes sur les nanoparticules de Pd rend difficile (et impossible si la couche d'oxyde est trop importante) l'électro-oxydation de HCOOH. Lors du balayage négatif, le courant d'oxydation de HCOOH sur Pd/C augmente conjointement avec la réduction de la couche d'oxydes de Pd qui fut formée durant le balayage positif. Un maximum est atteint à 0,55 V, puis le courant provenant de l'oxydation de HCOOH décroît progressivement jusque dans la zone d'adsorption des protons sur Pd.

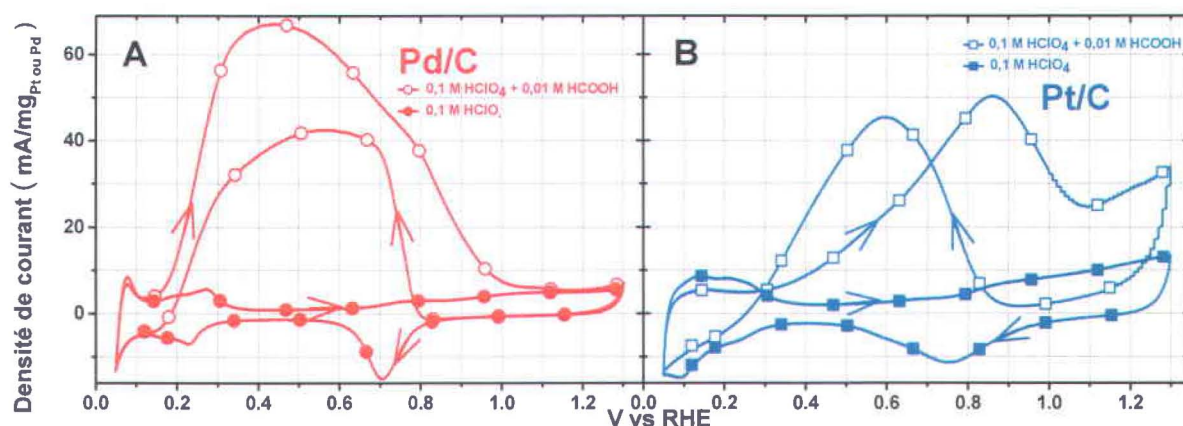


Figure III. 1. Voltammétries cycliques dans 0,1 M HClO₄ avec et sans 10 mM de HCOOH sur du (A) 20 %m Pd/C et du (B) 30 %m Pt/C. Mesures effectuées entre 0,05 et 1,3 V vs RHE à 10 mV/s et 1500 rpm sous N₂.

L'électro-oxydation de HCOOH sur une électrode de Pt/C (carrés vides Fig. III. 1B) ne présente pas le même profil de voltampérométrie que dans le cas d'une électrode de Pd/C (cercles vides Fig. III. 1A). Lors du balayage positif, l'acide formique commence à être électro-oxydé sur le Pt à $\approx 0,25$ V vs RHE. Ceci se situe à la fin de la zone de désorption des protons sur le Pt tel que l'on peut le discerner dans la voltampérométrie obtenue dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ (carrés pleins Fig. III. 1B). De plus, le courant provenant de l'oxydation de HCOOH sur les nanoparticules de Pt croît lentement pour atteindre un maximum à $\approx 0,85$ V vs RHE. Au-delà de ce potentiel, tout comme nous l'avons observé pour le Pd, la présence d'oxydes de Pt fait chuter le courant d'oxydation obtenu en présence de 10 mM de HCOOH en solution. Finalement, lors du balayage négatif l'électro-oxydation de HCOOH débute lorsque les oxydes de Pt commencent à être réduits. Ainsi, à partir de $\approx 0,9$ V, le courant d'oxydation augmente abruptement pour atteindre un maximum à 0,6 V, puis diminue par la suite jusqu'au début de la zone d'adsorption des protons sur le Pt (0,3 V). Les résultats électrochimiques présentés dans les figures III. 1A et 1B respectivement sur Pd/C et Pt/C montrent clairement que le palladium est un meilleur catalyseur que le platine pour l'électro-oxydation de HCOOH puisque, pour une densité de courant donnée la surtension nécessaire pour l'obtenir est plus faible dans le cas des électrodes de Pd/C que de Pt/C. Ce dernier point est d'une importance majeure puisque cela conditionne les performances d'une pile à combustible

lorsque l'anode est alimentée avec de l'acide formique. En effet, plus les surtensions pour produire un courant d'oxydation sont élevées, plus les performances en pile seront médiocres. Afin de mettre en perspective l'électro-oxydation de HCOOH en pile, nous avons également testé nos électrodes de Pd/C et Pt/C pour l'oxydation de H₂ ou encore la réduction d'O₂ dans un électrolyte acide. Le couple H₂/O₂ constitue respectivement le combustible et le comburant usuel dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

2) Électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C et le Pd/C en présence de H₂, O₂ et CO₂.

Les figures III. 2A et 2B qui correspondent aux résultats de Pd/C dans HClO₄ permettent de dégager trois conclusions. Le Pd oxyde le H₂ quasiment sans surtensions (courbe noire Fig. III. 2A) et de manière stable (courbe noire Fig. III. 2B). A partir de la zone de formation des oxydes, au delà de 0,8 V vs RHE, la formation d'oxydes de Pd diminue le courant d'oxydation de H₂. Lorsque du CO₂ est bullé en solution (courbe rouge Fig. III. 2A), sur la plage de potentiels étudiés ici, nous pouvons constater que ce dernier peut être considéré comme un gaz inerte car en comparaison des mesures effectuées sous N₂ (courbe verte Fig. III. 2A), aucun pic d'oxydation ou de réduction supplémentaire n'est apparu durant les voltammétries cycliques. Il en est de même quant aux mesures de chrono-ampérométries à 0,5 V vs RHE avec la courbe rouge dans la figure III. 2B qui est complètement superposée à celle obtenue sous N₂ (courbe verte Fig. III. 2B). Nous constatons également que le Pd réduit l'O₂ pour des potentiels inférieurs à 1,05 V vs RHE lors du balayage positif et 0,85 V lors du balayage négatif (courbe bleue Fig. III. 2A), et ceci de manière stable (courbe bleue Fig. III. 2B). La différence entre les balayages aller et retour pour la réduction de l'O₂ est liée à la présence d'oxydes de Pd. Lorsque ces derniers commencent à se former pour des potentiels supérieurs à 0,8 V, la réaction de réduction de l'O₂ continue d'avoir lieu sur les sites de Pd non oxydé, jusqu'à 1,05 V. Au contraire, lors du balayage négatif, il faut réduire les oxydes formés préalablement pour de nouveau réduire l'O₂, d'où cette différence dans les surtensions.

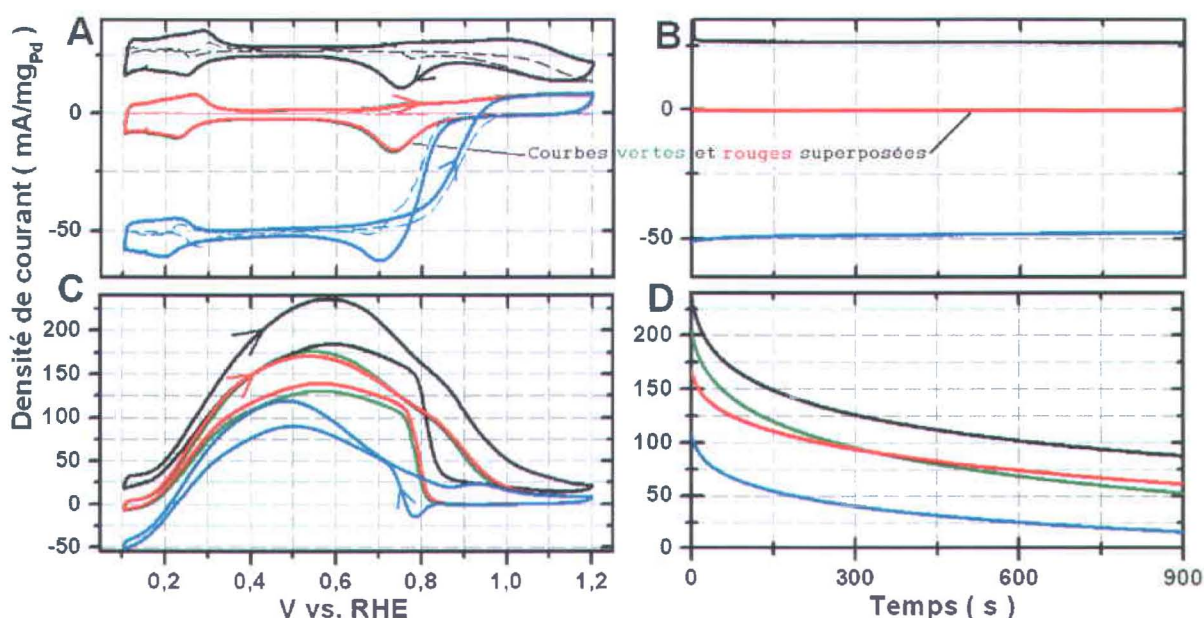


Figure III. 2. Effet pour le 20 %m Pd/C de différents gaz, H_2 (lignes noires), CO_2 (lignes rouges), O_2 (lignes bleues) et N_2 (lignes vertes), lors de voltammétries cycliques et de chrono-ampérométries dans 0,1 M HClO_4 seul (A, B) et avec 50 mM HCOOH (C, D). Mesures effectuées à 1500 rpm entre 0,005 et 1,3 V vs RHE à 10 mV/s (voltammétries cycliques) et 0,5 V vs RHE (chrono-ampérométries). Fig. III. 2A, en pointillés les courants obtenus sous N_2 sont soustraits.

Lorsque 50 mM de HCOOH sont ajoutés à l'électrolyte de 0,1 M HClO_4 sous N_2 (courbe verte Fig. III. 2C), nous mesurons la même allure de voltampérogramme que lorsque 10 mM de HCOOH (Fig. III. 1A) étaient présents en solution. Seule l'intensité du courant d'oxydation obtenu varie (quasiment proportionnellement avec la concentration de HCOOH). De plus, comme nous l'avons observé dans HClO_4 seul, il n'existe quasiment aucune différence pour les mesures effectuées sous N_2 ou sous CO_2 , autant durant les tests de voltampérométries entre 0,1 et 1,2 V vs RHE que durant les tests de chrono-ampérométries effectués à 0,5 V vs RHE (respectivement courbes verte et rouge dans Figs. III. 2C et 2D). Ces résultats obtenus sous N_2 et sous CO_2 permettent ainsi de conclure que la diffusion de CO_2 produit par l'électro-oxxydation de HCOOH dans un électrolyte saturé en CO_2 ne semble pas être un paramètre limitant dans nos tests. Par ailleurs, durant ces tests où le potentiel est fixe, nous constatons que l'électrode de Pd/C n'est pas en mesure de produire un courant d'oxydation stable. Les résultats obtenus en

présence d'une solution saturée en H_2 (courbes noires Figs. III. 2C et 2D) montrent très clairement que les courants d'oxydation de HCOOH et de H_2 s'additionnent sur nos électrodes de Pd/C. En effet, la CV noire dans la figure III. 2 C, ou bien la courbe de chrono-ampérométrie noire dans la figure III. 2D sont toutes deux décalées ($\approx + 25$ mA/mg_{Pd}) par rapport à celles obtenues sous N_2 (courbes vertes Figs. III. 2C et 2D). Ainsi, nous pouvons affirmer que la réaction d'électro-oxydation de H_2 sur le Pd se fait plus tôt et plus rapidement que celle de HCOOH sur le Pd. De la même manière, en présence d' O_2 (courbes bleues Figs. III. 2C et 2D), nous montrons que des courants de réduction de l' O_2 s'additionnent à ceux d'oxydation de HCOOH durant la CV entre 0,1 et 1,0 V vs RHE ou bien durant le test de chrono-ampérométrie ($\approx - 50$ mA/mg_{Pd}).

En conclusion, nous pouvons affirmer qu'aucuns des gaz étudiés ici, à savoir H_2 , CO_2 et O_2 ne modifient l'électrochimie de HCOOH sur le Pd. On notera cependant qu'il est beaucoup plus simple pour le Pd d'oxyder du H_2 ou bien réduire du O_2 que d'oxyder du HCOOH. Il semblerait ainsi que la réaction d'oxydation de HCOOH soit la réaction électrochimique la plus difficile à effectuer sur nos électrodes de Pd/C.

Les figures III. 3A et 3B qui correspondent aux résultats de Pt/C dans $HClO_4$ permettent de dégager les trois mêmes conclusions que dans le cas de Pd/C, à savoir:

- le Pt oxyde le H_2 quasiment sans surtensions (courbe noire Fig. III. 3A), de manière stable (courbe noire Fig. III. 3B). A partir de la zone de formation des oxydes, quasiment au delà de 1,0 V vs RHE, la formation de PtO_x empêche légèrement cette oxydation.
- Le CO_2 peut être considéré comme un gaz inerte, de la même manière que N_2 , lors des voltamétries cycliques dans $HClO_4$ puisque aucune différence n'apparaît lorsque N_2 est remplacé par CO_2 .
- Le Pt réduit l' O_2 pour des potentiels inférieurs à 1,1 V vs RHE lors du balayage positif et 1,0 V lors du balayage négatif (CV bleue figure III. 3A), de manière stable (courbe bleue figure III. 3B). Tout comme pour le Pd préalablement, la différence entre les balayages aller et retour pour la réduction de l' O_2 est liée à la présence d'oxydes de Pt.

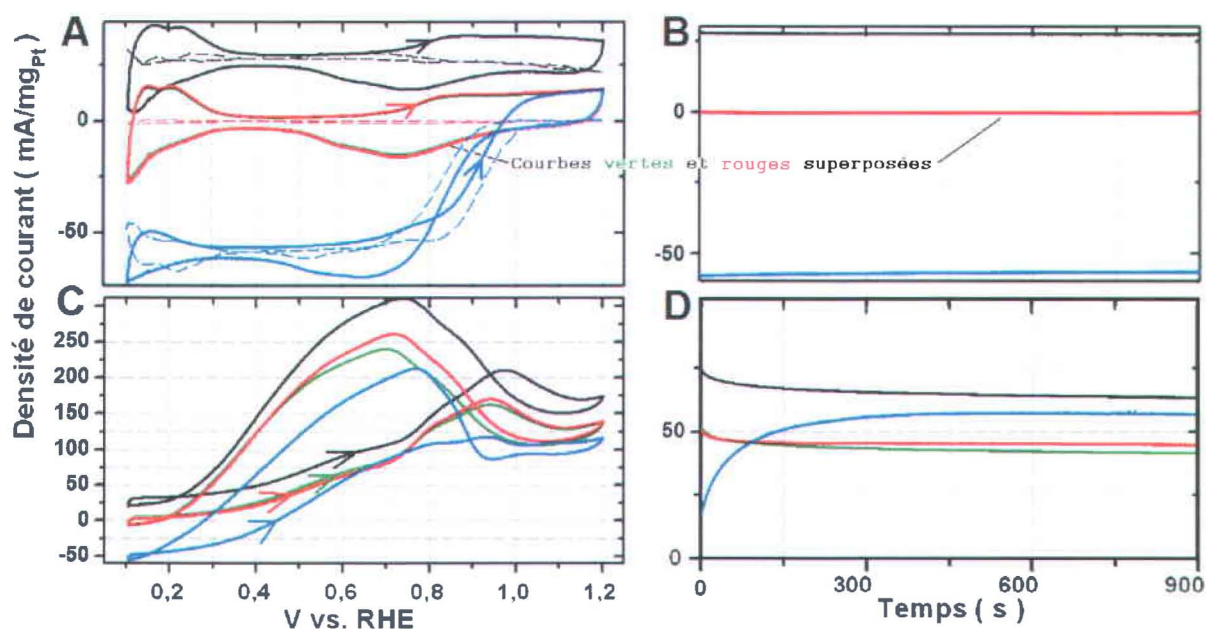


Figure III. 3. Effet pour le 30 %m Pt/C de différents gaz, H₂ (lignes noires), CO₂ (lignes rouges), O₂ (lignes bleues) et N₂ (lignes vertes), lors de voltammétries cycliques et de chrono-ampérométries dans 0,1 M HClO₄ seul (A, B) et avec 50 mM HCOOH (C, D). Mesures effectuées à 1500 rpm entre 0,005 et 1,3 V vs RHE à 10 mV/s (voltammétries cycliques) et 0,5 V vs RHE (chrono-ampérométries). Fig. III. 3A, en pointillés les courants obtenus sous N₂ sont soustraits.

A l'instar des résultats obtenus pour le Pd/C, l'électro-oxydation de 50 mM de HCOOH sur du Pt/C sous N₂ (courbe noire Fig. III. 3C) possède la même allure que le voltampérogramme obtenu sous 10 mM de HCOOH (Fig. III. 1A). On note également les mêmes tendances que pour le Pd/C avec le Pt/C lorsque les mesures sont effectuées sous CO₂ et H₂. Quasiment aucune différence n'est observée pour l'oxydation de HCOOH en présence de N₂ ou de CO₂ (ligne rouge Fig. III. 3C), alors que 25 mA/mg_{Pt} environ de courant d'oxydation s'ajoutent à la courbe d'oxydation de HCOOH en présence de H₂ (ligne noire Fig. III. 3C). Nous pouvons donc affirmer qu'aucuns des gaz cités ici, à savoir H₂ et CO₂ ne modifient l'électrochimie de HCOOH sur le Pt. Nos résultats en figure III. 3D montrent qu'il existe toutefois une différence majeure entre le Pt/C et le Pd/C pour l'électro-oxydation de HCOOH. En effet, toujours sous N₂, CO₂ et H₂, les mesures de chrono-ampérométries effectuées à 0,5 V vs RHE (cf. Fig. III. 3D) révèlent

que le Pt/C produit moins de courant au début de l'expérimentation que le Pd/C (facteur 3-4). Cependant, le courant produit par le Pt/C est beaucoup plus stable au cours du temps, à tel point qu'en fin d'expérimentation (900 secondes), ces deux catalyseurs produisent quasiment la même densité de courant sous N₂, CO₂ ou bien H₂ (respectivement courbes vertes, rouges et noires Figs. III. 2D et 3D). Ainsi, si dans un premier temps on peut affirmer que le Pt/C est un moins bon électro-catalyseur que le Pd/C pour l'oxydation de HCOOH, le Pt/C produit un courant d'oxydation plus stable.

Mais ceci n'est pas la seule différence. En effet, l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C peut se faire suivant plusieurs chemins réactionnels au contraire du Pd/C. Cette différence est révélée par les mesures effectuées sous O₂ avec le Pt/C (courbes bleues Fig. III. 3C et 3D) avec 50 mM de HCOOH qui sont de nature différente de celles sous N₂ (courbes vertes Fig. III. 3C et 3D). Durant les mesures de voltammétries cycliques, lors du balayage positif, l'augmentation progressive du courant d'oxydation est plus importante sous O₂ que sous N₂ puisque la différence entre les mesures sous N₂ et O₂, est de -50 mA/mg_{Pt} à 0,1 V alors qu'elle devient nulle à 0,7 V vs RHE. Rappelons qu'à 0,7 V tout comme à 0,1 V vs RHE, notre électrode de Pt/C atteint toujours le courant limite de diffusion de réduction d'O₂ (courbe bleue Fig. III. 3A), ce qui signifie que nous aurions dû toujours avoir une différence de -50 mA/mg_{Pt} pour la densité de courant d'oxydation de HCOOH à 0,7 V vs RHE mesuré en présence d'O₂ ou de N₂. De plus, pour la première fois dans cette étude, les courbes de chrono-ampérométries à 0,5 V vs RHE obtenues sous O₂ sont très différentes de celles obtenues sous N₂. On observe que, si le courant obtenu sous O₂ (courbe bleue Fig. III. 3C) est initialement plus faible que sous N₂ (courbe verte Fig. III. 3C), soit une différence de -50 mA/mg_{Pt}, assez rapidement (90 secondes en Fig. III. 3D), cette différence devient nulle, puis devient positive ultérieurement (+ 15 mA/mg_{Pt}) pour se stabiliser jusqu'à la fin de l'expérimentation. Ainsi la présence d'O₂, qui est une espèce que l'on peut réduire électrochimiquement sur le Pt/C (courbes bleues Figs. III. 3A et 3B) permet de produire plus de courant d'oxydation lors de l'électro-oxydation de HCOOH alors que, tel que nous l'avions observé avec le Pd/C, nous aurions dû plutôt nous attendre à une diminution des courants d'oxydation (par addition avec les courant de réduction d'O₂). L'électro-oxydation de HCOOH est connue pour suivre deux chemins réactionnels tels que Capon et Parsons

l'ont initialement décrit [1-2], à savoir : l'oxydation directe de HCOOH en CO₂ qui est une déhydrogénation et l'oxydation indirecte durant laquelle le HCOOH se dissocie chimiquement en CO par une déshydratation sur la surface du catalyseur. Ces deux voies sont présentées dans les équations 1 et 2.

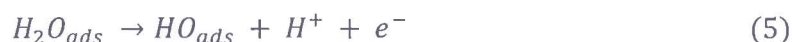
Déshydrogénation (oxydation directe) :



Déshydratation (oxydation indirecte) :



Notons que le CO adsorbé sur la surface du catalyseur formé durant la deshydratation de HCOOH peut-être oxydé chimiquement (équations (3) et (4), [3]) ou bien électrochimiquement (équations (5) et (6)).



Nous verrons plus loin dans ce chapitre que le Pd/C et le Pt/C peuvent électro-oxxyder le CO adsorbé respectivement à 0,89 et 0,78 V vs RHE (potentiels de pic d'oxydation du CO_{ads}). Aux potentiels inférieurs, notamment à 0,5 V vs RHE, le Pd/C et le Pt/C n'effectuent pas l'électro-oxxydation du CO_{ads}. La raison étant que la formation électro-chimique d'oxydes de Pd ou bien Pt, indispensable pour l'électro-oxxydation de CO_{ads} (équations (5) et (6)), a lieu seulement à partir d'environ 0,65 V vs RHE (courbes vertes Figs. III. 2A et 3A). Ainsi, avec le Pt/C qui voit son activité augmenter pour l'électro-oxxydation de HCOOH en présence d'O₂ (lignes bleues Figs. III. 3C et 3D), nous pouvons affirmer que du CO est adsorbé sur la surface du Pt et que ce dernier est oxxydé chimiquement en présence d'O₂ (équations (3) et (4)). D'ailleurs, cette oxxydation chimique du CO_{ads} avec de l'O₂ a déjà été abondamment étudiée lors de l'oxxydation de H₂ mélangé à du CO (afin de simuler du H₂ réformé à partir d'hydrocarbure), autant en cellule électrochimique [4-5], que directement dans le gaz injecté à l'anode d'une pile à combustible à membrane polymère échangeuse de protons [6-7]. Précisons ici que dans

ces études l'idée fut d'éliminer le CO_{ads} qui est usuellement considéré comme un poison pour le Pt car, tant qu'il n'est pas oxydé (à hauts potentiels vs RHE), il empêche l'adsorption et l'électro-oxydation d'autres molécules telles que H_2 , ou bien HCOOH dans le cas qui nous occupe.

A l'inverse, nos mesures sous O_2 avec le Pd/C (lignes bleues Figs. III. 2C et 2D) pour lesquelles aucune amélioration n'est observée montrent que le CO ne semble pas être présent sur la surface du Pd lorsque l'on procède à l'électro-oxydation de HCOOH . Parallèlement, l'instabilité du courant d'oxydation de HCOOH sur nos électrodes de Pd/C observée dans la figure III. 2D alors que de l'oxygène est présent en solution nous permet d'affirmer que la formation de CO_{ads} ne serait pas à l'origine de cette instabilité. Nos résultats rejoignent donc ceux de nombreux auteurs [8-16], bien que d'autres auteurs pensent mesurer la présence de CO_{ads} sur le Pd après l'électro-oxydation de HCOOH [17].

Finalement, pour résumer cette partie, nous avons montré que lors de nos mesures en cellule électrochimique la présence d'un électrolyte saturé en CO_2 ne semble pas affecter les réactions électrochimiques d'oxydation de HCOOH , autant pour nos électrodes de Pd/C que de Pt/C. De plus, étant le produit final de l'oxydation de HCOOH , la désorption puis la diffusion du CO_2 n'apparaît pas être un facteur limitant dans nos électrodes. Dans le cas du H_2 , on constate que la réaction d'oxydation de ce gaz est très largement facilitée sur le Pt ou bien le Pd par rapport à celle de HCOOH . Il en est de même pour la réduction de l' O_2 . Il existe cependant une différence fondamentale entre le Pt et le Pd en utilisant O_2 . En présence d' O_2 , l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt est nettement facilitée alors que ce n'est pas le cas pour le Pd. La formation de CO sur le Pt en présence de HCOOH (oxydation indirecte) est la source d'une telle différence puisque sur le Pd l'électro-oxydation de HCOOH semble être exclusivement directe.

Nous allons maintenant voir que l'imprégnation de phtalocyanines sur le Pd/C (Fig. III. 4) ou bien le Pt/C (Fig. III. 5) peuvent modifier la réponse électrochimique de ces catalyseurs pour l'oxydation de HCOOH .

3) Imprégnation de phtalocyanines sur le Pt/C et le Pd/C.

a) Effet des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd/C.

Lorsque des phtalocyanines sont imprégnées sur des poudres de Pd/C et qu'ensuite ces poudres de Pd/C-MPc (M= H₂-, Mn-, Fe-, Co-, Ni- et Cu-) sont testées pour l'électro-oxydation de 10 mM de HCOOH (Fig. III. 4), nous remarquons que pour toutes ces électrodes de Pd/C-MPc l'allure des voltammogrammes est très peu modifiée en comparaison de celui du Pd/C seul.

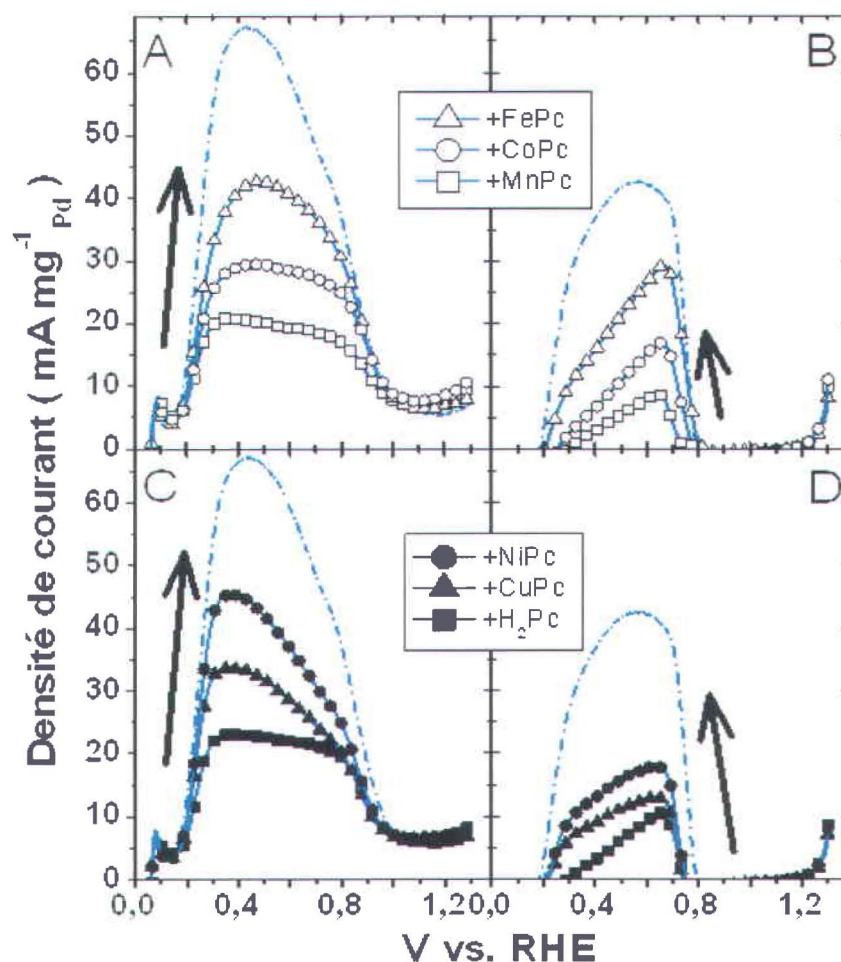


Figure III. 4. Voltammétries cycliques du 20 %m Pd/C seul (pointillés) et sur 20 %m Pd/C imprégné de 1 %m de métal (M) inclus dans des phtalocyanines (MPc) : FePc, CoPc, MnPc (A, B) et NiPc, CuPc, H₂Pc (C, D). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 3^{ème} cycle. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure III. 1.

L'imprégnation de phtalocyanines sur le Pd/C a pour conséquence de faire diminuer les densités de courant obtenues ($\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}$) autant durant le balayage positif que celui négatif. Ainsi, l'effet de ces différentes phtalocyanines sur le Pd/C semble être limité à une diminution de la surface active d'atomes de palladium pour l'adsorption et l'électro-oxydation de HCOOH alors que la capacité du Pd à effectuer majoritairement l'oxydation directe de HCOOH, ne semble pas modifiée. Nous verrons plus tard dans ce chapitre avec les résultats en pile que la présence de phtalocyanine sur le Pd/C ne modifie pas non plus l'instabilité du Pd vis-à-vis de l'oxydation de HCOOH.

b) Effet des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C.

A l'inverse des électrodes de Pd/C-MPc, les allures des voltammogrammes obtenus pour l'électro-oxydation de 10 mM de HCOOH (Fig. III. 5) avec les électrodes de Pt/C-MPc, en fonction du métal central de la phtalocyanines, peuvent être différentes du voltammogramme de Pt/C seul. Lors du balayage positif (Fig. III. 5A), nous constatons que les électrodes Pt/C-CoPc (cercles Fig. III. 5A), Pt/C-MnPc (carrés Fig. III. 5A), Pt/C-FePc (triangles Fig. III. 5A) débutent l'électro-oxydation de HCOOH 100 mV plus tôt que le Pt/C seul. De plus, toujours lors du balayage positif, dans la zone de potentiels compris entre 0,05 et 0,5 V vs RHE, où le Pt/C seul produit peu de courant d'oxydation, les électrodes de Pt/C-CoPc, Pt/C-MnPc et Pt/C-FePc produisent une plus grande quantité de courant, ce qui entraîne un fort élargissement du pic d'oxydation. Ainsi, la présence de ces trois phtalocyanines (MnPc, FePc et CoPc) dans nos électrodes de Pt/C permet d'améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt. Nous notons toutefois que ces électrodes de Pt/-MPc produisent des maxima d'oxydation inférieurs à ceux de Pt/C seul, selon l'ordre suivant : Pt/C > Pt/C-CoPc > Pt/C-MnPc > Pt/C-FePc. Ce même ordre quant aux maxima de courant d'oxydation est observé lors du balayage négatif (Fig. III. 5B), alors que dans ce cas l'élargissement des pics d'oxydation entre Pt/C-MPc et Pt/C n'est plus observé.

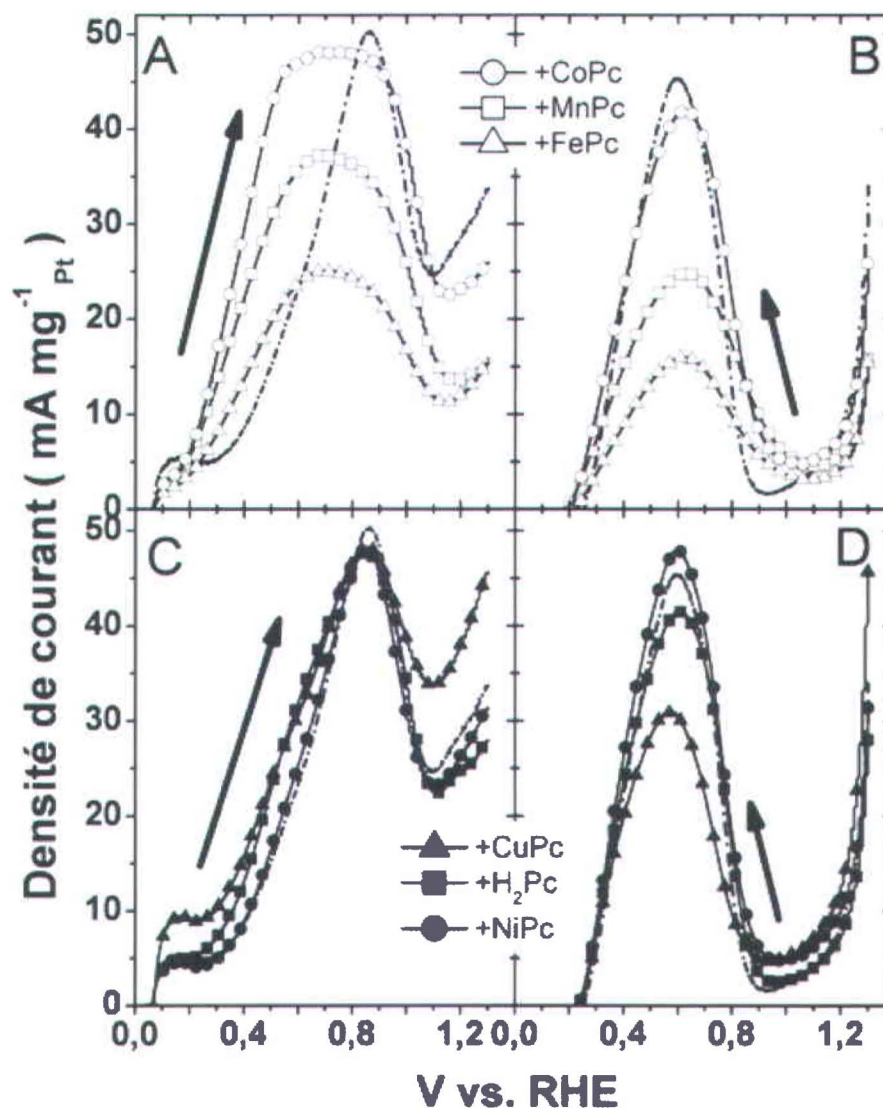


Figure III. 5. Voltammétries cycliques du 30 %m Pt/C seul (pointillés) et sur 30 %m Pt/C imprégné de 1 %m de métal (M) inclus dans des phtalocyanines (MPc) : FePc, CoPc, MnPc (A, B) et NiPc, CuPc, H₂Pc (C, D). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 3^{ème} cycle. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure III. 1.

Il est intéressant de constater que lorsque l'on utilise de la H₂Pc, de la NiPc ou bien de la CuPc (Figs. III. 5C et 5D), l'amélioration observée précédemment n'est plus présente, ce qui signifie que la nature du métal central des phtalocyanines semble importante quant aux mécanismes qui permettent d'améliorer l'électro-oxydation de

HCOOH sur le Pt. Une étude beaucoup plus approfondie sur le mécanisme et le rôle de la CoPc sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt est effectuée dans les chapitres IV et V. Nous observons donc une dépendance quant au métal central des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt dans le cas des électrodes Pt/C-MPc, alors qu'une telle dépendance est inexistante avec les électrodes de Pd/C-MPc. Puisque nous avons montré qu'au contraire du Pd, le Pt pouvait procéder à l'électro-oxydation indirecte de HCOOH (équation (2)), ceci nous a poussés à nous intéresser au rôle de ces MPc sur l'électro-oxydation de CO_{ads} . Nous avons également étudié l'activité de la CoPc sur l'électro-oxydation de CO ou bien de HCOOH.

c) Effet des phtalocyanines pour l'électro-oxydation de CO sur le Pd/C et le Pt/C.

Dans la réaction d'électro-oxydation du CO_{ads} présentée dans les équations (5) et (6), la présence sur le catalyseur de groupes hydroxyles à proximité du CO_{ads} est nécessaire. Une stratégie pour faciliter l'électro-oxydation du CO_{ads} sur le Pt est d'allier le Pt avec un autre métal dont la caractéristique est de pouvoir former des groupes hydroxyles à sa surface à des potentiels inférieurs à ceux auxquels ils sont formés sur le Pt (Éq. (5)). Ce mécanisme de promotion, nommé mécanisme bi-fonctionnel, a été initialement proposé par Watanabe et Motoo [18] avec l'alliage de Pt-Ru. Cet alliage de Pt-Ru a été abondamment étudié car sa tolérance à l'empoisonnement au CO en fait un matériau de choix comme électro-catalyseur anodique dans les piles à combustible [19-22]. Toujours pour cet alliage, il a également été montré que la présence de ruthénium avait un effet électronique sur le Pt, ce qui affaiblissait l'énergie de liaison du CO sur le Pt [23-26]. Ce mécanisme électronique, qui modifie la chimisorption du CO sur le Pt, ainsi que la formation favorisée d'hydroxyle sur le Ru sont deux effets conjointement acceptés pour expliquer la tolérance au CO du Pt-Ru sous la terminologie de mécanisme pseudo-bi-fonctionnel [26-30]. Nous avons alors comparé les performances de nos matériaux Pd/C-MPc et Pt/C-MPc à celles du Pd/C, Pt/C et Pt-Ru/C pour l'électro-oxydation de CO_{ads} afin de déterminer si la présence de phtalocyanines et ses effets sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt pouvaient être assimilés à un mécanisme

pseudo-bifonctionnel. Pour ce faire, tous les matériaux cités précédemment ont été cyclés deux fois entre 0,05 et 1,3 V vs RHE dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ puis, afin de procéder à l'empoisonnement par le CO, le potentiel fut maintenu à 0,5 V vs RHE (0,3 V pour le Pt-Ru/C) durant 40 minutes, tandis que du CO puis du N₂ furent bullés dans la solution durant 20 min chacun. Par la suite, une voltammétrie cyclique fut enregistrée entre 0,05 et 1,3 V vs RHE afin de mesurer le voltammogramme avec du CO_{ads}. Les résultats pour le Pd/C, Pt/C, Pt/C-CoPc et Pt-Ru/C sont présentés dans la figure III. 6A.

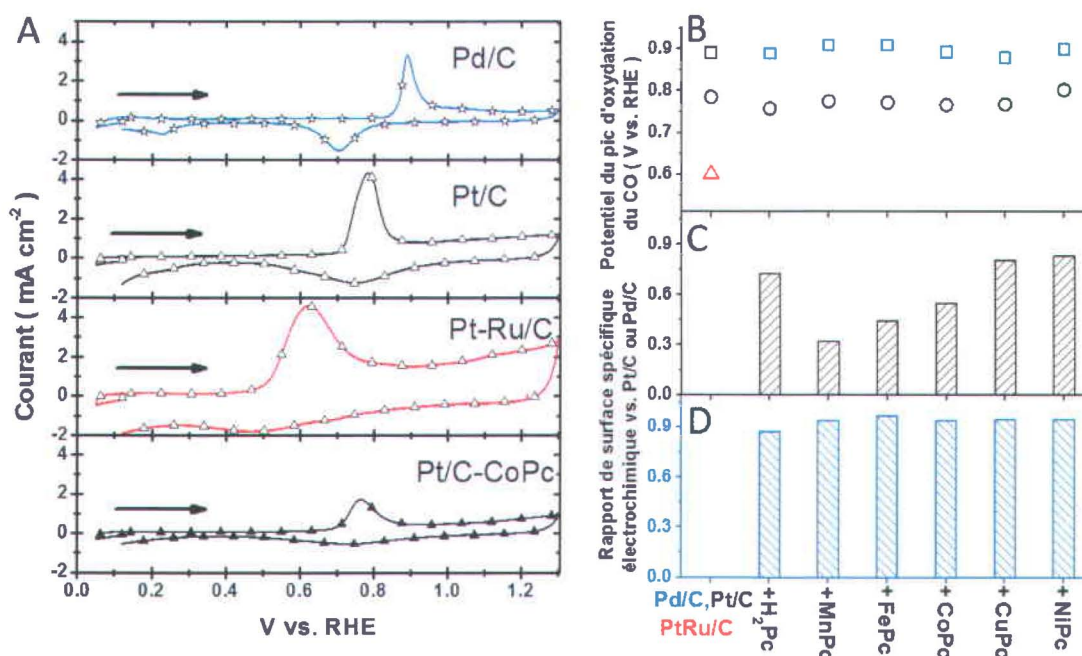


Figure III. 6. (A) Premières voltammétries cycliques dans 0,1 M HClO₄ à 10 mV/s et sous N₂ après adsorption de CO pour 20 %m Pd/C, 30 %m Pt/C, 20 %m Pt-Ru/C et 20 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co).

(B) Potentiels de pic d'oxydation du CO_{ads} sur du Pd/C et Pd/C-MPc (carrés bleus), Pt/C et Pt/C-MPc (cercles noirs) et Pt-Ru/C (triangle rouge).

Rapport des charges des pics d'oxydation du CO_{ads} entre (C) Pd/C-MPc et Pd/C, ainsi que (D) Pt/C-MPc et Pt/C.

En comparant les 4 voltammogrammes de la figure III. 6A, on peut constater que :

- (i) le pic d'oxydation du CO_{ads} apparaît ≈ 100 mV plus tard pour le Pd/C que pour le Pt/C,
- (ii) le pic d'oxydation du CO_{ads} apparaît ≈ 200 mV plus tôt pour le Pt-Ru/C que pour le Pt/C,
- (iii) il n'y a quasiment aucune différence quant au potentiel du pic d'oxydation du CO_{ads} entre Pt/C-CoPc et Pt/C. Dans les figures III. 6B, 6C et 6D sont résumés tous les résultats avec les différentes phtalocyanines de cette étude pour le potentiel de pic d'oxydation du CO_{ads} (Fig. III. 6B) et le rapport des surfaces recouvertes par le CO_{ads} entre les Pt/C-MPc et Pt/C (Fig. III. 6C) mais aussi pour Pd/C-MPc et Pd/C (Fig. III. 6D). La figure III. 6A permet de confirmer que le Pt-Ru/C est bien un catalyseur bifonctionnel pour l'oxydation du CO_{ads} avec un potentiel de pic de 0,6 V vs RHE. Tous les catalyseurs contenant des phtalocyanines, Pd/C-MPc et Pt/C-MPc (figure III. 6B), ne le sont pas, puisque nous observons une quasi-invariance quant au potentiel de pic en comparaison de ceux du Pd/C (0,89 V vs RHE) ou bien du Pt/C (0,78 V vs RHE). L'électro-oxydation de CO_{ads} n'est donc pas facilitée sur les catalyseurs contenant de la phtalocyanine, et ceci indépendamment du métal central des phtalocyanines. Si ce résultat est en adéquation avec les résultats obtenus sous HCOOH avec le Pd/C, puisque ce dernier procède à l'électro-oxydation directe de HCOOH, il est beaucoup plus surprenant avec le Pt/C, puisque ce dernier effectue également l'oxydation indirecte de HCOOH alors que nous avons observé une amélioration de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C-CoPc, le Pt/C-MnPc et le Pt/C-FePc. Nous en concluons ainsi que cette amélioration des performances électrochimiques obtenues avec le Pt/C-CoPc, le Pt/C-MnPc et le Pt/C-FePc n'est absolument pas reliée à l'oxydation indirecte de HCOOH. L'analyse du rapport des surfaces électrochimiques actives mesurées par recouvrement du CO_{ads} (mesure de la charge du pic d'oxydation) dans les figures III. 6C et 6D montre que les variations les plus importantes concernent le Pt/C-CoPc, Pt/C-MnPc et Pt/C-FePc avec respectivement des valeurs de 0,55, 0,44 et 0,33. Tous les autres catalyseurs, Pt/C-H₂Pc, Pt/C-NiPc, Pt/C-CuPc et tous les Pd/C-MPc ont des valeurs de rapport supérieures à 0,75. Ainsi, il semblerait qu'une corrélation s'établisse entre activité des électrodes de Pt/C-MPc pour HCOOH et recouvrement de ces mêmes électrodes de CO_{ads} . A l'inverse, il est surprenant de constater que la variation de recouvrement par CO_{ads} avec les électrodes de Pd/C-MPc soit si faible car cela contredit nos observations de la figure III. 4 où nous

avons émis l'hypothèse d'une diminution de la surface active de Pd pour l'électro-oxydation de HCOOH en présence de phtalocyanines.

En résumé, ces expériences avec le CO_{ads} nous permettent d'affirmer que la présence de phtalocyanines, indépendamment du métal central, ne permet pas une électro-oxydation plus facile du CO qui se serait formé par adsorption dissociative (Éq. (2)) de HCOOH sur le Pt ou bien le Pd. Une telle affirmation est soutenue par les résultats présentés dans la figure III. 7 où les balayages positifs de voltammétries cycliques entre 0,05 et 1,3 V pour Pd/C, Pt/C, Pt/C-CoPc et Pt-Ru/C sont présentés. En effet, nous pouvons voir dans cette figure III. 7 que l'amélioration des performances pour l'électro-oxydation de HCOOH observée avec l'électrode de Pt/C-CoPc (étoiles noires) se situe entre celles de Pd/C (triangles bleus) et celles de Pt-Ru/C (carrés verts).

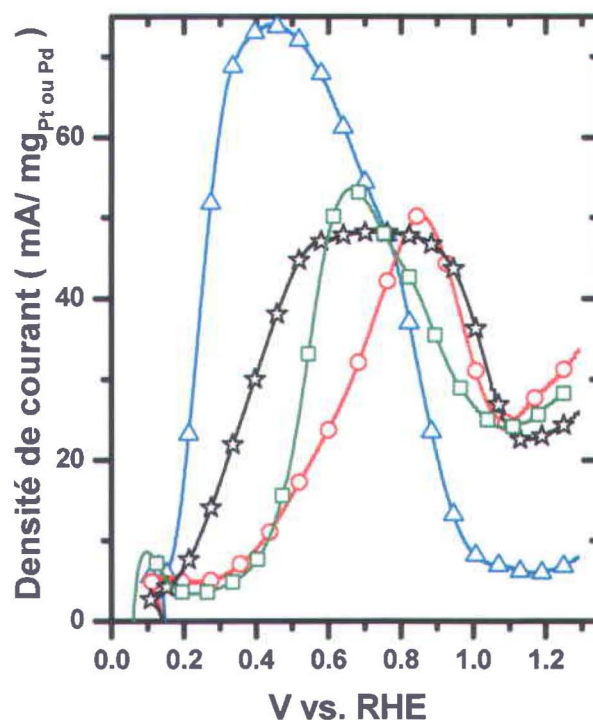


Figure III. 7. Représentation du balayage positif des voltammétries cycliques du 20 %m Pd/C (triangles bleus), 30 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co) (étoiles noires), 20 %m Pt-Ru/C (carrés verts), 30 %m Pt/C (cercles rouges). Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure III. 1.

Puisque nous avons montré que le Pd/C n'effectuait pas l'électro-oxydation indirecte de HCOOH et que le Pt-Ru était très efficace pour électro-oxyder du CO_{ads}, nous pouvons donc affirmer que les améliorations de performances électrochimiques liées à la présence de CoPc (ou bien MnPc et FePc) sur du Pt/C concernent la réaction d'oxydation directe de HCOOH.

d) Électro-oxydation de HCOOH et du CO sur la CoPc/C

Un point important à aborder quant aux phtalocyanines, et plus précisément avec la CoPc puisque c'est lors de l'imprégnation de cette dernière que nous avons obtenu les meilleurs résultats pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C, consiste à vérifier leur capacité intrinsèque à effectuer l'électro-oxydation de CO ou bien de HCOOH lorsque la CoPc est imprégnée sur du noir de carbone seul, notée CoPc/C (cf. Fig. III. 8).

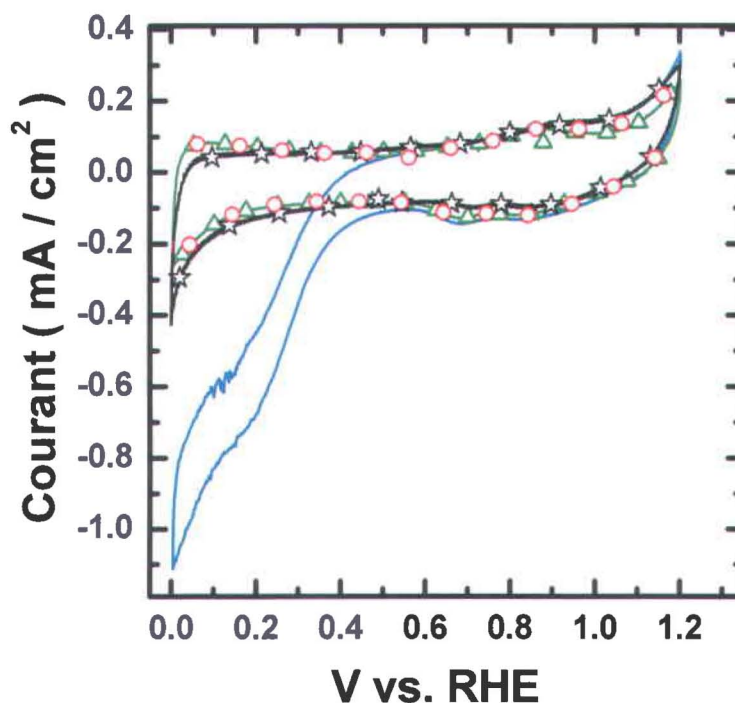


Figure III. 8. Voltammétries cycliques de CoPc (3 %m de Co) imprégnée sur du noir de carbone dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ (triangles verts), sous CO (cercles rouges) et sous 85 %vol O₂ + 15 %vol CO (ligne bleue). Mesures également dans 0,1 M HClO₄ + 10 mM HCOOH sous N₂ (étoiles noires). Mesures effectuées entre 0 et 1,2 V vs RHE à 10 mV/s et 1500 rpm.

Les voltammogrammes de CoPc/C dans la figure III. 8, obtenus dans une solution de 0,1 M HClO₄ sous N₂ (triangles verts) ou bien sous CO (cercles rouges) ou encore dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH sous N₂ (étoiles noires), révèlent qu'il n'existe quasiment aucune différence quant à la réponse électrochimique produite par ces électrodes de CoPc/C en présence de ces deux combustibles que sont le CO et HCOOH. Ainsi, nous pouvons affirmer que l'imprégnation de CoPc sur noir de carbone ne permet pas d'obtenir un électro-catalyseur pour l'oxydation du CO ou de HCOOH. A l'inverse, dans une solution de 0,1 M HClO₄ sous CO et O₂ (ligne bleue Fig. III. 8), nous montrons qu'une électrode de CoPc/C est toujours capable de réduire l'oxygène, ce qui a été étudié par de nombreux auteurs [31], même en présence de CO, ce qui signifie que ce dernier n'est pas un poison pour ce type de catalyseur. Nous rejoignons ici les conclusions des travaux effectués par Birry et al. sur des catalyseurs à base de phtalocyanine de fer qui ont montré qu'ils étaient insensibles à l'empoisonnement du CO lors de la réduction de O₂ [32].

4) Effet en pile avec 10 M HCOOH de l'imprégnation de CoPc sur Pd/C et Pt/C.

Nous avons réalisé des travaux sur l'élaboration de piles à combustible utilisant de l'acide formique comme combustible dans lesquels nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des densités de puissance supérieures à 100 mW/cm² à 20°C en utilisant du palladium comme électro-catalyseur anodique [33]. Toujours avec le même matériau à l'anode, en utilisant une plus grande quantité de catalyseur de platine à la cathode, d'autres auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir le double de cette valeur [34-36]. Cependant, toutes ces piles à combustible utilisant de l'acide formique, nommée DFAFC (Direct Formic Acid Fuel Cell), avec du palladium à l'anode, souffrent d'un manque de durabilité puisque les performances décroissent avec le temps [33-40], tandis que les DFAFC utilisant du Pt ou bien du Pt-Ru [40-46] souffrent d'un manque de performance en comparaison de celles obtenues avec du Pd.

Nous avons vu précédemment que l'imprégnation de CoPc sur du Pt/C permettait d'obtenir un matériau plus performant que le Pt/C ou bien le Pt-Ru/C pour l'électro-

oxydation de HCOOH lors de nos tests en cellule électrochimique. Nous avons donc élaboré des DFAFC avec ces catalyseurs afin de vérifier si dans les conditions en pile (concentration de 10 M HCOOH), la présence de CoPc apportait toujours un avantage. Nous avons également élaboré des anodes de Pd/C et Pd/C-CoPc afin de comparer les électrodes à base de Pt. Les courbes de polarisation anodique et les tests de chronoampérométries effectués en pile sont présentés respectivement dans les figures III. 9 et 10.

Dans une DFAFC, le potentiel de circuit ouvert est en théorie de 1,4 V à 25°C tandis que la densité spécifique d'énergie avec de l'acide formique pur est de 1630 Wh/kg [47]. Ainsi, pour une surtension de 0,6 V à l'anode, cela signifie automatiquement une diminution de plus de 50% de l'efficacité de la DFAFC sans avoir encore pris en compte la surtension cathodique pour la réduction de l'oxygène. Par conséquent, en utilisant du 10 M HCOOH, si la surtension anodique est supérieure à 0,6 V vs DHE, la densité spécifique d'énergie produite par la DFAFC sera inférieure à 260 Wh/kg, valeur relativement proche des 210 Wh/kg obtenus avec les meilleures batteries rechargeables que l'on peut trouver aujourd'hui sur le marché [48-49].

Les meilleurs électro-catalyseurs en pile pour l'oxydation de HCOOH sont le Pd/C (étoiles Fig. III. 9) et le Pd/C-CoPc (carrés Fig. III. 9) puisque ce sont eux qui produisent la plus grande quantité de courant en-deçà de 0,6 V vs DHE. Nous notons toutefois que pour ces deux anodes constituées de 1 mg/cm² de Pd avec 20 %m de Pd/C et de 20 %m Pd/C plus 1 %m de Co en tant que CoPc atteignent un courant de saturation respectivement de 400 et 230 mA/mg_{Pd}. Dans nos travaux précédents sur les DFAFCs, nous avons montré que la diffusion de 10M de HCOOH au travers d'une couche de diffusion constituée d'un tissu de carbone et d'une poudre de noir de carbone pouvait être très problématique [33]. Nos anodes à base de 20 %m de Pd/C contiennent 4 mg/cm² de noir de carbone ce qui signifie que la limitation en courant pourrait provenir d'une mauvaise diffusion du combustible liquide au sein de cette couche catalytique. Une autre interprétation serait qu'à partir de 0,6 V pour du Pd/C nous atteignons des potentiels pour lesquels l'oxydation du Pd a lieu, or nous avons montré qu'une telle oxydation de la surface des nanoparticules de Pd était largement défavorable pour l'électro-oxydation de HCOOH (Figs. III. 1A et 2C). De plus, la limitation de courant observée avec l'électrode

de Pd/C-CoPc correspond à 58% de la valeur de la saturation observée avec l'électrode de Pd/C, pourcentage qui se rapproche de celui (45%) observé en cellule électrochimique dans la figure III. 4A pour les maxima de densité de courant obtenus entre ces deux électrodes.

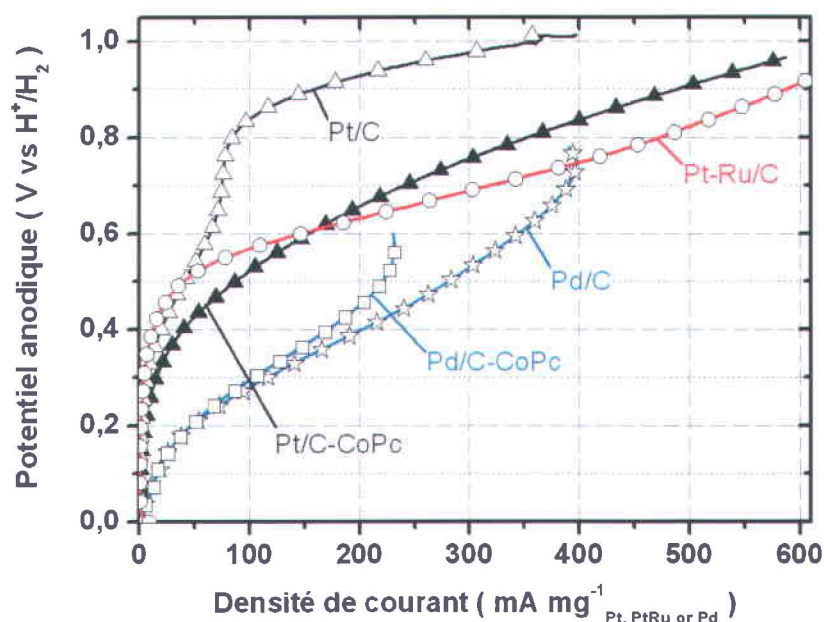


Figure III. 9. Courbes de polarisation anodique à 20°C pour du 20 %m Pd/C, 20 %m Pd/C-CoPc (1 %m Co), 30 %m Pt/C, 30 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co) et 20 %m Pt-Ru/C à l'anode dans laquelle circule 10 M HCOOH à 3 ml/min tandis que la cathode (0,5 mg de Pt) est alimentée par du H₂. La quantité de métal (Pd, Pt, PtRu) fut fixée à 1 mg/cm² et les électrodes font 1 cm².

Dans les anodes qui contiennent du 30 %m de Pt/C (Fig. III. 9), aucune saturation du courant n'est observée. Cependant, les électrodes de Pt/C (triangles vides) et Pt-Ru/C (cercles) produisent très peu de courant (≤ 40 mA/mg_{Pt ou Pt-Ru}) jusqu'à 0,5 V. Pour comparaison, l'électrode de Pt/C-CoPc (triangles pleins) produit cette densité de courant environ 100 mV plus tôt, soit 0,4 V vs DHE. Au delà de 0,5 V vs DHE, l'électrode de Pt-Ru/C commence à produire beaucoup plus de courant que l'électrode de Pt/C. Ceci est en parfaite corrélation avec les résultats présentés dans les figures III. 6B, 6C et 7, dans lesquelles nous avons observé que l'électro-oxydation de CO, intermédiaire dans

l'électro-oxydation indirecte de HCOOH qui s'effectue sur ces catalyseurs, débute à 0,5 V sur le Pt-Ru/C alors qu'il faut atteindre 0,7 V vs RHE pour le Pt. Finalement, ces potentiels correspondent parfaitement avec l'augmentation importante des courants d'oxydations produits par Pt/C et Pt-Ru/C durant les courbes de polarisations anodiques en pile avec 10 M HCOOH. Cette correspondance entre tests en pile et en cellule électrochimique se retrouve également dans les résultats obtenus avec l'électrode de Pt/C-CoPc. Nous constatons, que jusqu'à 0,6 V vs DHE dans la figure III. 9, l'électro-oxydation de HCOOH sur l'électrode de Pt/C-CoPc (triangles pleins) est facilitée en comparaison de celle sur une électrode de Pt-Ru/C (cercles) par exemple. Toutefois, on constate également que cette électrode de Pt/C-CoPc produit moins de courant qu'une électrode de Pd/C (étoiles) jusqu'à 0,8 V vs DHE. Ainsi, nous venons de montrer que pour des mesures en pile avec 10 M de HCOOH, la présence de CoPc sur Pt/C permet d'obtenir une anode plus performante que celles basées sur du Pt/C ou bien du PtRu/C sans pour autant atteindre l'activité d'une anode de Pd/C.

Un autre aspect déterminant des tests en pile à combustible est la stabilité des courants produits au cours du temps. Nous avons ainsi mesuré la stabilité à 0,5 V vs DHE de ces catalyseurs durant 60 minutes (Fig. III. 10). Après 1 h de test, nous constatons que les catalyseurs les plus stables sont le Pt-Ru/C (cercles) et le Pt/C-CoPc (triangles pleins). Nous notons d'ailleurs que le Pt/C-CoPc produit respectivement 50% et 100% de plus de courant que le Pt-Ru/C et le Pt/C (triangles vides). Parallèlement, nous constatons une décroissance de plus de 33% pour les électrodes de Pd/C (étoiles) et Pd/C-CoPc (carrés) durant cette heure de test. Ainsi, si la présence de CoPc fait diminuer la densité de courant produite par une électrode de Pd/C, en aucun cas, elle ne modifie l'instabilité du Pd/C pour l'électro-oxydation directe de HCOOH.

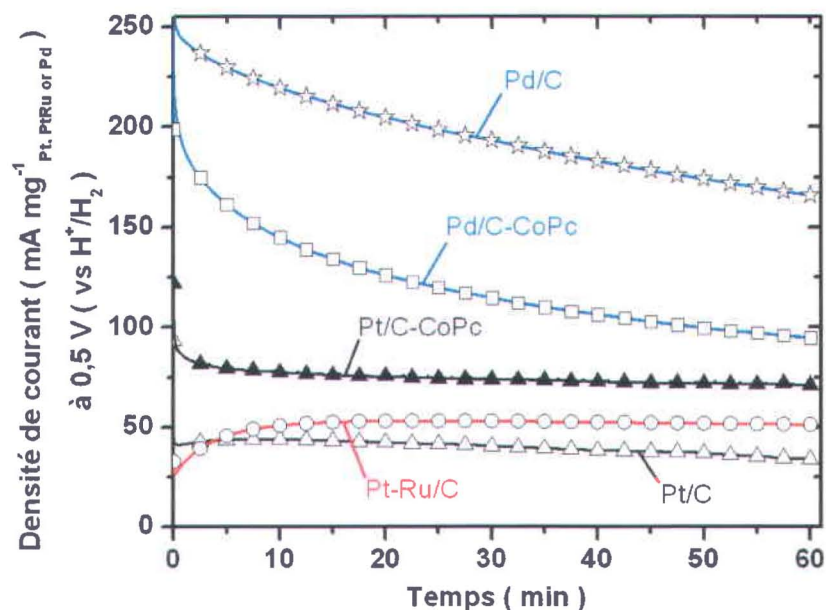


Figure III. 10. Courbes de chrono-ampérométries à 0,5 V vs DHE pour du 20 %m Pd/C, 20 %m Pd/C-CoPc (1 %m Co), 30 %m Pt/C, 30 %m Pt/C-CoPc (1 %m Co) et 20 %m Pt-Ru/C. Mêmes conditions que dans la figure III. 9.

Nous avons également entrepris d'effectuer un traitement thermique sur ces poudres de Pd/C-MPc ou bien Pt/C-MPc afin d'étudier si la modification des phthalocyanines pouvait également engendrer des modifications quant aux résultats électrochimiques. Ces matériaux nouvellement synthétisés ont été étudiés uniquement en cellule électrochimique.

5) Imprégnation de phthalocyanines avec traitement thermique sur le Pd/C et le Pt/C.

Les analyses thermo-gravimétriques sous azote de nombreuses phthalocyanines montrent que la perte de masse débute usuellement autour de 300°C et est quasi complète à 600°C [50]. Au-delà de 750°C, la destruction des liaisons entre l'azote, le carbone et les métaux entraîne la formation de structure de carbone et des particules métalliques [51]. En effectuant des traitements thermiques à 300, 600 et 950°C sous argon durant trente minutes de nos poudres Pd/C-MPc et Pt/C-MPc, nous allons produire de nouveaux

matériaux dans lesquels la structure des phtalocyanines sera différente. En effet, les travaux de Lu et Reddy, qui ont utilisé de la CoPc sur du Pt/C afin d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène, ont montré qu'un traitement thermique à 300°C sous argon modifiait très peu la CoPc, alors qu'à 650°C la graphitisation de la CoPc débutait tandis que du cobalt commençait à s'allier au Pt. Finalement à 980°C la CoPc était complètement détruite et seuls subsistaient une structure de carbone et un alliage Pt-Co. Ces différents traitements thermiques sous atmosphère inerte vont ainsi nous permettre d'étudier l'impact de la modification de la structure des phtalocyanines sur les performances électrochimiques de Pd/C et Pt/C pour l'oxydation de HCOOH.

a) Effet pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd/C.

Les voltammétries cycliques de poudre de Pd/C traitées sous argon à 300, 600 et 950°C sont présentées dans les figures III. 11a et 11d. Les valeurs correspondantes de surface électrochimique active pour le Pd, mesurées par adsorption de CO, sont listées dans le tableau III.I tandis que les images de microscopies électroniques en transmission (MET) de poudre de Pd/C sans et avec traitements thermiques de 300 à 950°C sont fournies dans la figure III. 12. Le traitement durant 30 min à 300°C sous argon a un impact notable sur l'activité massique spécifique du Pd ($\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}$) pour l'électro-oxydation de HCOOH (cercles rouges Fig. III. 11a). Nous constatons en effet dans le tableau III.I que la surface spécifique des nanoparticules de Pd (S_{CO} en $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pd}}$) diminue d'un facteur $\sim 1,5$. Cette diminution est largement due au phénomène de coalescence des nanoparticules de Pd, observée entre les figures III. 12a et 12b, qui a lieu durant le traitement thermique à 300°C.

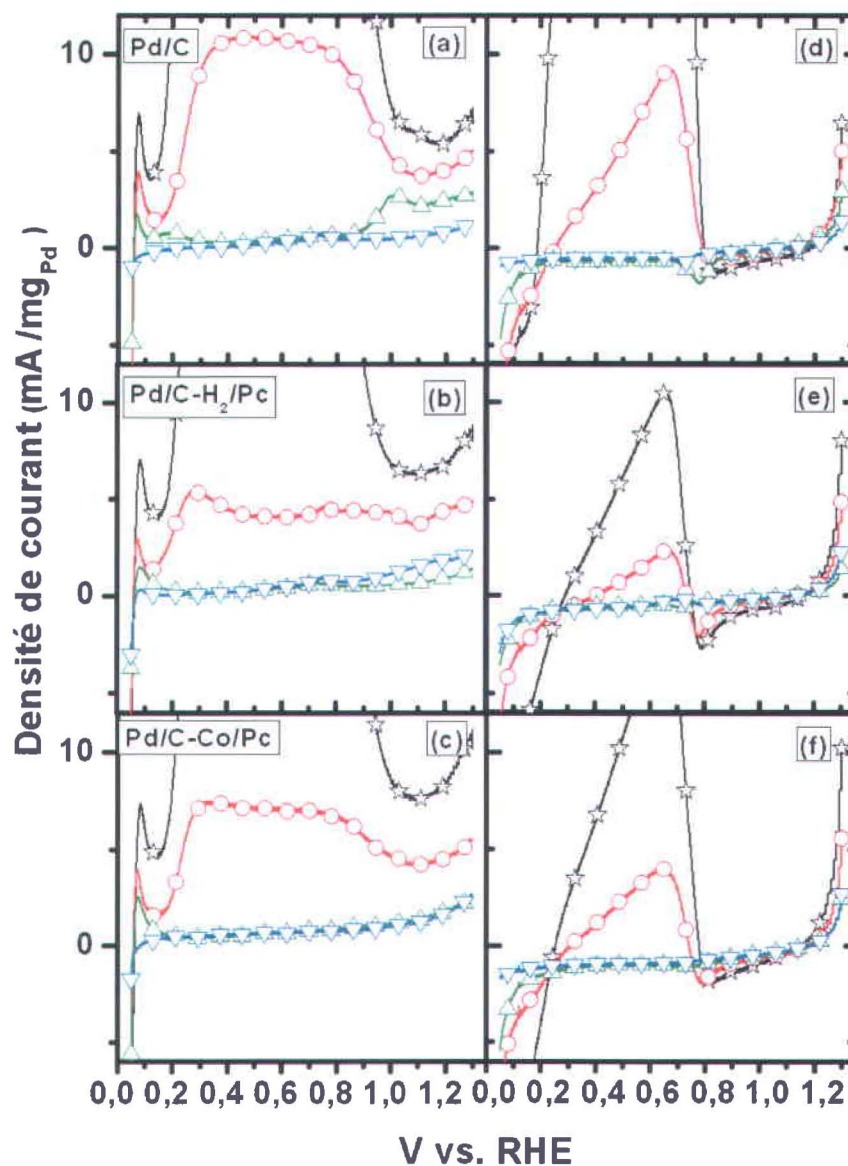


Figure III. 11. Voltammétries cycliques de Pd/C (a, d), Pd/C-H₂Pc (b, e) et Pd/C-CoPc (c, f), non-traités (étoiles noires) puis après traitements thermiques sous argon à : 300°C (cercles rouges), 600°C (triangles verts) et 950°C (triangles bleus). Représentation des balayages positifs (a, b, c) et négatifs (d, e, f). Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure III. 1 soit avec 10 mM HCOOH.

TABLEAU III.I. Surface électrochimique active et maximum d'activité massique pour le Pd/C traité à différentes températures.

Échantillons	Maximum d'activité massique	S_{CO} (m^2 / g_{Pd})	Diamètre moyen \varnothing (nm)
	A / g_{Pd} @ V vs RHE		
Pd/C 20°C	75	25.5	19.6
Pd/C 300°C	11	17.7	28.2
Pd/C 600°C	2.5	8.9	56.2
Pd/C 950°C	-	0.82	610

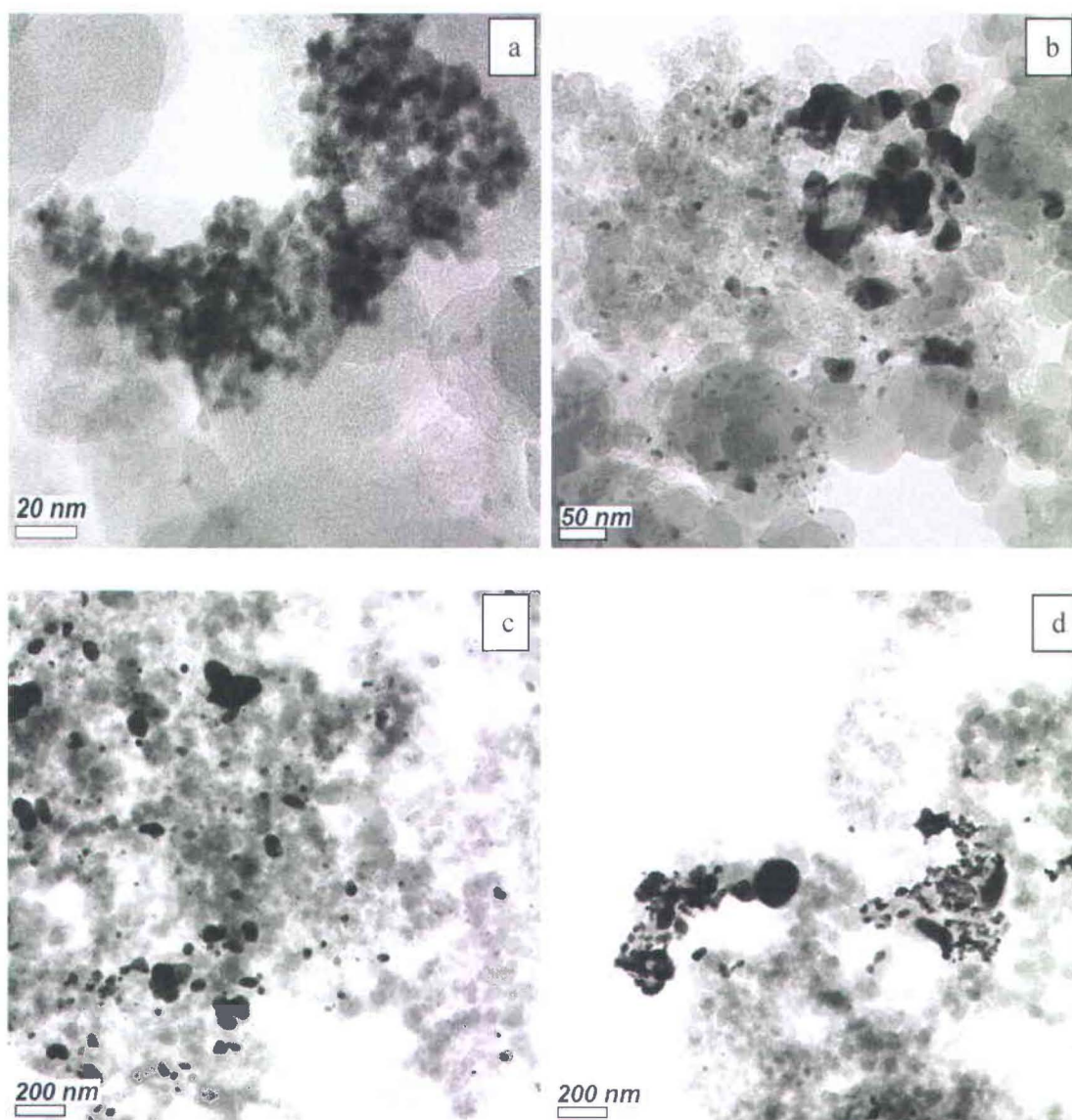


Figure III. 12. Images TEM du catalyseur Pd/C: (a) non traité; et après pyrolyse sous argon durant 30 min à: (b) 300°C, (c) 600°C, (d) 950°C.

Parallèlement, le maximum de densité de courant passe de 75 à 11 mA/mg_{Pd} avant et après le traitement thermique, soit une diminution quasiment d'un facteur 7. Ainsi la diminution de surface active du Pd lors d'un traitement thermique à 300°C n'est pas le seul facteur qui fait chuter l'activité massique spécifique du Pd pour l'électro-oxydation de HCOOH. Nous observons aussi un effet de la taille des particules de Pd sur l'électro-oxydation de HCOOH. Cette dépendance entre activité et taille de particule pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd est également observé par Zhou et Lee [52]. Dans cette étude, ces auteurs montrent un maximum d'activité lorsque les nanoparticules de Pd ont un diamètre compris entre 5 et 6 nm. Or, sans traitement thermique, le catalyseur commercial de Pd/C consiste en de petits agglomérats de particules de Pd dont la taille va de 2 à 6 nm. Après traitement thermique à 300°C, certaines particules de Pd dépassent largement les 10 nm de diamètre. Ainsi, en plus de faire diminuer la surface de Pd actif, la coalescence des agglomérats de particules a tendance également à faire diminuer la proportion des nanoparticules les plus actives (5-6 nm). D'ailleurs, cette distribution en agglomérat des nanoparticules métalliques favorise d'autant plus la coalescence que la température de chauffage augmente, tel que cela est illustré dans la figure III. 12d où la plupart des particules ont des tailles comprises entre 50 et 200 nm après le traitement thermique à 950°C sous argon. Bien que les valeurs des diamètres moyens calculées dans le tableau III.I soient largement supérieures aux valeurs mesurées par microscopie électronique en transmission, MET, ces deux séries de résultats sont en parfaite corrélation quant à l'idée d'une diminution significative de la surface spécifique des particules de Pd. Les mesures électrochimiques révèlent que cette augmentation de la taille des particules a pour conséquence que le pic principal d'oxydation de HCOOH sur le Pd/C disparaît complètement après un traitement thermique à 600°C (cf. triangles verts Figs. III. 11a et 11d), et seul un léger pic à ~1,0 V probablement dû à l'électro-oxydation de CO_{ads} demeure (oxydation indirecte, Éq. (2)). Après un traitement à 950°C, l'électrode de Pd/C n'est plus capable d'électro-oxyder HCOOH puisque aucun pic d'oxydation n'est observable durant la voltammétrie cyclique (cf. triangles bleus Figs. III. 11a et 11d). Ainsi, nous venons de montrer que tous les traitements thermiques employés ici sont très largement défavorables aux poudres commerciales de Pd/C lorsque l'on souhaite effectuer l'électro-oxydation de HCOOH. De la même manière, lorsque l'on décompose

progressivement des phtalocyanines sur des poudres de Pd/C par ces mêmes traitements thermiques, l'analyse des figures III. 11b, 11e pour Pd/C-H₂Pc, et, 11c et 11f, pour Pd/C-CoPc, montre très clairement que la même tendance est obtenue pour ces matériaux, à savoir une disparition totale de la capacité du Pd à électro-oxyder HCOOH lorsque les températures de décomposition des phtalocyanines sont atteintes (600 et 950 °C). Nous pouvons ainsi conclure que modifier la structure des phtalocyanines par traitement thermique ne permet pas de produire des catalyseurs plus performants pour le Pd/C-MPc, puisque la conséquence est toujours l'inhibition de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd.

b) Effet pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C.

Le balayage positif ainsi que le balayage négatif des voltammétries cycliques de Pt/C, Pt/C-H₂Pc et Pt/C-CoPc sans et après divers traitements thermiques sont présentés dans la figure III. 13. Contrairement au Pd/C, le Pt/C semble beaucoup plus stable aux traitements thermiques puisque les maxima de densité de courant obtenus pour l'électro-oxydation sont respectivement 50 mA/mg_{Pt} sans traitement → 52 (300 °C) → 39 (600 °C) → 31 mA/mg_{Pt} après traitement à 950 °C. Cette tolérance quant au traitement thermique se retrouve dans la colonne 2 du tableau III.II, puisque les mesures par adsorption de CO montrent une relative stabilité de la surface active des nanoparticules de Pt/C. Ainsi, la coalescence des nanoparticules observées pour le Pd/C en figure III. 12 est largement moins présente pour les nanoparticules de Pt en figure III. 14. Ceci va nous permettre d'identifier clairement les effets de ces traitements thermiques sur les matériaux à base de Pt/C avec phtalocyanines. Pour le Pt/C-H₂Pc traité à 300 °C (cercles rouges Fig. III. 13b), la réaction débute 50 mV plus tôt et le pic d'oxydation est plus évasé que dans le cas de l'électrode de Pt/C (cercles rouges Fig. III. 13a). Ceci semble indiquer une meilleure déshydrogénation de HCOOH en présence de H₂Pc sur Pt/C. Cependant, le début de la décomposition thermique de la H₂Pc lorsque traitée à 600 °C, mais encore plus lorsque traitée à 950 °C semble empoisonner significativement le Pt/C, puisque cette dernière électrode montrant les résultats obtenus à 950 °C (triangles bleus Figs. III. 13b et 13e) ne semble plus être en mesure d'effectuer l'électro-oxydation de HCOOH. Puisque le Pt/C était encore capable d'effectuer l'électro-oxydation de HCOOH après un traitement

thermique à 950 °C, nous pouvons affirmer que les produits de la décomposition thermique de la H₂Pc initialement imprégnée sur le Pt/C inhibent l'adsorption et l'électro-oxydation de HCOOH sur les nanoparticules de Pt.

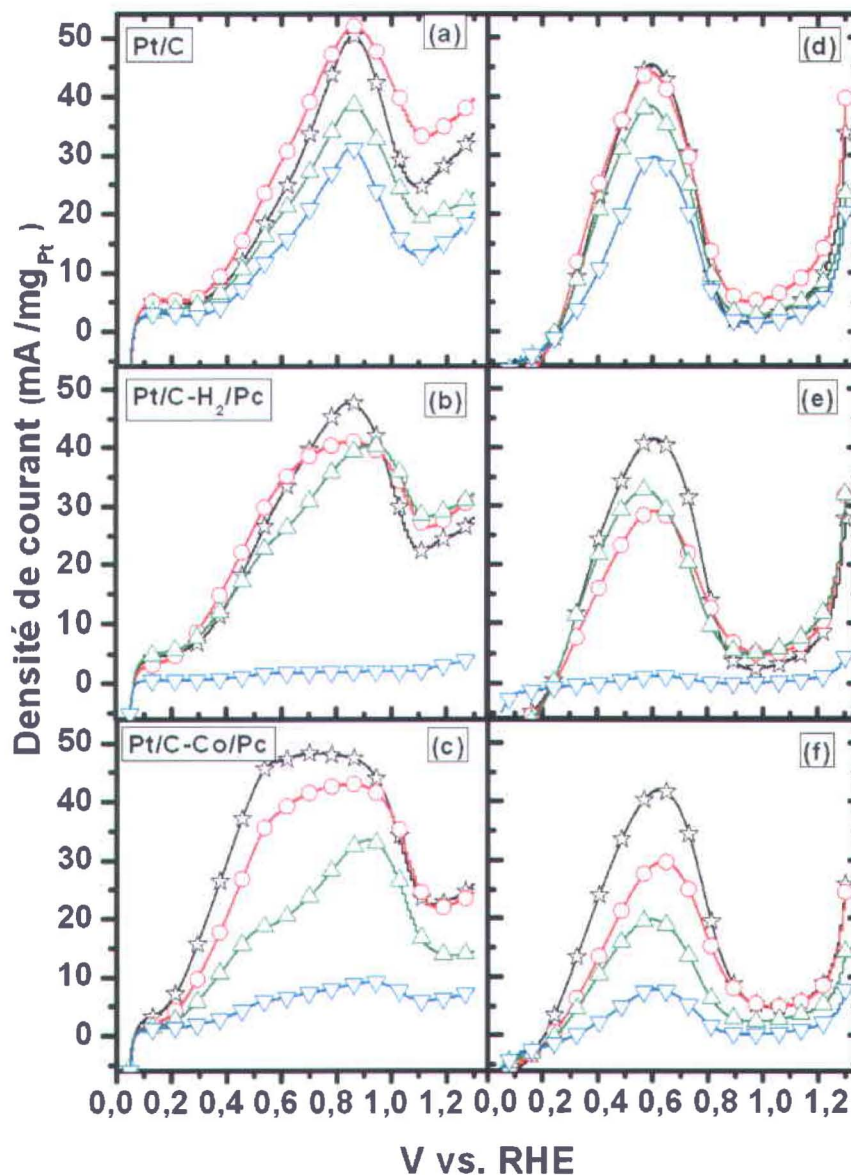


Figure III. 13. Voltammétries cycliques de Pt/C (a, d), Pt/C-H₂Pc (b, e) et Pt/C-CoPc (c, f), non-traités (étoiles noires) puis après traitements thermiques sous argon à : 300°C (cercles rouges), 600°C (triangles verts) et 950°C (triangles bleus). Représentation des balayages positifs (a, b, c) et négatifs (d, e, f). Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure III. 1 soit avec 10 mM HCOOH.

Résultat et discussions-Chapitre III

TABLEAU III.II. Surface électrochimique active et maximum d'activité massique pour le Pt/C traité à différentes températures.

Échantillons	Pt/C	Pt/C-H ₂ Pc	Pt/C-CoPc
	S _{CO} (m ² / g _{Pt})	S _{CO} (m ² / g _{Pt})	S _{CO} (m ² / g _{Pt})
	& (mA / m g _{Pt} @ V vs RHE)	& (mA / m g _{Pt} @ V vs RHE)	& (mA / m g _{Pt} @ V vs RHE)
Pt/C 20°C	50.2 (50 @ 0.85)	48.6 (48 @ 0.85)	48.4 (48 @ 0.73)
Pt/C 300°C	51.9 (52 @ 0.85)	29.8 (41 @ 0.81)	37.3 (43 @ 0.82)
Pt/C 600°C	50.1 (39 @ 0.85)	18.6 (41 @ 0.92)	26.1 (34 @ 0.9)
Pt/C 950°C	43.5 (31 @ 0.85)	13.3 -	4.8 (9 @ 0.94)

Comme nous l'avons vu précédemment, l'imprégnation de CoPc sur du Pt/C a pour conséquence de faire débiter l'oxydation de HCOOH sur les nanoparticules de Pt 100 mV plus tôt pour atteindre rapidement une saturation du courant d'oxydation (48 mA/mg_{Pt}) entre 0,5 et 0,9 V vs RHE (étoiles noires Fig. III. 13c). Pour le Pt/C-CoPc traité à 300 °C (cercles rouges Fig. III. 13c), nous retrouvons toujours un effet bénéfique, quoique la densité de courant obtenue soit plus faible que sans traitement thermique. A 600 °C (triangles verts Fig. III. 13c), nous assistons à la disparition du plateau d'oxydation observé précédemment et deux pics d'oxydation sont maintenant clairement discernables et centrés respectivement à 0,5 V et 0,9 V vs RHE. Ainsi, la réaction d'oxydation directe de HCOOH sur le Pt qui a lieu aux faibles potentiels (en dessous de 0,5 V vs RHE) devient moins efficace lorsque la CoPc imprégnée sur le Pt/C est traitée thermiquement à 600 °C. Lorsque l'on effectue un traitement thermique à 950 °C sur du Pt/C-CoPc (triangles bleus Fig. III. 13c), à l'instar de Pt/C-H₂Pc, la décomposition de la CoPc inhibe l'adsorption de HCOOH sur le Pt. Il en résulte une diminution significative de l'activité massique qui ne peut être corrélée avec l'évolution de la taille des particules de Pt (cf. discussion sur la figure III. 14). Finalement, les mêmes expériences effectuées avec la Pt/C-MnPc, la Pt/C-FePc, la Pt/C-NiPc et la Pt/C-CuPc montrent exactement les mêmes tendances, à savoir une inhibition progressive de la capacité du Pt à électroxyder HCOOH en fonction de la température du traitement thermique, soit un phénomène lié au degré de décomposition des MPcs.

La comparaison des balayages négatifs dans les figures III. 13d, 13e et 13f révèlent que la position des pics d'oxydation ne change pas vraiment, peu importe la température de traitement thermique. En fait, on constate l'évolution des densités maximum de courant obtenues pour l'oxydation de HCOOH en fonction de la température, ce qui est conséquent avec l'évolution, en fonction de la température, des surfaces électrochimiques actives de Pt mesurées par adsorption de CO. Celles-ci sont listées dans le tableau III.II. En augmentant la température des traitements thermiques, on peut clairement observer dans le tableau III.II pour Pt/C, Pt/C-H₂Pc et pour Pt/C-CoPc une diminution de la quantité de CO adsorbé sur la surface des nanoparticules de Pt. La corrélation entre l'efficacité pour l'électro-oxydation de HCOOH lors du balayage négatif et la surface active de Pt est excellente.

Des expériences par MET ont été effectuées sur du Pt/C et du Pt/C-CoPc afin de vérifier la stabilité des nanoparticules de Pt vis-à-vis des traitements thermiques, mais également l'influence de la présence de CoPc sur le Pt/C. Les images MET présentées dans les Figs. III. 14a et 14b montrent que la dispersion des particules de Pt sur le carbone est plutôt homogène, mis à part quelques agglomérats. Des particules de Pt de 2-5 nm avec une distribution uniforme des tailles sont observées dans l'échantillon de Pt/C (Fig. III. 14a) alors que le diamètre moyen des particules de Pt est proche de 5 nm pour le Pt/C traité à 950 °C (Fig. III. 14c). Un tel résultat signifie que l'élévation de la température a pour résultat la coalescence des particules de Pt. Cette coalescence est également mesurée électrochimiquement, puisque la surface active pour le Pt/C diminue (colonne 2, Tableau III.II). Un tel processus de coalescence est également observé pour le Pt/C-CoPc après traitements thermique (Figs. III. 14b and 14d) à la différence qu'avec Pt/C-CoPc de larges agglomérats sont aussi observés à 950 °C. Néanmoins, ces agglomérats dont la taille est supérieure à 50 nm, sont peu nombreux en comparaison du nombre de petites particules de Pt de diamètres inférieurs à 7 nm.

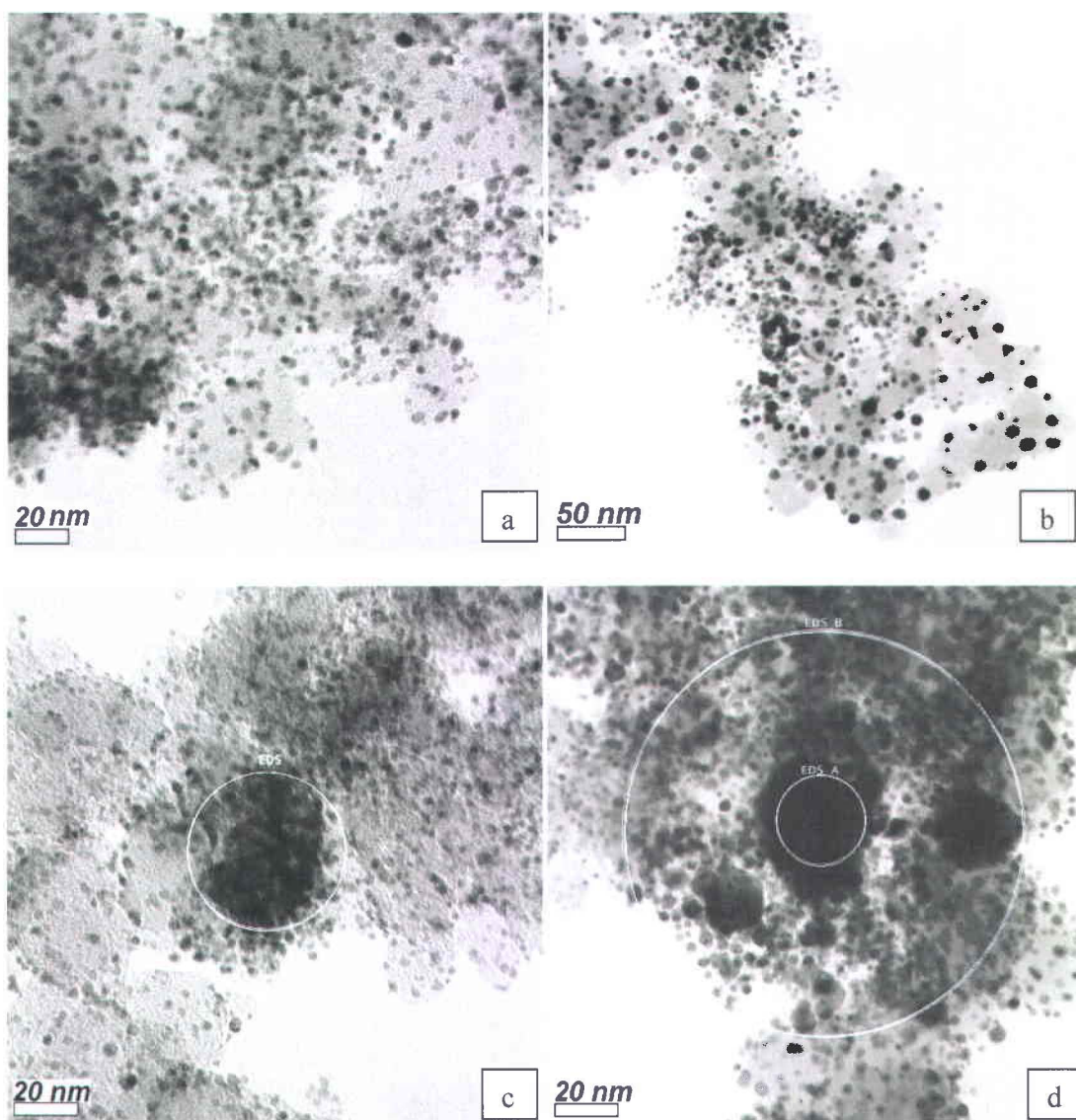


Figure III. 14. Images TEM du catalyseur Pt/C et Pt/C-CoPc non traité, respectivement (a) et (c); et après pyrolyse sous argon durant 30 min à 950°C, respectivement (b) et (d).

Ainsi, si nous observons des agglomérats dans le Pt/C-CoPc traité à 950 °C, cela n'explique pas la variation importante des résultats électrochimiques pour l'électroxydation de HCOOH. Parallèlement, l'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS pour energy dispersive X-ray spectrometry), dans les échantillons de Pt/C-CoPc (Figs. III. 14b et 14d) révèle que le cobalt est présent partout sur la surface de Pt/C. De plus, le rapport atomique entre le Co et le Pt est le même dans toutes les régions étudiées, Fig. III. 14c et

région B analysée par EDS dans la Fig. III. 14d, mais il augmente de 44% lorsqu'on focalise l'analyse sur les plus gros agglomérats (région A analysée par EDS dans la figure III. 14d). Ainsi, nous n'avons pas été en mesure de trouver clairement des différences dans la localisation du Co entre les échantillons traités thermiquement à 950 °C et ceux qui ne l'ont pas été. Toutefois, afin de comprendre l'interaction qui existe entre la CoPc et le Pt/C, nous avons augmenté la quantité de CoPc imprégnée sur le Pt/C en passant de 1 à 3 %m de Co en tant que CoPc. L'influence sur les résultats électrochimiques d'une telle variation sera discutée dans le chapitre suivant.

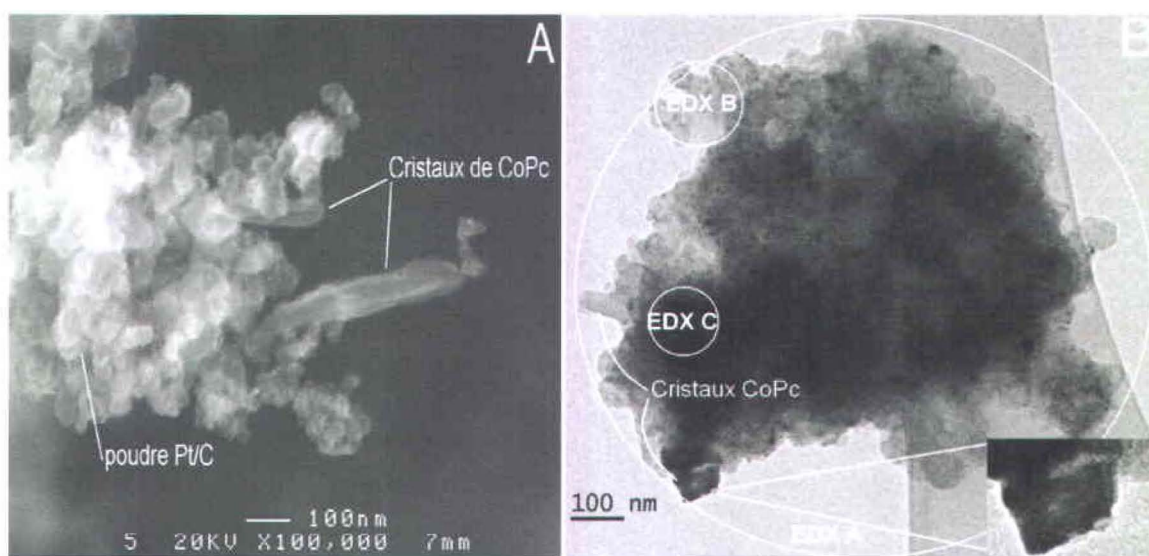


Figure III. 15. Images (A) MEB et (B) MET d'une poudre de 20 %m Pt/C sur laquelle fut imprégnée 3 %m de Co en tant que CoPc.

Comme on peut le constater sur le cliché de microscopie électronique en balayage, MEB, dans la figure III. 15A, nous sommes en mesure de visualiser de larges cristaux de CoPc qui sont mélangés à la structure en trois dimensions du noir de carbone. La présence de ces cristaux de CoPc est également visible en bas à gauche sur le cliché MET présenté dans la figure III. 15B. De plus, les mesures effectuées par EDX dans les zones A, B et C montrent respectivement un rapport massique de cobalt versus platine respectivement de 0,05, 0,02 et 0,15. Le rapport théorique devrait être de 0,15 (20 %m Pt/C avec 3 %m Co en tant que CoPc). Ainsi, nous comprenons que lors de l'étape d'imprégnation de la CoPc sur le Pt/C, une faible proportion de la CoPc se dépose à l'état moléculaire (une seule

molécule) uniformément sur la surface de Pt/C, tandis que la majorité de la CoPc reste sous forme de cristaux (empilement ordonné de molécules). Nous verrons dans le chapitre suivant le rôle de ces cristaux de CoPc quant à l'amélioration des performances de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt dans nos électrodes de Pt/C-CoPc.

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré que des nanoparticules de Pd supportées sur du noir de carbone étaient un catalyseur plus actif pour l'électro-oxydation de l'acide formique que des nanoparticules de Pt supportées sur du noir de carbone. Cependant cette meilleure activité du Pd est temporaire car ce dernier se désactive au cours du temps, sans que le CO soit en cause puisque le Pd procède à l'électro-oxydation directe de HCOOH. A l'inverse, le Pt procède majoritairement à l'électro-oxydation indirecte de HCOOH par dissociation de ce dernier en CO_{ads}. Nous avons également montré que l'imprégnation de phtalocyanines sur du Pd/C ou du Pt/C modifiait la réponse électrochimique de ces catalyseurs pour l'électro-oxydation de HCOOH. Dans le cas du Pd/C, en présence de phtalocyanines, nous avons mesuré une diminution de l'activité massique à la fois en cellule électrochimique ou bien directement en pile sans qu'il n'y ait d'influence sur l'instabilité de ce catalyseur pour la réaction d'oxydation directe de HCOOH. Au contraire, l'imprégnation de phtalocyanines de cobalt, fer et manganèse (CoPc, FePc et MnPc) sur du Pt/C permettent de faciliter l'électro-oxydation de HCOOH par le Pt. A l'inverse, la présence de H₂Pc, NiPc ou bien CuPc ne modifie pas les résultats électrochimiques. Des tests en pile avec de la CoPc imprégnée sur du Pt/C ont montré également que le gain en activité du Pt pour l'électro-oxydation de HCOOH était un phénomène durable. Finalement, autant sur le Pd/C que sur le Pt/C, les meilleurs résultats ont été obtenus lors de la simple imprégnation de ces différentes phtalocyanines, cette imprégnation n'étant suivie d'aucun traitement thermique, car dès que nous avons effectué des pyrolyses sous argon (300, 600 et 950°C) nous avons montré que les produits de décomposition thermique des phtalocyanines inhibaient l'adsorption et l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd ou bien le Pt.

Bibliographie:

- [1] : A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 1 (1973).
 [2] : A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 205 (1973).
 [3] : B.C. Sales, J.E. Turner, M.B. Maple, *Surf. Sci.*, **114**, 381 (1982).
 [4] : V.P. Zhdanov and B. Kasemo, *Journal of Catalysis*, **214**, 121 (2003).
 [5] : V. Stamenkovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A277 (2005).
 [6] : S. Gottesfeld and J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2651 (1988).
 [7] : F. A. Uribe, J. A. Valerio, F. H. Garzon, T. A. Zawodzinski, *Electrochemical and solid-state letters*, **7**, A376 (2004).
 [8] : C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources*, **115**, 229 (2003).
 [9] : W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13393 (2006).
 [10] : M. Arenz , V. Stamenkovic , T. J. Schmidt , K. Wandelt , P. N. Ross and N. M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4242 (2003).
 [12] : M. Baldauf and D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11375 (1996).
 [13] : G.-Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9700 (1999).
 [14] : P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R.I. Masel, and A. Wieckowski, *Electrochem. Commun.*, **4**, 599 (2002).
 [15] : M.C. Zhao, C. Rice, R.I. Masel, P. Waszczuk and A. Wieckowski, *J. Electrochem.Soc.*, **151**, A131 (2004).
 [16] : X. Li and I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **51**, 3477 (2006).
 [17] : X. Yu and P. G. Pickup, *Electrochem. Commun.*, **11**, 2012 (2009).
 [18] : M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 275 (1975).
 [19] : H.A. Gasteiger, N.M. Markovic and P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **99**, 8290 (1995).
 [20] : T. Diemant, T Hager, H.E. Hoster, H. Rauscher, R.J. Behm, *Surf. Sci.*, **541**, 137 (2003).
 [21] : S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, A217 (2001).
 [22] : H. Bönemann, R. Brinkmann, P. Britz, U. Endruschat, R. Mörtel, U.A. Paulus, T.J. Schmidt, G. Feldmeyer, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, **3**, 199 (2000).
 [23] : P. C. H. Mitchell, P. Wolohan, D. Thompsett, S.J. Cooper, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **119**, 223 (1997).
 [24] : M. T. M. Koper, T. E. Shubina and R. A. Van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 686 (2002).
 [25] : J. McBreen and S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3399 (1995).
 [26] : J. S. Spendelow, P. K. Babu and A. Wieckowski, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **9**, 37 (2005).
 [27] : K. Ruth, M. Vogt and R. Zuber, in Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, Editors, Vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications pp. 489-496., John Wiley & Sons, Chischester, England (2003).
 [28] : N. M. Markovic, in Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, Editors, Vol. 2: Electrocatalysis, pp. 368-393, John Wiley & Sons, Chischester, England (2003).

- [29] : P. Waszczuk, G. Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R. I. Masel, *Electrochim. Acta*, **47**, 3637 (2002).
- [30] : N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, **45**, 117 (2002).
- [31] : J. H. Zagal, M. A. Pàez, and J. F. Silva, in *N4 -Macrocyclic Metal Complexes*, J.H. Zagal, F. Bedioui, and J. P. Dodelet, Editors, pp. 41–82, Springer, New York (2006).
- [32] : L. Birry, J. H. Zagal, and J. P. Dodelet, *Electrochem. Commun.*, **12**, 628 (2010).
- [33] : R. Chenitz and J-P. Dodelet, *ECS Transactions*, **16**, 647 (2008).
- [34] : Y. Zhu, Z. Khan, R.I. Masel, *J. Pow. Sour.*, **139**, 15 (2005).
- [35] : S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R. I. Masel, *Fuel Cells*, **4**, 337 (2004).
- [36] : S. Ha, R. Larsen, R.I. Masel, *J. Pow. Sour.*, **144**, 28 (2005).
- [37] : S. Blair, D. Lycke, and C. Iordache, *ECS Trans.*, **3**, 1325 (2006).
- [38] : Y. Pan, R. Zhang, and S. L. Blair, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B23 (2009).
- [39] : W. S. Jung, J. H. Han, and S. Ha, *J. Power Sources*, **173**, 53 (2007).
- [40] : X. Yu and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **187**, 493 (2009).
- [41] : C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and T. Barnard, *J. Power Sources*, **111**, 83 (2002).
- [42] : C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources*, **115**, 229 (2003).
- [43] : Y. Zhu, S. Ha and R.I. Masel, *J. Power Sources*, **130**, 8 (2004).
- [44] : N. Fujiwara, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *J. Power Sources*, **164**, 457 (2007).
- [45] : J. S. Kim, J. K. Yu, H. S. Lee, J. Y. Kim, Y. C. Kim, J. H. Han, I. Hwan Oh and Y. W. Rhee, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 661 (2005).
- [46] : J.-H. Choi, K.-J. Jeong, Y. Dong, J. Han, T.-H. Lim, J.-S. Lee, Y.-E. Sung, *J. Power Sources*, **163**, 71 (2006).
- [47] : U.B. Demirci, *J. Pow. Sour.*, **169**, 239 (2007).
- [48] : C-X. Zu and H. Li, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2614 (2011).
- [49] : F. T. Wagner, B. Lakshmanan and M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2204 (2010).
- [50] : F. H. Moser and A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, F. H. Moser and A. L. Thomas, Editors, Vol. 1, Properties, pp 67-68, CRC Press, Boca Raton (1983).
- [51] : Y. Lu and R. G. Reddy, *Electrochimica Acta*, **52**, 2562 (2007).
- [52] : W. Zhou and J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3789 (2008).

Conditions expérimentales pour observer un effet positif entre Pt et CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH.

1) Effet du support de carbone sur l'électro-oxydation de HCOOH

Dans la figure IV. 1 sont présentées les voltammétries cycliques (CVs) d'une poudre commerciale de nanoparticules de platine supportées sur du noir de carbone (60 %m Pt/C de Alfa Aesar). Ces CVs sont caractéristiques de l'électro-oxydation de l'acide formique sur le platine. Lors du balayage positif, c'est-à-dire de 0,005 à 1,3 V vs RHE, le Pt ne produit quasiment pas de courant d'oxydation significatif jusqu'à 0,4 V vs RHE. A ces potentiels (de 0,005 à 0,4 V vs RHE), l'acide formique s'adsorbe de façon dissociative sur le Pt et y forme principalement du monoxyde de carbone adsorbé [1] selon l'équation E2 dans le schéma 1. Cette réaction n'est pas souhaitable puisqu'une fois le CO adsorbé (CO_{ads}) sur le Pt aucune autre réaction ne peut avoir lieu sur les atomes de Pt concernés tant que le CO n'est pas électro-oxydé. Malheureusement cette réaction d'oxydation indirecte de HCOOH est majoritaire dans le cas du Pt. Entre 0,4 et 0,6 vs RHE, le peu d'atomes de Pt^0 non-recouverts par le CO procède à l'électro-oxydation directe de l'acide formique [1] selon l'équation E1 du schéma 1 [2, 3]. Au-delà de 0,6 V, la formation d'hydroxyde de platine ($\text{Pt}(\text{OH})_x$) permet d'électro-oxyder le CO adsorbé sur le Pt^0 ce qui se manifeste par l'augmentation du courant entre 0,6 et 0,9 V. Parallèlement, puisque le CO_{ads} est électro-oxydé, le Pt^0 de nouveau libre est alors capable d'électro-oxyder directement HCOOH. Au-delà de 0,9 V la formation d'oxyde de Pt (PtO_2) devient la réaction majoritaire ce qui rend l'adsorption et l'électro-oxydation de HCOOH impossible puisque cette dernière a lieu uniquement sur du Pt^0 [4].

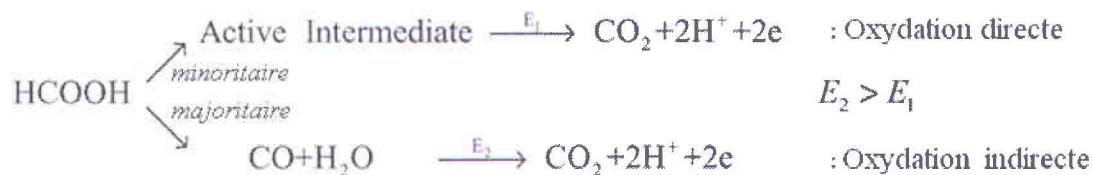


Schéma 1: Équations 1 et 2 de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt seul [1].

Lors du balayage négatif, de 1,3 à 0,005 V vs RHE, les hydroxydes et les oxydes de Pt sont progressivement réduits en Pt⁰ entre 1,3 et 0,9 V vs SCE . A partir de 0,95 V, puisque l'on retrouve du Pt⁰, l'électro-oxydation directe de l'acide formique sur le Pt peut de nouveau avoir lieu (équation E1) [4-11]. Ceci se manifeste par l'augmentation abrupte du courant d'oxydation. On constate également que l'on atteint un maximum aux alentours de 0,6 V vs RHE puis le courant diminue avec la diminution du potentiel. Lorsque le potentiel diminue au-delà de 0,6 V l'équation E2 impliquant l'adsorption dissociative de HCOOH et la formation de CO_{ads}, devient de plus en plus importante ce qui se traduit par une diminution du courant d'oxydation.

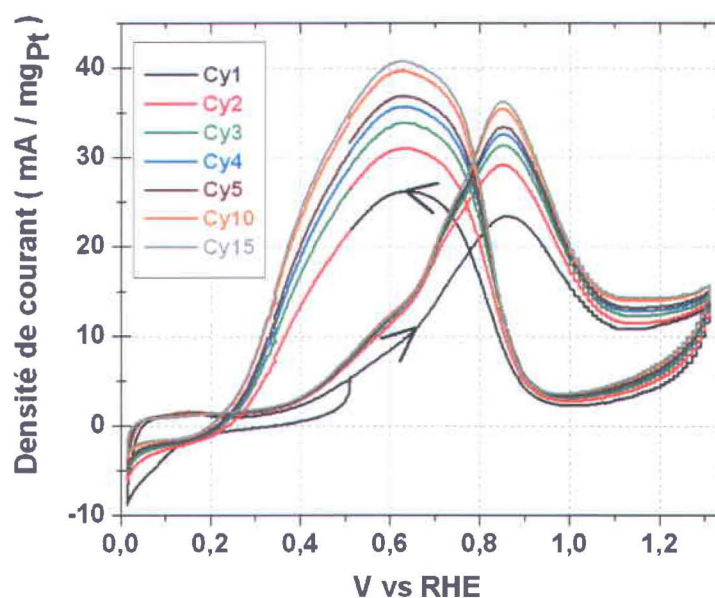


Figure IV. 1. Voltammétries cycliques successives entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sur du 60 %m Pt/C seul. Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH sous N₂.

La figure IV. 1 montre également qu'au fur et à mesure des cycles, le courant d'oxydation ne fait que croître. Ceci signifie que le Pt devient de plus en plus apte à électro-oxyder HCOOH. Ceci est la signature d'un nettoyage électrochimique par cyclage de la surface des nanoparticules de Pt. Ce nettoyage a surtout lieu lorsque l'électrode est amenée à des potentiels oxydants car le platine est alors oxydé avec tout ce qui se trouve à sa surface.

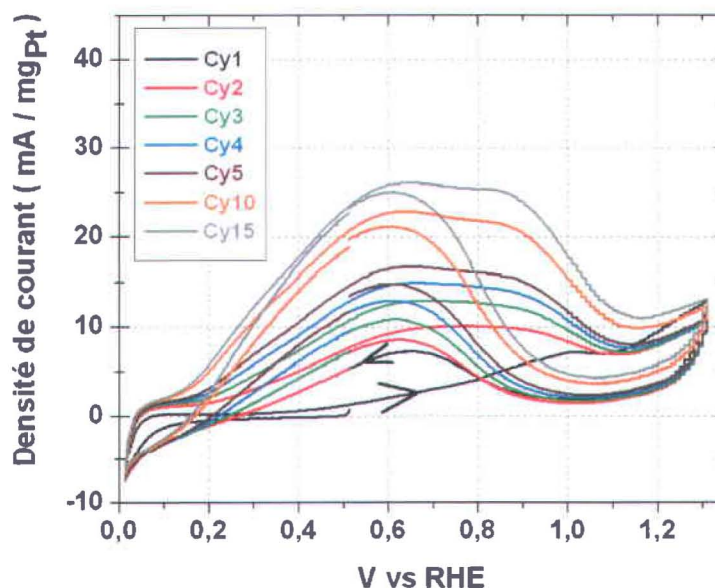


Figure IV. 2. Voltammétries cycliques successives entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sur Pt/C-CoPc (60 %m Pt/C imprégné avec 3 %m de cobalt en tant que CoPc). Mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

Dans la figure IV. 2 sont présentés les résultats de nos électrodes contenant de la Co(II)-phtalocyanine (CoPc). Ces dernières, qui ont été obtenues en imprégnant la CoPc sur la poudre commerciale de Pt/C, seront désignées comme Pt/C-CoPc. Comme on peut le constater, le profil des CVs est modifié en comparaison de la figure IV. 1. En effet, lors du balayage positif et pour les potentiels compris entre 0,1 et 0,6 V vs RHE, nos électrodes de Pt/C-CoPc produisent beaucoup plus de courant que celles de Pt/C seul. Par exemple, à 0,4 V vs RHE au 15^{ème} cycle, l'électrode Pt/C-CoPc produit 4 fois plus de courant que le Pt/C seul. Nous avons donc réussi à améliorer l'électro-oxydation de l'acide formique sur le Pt aux potentiels pour lesquels le Pt lors du balayage positif ne produisait quasiment pas de courant d'oxydation en raison de la présence de CO_{ads} provenant de l'adsorption dissociative de HCOOH. On remarque également une augmentation du courant en fonction du nombre de cycles comme cela avait été observé en figure IV. 1 pour le Pt/C. Néanmoins l'augmentation est beaucoup plus progressive et lente que dans le cas du Pt/C seul ce qui signifie qu'un autre mécanisme dû à la présence de CoPc s'est ajouté au nettoyage électrochimique observé pour le Pt/C seul. Lors du balayage négatif, la densité de courant obtenue est moindre pour nos électrodes Pt/C-

CoPc que pour Pt/C seul ce qui peut être interprété comme la signature de la présence d'un composé sur ou à proximité des nanoparticules de Pt, ce qui modifie (gêne) l'adsorption et l'électro-oxydation de HCOOH sur le platine. Cette dépendance quant au nombre de cycles et la présence de CoPc seront abordées ultérieurement dans ce chapitre lors de l'étude du rôle de la CoPc sur l'oxydation de HCOOH. Notons également que nous avons constaté que l'effet positif de la présence de CoPc a été mesuré sur plusieurs catalyseurs de type Pt/C contenant une charge en platine variable (20, 40 et 60 %m) et une quantité de CoPc variable (de 0,5 à 3 %m de Co sur le carbone en tant que CoPc). Dans la figure IV. 3 sont présentés les résultats où plusieurs quantités de CoPc furent imprégnées sur du 20, 40 et 60 %m Pt/C. Les gains d'activité massique du Pt pour l'oxydation de HCOOH à 0,5 V vs RHE lors du balayage positif (coordonnée de la figure IV. 3) ont tendance à croître avec la quantité de CoPc imprégnée.

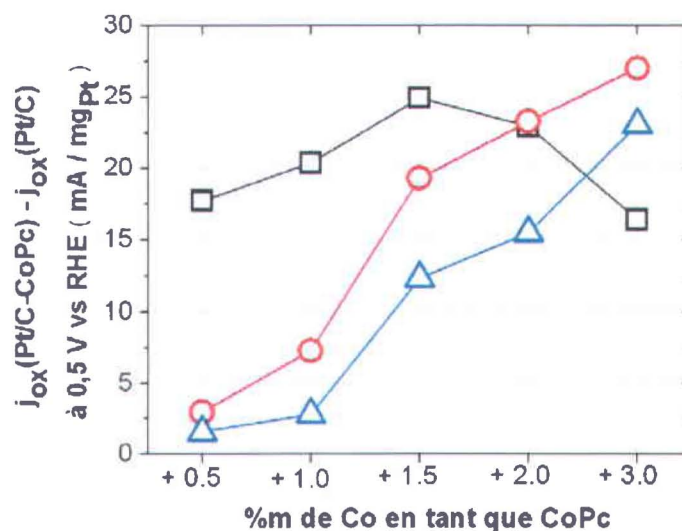


Figure IV. 3. Augmentation de l'activité massique à 0,5 V vs RHE due à l'imprégnation de différentes quantités de CoPc sur du 20 %m (carrés noirs), 40 %m (cercles rouges) and 60 %m (triangles bleus) Pt/C. Les valeurs sont calculées à partir du balayage positif du 15^{ème} cycle des mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

Dans notre étude nous constatons un gain quant à l'activité massique du Pt lors du balayage positif dès les faibles concentrations de CoPc sur du 20 %m Pt/C (carrés noirs). Cependant ce gain diminue pour les concentrations de Co sur noir de carbone

supérieures à 1.5 %m. Pour le 40 %m Pt/C (cercles rouges) et pour le 60 %m Pt/C (triangles bleus), le gain n'apparait respectivement qu'à partir de 0,5 et 1 %m. Ensuite, les gains pour l'activité massique du 40 et 60 %m Pt/C ne font que croître en fonction de la quantité de CoPc présente dans l'électrode. Cette dépendance quant à la quantité de CoPc et la charge de platine sur le noir de carbone nous a poussés à nous intéresser à l'importance de l'interaction CoPc/noir de carbone. Pour ce faire, dans les résultats présentés dans la figure IV. 4 du noir de Pt fut employé. Le noir de Pt est une poudre de nanoparticules de Pt avec un diamètre d'environ 8 nm. Ainsi le noir de Pt fut mélangé à :

- (i) Une poudre de CoPc (cercles rouges Fig. IV. 4)
- (ii) Du noir de carbone Vulcan XC72R (étoiles noires Fig. IV. 4)
- (iii) Du noir de carbone sur lequel nous avons déjà imprégné de la CoPc (carrés verts Fig. IV. 4)
- (iv) Un mélange de noir de carbone et de poudre de CoPc (triangles bleus Fig. IV. 4)

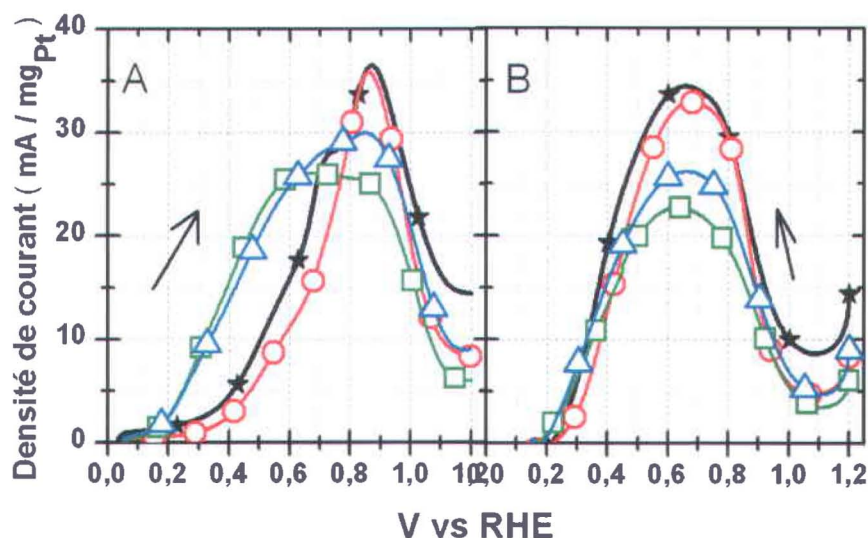


Figure IV. 4. Voltammétries cycliques entre 0,005 et 1,2 V vs RHE sur du noir de Pt mélangé à : (i) de la poudre de CoPc (cercles rouges), (ii) du noir de carbone (étoiles noires), (iii) de la CoPc déjà imprégnée sur du noir de carbone (carrés verts) et (iv) un mélange de poudres de CoPc et de noir de carbone (triangles bleus). Représentation du balayage positif (A) et négatif (B) du 15^{ème} cycle des mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

Précisons que dans tous les cas les proportions entre quantités de CoPc, noir de Pt et noir de carbone furent gardées constantes et correspondent aux proportions étudiées dans la figure IV. 2.

Ainsi, on constate très nettement que pour (i) le mélange d'une poudre de CoPc directement avec des nanoparticules de Pt produit une diminution de l'activité massique du Pt sur toute la plage de potentiels étudiés des CVs (cercles rouges Figs. IV. 4A et 4B). L'effet bénéfique de la CoPc sur le Pt pour l'oxydation de HCOOH observé dans la figure IV. 2 semble ainsi avoir disparu pour la courbe rouge dans la figure IV. 4. Au contraire, pour (iii) lors du mélange des nanoparticules de Pt avec de la CoPc préalablement imprégnée sur carbone, il apparaît un net gain lors du balayage positif pour les potentiels inférieurs à 0,5 V (carrés verts Fig. IV. 4A). On retrouve ainsi les résultats observés avec la CoPc imprégnée sur Pt/C (figure IV. 2). De même un gain quasiment équivalent quant à l'activité massique du Pt est présent pour (iv) lorsque les poudres de noir de Pt, de CoPc et de noir de carbone sont directement mélangées (triangles bleus figure IV. 4). Les résultats de la figure IV. 4 révèlent ainsi que la présence du carbone est indispensable pour adsorber la CoPc à proximité des nanoparticules de Pt afin de générer une interaction positive pour le Pt quant à l'oxydation de HCOOH. C'est donc la présence de CoPc sur le carbone contenant également sur sa surface des nanoparticules de Pt qui engendre un effet positif. Toutefois, cette présence de la CoPc sur le carbone n'est pas une condition suffisante pour que l'effet positif apparaisse. Nous allons voir maintenant qu'il est aussi nécessaire de cycler les électrodes entre des potentiels bien définis.

2) Effet du cyclage sur l'électro-oxydation de HCOOH

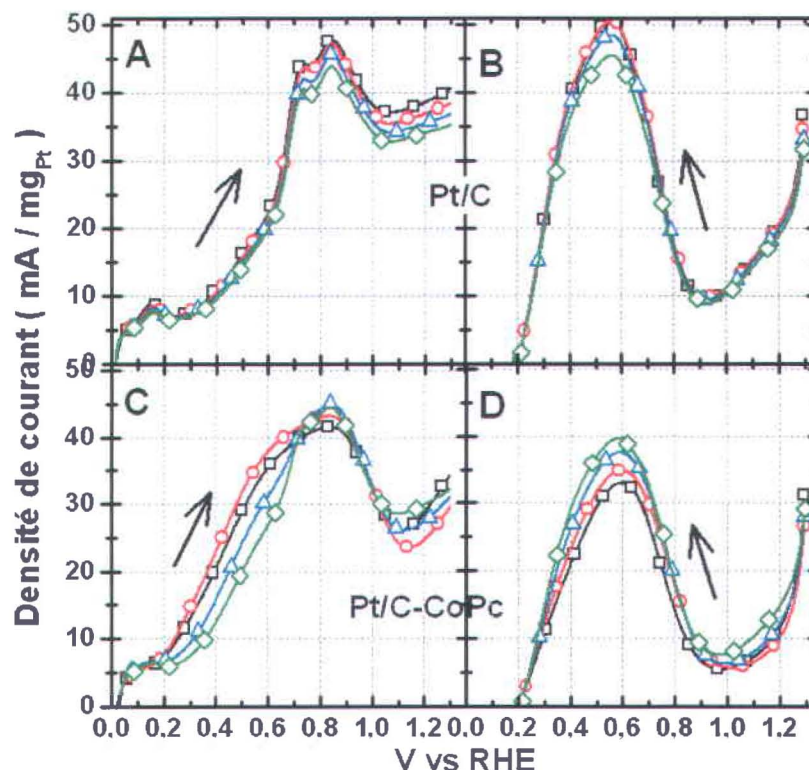


Figure IV. 5. Voltammétries cycliques successives du 20 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (imprégnation de CoPc (3 %m de Co)). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 2nd cycle (carrés noirs), du 10^{ème} cycle (cercles rouges), du 20^{ème} cycle (triangles bleus) et du 30^{ème} cycle. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

La tenue au cyclage de nos catalyseurs à base de Pt/C-CoPc a montré un résultat fort surprenant. En effet, dans la figure IV. 5 sont présentés les CVs du Pt/C et du Pt/C-CoPc (3 %m de Co en tant que CoPc) pour les trente premiers cycles. Dans le cas du 20 %m Pt/C seul (Figures IV. 5A et 5B) on peut constater une relative stabilité du signal électrochimique au long de ces trente cycles autant pour le balayage positif que négatif. Au contraire, lorsque de la CoPc est présente dans l'électrode de Pt/C, on constate, dans le cas du balayage positif (Fig. IV. 5C), que l'activité massique de Pt/C-CoPc commence par augmenter entre les cycles 2 (carrés noirs) et 10 (cercles rouges), mais que cette

dernière diminue ensuite progressivement pour les cycles suivants (triangles bleus puis losanges verts). Lors du balayage négatif de nos électrodes de Pt/C-CoPc (Fig. IV. 5D), les courants d'oxydation ne font que croître au fur et à mesure des cycles (depuis les carrés noirs jusqu'aux losanges verts). Cependant, ces courants d'oxydation sont plus faibles que dans le cas du Pt/C seul (Fig. IV. 5B). Nous avons déduit du comportement présenté en figure IV. 5 que la présence de CoPc sur le carbone dans l'électrode pouvait également recouvrir, "par débordement", les nanoparticules de Pt. Ainsi, au fur et à mesure des cycles, on nettoierait le Pt recouvert par la CoPc, ce qui expliquerait les résultats lors du balayage négatif dans la figure IV. 5D. Par conséquent, les résultats lors du balayage positif dans la figure IV. 5B montreraient qu'il existe un optimum de recouvrement du Pt par la CoPc. Cependant cette hypothèse est partiellement validée comme cela est illustré dans les résultats de la figure IV. 6 où l'activité massique du Pt/C est présentée en fonction de la quantité de CoPc dans l'électrode et le nombre de cycles effectués.

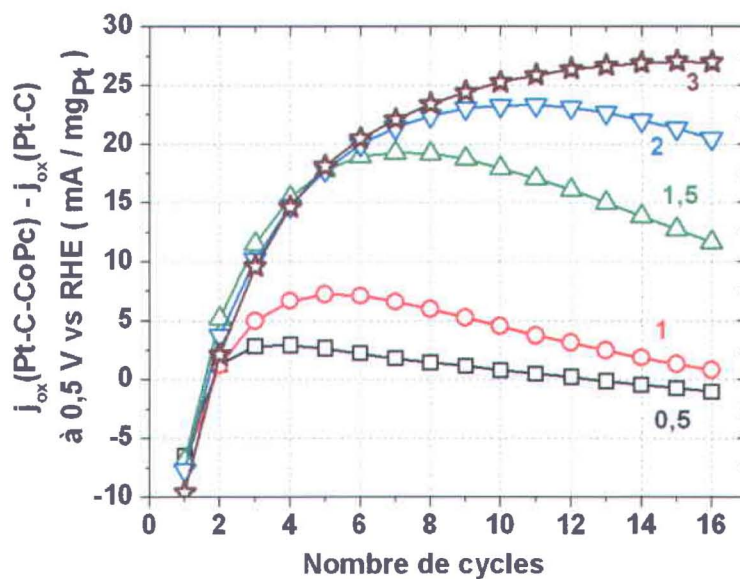


Figure IV. 6. Variation de l'activité massique à 0,5 V vs RHE lors du balayage positif en fonction du nombre de cycles effectués. Cette variation d'activité massique est due à l'imprégnation de différentes quantités de Co en tant que CoPc sur du 40 %m Pt/C, avec: 0,5 %m de Co (carrés noirs), 1 %m de Co (cercles rouges), 1,5 %m (triangles verts), 2 %m de Co (triangles bleus) et 3 %m de Co

(étoiles marrons). Mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

En effet, il existe bien une corrélation entre quantité de CoPc présente dans l'électrode et intensité de l'effet bénéfique lors du balayage positif. Cependant, plus il y a de CoPc dans l'électrode plus le maximum de l'effet apparait tard vis-à-vis du nombre de cycles effectués. Or s'il était seulement question du recouvrement du Pt/C par de la CoPc, nous aurions dû avoir le même comportement quant au nombre de cycles: seule l'intensité au maximum aurait été dépendante de la quantité de CoPc. Nous en avons donc déduit qu'il existait un autre paramètre que la quantité de CoPc qui conditionnait l'existence d'un effet bénéfique sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Ce nouveau paramètre serait relié d'abord à l'apparition, puis l'augmentation et finalement la diminution de l'effet bénéfique en augmentant le nombre de cycles.

3) Effet de la borne supérieure sur l'électro-oxydation de HCOOH

Les résultats des figures IV. 5 et 6 ont révélé qu'il existe, lors du balayage positif, un maximum d'activité massique pour le catalyseur Pt/C-CoPc en fonction du nombre de cycles effectués lorsque les électrodes sont cyclées entre 0,005 et 1,3 V vs. RHE. La figure IV. 7C montre que l'effet bénéfique de la CoPc sur le Pt/C tend à diminuer ou bien à disparaître lors du balayage positif lorsque les potentiels supérieurs ne sont respectivement plus que 1,0 et 0,8 V. Ceci est clairement relié à la présence de la CoPc sur Pt/C puisque lors du balayage positif, faire varier la limite entre 0,8 et 1,3 V a peu d'influence pour l'activité massique de Pt/C (Figure IV. 7A) tandis que les résultats des électrodes Pt/C-CoPc sont grandement affectés (Figure IV. 7C). De la même manière, on remarque que lors du balayage négatif, les électrodes contenant de la CoPc sont beaucoup plus affectées par le potentiel supérieur des voltammogrammes (Figure IV. 7D). En conclusion, la borne supérieure conditionne l'importance de l'effet relié à la présence de CoPc dans nos électrodes Pt/C-CoPc, celui-ci étant d'autant plus grand que la borne supérieure se rapproche de 1,3 V.

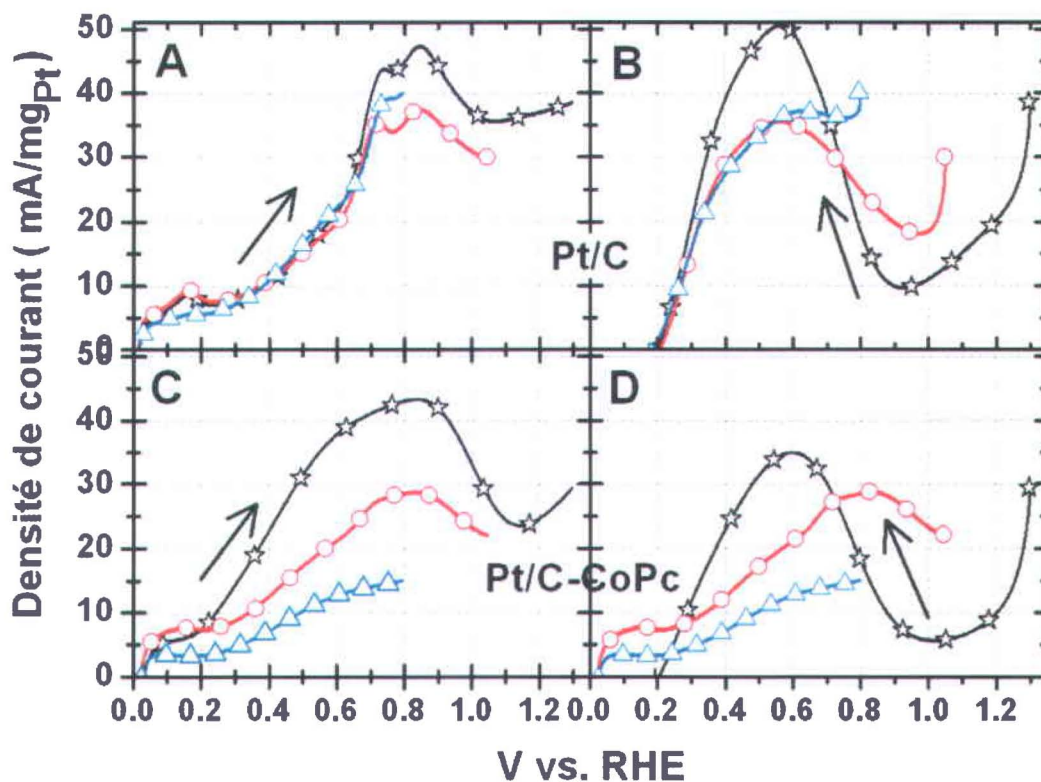


Figure IV. 7. Voltammétries cycliques avec différentes limites supérieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 20 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (imprégnation de CoPc (3 %m de Co)). Sont représentés les balayages positifs (A, C) et négatifs (B, D) du 10^{ème} cycle des mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

Dans les figures IV. 8A et 8B sont présentés les gains (ou pertes) en densité de courant à 0,5 V vs RHE lors du balayage positif entre des électrodes Pt/C-CoPc et Pt/C. Dans la figure IV. 8A la limite de la borne supérieure des CVs fut progressivement augmentée tous les 10 cycles. Au début de l'expérimentation, lorsque notre électrode est cyclée jusqu'à 0,8 V (les carrés bleus), on voit que notre électrode de Pt/C-CoPc produit moins de courant (perte) qu'une électrode de Pt/C seul. Cette différence diminue lorsque la limite est repoussée à 1,0 V (cercles rouges). Lorsque l'on atteint 1,2 V (triangles verts), on discerne cette fois un gain en densité de courant qui croît au fur et à mesure des cycles. Finalement, ce gain devient encore plus important en atteignant 1,3 V (étoiles noires). Ainsi la figure IV. 8A montre que lorsque de la CoPc est présente dans une

électrode de Pt/C on doit cycliser cette électrode au-delà de 1,1 V pour générer un effet positif. Pour une autre électrode de Pt/C-CoPc (Fig. IV. 8B), le protocole inverse fut employé, à savoir une diminution progressive tous les 10 cycles de la limite supérieure des CVs. En moins de trois cycles à 1,3 V (étoiles noires à gauche), on constate un gain positif pour notre électrode de Pt/C-CoPc et ce gain ne fait que croître jusqu'au 10^{ème} cycle. En ne cyclant ensuite que jusqu'à 1,2 V (triangles verts), on réalise que l'on continue à observer un gain en densité de courant. Cependant, à 1,2 V, ce gain tend à diminuer au fil des cycles. Cette même tendance est observée à 1,0 (cercles rouges) et 0,8 V (carrés bleus) tout en conservant un gain en densité de courant pour nos électrodes de Pt/C-CoPc par rapport à celle de Pt/C seul (la ligne horizontale à 0).

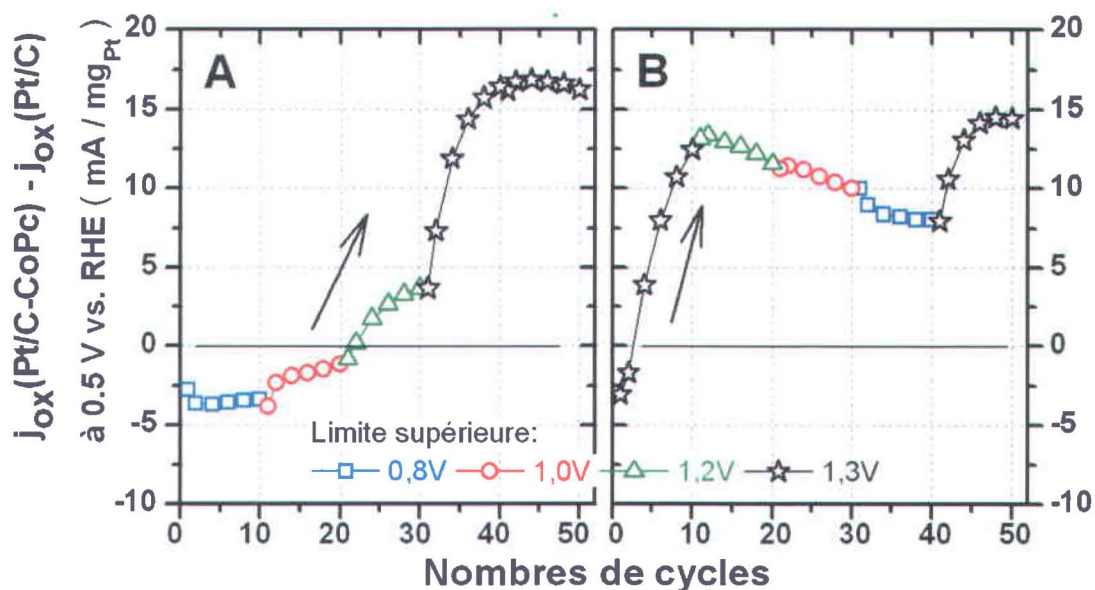


Figure IV. 8. Variation de l'activité massique à 0,5 V vs RHE lors du balayage positif (en A et B) en fonction du nombre de cycles effectués suivant différentes limites supérieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 20 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (3 %m de Co imprégné en tant que CoPc). Mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

Finalement, en cyclant de nouveau jusqu'à 1,3 V (étoiles noires à droites de la Fig. IV. 8B) on remarque que le gain ré-augmente pour atteindre un maximum et finalement fléchir à la fin. Cela rejoint les observations faites à partir des expériences de la figure IV.

6 où la limite supérieure des cycles fut toujours de 1,3 V. Nous en concluons que, bien que les potentiels oxydants ($\geq 1,1$ V) soient nécessaires pour générer l'effet positif dans les électrodes de Pt/C-CoPc, il n'est pas possible de maintenir cet effet positif à son maximum d'intensité. Puisque ces résultats électrochimiques en fonction du nombre de cycle et du potentiel supérieur des voltammogrammes ne concernaient que les électrodes de Pt/C-CoPc nous avons décidé d'étudier ce qu'il advenait de la CoPc seule dans ces conditions.

4) Influence du cyclage électrochimique sur la CoPc

Tout d'abord des mesures physico-chimiques ont été réalisées directement sur nos électrodes et dans l'électrolyte lors de nos caractérisations électrochimiques. Pour les résultats présentés dans la figure IV. 9 et le Tableau IV.I, la quantité de cobalt en tant que CoPc est de 3 %m de Co par rapport à la masse de carbone. Le Pt/C utilisé est du 20 %m ce qui signifie que le rapport atomique entre le Pt et le Co est de 1:0,5. Cette précision est donnée afin de répondre à la question : est-ce que le Co de la CoPc se retrouve allié au Pt du Pt/C ?

Plusieurs études par XPS sur des catalyseurs contenant du cobalt sur du Pt/C, notamment en présence de CoPc, ont montré que l'on pouvait suivre le degré d'alliage entre le cobalt et le Pt car un pic caractéristique apparaît au niveau du signal Co-2p dont l'énergie de liaison est de 778.3 eV lorsque le Co s'allie au Pt [12-14]. Les résultats XPS de la figure IV. 9 ne révèlent quasiment aucune différence quant aux spectres Co-2p lorsque la CoPc est imprégnée sur du carbone supportant ou pas des nanoparticules de Pt (Figs. IV. 9A et 9B). De plus, aucun épaulement n'apparaît vers 778.3 eV dans nos spectres Co-2p lorsque l'électrode de Pt/C-CoPc a effectuée une dizaine de CVs entre 0,005 et 1,3 V (Fig. IV. 9C). Ainsi, tout comme Lu et Reddy [14] avaient déjà conclu pour leur Pt/C-CoPc traité thermiquement à 300 °C, nous pouvons affirmer que lors des mesures électrochimiques effectuées sur nos électrodes Pt/C-CoPc, le Co^{2+} contenu dans le macrocycle de la CoPc des phtalocyanines n'est pas réduit puis allié au Pt sous la forme d'un alliage $\text{Pt}:\text{Co}_{\text{surface}}$, même après avoir effectué des mesures électrochimiques

en présence de HCOOH. Il est intéressant de noter qu'un tel alliage de Pt :Co_{surface}, dont le rapport atomique optimal est de 1:0,5, augmente l'activité du Pt pour l'électro-oxydation du méthanol [15]. Ainsi nos résultats suggèrent que l'effet positif de la CoPc pour l'oxydation de HCOOH sur le Pt ne peut être attribué à la formation d'un alliage Pt-Co.

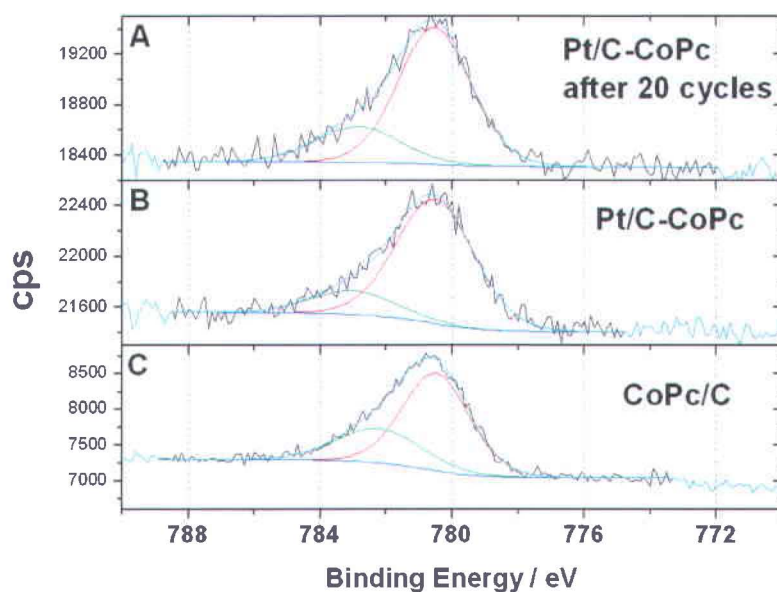


Figure IV. 9. Spectre XPS du Co-2p de différentes poudres. Les deux pics de déconvolution correspondent au Co^{II} (courbe rouge) et Co^{III} (courbe verte) et l'ajustement est représenté en bleu ciel. Le pourcentage massique est de 3 %m de Co en tant que CoPc et 20 %m de Pt/C.

De plus, à l'instar de Lu et Reddy [14], nous rapportons également une légère augmentation dans l'énergie de liaison des pics 4f_{7/2} et 4f_{5/2} du Pt⁰ après imprégnation de la CoPc sur Pt/C (cf. Tableau IV.I) ainsi qu'après qu'une électrode de Pt/C-CoPc fut cyclée 10 fois. Ces auteurs avaient interprété ce résultat comme la signature d'une interaction forte entre la CoPc et le Pt. Parallèlement le pourcentage relatif d'oxydes de Pt (Pt^{II} et Pt^{IV} dans le Tableau IV.I) diminue dans nos électrodes Pt/C-CoPc dû à la réduction des oxydes présents dans le Pt/C [15]. Il est important de noter que Zhou et al. [16] ont observé exactement le contraire lorsqu'ils ont adsorbé une phtalocyanine de fer soluble dans l'eau, de la FeTSPc, sur du platine autant pour les énergies de liaisons du Pt que pour les pourcentages relatifs entre le Pt⁰, Pt^{II} et Pt^{IV}. Or, tout comme eux, nous

observons un effet bénéfique pour l'électro-oxydation de l'acide formique dû à la présence d'une phtalocyanine sur Pt/C. Nous pensons ainsi que ce ne sont pas des effets électroniques sur le Pt dus à la présence de ces phtalocyanines qui engendrent ce gain en activité, mais bien que ce gain en activité est dû à une autre cause.

Tableau IV.I. Positions des pics Pt4f et quantités relatives de Pt⁰,Pt^{II} and Pt^{IV} pour des poudres de Pt/C et Pt/C-CoPc.

		Pt/C		Pt/C-CoPc		Pt/C-CoPc after 10 cycles	
		(eV)	(%)Pt ⁰	(eV)	(%)Pt ^{II}	(eV)	(%)Pt ^{IV}
Pt ⁰	4f _{7/2}	71,1	72,5	71,1	77,8	71,2	89,2
	4f _{5/2}	74,3		74,4		74,5	
Pt ^{II}	4f _{7/2}	72,6	12,3	72,6	9,8	73,0	5,1
	4f _{5/2}	76,9		76,9		76,7	
Pt ^{IV}	4f _{7/2}	75,1	15,2	75,1	12,4	75,1	5,7
	4f _{5/2}	78,6		78,6		78,6	

En parallèle, à partir de l'électrode de Pt/C-CoPc qui a servi à réaliser le tableau IV.I, des analyses par ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) de l'électrolyte ont été effectuées. En émettant l'hypothèse que tout le cobalt sous forme de CoPc initialement présent dans l'électrode se retrouve en solution cela aurait donné une concentration de 0,36 mg/L. Avant de cycloer nos électrodes de Pt/C-CoPc, la quantité de Co mesurée par ICP-MS dans l'électrolyte était inférieure à la limite de détection de cette technique, à savoir 0,020 mg/L de cobalt. Après une dizaine de cycles seulement nous fûmes en mesure de détecter 0,027 mg/L de cobalt. Après 250 cycles, 0,15 mg/L de cobalt furent détectés dans l'électrolyte. Ainsi, les mesures effectuées par ICP-MS nous permettent de conclure que le cobalt quitte progressivement nos électrodes pour se retrouver en solution. Néanmoins, ces mesures par ICP-MS ne permettent pas de définir si seulement le cobalt de la CoPc se retrouve en solution ou bien si ce cobalt en solution fait toujours partie de la CoPc. Pour répondre à cette question, nous avons exploité la propriété des phtalocyanines à absorber le rayonnement visible. Pour ce faire, nous avons utilisé des électrodes transparentes et conductrices à base de SnO₂ où ont été déposées par spray des suspensions de CoPc ou de H₂Pc dans l'acétone. Notons que ces phtalocyanines

sont très peu solubles dans l'acétone et que l'on observe donc des cristaux de différentes tailles dans leurs suspensions dans l'acétone. Ces électrodes de CoPc/SnO₂ et H₂Pc/SnO₂ ont été placées dans une solution désaérée de 0,1 M HClO₄ puis cyclées entre 0,005 et 1,3 V vs. RHE. Ponctuellement, ces électrodes furent sorties de la cellule électrochimique dans laquelle elles étaient cyclées pour être placées dans un spectrophotomètre UV-Visible puis retournées dans la cellule électrochimique. Dans les résultats de ces expériences présentés dans la figure IV. 10, on note la parfaite corrélation entre la diminution de l'absorbance des électrodes de CoPc/SnO₂ ou H₂Pc/SnO₂ et celles des courants d'oxydoréductions des mêmes électrodes en fonction du nombre de cycles électrochimiques. De plus, les absorbances de la CoPc et de la H₂Pc montrent une diminution uniforme pour toutes les longueurs d'ondes, sans déplacements des maxima (Figs. IV. 10B et 10D).

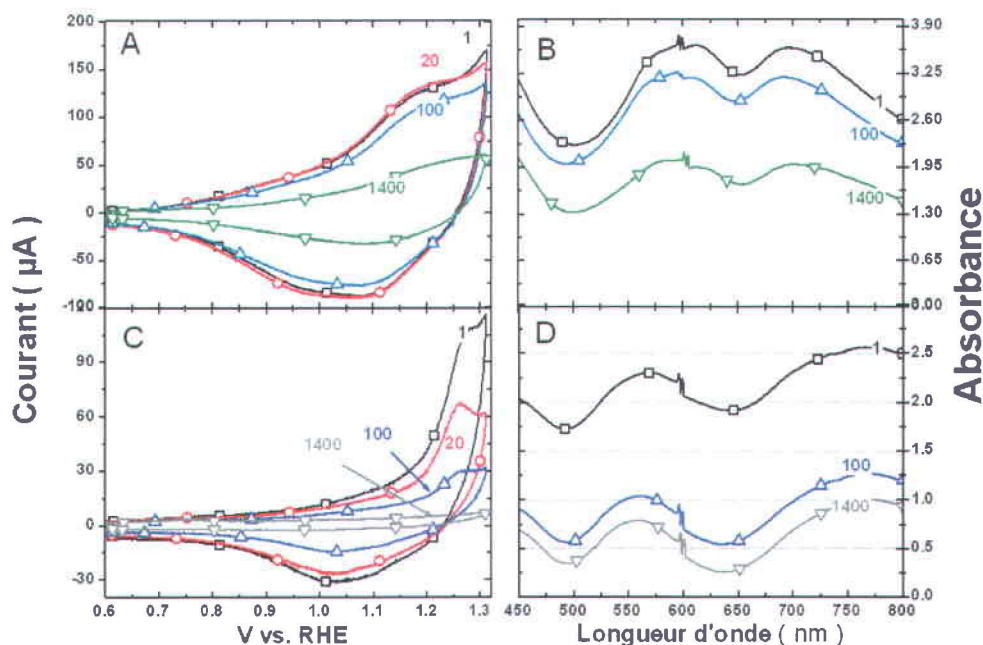


Figure IV. 10. Voltammétries cycliques successives (A, C) et spectres d'absorbances associés (B, D) sur des électrodes de SnO₂ avec : (A, B) de la CoPc et (C, D) de la H₂Pc. Les mesures électrochimiques furent effectuées entre 0,005 et 1,3 V vs RHE à 50 mV/s dans 0,1 M HClO₄ sous N₂.

Si seul le cobalt quittait la CoPc, nous aurions dû voir les pics d'absorbances de la figure IV. 10B caractérisant la CoPc de départ s'aligner progressivement sur ceux de la figure IV. 10D caractérisant l'H₂Pc à l'arrivée. Ainsi nous pouvons affirmer que c'est le cobalt entouré de son macrocycle qui se désorbe de l'électrode de SnO₂ au fur et à mesure des cycles. En nous basant ensuite sur les résultats de Zagal et al. qui ont étudié les potentiels rédox de la Co^{II}Pc adsorbée sur du graphite en fonction du pH de l'électrolyte [17], il apparaît que les courants d'oxydo-réduction observés dans la figure IV. 10 pour des potentiels proches de 1,2 lors du balayage positif et 1,05 V lors du balayage négatif, correspondent parfaitement aux réactions d'oxydoréductions du couple Co²⁺/Co³⁺ de la CoPc pour un pH compris entre 1 et 2. Une fois la surface des cristaux de Co^{II}Pc oxydée, à savoir à l'état Co^{III}Pc, ce composé devient plus soluble (la Co^{III}Pc moléculaire peut être stabilisée en formant deux ligands avec deux molécules d'eau (H₂O)₂-Co^{III}Pc [18a]). La Co^{III}Pc formée peut alors se désorber complètement de l'électrode si le cobalt ne retourne pas rapidement dans un état d'oxydation plus faible, phénomène mesuré et discuté plus récemment par Kozub et Compton [19]. Pour finir, la Co^{II}Pc peut également être réduite en Co^IPc à -0.1 V vs RHE [17], ce qui nous permet de conclure que la Co^IPc n'est pas impliquée dans nos expérimentations avec les électrodes de Pt/C-CoPc puisque nous n'avons jamais été en-deçà de 0,005 V vs RHE.

On note également, grâce aux résultats de la figure IV. 10C, que les macrocycles de H₂Pc quittent également l'électrode de SnO₂ mais le font beaucoup plus rapidement que dans le cas des électrodes CoPc/SnO₂. En 100 cycles, la quantité de H₂Pc sur l'électrode est divisée par 2, selon les mesures effectuées par absorbance, alors que dans le cas de la CoPc, on ne mesure une diminution que de l'ordre de 10% de son absorbance. Cette observation montre une différence de réactivité électrochimique entre la CoPc et la H₂Pc, notamment à ces potentiels. Il est en effet connu que dans le cas de la H₂Pc, toutes les réactions d'oxydoréductions observées pour cette molécule ne concernent uniquement que le macrocycle [18b]. Ainsi, dans la figure IV. 10C, nous observons l'oxydation des macrocycles de H₂Pc, dont une faible proportion seulement est réduite lors du balayage négatif. Notons que dans le chapitre précédent, nous avons observé que la H₂Pc n'améliorait quasiment pas l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. De même, cette distinction existe entre la MnPc, la FePc, la NiPc et la CuPc. En effet, la MnPc et la

FePc, tout comme la CoPc, subiront d'abord l'oxydation de leur métal central de +II à +III avant de subir l'oxydation de leur macrocycle [18c, 18d], alors que la NiPc et la CuPc s'oxydent directement sur le macrocycle sans passer d'abord de l'état d'oxydation +II à +III pour le métal [18e, 18f]. Parallèlement, nous avons observé au chapitre précédent que la FePc et la MnPc pouvaient avoir un effet bénéfique lors du balayage positif pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C, alors que la présence de la NiPc ou de la CuPc ne changeait rien pour le Pt/C. Ainsi, la possibilité d'obtenir du Métal(III)Pc semble être le paramètre déterminant dans nos expériences.

Par analogie avec nos électrode de Pt/C-CoPc, nous en venons ainsi à la conclusion que pour que l'effet de la Co^{II}Pc sur le Pt se manifeste lors de l'oxydation de l'acide formique, il faut que les cristaux de Co^{II}Pc s'oxydent en surface en Co^{III}Pc, qui se retrouve ensuite sous forme de (H₂O)₂-Co^{III}Pc moléculaire en solution. Ce résultat est en parfaite corrélation avec ceux qui sont observés dans les figures IV. 8A et 8B. En effet, lorsque l'on génère (H₂O)₂-Co^{III}Pc en allant directement à des potentiels élevés ($\geq 1,1$ V), on améliore tout de suite la capacité du Pt à électro-oxyder HCOOH. Au contraire en plaçant nos électrodes à des potentiels plus bas ($\leq 1,1$ V), on ne voit alors pas d'améliorations. Ces dernières n'apparaissent que lorsque l'on place les mêmes électrodes à des potentiels suffisamment oxydants pour obtenir Co^{III}Pc. De plus, les résultats de la figure IV. 6 nous apprenaient que le maximum d'effet sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt dépendait de la quantité initiale de cristaux de Co^{II}Pc et du nombre de cycles. Ainsi, nous comprenons maintenant qu'il existe un réservoir de Co^{II}Pc dans l'électrode, qui, lorsque les potentiels oxydants sont atteints, libère de la Co^{III}Pc moléculaire en solution. Plus il y a de Co^{II}Pc dans l'électrode, plus il y aura de la Co^{III}Pc moléculaire libérée au fur et à mesure des cycles. Le fait d'atteindre un maximum en figure IV. 6 signifie par exemple qu'il n'y a plus alors assez de Co^{II}Pc à oxyder dans l'électrode pour maintenir un effet constant. Par conséquent il est logique de voir une telle dépendance en fonction de la quantité initialement présente dans l'électrode. Cette corrélation entre la Co^{III}Pc moléculaire et son effet sur le Pt est très intéressante car elle rejoint les résultats quasi-similaires observés dans la littérature avec de la Fe^{III}TSPc qui, contrairement à la

CoPc, est une phtalocyanine soluble dans l'eau [15]. Finalement, dans les deux cas nous avons affaire à une phtalocyanine en solution.

Notons que nous avons observé dans les figures IV. 6, 7 et 8 que la présence de cristaux de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ dans Pt/C pouvait avoir un effet négatif quant à la densité de courant obtenue lors de l'oxydation de HCOOH sur le Pt avant d'être solubilisé sous la forme de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ lors des expériences de voltammétries. Nous interprétons ceci comme étant dû à la présence de certains cristaux de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ à la surface des nanoparticules de Pt, bien que ces cristaux aient beaucoup plus d'affinité avec le carbone. Ainsi au début de ces expériences une partie de la surface de Pt est oblitérée par les cristaux de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ qu'y sont déposés et la surface de Pt réactive est moindre. D'ailleurs, ceci est confirmé avec les résultats de la figure IV. 5 puisque l'électrode de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ /noir de Pt produit moins de courant que l'électrode noir de Pt sur noir de carbone. Ceci conforte également nos observations que l'effet positif observé pour l'oxydation de l'acide formique sur Pt/C-CoPc provient de la génération électrochimique de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ moléculaire puis de sa présence sous la forme de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$.

Cependant, si nous venons de définir l'état dans lequel se trouve notre CoPc pour permettre l'apparition d'un effet positif sur le Pt nous n'avons toujours pas élucidé son rôle exact dans l'oxydation de HCOOH. Pour ce faire nous avons fait varier les bornes inférieures des potentiels dans nos voltammétries cycliques.

5) Effet de la borne inférieure sur l'électro-oxydation de HCOOH

Pour illustrer cette dépendance du potentiel en fonction des mécanismes d'électro-oxydation de HCOOH, dans la figure IV. 11 le Pt seul fut cyclé uniquement entre 0,5 et 1,3 V vs RHE. Au début de l'expérience avant le cycle 1, l'électrode en solution est en potentiel libre durant 30 secondes. Celui ci se stabilise vers 0,15 V. Durant le cycle 1, lorsque le potentiel est augmenté de 0,5 vers 1,3 V, on retrouve le profil typique de la CV sur le Pt illustrée dans la figure IV. 1, à savoir : peu de courant jusqu'à 0,6 V, puis l'apparition d'un pic d'oxydation centré sur 0,85 V.

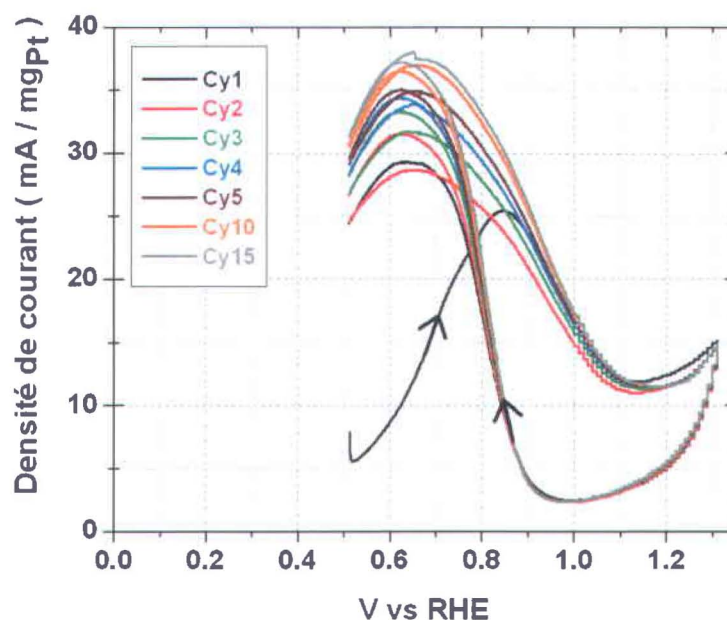


Figure IV. 11. Voltammétries cycliques successives entre 0,5 et 1,3 V vs RHE sur du 60 %m Pt/C seul. Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO₄ et 10 mM HCOOH.

Par contre, dès le second cycle, lors du balayage positif, on constate aisément que le profil des CVs change considérablement. En effet, l'électrode de Pt/C produit beaucoup plus de courant d'oxydation entre 0,5 et 0,85 V que lors du premier cycle. De plus, on constate que la différence entre le balayage positif et négatif devient minime. Ceci révèle bien que l'adsorption dissociative de l'acide formique qui mène à la formation de CO_{ads} a majoritairement lieu pour des potentiels $\leq 0,5$ V. Ainsi, durant la période où notre électrode de Pt/C fut laissée en potentiel libre, l'adsorption dissociative de HCOOH a opéré et du CO s'est adsorbé sur le Pt, ce qui explique la réponse électrochimique lors du cycle 1 de la figure IV. 11. Pour ce qui est de l'augmentation progressive du courant au fur et à mesure des cycles subséquents, ceci est interprété comme étant dû au un nettoyage progressif de la surface des nanoparticules de Pt au fur et à mesure du cyclage à haut potentiel. En d'autres termes, lors d'un cyclage entre 0,5 et 1,3 V, l'électrode est placée dans des conditions qui produisent très peu de CO_{ads} sur le Pt ce qui lui permet d'avoir un signal quasi-identique entre le balayage aller et retour, ce qui n'est pas du tout le cas lorsque le Pt/C est cyclé entre 0,005 et 1,3 V (figure IV. 1).

Lorsque les électrodes Pt/C-CoPc sont cyclées entre 0,5 et 1,3 V (figure IV. 12), on constate cependant que ces électrodes produisent beaucoup moins de courant que dans le cas du Pt seul (figure IV. 11). On ne retrouve pas les résultats présentés dans la figure IV. 2 à savoir un effet bénéfique lié à la présence de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ lorsque les électrodes étaient cyclées entre 0,005 et 1,3 V. Nous observons ainsi que la présence de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ n'est pas à elle seule à l'origine de l'effet bénéfique observé.

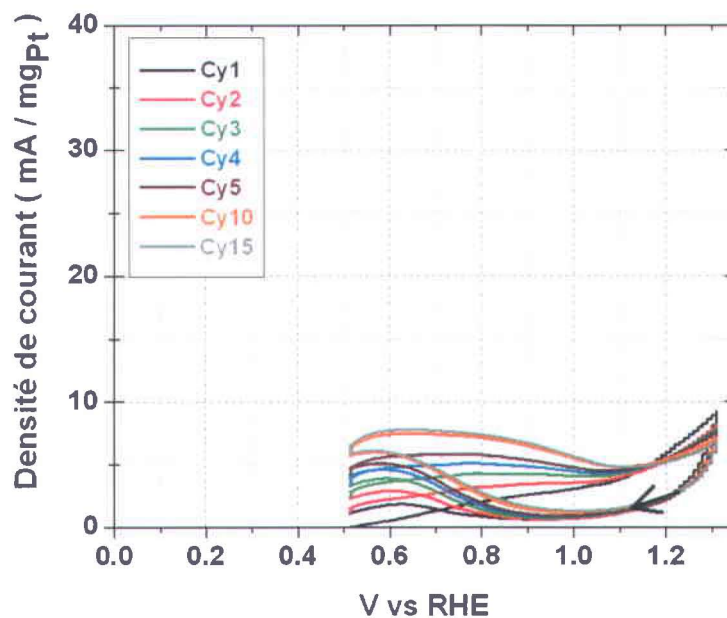


Figure IV. 12. Voltammétries cycliques successives entre 0,5 et 1,3 V vs RHE sur Pt/C-CoPc (60 %m Pt/C + 3 %m de cobalt en tant que CoPc). Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO_4 et 10 mM HCOOH .

Au contraire, les résultats comparés des figures IV. 11 et 12 tendent à montrer que la présence de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ est néfaste pour l'adsorption de HCOOH sur le Pt sur cette plage de potentiels puisque l'on produit beaucoup moins de courant avec ces électrodes Pt/C-CoPc entre 0,5 et 1,3 V. Ce résultat est très important car il signifie finalement que la $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ générée lors du balayage positif au-delà de 1,1 V se retrouve suffisamment proche de la surface de Pt pour finalement gêner l'adsorption de HCOOH sur ce dernier. La $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ qui est un très gros cation, doit très probablement être localisée sur le plan externe de Helmholtz (OHP, Outer Helmholtz Plan) dans la double couche [20]. Nous en déduisons que lors du balayage négatif la $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$, située sur

le OHP du Pt/C, est réduite électrochimiquement en $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ (sous forme de $\text{H}_2\text{O}-\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ [18a]). Au regard des résultats de la figure IV. 10A, cette réduction électrochimique de la $(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ en $(\text{H}_2\text{O})-\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ a lieu approximativement sur la même plage de potentiels et donc en même temps que la réduction des oxydes de Pt. Ainsi, lors du balayage négatif la fraction de la $(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ présente sur le plan externe de Helmholtz y est réduite en $(\text{H}_2\text{O})-\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$. Cette dernière gêne l'approche de HCOOH sur le Pt entre 0,9 et 0,5 V. Nous sommes donc en présence d'un phénomène double (effet positif entre 0,005 et 1,3 V, et négatif entre 0,5 et 1,3 V) à partir d'une même origine: présence de $(\text{H}_2\text{O})-\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ dans la double couche de Pt/C. Ceci révèle l'existence d'un autre mécanisme réactionnel entre la $(\text{H}_2\text{O})-\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ et le Pt, notamment lorsque l'on atteint les potentiels auxquels il y a du CO_{ads} qui se forme sur le Pt.

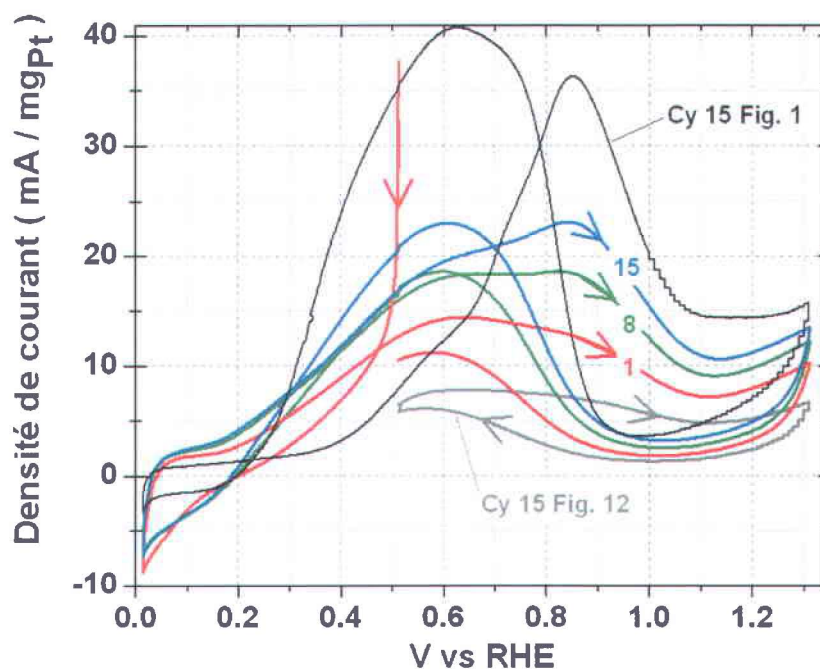


Figure IV. 13. Voltammétries cycliques successives entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sur Pt/C-CoPc (60 %m Pt/C + 3 %m de cobalt en tant que CoPc) juste après celles effectuées dans la figure IV. 12. Mesures effectuées à 10 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M HClO_4 et 10 mM HCOOH .

Les résultats de la figure IV. 13 montrent que lorsque la même électrode que dans la figure IV. 12 est, après une période de 30 secondes en potentiel libre (atteint $\approx 0,15$ V), cyclée de $0,5$ V vers $0,005$ V puis entre $0,005$ et $1,3$ V, l'effet positif qui était absent en figure IV. 12 réapparaît dès le premier cycle en figure IV. 13 et augmente pour les suivants. En conclusion, il est absolument nécessaire pour voir apparaître l'effet bénéfique de faire une excursion vers les potentiels suffisamment réducteurs (vers ≈ 0 V vs RHE). Dans le cas de la figure IV. 13, ce potentiel est de $0,005$ V mais qu'advient-il si l'on change la valeur de cette borne inférieure ? Ceci est illustré dans les résultats présentés dans la figure IV. 14.

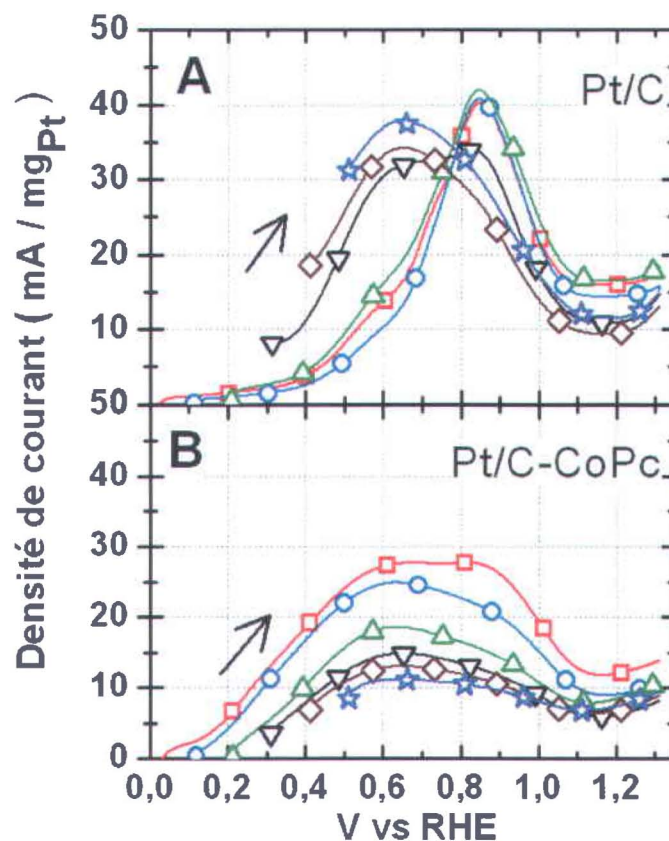


Figure IV. 14. Balayages positifs de voltammétries cycliques avec différentes limites inférieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 60 %m Pt/C seul et sur Pt/C-CoPc (3 %m de Co imprégné en tant que CoPc). Représentation du 15^{ème} cycle des mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 1.

On s'aperçoit que pour l'électrode de Pt/C seul (figure IV. 14A), plus on abaisse la borne inférieure des voltammétries cycliques moins on génère de courant d'oxydation lors du balayage positif entre 0 et 0,6 V. Lorsque la borne inférieure des voltammétries est comprise entre 0,3 et 0,5 V, le maximum du pic d'oxydation de HCOOH sur le Pt est atteint à 0,65 V. Par contre, lorsque cette borne inférieure est comprise entre 0 et 0,2 V, le maximum d'oxydation pour le Pt/C seul est obtenu à 0,85 V. Puisque le maximum d'oxydation du CO_{ads} sur le Pt est obtenu pour 0,8 V (cf résultats CO stripping dans le chapitre III), nous pouvons en déduire que le déplacement du maximum d'oxydation dans la figure IV. 14A est relié à la présence de CO_{ads} sur le Pt. Plus on diminue la borne inférieure des voltammétries ($\leq 0,5$ V), plus on favorise l'adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt.

Dans le cas des électrodes de Pt/C-CoPc, figure IV. 14B, indépendamment de la valeur de la borne inférieure, le maximum d'oxydation apparaît toujours entre 0,6 et 0,65 V ce qui signifie que la présence de $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ diminue la possibilité d'une adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt et donc la formation de CO_{ads} . Toutefois nous sommes en présence d'une contradiction. Pour les potentiels plus grands que 0,5 V, il semble que la présence de $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ empêche drastiquement l'adsorption non dissociative de HCOOH sur le Pt puisque nous sommes à des potentiels où l'on produit peu de CO_{ads} (Figs. IV. 11 et 12), alors que pour des potentiels inférieurs à 0,3 V la présence de $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ semble favoriser l'adsorption non dissociative de HCOOH sur le Pt (Fig. IV. 14B) puisque on s'attendait à produire du CO_{ads} sur le Pt et donc peu de courant. Deux hypothèses peuvent être utilisées pour expliquer cette contradiction dans les résultats observés lorsque l'on retourne vers des potentiels bas ($\leq 0,5\text{V}$) : (i) $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ est progressivement chassée de l'électrode ce qui rend possible à nouveau l'adsorption de HCOOH sur le Pt ou (ii) au contraire, $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ est adsorbée sur le Pt ce qui le protège de l'adsorption dissociative de HCOOH.

Afin de différencier la réalité de ces deux hypothèses, nous avons accentué le fait de chasser ce qu'il y avait à proximité de l'électrode. Pour ce faire, nous avons produit au

sein même de notre électrode du H_2 gazeux en diminuant encore plus le potentiel de la borne inférieure de nos CVs (cf. Fig. IV. 15A).

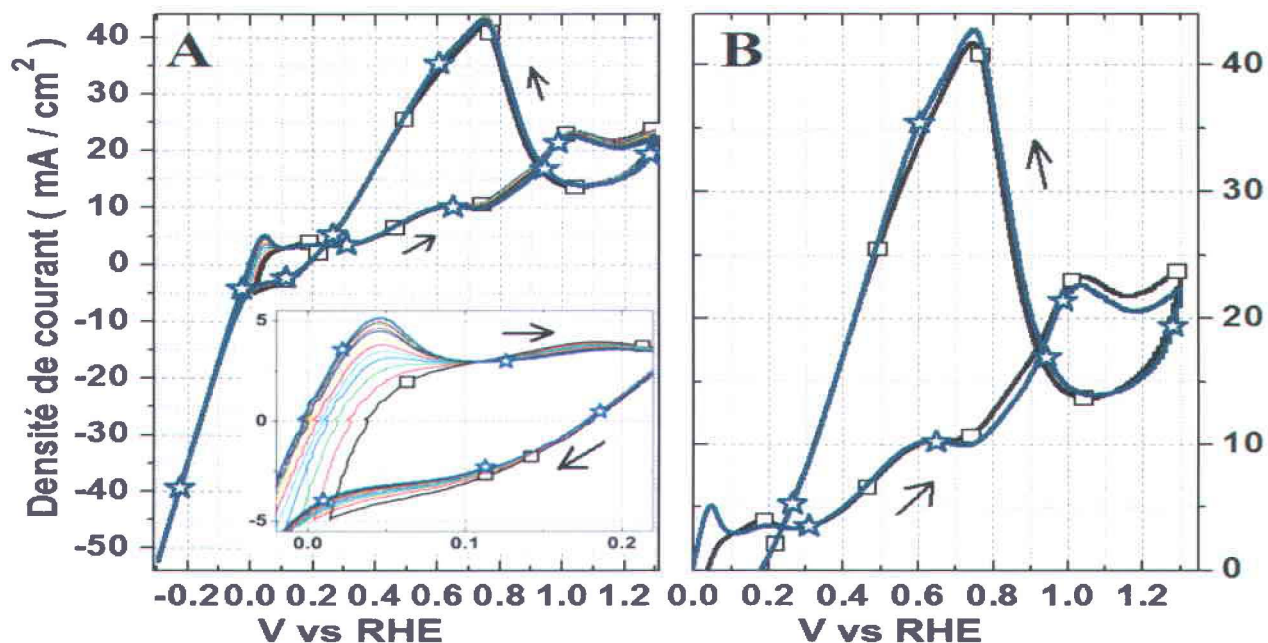


Figure IV. 15. (A) Voltammétries cycliques successives avec différentes limites inférieures de potentiels pour l'oxydation de l'acide formique sur du 20 %m Pt/C seul avec présence progressive in-situ de H_2 . En insert, grossissement dans la zone d'évolution d'hydrogène. (B) Représentation des cycles entre -0,3 (étoiles bleues) ou 0,01 (carrés noirs) et 1,3 V vs RHE. Dans ces figures, les mesures ont été effectuées à 50 mV/s et 1500 rpm dans 0,1 M $HClO_4$ et 0,1 M $HCOOH$ sous N_2 .

Lors de cette expérience, nous avons utilisé du 20 %m Pt/C dans 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M $HCOOH$ à 50 mV/s et 1500 rpm. Notons ici que la concentration d'acide formique et la vitesse de balayage sont plus grandes que précédemment dans ce chapitre, mais ceci ne change pas l'allure des CVs du Pt/C seul (Figs. IV. 15A et 15B), notamment la différence qui existe entre le balayage positif et négatif. Nous avons mesuré une production de H_2 et visualisé des bulles, ce qui au niveau de nos CVs s'exprime par un courant de réduction notable observé à partir de -0,005 V vs RHE lors du balayage négatif ainsi que l'apparition d'un courant d'oxydation lors du balayage positif (insert Fig. IV. 15A). Cependant cette production de H_2 ne semble pas modifier l'adsorption et l'électrooxydation de $HCOOH$ sur le Pt (Figs. IV. 15A et 15B). En effet, si nous comparons les

résultats de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt pour 2 extrêmes à savoir les CVs effectuées entre 0,01 et 1,3 V (carrés noirs Fig. IV. 15B) et entre -0,3 et 1,3 V (étoiles bleues Fig. IV. 15B), nous ne discernons pas de différences notables entre ces voltammétries cycliques. Ainsi la production in situ dans l'électrode de H₂ lors du balayage négatif, puis son électro-oxydation ultérieure lors du balayage positif, ne permettent pas d'améliorer ou modifier l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt seul.

Dans la figure IV. 16A sont présentés les 15 premiers cycles de Pt/C-CoPc (20 %m Pt/C imprégnés avec 2 %m de Co en tant que CoPc) dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH à 50 mV/s et 1500 rpm entre 0,01 et 1,3 V vs RHE. Comme on peut le constater on observe que l'on produit peu à peu toujours plus de courant d'oxydation au fur et à mesure des cycles. Nous retrouvons ici la même tendance que précédemment dans les figures IV. 1, 2, 5 et 6, c'est-à-dire un effet de plus en plus positif sur l'électro-oxydation de HCOOH au fur et à mesure du nombre de cycles (flèche pointillée montante). De plus, nous observons que la concentration plus importante de HCOOH dans la figure IV. 16A ne fait pas disparaître l'effet positif dû à la présence de (H₂O)-Co^{II}Pc dans une électrode de Pt/C puisque lors du balayage positif les électrodes de Pt/C-CoPc (Fig. IV. 16A) produisent deux fois plus de courant entre 0,2 et 0,8 V vs RHE que celles de Pt/C seul (Fig. IV. 15B).

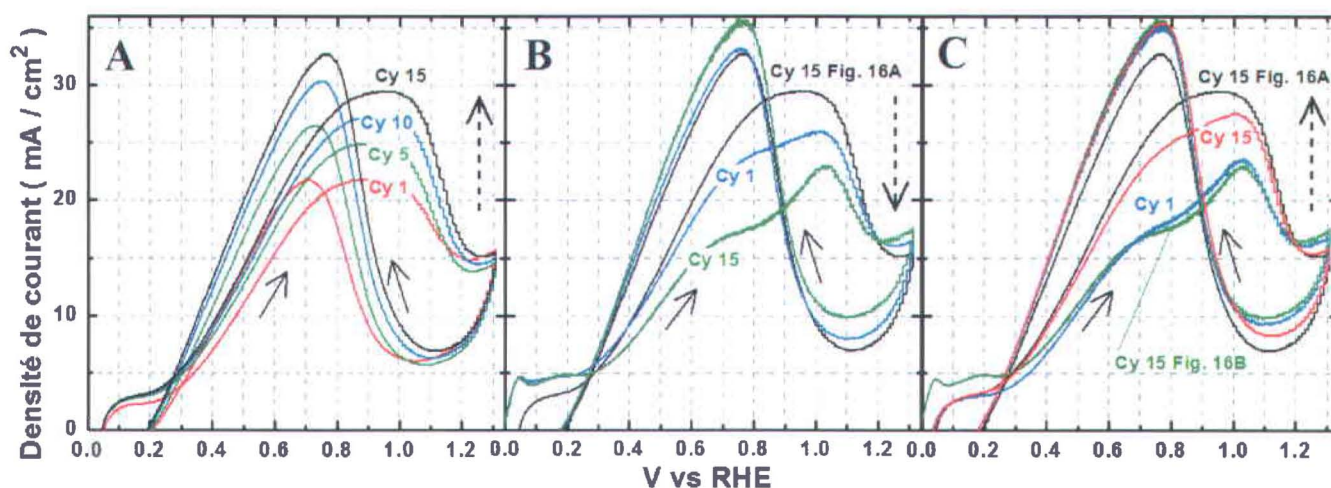


Figure IV. 16. Voltammétries cycliques successives pour l'oxydation de l'acide formique sur la même électrode de Pt/C-CoPc (20 %m Pt/C et 2 %m de Co

imprégné en tant que CoPc) entre: (A) 0,01 et 1,3 V durant 15 cycles, puis (B) -0,3 et 1,3 V durant 15 cycles et finalement (C) de 0,01 et 1,3 V durant 15 cycles. Mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure IV. 15.

Par la suite, la même électrode que dans la figure IV. 16A fut cyclée entre -0,3 et 1,3 V vs RHE (Fig. IV. 16B). En allant jusqu'à -0,3 V il a également été observé une production de H₂ (dégagement de bulles au niveau de l'électrode). Lors du premier cycle (ligne bleue figure IV. 16B), c'est-à-dire après le 15^{ème} cycle de la figure IV. 16A qui s'était fini à 0,11 V, l'électrode est cyclée vers les potentiels négatifs donc de 0,11 à -0,3 V. Ainsi en produisant des bulles de H₂, on peut supposer que l'on chasse encore plus de (H₂O)-Co^{II}Pc proche du Pt. Selon l'hypothèse (i), on devrait donc s'attendre à voir le cycle 1 de la figure IV. 16B produire plus de courant que le cycle 15 de la figure IV. 16A. Or, lors du balayage positif pour les potentiels supérieurs $\geq 0,4$ V l'électrode produit moins de courant que précédemment. D'ailleurs, plus on cycle cette électrode entre -0,3 et 1,3 V plus on voit le courant d'oxydation de HCOOH sur le Pt diminuer lors du balayage positif (ligne verte Fig. IV. 16B et flèche pointillée descendante). Ainsi, le fait de placer nos électrodes Pt/C-CoPc dans la zone de HER (Hydrogen Evolution Reaction) fait donc diminuer l'effet de la (H₂O)-Co^{II}Pc. On peut donc affirmer que l'hypothèse (i) (chasser (H₂O)-Co^{II}Pc de l'électrode par génération de H₂ et permettre à nouveau l'adsorption de HCOOH sur Pt) n'est pas vérifiée tandis que (ii) (l'adsorption de (H₂O)-Co^{II}Pc sur Pt le protège de l'adsorption dissociative de HCOOH sur sa surface) est toujours valable. En effet, dans le cas de l'hypothèse (ii), si l'on a « retiré » par la production de H₂ de la (H₂O)-Co^{II}Pc de la surface du Pt il est normal de voir l'effet bénéfique diminuer lors des expériences de la figure IV. 16B. Pour confirmer cette hypothèse, la même électrode fut à nouveau cyclée entre 0,01 et 1,3 V vs RHE, les résultats sont présentés dans la figure IV. 16C. On remarque que lorsque la même électrode est de nouveau cyclée sans qu'il y ait production de H₂, l'effet positif de la présence de CoPc réapparaît et augmente au fur et à mesure du nombre de cycle (flèche pointillée montante). En effet, dès le premier cycle (courbe bleue Fig. IV. 16C) on améliore déjà très légèrement les performances lors du balayage positif en comparaison du dernier cycle de la figure IV. 16B. De plus, au fur et à mesure des cycles on améliore de plus en plus les performances, comme on peut le constater avec le cycle 15 qui est représenté (courbe rouge Fig. IV. 16C). On peut donc en

conclure que placer nos électrodes Pt/C-CoPc dans la zone de HER chasse bien la $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ de la surface du Pt.

En conclusion de ce chapitre, nous avons prouvé que des cristaux de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ qui se trouvent majoritairement sur le carbone dans Pt/C pouvaient être solubilisés à hauts potentiels ($\geq 1,1$ V vs RHE) sous forme de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$, qui est alors réduite en $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ dans la double couche de l'électrode de Pt/C lors du balayage négatif ($\leq 1,1$ V vs RHE). Lorsque l'on continue à aller vers des potentiels réducteurs ($\leq 0,5$ V vs RHE), la $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ présente d'abord sur la couche externe de Helmholtz semble pouvoir s'adsorber sur la surface des nanoparticules de Pt. La présence de ce macrocycle sur le Pt permet de modifier l'adsorption de HCOOH en diminuant notamment l'adsorption dite dissociative qui mène à du CO_{ads} sur le Pt.

Bibliographie:

- [1]: M. Zhao, C. Rice, R. I. Masel, P. Waszczuk and A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A131-A136 (2004).
- [2]: A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 1 (1973).
- [3]: A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 205 (1973).
- [4]: G-Q. Lu, A. Crown and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9700 (1999).
- [5]: M. Baldauf and D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11375 (1996).
- [6]: G-Q. Lu, A. Crown, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9700 (1999).
- [7]: P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R. I. Masel, and A. Wieckowski, *Electrochem. Commun.*, **4**, 599 (2002).
- [8]: M. Zhao, C. Rice, R. I. Masel, P. Waszczuk, and A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A131 (2004).
- [9]: M. Arenz, V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4242 (2003).
- [10]: X. Li and I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **51**, 3477 (2006).
- [11]: W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13393 (2006).
- [12]: AS Arico, AK Shukla, H Kim, S Park, M Min, *Applied Surface*, **172**, 33, (2001).
- [13]: X. Zhang, K. Tsang and K. Chan, *J. Electroanal. Chem.*, **573**, 1 (2004).
- [14]: Y. Lu and R. G. Reddy, *Electrochimica Acta*, **52**, 2562 (2007).
- [15]: M.C. Denis et. al, *J. Applied Electrochemistry*, **30**, 1243 (2000)
- [16]: X. Zhou, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, *J. Power Sources*, **179**, 481 (2008).
- [17]: J. Zagal, M. Páez, A. A. Tanaka, J. R. dos Santos Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 13 (1992).
- [18]: L'Her and Pondaven, in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Editors, Volume 16, Chapter 104, Academic Press, San Diego (2003). **(a)** CoPc: pp 119, 130, 146-149; **(b)** H₂Pc: pp 119, 121-123; **(c)** MnPc: pp 119, 132, 142; **(d)** FePc: pp 119, 131, 143-144; **(e)** NiPc: pp 119, 124, 150; **(f)** CuPc: pp 119, 122, 151.
- [19]: B.R. Kozub, R.G. Compton, *Sensors and Actuators B*, **147**, 350 (2010).
- [20]: J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, in *Modern Electrochemistry, Fundamentals of Electrodeics*, Second Edition, J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, Editors, Chapter 6: The electrified interface, pp 871-914, Kluwer Academic Publishers, New York (2002).

Vérification et précision du rôle de la CoPc pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C

Dans le chapitre précédent concernant les travaux sur les électrodes de Pt/C-CoPc nous en sommes venus à émettre l'hypothèse que la présence de CoPc moléculaire sur les nanoparticules de Pt permettait de modifier l'adsorption de HCOOH en diminuant notamment l'adsorption dite dissociative qui mène à du CO_{ads} sur le Pt. Afin de vérifier cette hypothèse nous allons nous référer à des résultats de différents auteurs sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt.

1) Étapes élémentaires de l'électro-oxydation de HCOOH sur des films de Pt

Des études portant sur l'électro-oxydation de HCOOH sur des films de Pt suivie par spectroscopie infra-rouge par réflexion totale atténuée (ATR-SEIRAS, surface-enhanced infrared absorption spectroscopy in the attenuated total reflection mode) montrent très clairement la présence de CO_{ads} sur la surface de Pt [1-8]. Le mécanisme d'électro-oxydation indirecte de HCOOH est présenté dans la figure V. 1. Le CO_{ads} généré lors de l'adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt (Fig. V. 1 Éq. (1)) est considéré comme un poison pour le Pt et empêche la possibilité d'effectuer l'électro-oxydation directe de HCOOH à sa surface. Le mécanisme de l'électro-oxydation directe de HCOOH sur le Pt est illustré en figure V. 2. Revenons en maintenant à l'oxydation du CO_{ads} généré sur le Pt lors de l'électro-oxydation indirecte de HCOOH. Il s'agit d'une réaction qui monopolise au moins deux sites de Pt, puisqu'il est nécessaire de former un hydroxyle de Pt pour électro-oxyder le CO_{ads} (équations (1-3) dans figure V. 1). De plus, cette formation d'hydroxyles s'effectue à des potentiels élevés ($\geq 0,6$ V vs RHE) ce qui est dommageable pour un fonctionnement en pile car cela se traduit par une surtension élevée à l'anode.



Figure V. 1. Étapes élémentaires du mécanisme d'électro-oxydation indirecte de HCOOH par adsorption dissociative (réaction de déshydratation). $p = 1, 2$ ou 3 [1-8].

Une seconde espèce fut détectée à la surface du Pt lors de l'électro-oxydation de HCOOH, il s'agit du formate [1-8]. La présence de formate sur le Pt provient de l'équilibre chimique qui existe en solution entre la forme protonée et dissociée de l'acide formique (acide faible $pK_a = 3.75$ [9]). Selon ces auteurs, l'adsorption de formate peut mener à une réaction de déshydrogénation (cf. éq. (4) Fig. V. 2) mais son importance quant à l'électro-oxydation directe de HCOOH diverge selon ces auteurs.

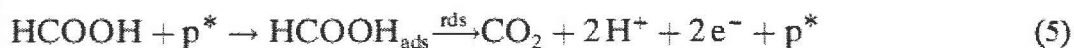
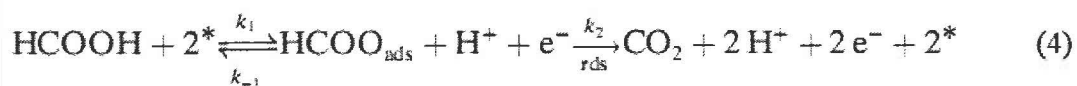


Figure V. 2. Étapes élémentaires du mécanisme d'électro-oxydation directe de HCOOH (réaction de déshydrogénation) avec et sans adsorption de formate (respectivement éq. (4) et (5)).

* représente un site libre de Pt, rds = rate-determining step. Figure extraite de [8].

Selon Behm et al. [1-3] les formates adsorbés sur le Pt sont principalement considérés comme des espèces gênantes à l'instar d'anions adsorbés comme les (bi)sulfates ou chlorure (blocage des sites de Pt) et la voie privilégiée est l'adsorption directe de HCOOH (éq. (5) Fig. V. 2). Au contraire, pour Osawa et al. [4-8] l'adsorption et la décomposition des formates est la voie privilégiée pour la réaction d'électro-oxydation directe de HCOOH sur le Pt (éq. (4) Fig. V. 2). Cette idée que le formate est l'espèce intermédiaire active pour l'électro-oxydation directe de HCOOH sur le Pt fut également récemment soutenue par Feliu et al. [10]. Des travaux précédents de ces

auteurs sur des monocristaux de Pt orientés [11-13] avaient également permis de définir la relation qui existe entre les cinétiques des réactions mises en jeu lors de l'électro-oxydation de HCOOH et la structure du Pt, notamment en définissant les deux modes d'adsorption de HCOOH sur le Pt présentés en figures V. 1 et 2. Le premier mode d'adsorption qui mène à l'oxydation indirecte de HCOOH (déshydratation, cf. Fig. V. 1) s'effectue sur une plage de potentiel restreinte (entre 0,15 et 0,5 V vs RHE) alors que le second mode qui mène à l'oxydation directe de HCOOH (déshydrogénation, cf. Fig. V. 2), peut avoir lieu sur une large gamme de potentiel même en présence d'anions sur la surface du Pt. Ces résultats sur du Pt orienté vont nous aider à comprendre le rôle de la CoPc moléculaire sur nos nanoparticules de Pt. Par la suite, nous ne retiendrons que le mécanisme via l'adsorption et l'électro-oxydation des formates (éq. (4) Fig. V. 2) pour définir l'électro-oxydation directe de HCOOH sur le Pt. A l'inverse l'électro-oxydation indirecte de HCOOH ne sera définie que par l'adsorption dissociative de HCOOH et l'électro-oxydation de CO_{ads} (éqs. (1-3) Fig. V. 1).

2) Électro-oxydation de HCOOH sur des nanoparticules de Pt

Nous avons travaillé sur des nanoparticules de Pt (cf. image figure V. 3A) supportées sur du noir de carbone. Comme on peut le constater dans la figure V. 3A, ces nanoparticules ont une forme relativement sphérique dont le diamètre moyen est proche de 3 nm (± 1 nm). Afin de pouvoir discuter très précisément du mécanisme d'électro-oxydation de HCOOH sur ces nanoparticules, nous allons supposer que ces dernières se rapprochent de la forme d'un cuboctaèdre tronqué, dont le schéma est représenté en figure V. 3B. Cette représentation idéale de nos nanoparticules permet de révéler une distribution des atomes de surface selon les plans (111), (100) et (110). Cette représentation idéale a déjà été utilisée par d'autres auteurs sur du 47,5 %m Pt/C [14], mais également pour discuter de l'effet de la taille des nanoparticules supportées sur carbone quant à l'électro-oxydation de HCOOH [15].

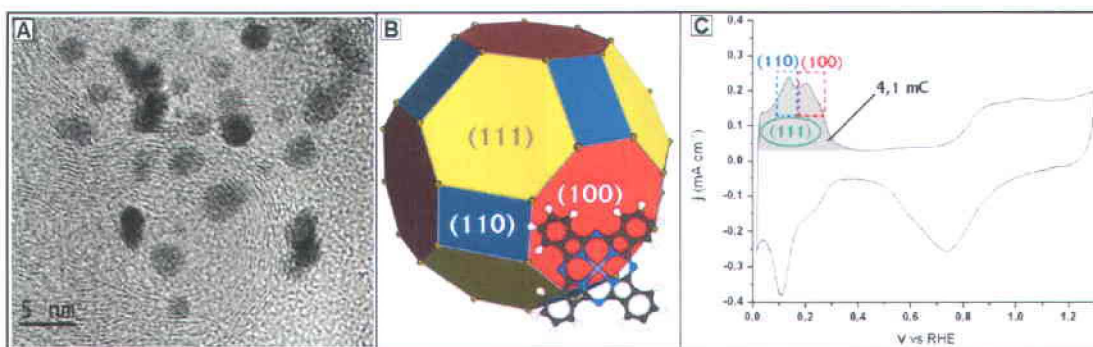


Figure V. 3. a) Image par microscopie électronique en transmission du 20 %m Pt/C seul, b) représentation idéalisée d'une nanoparticule de Pt d'un diamètre de 3 nm par un cuboctaèdre tronqué avec juxtaposition à l'échelle d'une molécule de CoPc , c) voltammétrie cyclique de 20 %m Pt/C dans 0,1 M H₂SO₄ sous N₂ à 10 mV/s.

En reprenant l'analyse faite par Tripovic et al. [14] qui comparait l'allure des voltammétries cycliques effectuées dans H₂SO₄ pour du Pt/C, des films de Pt(111), de Pt(100) et de Pt(110), nos mesures présentées dans la figure V. 3C montrent également l'existence de ces plans lorsque nous utilisons du 20 %m Pt/C seul. La mesure de la charge des hydrogènes désorbés du platine donne une valeur de surface spécifique d'environ 100 m²/g_{Pt}. Cette surface correspond à un diamètre moyen des nanoparticules de Pt de 2,8 nm et confirme bien les observations MET de la figure V. 3A.

Une répartition différente des plans atomiques présents à la surface des nanoparticules de Pt génère une variation de l'activité spécifique (A/cm² de Pt) puisque chaque plan possède une activité propre, comme cela a déjà été introduit par Kinoshita pour la réduction de l'oxygène sur Pt [16]. Les études citées précédemment [14,15] classent ainsi l'activité spécifique du Pt pour HCOOH : Pt(111) > Pt(nanoparticules) > Pt(100) ≈ Pt(110). Les différences d'activités spécifiques pour l'oxydation de l'acide formique entre les plans proviennent de leurs capacités plus ou moins grandes à s'empoisonner de CO_{ads} via une adsorption dissociative de HCOOH. Cette facilité d'adsorption dissociative de HCOOH sur les plans de Pt est donc inversée par rapport à l'activité spécifique des mêmes plans pour l'électro-oxydation de HCOOH. Néanmoins, Feliu et al apportent une nuance substantielle dans ces résultats pour le Pt orienté [11-13]. En utilisant des voltammétries cycliques pulsées, c'est-à-dire en effectuant des

rampes de potentiel sur lesquelles est périodiquement sur-imposé un potentiel oxydant afin d'éliminer électrochimiquement le CO_{ads} formé, Feliu et al. affirment que l'activité spécifique intrinsèque du Pt pour l'oxydation directe de HCOOH par adsorption de formates est la suivante : $\text{Pt}(100) > \text{Pt}(110) > \text{Pt}(111)$. Parallèlement, la formation de CO_{ads} par adsorption dissociative est également : $\text{Pt}(100) > \text{Pt}(110) > \text{Pt}(111)$. Pour résumer, Feliu et al. ont montré que le plan le plus réactif pour électro-oxyder les formates est le Pt(100) ($100 \text{ molécules sec}^{-1} \text{ site}^{-1}$) mais qu'il est également celui qui s'empoisonne le plus rapidement par adsorption dissociative de HCOOH. Ainsi le Pt(111) devient en apparence le plus intéressant pour l'électro-oxydation de HCOOH car ce dernier, bien que peu réactif ($5 \text{ molécules sec}^{-1} \text{ site}^{-1}$), est moins prompt à former du CO_{ads} ce qui par conséquent le rend plus disponible pour l'adsorption des formates et pour leur électro-oxydation.

Un autre aspect révélé par les études de Feliu et al. [11-13] est que l'adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt a lieu dans des zones de potentiel bien définies suivant les plans :

- Entre 0,3 et 0,5 V avec un pic à 0,38 V pour le Pt(100)
- Entre 0,1 et 0,25 V avec un pic à 0,17 V pour le Pt(111)
- Entre 0,15 et 0,20 V pour le Pt(110)

Selon ces auteurs ces zones sont centrées sur le potentiel de charge nulle (PZC, potential of Zero Charge) de chacun des plans de Pt. Ainsi, ils en déduisent que l'adsorption d'anions ou bien d'hydrogènes inhibent la possibilité d'effectuer une adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt. Dans le cas de l'adsorption des formates, il semblerait que seul le recouvrement par des hydrogènes affecte ce type d'adsorption. Finalement, dans le cas des nanoparticules, toutes ces observations semblent être également vérifiées avec la différence qu'il existe des multiplicités de pic d'adsorption dissociative de HCOOH puisque plusieurs plans sont présents simultanément à la surface de chaque nanoparticule [13]. Ainsi, dans le cas des nanoparticules de Pt, on doit s'attendre à ce que la zone d'adsorption dissociative s'étende de 0,15 à 0,5 V vs RHE. Finalement, Feliu et al. déduisent de leurs travaux que l'adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt est une adsorption faible qui nécessite la contribution de plusieurs

atomes de Pt et que cette dernière se produit lorsque l'interface Pt-électrolyte le permet, à savoir lorsque les anions, l'hydrogène et l'eau sont très peu adsorbés sur le Pt. Ces observations quant aux relations entre espèces absorbées en fonction du potentiel sont corroborées par l'étude de Osawa et al. effectuée par ATR-SEIRAS sur des films de Pt [17]. Il est intéressant de constater que dans le chapitre IV, la figure IV. 14 avait également révélé cette dépendance aux zones de potentiels lorsque nos électrodes de Pt/C et Pt/C-CoPc étaient cyclées en faisant varier la limite de la borne inférieure. Tout comme les différentes études citées précédemment ([1-8, 11-13]), nous avons constaté que pour des potentiels inférieurs à 0,5 V vs RHE, l'adsorption dissociative de HCOOH sur les nanoparticules de Pt était favorisée et que la présence de CoPc moléculaire devenait bénéfique lors de ce processus. Ainsi, tout comme pour l'adsorption dissociative de HCOOH, l'effet de la CoPc moléculaire devient effectif lorsque l'interaction entre le Pt, l'eau et les anions diminue, ce qui signifie que cette dernière, a également la possibilité de s'adsorber plus facilement sur le Pt. D'ailleurs, de manière générale, l'adsorption de molécules organiques sans transfert de charge (physisorption) sur les métaux est maximale lorsque que cette dernière est effectuée dans la zone de PZC du métal [18]. De plus, lorsqu'une molécule de CoPc est représentée à l'échelle (inscrite dans un carré de 1,4 nm de côté [19]) dans la figure V. 3B auprès d'une nanoparticule de Pt (3 nm), nous constatons que la CoPc n'est géométriquement capable que de recouvrir partiellement les différents plans présents sur la surface des nanoparticules de Pt. Tout ceci permet de confirmer que la CoPc est capable de se physisorber sur les plans des nanoparticules de Pt au même moment où l'adsorption dissociative de HCOOH sur ces plans peut avoir lieu. Cependant, une fois recouvert de CoPc, il devient difficile d'expliquer pourquoi il devient alors possible de procéder plus efficacement à l'électro-oxydation des formates. Ceci est illustré dans la figure V. 4 où sont présentés les résultats d'une électrode de Pt/C seul cyclée dans HClO₄ avec et sans acide formique, respectivement carrés bleus et ligne noire, ainsi que les résultats d'une électrode de Pt/C-CoPc (cercles rouges) pour l'électro-oxydation de HCOOH.

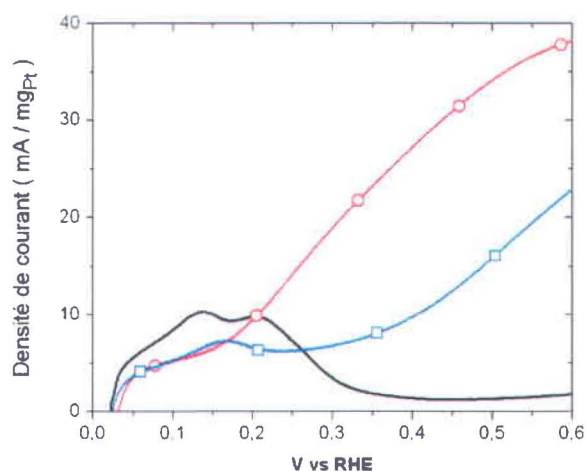


Figure V. 4. Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ (courbe noire) et avec 0,01 M HCOOH (courbe bleue) et lorsque 1,5 %m de Co en tant que CoPc sont présents dans l'électrode (courbe rouge). Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,005 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Notons que les courbes présentées dans la figure V. 4 qui ont lieu lors d'un balayage positif sont obtenues après plusieurs cycles. Cela signifie qu'elles font suite à un balayage négatif entre 1,3 et 0,005 V vs RHE, c'est à dire après être passées par la zone d'adsorption dissociative de HCOOH sur les nanoparticules de Pt. Ainsi, dans le cas de Pt/C seul en présence de HCOOH (courbe bleue) on constate que la charge de protons désorbés est plus faible en comparaison de ceux de Pt/C seul uniquement dans HClO₄ (courbe noire). A la lueur des résultats présentés sur le Pt orienté, nous pouvons relier cette différence au CO_{ads} qui se trouve très majoritairement sur les plans (100) et (110) des nanoparticules de Pt seul. Ensuite, on discerne entre les mesures de Pt/C seul effectuées avec et sans acide formique que l'électro-oxydation directe de HCOOH sur le Pt/C seul (courbe bleue) commence tout doucement vers 0,25 V vs RHE. La majorité de ce courant doit provenir des différents plans de type (111) des nanoparticules de Pt puisque cette orientation comme nous l'avons vu est moins sujette à l'adsorption dissociative de HCOOH. Bien que nous supposons ici que les plans réactifs entre 0,25 et 0,6 V sont majoritairement ceux de types (111), Feliu et al. ont montré que l'activité intrinsèque des différents Pt orientés [11-13] débutait toujours vers 0,25 V vs RHE.

L'explication étant une présence limitante de H_{ads} pour n'importe laquelle des adsorptions de HCOOH sur le Pt orienté. Selon Osawa et al. [17], à 0,25 V vs RHE 15% des atomes d'un film de Pt sont encore recouverts de H_{ads} alors qu'à 0,15 V il y en a encore 50%. Or, dans le cas de nos électrodes de Pt/C-CoPc (courbe rouge), la réaction d'oxydation de HCOOH commence abruptement vers 0,15 V vs RHE, en pleine zone H_{ads} , soit 0,1 V plus tôt que dans le cas de Pt/C seul (courbe bleue). De plus à 0,25 V et aux potentiels plus élevés, nos électrodes de Pt/C-CoPc produisent plus de deux fois plus de courant que les électrodes de Pt/C seul. Ainsi, puisque la présence de CoPc sur les nanoparticules ne peut en aucun cas augmenter le nombre de plans (111) exposés, nous devrions plutôt nous attendre à une diminution totale de la densité de courant d'oxydation entre 0,25 et 0,6 V plutôt qu'à l'augmentation que nous observons en figure V. 4. Pour expliquer cette augmentation, nous pouvons imaginer qu'une fraction des atomes des plans (110) et (100) deviennent maintenant capables d'adsorber spécifiquement les formates en raison de la présence de la CoPc qui empêche la génération de CO_{ads} sur ces plans. Les atomes des plans (110) et (100) étant plus actifs pour électro-oxyder les formates, ceci expliquerait l'augmentation de courant obtenue entre 0,25 et 0,6 V. Cependant, il est impossible de justifier le fait que la réaction d'électro-oxydation des formates puisse débiter 0,1 V plus tôt. Pour expliquer ces résultats deux hypothèses peuvent être émises :

- 1) L'électro-oxydation directe des formates peut se faire au travers de la CoPc par les atomes de Pt sous cette dernière.
- 2) Ce sont les atomes en bordure de la CoPc et non recouverts par cette dernière qui deviennent plus actifs pour électro-oxyder les formates.

Ces deux hypothèses étant dépendantes de la localisation exacte de la réaction d'adsorption des formates nous allons nous servir des résultats obtenus sur d'autres matériaux afin de déterminer quelle est l'hypothèse la plus plausible dans notre cas.

3) Comparaison avec des matériaux bimétalliques Pt et Au

Dans le cas d'électrodes bimétalliques composées de Pt et d'Au, il a démontré qu'il était possible de diminuer voir de supprimer totalement l'adsorption dissociative de HCOOH et ainsi d'améliorer l'électro-oxydation des formates sur le Pt, comme cela est présenté dans la figure V. 5. Il est très intéressant de constater que ce changement de réactivité et de sélectivité de l'adsorption de HCOOH concerne plusieurs types de structures à savoir : des alliages Pt-Au [20], des nanoparticules de Pt juxtaposées à celles d'Au supportées sur noir de carbone [21] ou encore des îlots de Pt sur un film d'Au [22, 23] ou bien, à l'inverse, des îlots d'Au sur un film de Pt [23, 24]. Notons également que plusieurs auteurs ont établi que la présence d'un film d'Au sous une mono-couche complète de Pt produisait le même voltammogramme qu'un film de Pt seul [24, 25, 26]. De plus, la plupart des auteurs qui ont travaillé sur ces matériaux bimétalliques ont clairement démontré que la réaction d'électro-oxydation de HCOOH n'avait pas lieu sur les atomes d'Au [20, 22, 23]. Ainsi, cette variété de configurations ayant les mêmes effets pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt semblent ainsi exclure un pur effet électronique de l'Au sur le Pt. Ceci rejoint les conclusions de nos mesures XPS dans le rôle que la CoPc joue pour nos électrodes de Pt/C-CoPc.

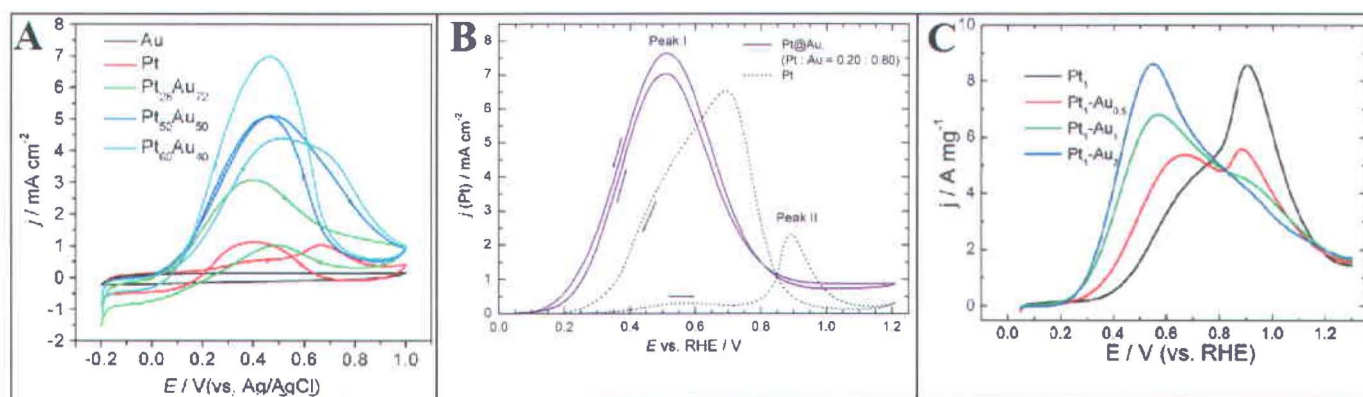


Figure V. 5. Voltammétries cycliques de l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt en présence d'Au. (a) alliages Pt-Au [20], (b) Pt sur Au [23], et (c) Au sur Pt [24].
Note: une version plus grande de chaque figure est donnée dans la liste des références.

Par ailleurs, tout comme nous l'avions constaté pour nos électrodes de Pt/C-CoPc, il est également démontré que l'électro-oxydation de CO_{ads} n'est pas facilitée pour ces différents matériaux bimétalliques Pt avec Au et que l'électro-oxydation directe de HCOOH débute avant 0,25 V vs RHE [21-24]. Finalement, la seule présence d'atomes d'Au à proximité de ceux de Pt peut permettre de diminuer l'adsorption dissociative de HCOOH et privilégier l'électro-oxydation de formates sur le Pt, ce que nous observons également avec de la CoPc moléculaire adsorbée sur des nanoparticules de Pt. Un autre élément révélé par ces différents travaux est que l'activité intrinsèque des atomes de Pt pour l'électro-oxydation des formates est d'autant améliorée que les atomes de Pt se retrouvent plus isolés de leurs semblables. Ceci explique notamment pourquoi il devient alors possible de débiter l'électro-oxydation avant 0,25 V vs RHE. L'analogie entre les résultats concernant le Pt et l'Au et ceux que nous avons présentés pour nos électrodes de Pt/C-CoPc nous permet de supposer que l'hypothèse d'une réaction sur les atomes de Pt en bordure de la CoPc est la plus plausible. En recouvrant partiellement la surface de Pt, certains atomes de Pt proches de la CoPc se retrouvent plus efficaces pour l'électro-oxydation des formates alors que sans la présence de la CoPc on assisterait à une adsorption dissociative de HCOOH sur ces atomes. La CoPc étant une molécule hydrophobe, il se peut que tout autour de la CoPc l'interaction H_2O -Pt pour certains atomes de Pt soit modifiée. En modifiant cette interaction entre l'eau et certains atomes de Pt en bordure de la CoPc il se peut que nous favorisons l'électro-oxydation directe de HCOOH tel que cela a été calculé par Wang et Liu par simulation DFT (Density Functional Theory) en étudiant l'influence de l'adsorption des molécules d'eau pour l'électro-oxydation de HCOOH sur du Pt(111) [27].

4) Limitation des effets de l'adsorption des macrocycles sur Pt/C

Un autre point à aborder dans ce chapitre est le fait que nous n'avons jamais été capables de supprimer complètement l'adsorption dissociative de HCOOH sur les nanoparticules de Pt de nos électrodes de Pt/C-CoPc. En effet, comme cela est présenté dans la figure IV. 5 du chapitre IV, bien que nous augmentions l'électro-oxydation des formates il existe toujours un pic d'oxydation important entre 0,8 et 0,9 V lors du balayage positif, pic qui est la signature de l'électro-oxydation de CO_{ads} . Lorsque l'adsorption dissociative est supprimée, il n'existe plus qu'un seul pic d'oxydation lors des balayages positif et négatif et au-delà de 0,8 V peu de courant est produit (cf. Fig. V. 5B). Notre compréhension étant que le recouvrement de la CoPc sur les différents plans des nanoparticules n'est pas total, notamment de par la taille et la sphéricité de ces nanoparticules et du caractère plan de la CoPc. Pour comparaison, nous avons directement utilisé une électrode de RDE de Pt ($0,196 \text{ cm}^2$) comme film de Pt. Cette électrode fut ensuite, dans un premier temps, mesurée telle quelle dans une solution de 0,1 M HClO_4 (courbe noire Fig. V. 6A) ou dans une solution de 0,1 M $\text{HClO}_4 + 0,1 \text{ M HCOOH}$ (courbe noire Fig. V. 6B). Dans un second temps, l'électrode de Pt fut recouverte d'un film de poudre de CoPc qui fut déposée sur l'électrode à partir d'une suspension de CoPc dans l'acétone. Cette électrode de Pt + film de CoPc fut ensuite mesurée dans 0,1 M HClO_4 (courbe en pointillés verts Fig. V. 6A). Nous constatons que la CV du film de poudre de CoPc sur l'électrode de Pt (pointillés verts Fig. V. 6A) est quasi-similaire à celle de l'électrode que nous avons obtenue lorsque la poudre de CoPc était déposée sur une électrode de SnO_2 (Fig. IV. 10A chapitre IV). On obtient également la même CV du film de poudre de CoPc si l'on remplace l'électrode de RDE en Pt par une électrode de carbone vitreux (non-présenté).

Dans un troisième temps, la poudre de CoPc fut retirée de l'électrode en Pt en essuyant plusieurs fois l'électrode avec un tissu de papier imbibé d'eau dé-ionisée. Il a été constaté visuellement et de manière très claire qu'il n'y avait plus de poudre de CoPc sur l'électrode de Pt. Cependant, comme on peut le constater avec la courbe rouge dans la figure V. 6A, le fait d'avoir cyclé l'électrode de Pt avec de la poudre de CoPc dessus dans 0,1 M HClO_4 a permis de laisser de la CoPc moléculaire (ceci sera vérifié dans le

prochain chapitre) sur l'électrode de Pt puisque que l'on ne retrouve pas le signal initial de l'électrode de Pt dans HClO₄ (courbe noire Fig. V. 6A).

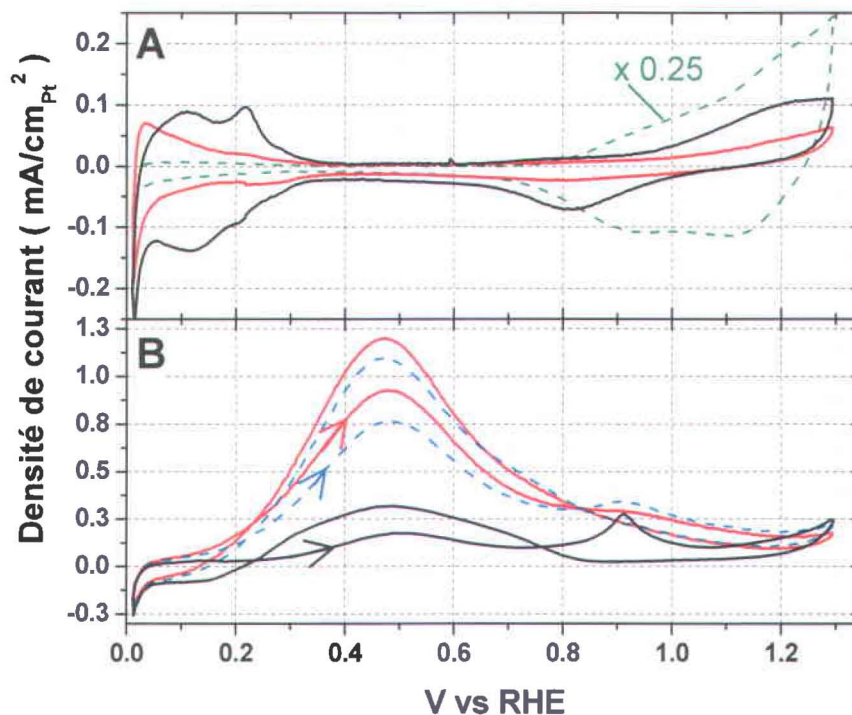


Figure V. 6. Voltammétries cycliques d'une électrode de Pt avec de la CoPc_{ads} (courbes rouges) et sans CoPc_{ads} (courbes noires) effectuées sous N₂ à 1000 rpm (A) dans 0,1 M HClO₄ et (B) dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH. La courbe en pointillés verts (Fig. V. 6A) correspond à un film de poudre de CoPc sur l'électrode de Pt. La courbe en pointillés bleus (Fig. V. 6B) est celle de Pt-CoPc_{ads} (courbe rouge Fig. V. 6B) après 12 cycles.

Lorsque l'on ajoute 0,1 M de HCOOH en solution, on constate que pour l'électrode de Pt+CoPc_{ads} (courbe rouge Fig. V. 6B) l'intensité du pic d'oxydation des formates, centré sur 0,5 V, augmente très nettement en comparaison du Pt seul (courbe noire Fig. V. 6B). On retrouve de nouveau l'effet positif de la CoPc sur le Pt pour l'électro-oxydation, quoique dans ce cas il soit beaucoup plus marqué que lorsque nous avons utilisé du Pt/C. Il est intéressant également de constater que nous retrouvons les mêmes résultats que ceux présentés par d'autres auteurs avec de l'Au et du Pt en figure

V. 5. La courbe en pointillés bleus dans la figure V. 6B correspond à la même électrode Pt-CoPc_{ads} après une dizaine de cycles. Nous notons dans ce cas que l'intensité des pics à 0,5 V a diminué et qu'un pic d'oxydation plus marqué apparaît à 0,9 V lors du balayage positif. Ainsi, comme nous l'avions compris dans le chapitre précédent la CoPc_{ads} ne reste pas sur le Pt lorsque ce dernier est cyclé entre 0,01 et 1,3 V vs RHE. Les résultats présentés sur l'effet de la CoPc sur un film de Pt dans la figure V. 6 et sur des nanoparticules dans le chapitre précédent montrent clairement que l'effet de la CoPc_{ads} est limité dans le cas des nanoparticules car le recouvrement de la CoPc dans ce cas n'est pas optimal. D'ailleurs cette interprétation semble se confirmer par les mesures effectuées avec de la FeTSPc. Cette dernière fut utilisée sur des films de Pt [28] ou bien sur du Pt/C [29] afin d'effectuer l'électro-oxydation de HCOOH. Dans les deux cas, lors du balayage positif, la présence de FeTSPc permet d'améliorer l'électro-oxydation des formates, cependant, lorsqu'un film de Pt est employé, l'adsorption dissociative est très largement supprimée [28] alors que pour les mesures effectuées sur le Pt/C elle ne l'est pas beaucoup [29]. Nous en concluons ainsi que les atomes de Pt éloignés de la zone d'adsorption de la CoPc (ou FeTSPc) ne subissent pas son effet et ces derniers sont donc encore susceptibles d'effectuer une adsorption dissociative de HCOOH.

Un autre élément de nos caractérisations dans le chapitre précédent conforte l'hypothèse que l'effet de la CoPc sur les nanoparticules de Pt est très probablement localisé aux pourtours de cette dernière. En effet, si nous avons constaté une augmentation du courant d'oxydation des formates durant le balayage positif pour nos électrodes de Pt/C-CoPc, durant le balayage négatif, ces électrodes produisent moins de courant que celles de Pt/C seul. Rappelons que durant le balayage négatif et ce jusqu'à 0,5 V vs RHE, le Pt/C effectue essentiellement l'électro-oxydation des formates sans adsorption dissociative de HCOOH. Ainsi, cet élément exclut définitivement l'hypothèse que l'électro-oxydation directe des formates peut se faire au travers de la CoPc par les atomes de Pt sous cette dernière.

En conclusion, ce chapitre a permis de préciser et vérifier le rôle de la CoPc dans nos électrodes Pt/C-CoPc. Nous avons déterminé que la Co^{II}Pc moléculaire en solution pouvait s'adsorber sur les plans des nanoparticules de Pt lorsque pour ces derniers l'interaction avec l'eau et les anions de l'électrolyte était la plus faible. Nous avons également déterminé que la présence de CoPc pouvait engendrer une sélectivité d'adsorption de HCOOH en éliminant l'adsorption dissociative sur les atomes de Pt qui jouxtent les bords de la CoPc_{ads}, ce qui favorise très nettement l'adsorption et l'électro-oxydation des formates sur ces atomes.

Bibliographie :

- [1]: Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. B. Behm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 981 (2006).
- [2]: Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. B. Behm, *Langmuir*, **22**, 10399 (2006).
- [3]: Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. B. Behm, *ChemPhysChem*, **8**, 380 (2007).
- [4]: G. Samjeské and M. Osawa, *Angew. Chem.*, **117**, 5840 (2005).
- [5]: G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, A. Yamakata, Y. Mukouyama, H. Okamoto, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23509 (2005).
- [6]: G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16559 (2006).
- [7]: H. Miyake, T. Okada, G. Samjeské, M. Osawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 3662 (2008).
- [8]: M. Osawa, K.-I. Komatsu, G. Samjeske, T. Uchida, T. Ikeshoji, A. Cuesta and C. Gutierrez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1159 (2011).
- [9]: "Dissociation Constants of Organic Acids and Bases", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition), David R. Lide, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [10]: V. Grozovski, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, *ChemPhysChem*, **12**, 1641 (2011).
- [11]: V. Grozovski, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, *ChemPhysChem*, **10**, 1922 (2009).
- [12]: V. Grozovski, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8822 (2010).
- [13]: V. Grozovski, J. Solla-Gullón, V.C. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13802 (2010).
- [14]: A. V. Tripkovic, K. DJ. Popovic and J. D. Lovic, *J.Serb.Chem.Soc.*, **68**, 849 (2003).
- [15]: C.K. Rhee, B.J. Kim, C. Ham, Y.J. Kim, K. Song, K. Kwon, *Langmuir*, **25**, 7140 (2009).
- [16]: K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 845 (1990).
- [17]: M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeské and A. Yamakata, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4248 (2008).
- [18]: Modern Electrochemistry 2A, J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, Editors, Chapter 6, pp 971-972, (Second Edition) Kluwer Academic Publishers, New-York (2002).
- [19]: G. Lalande, G. Tamizhmani, R. Cote, L. Dignard-Bailey, M. L. Trudeau, R. Schulz, D. Guay, J.-P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1162 (1995).
- [20]: J. Huang, H. Hou, T. You, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1281 (2009).

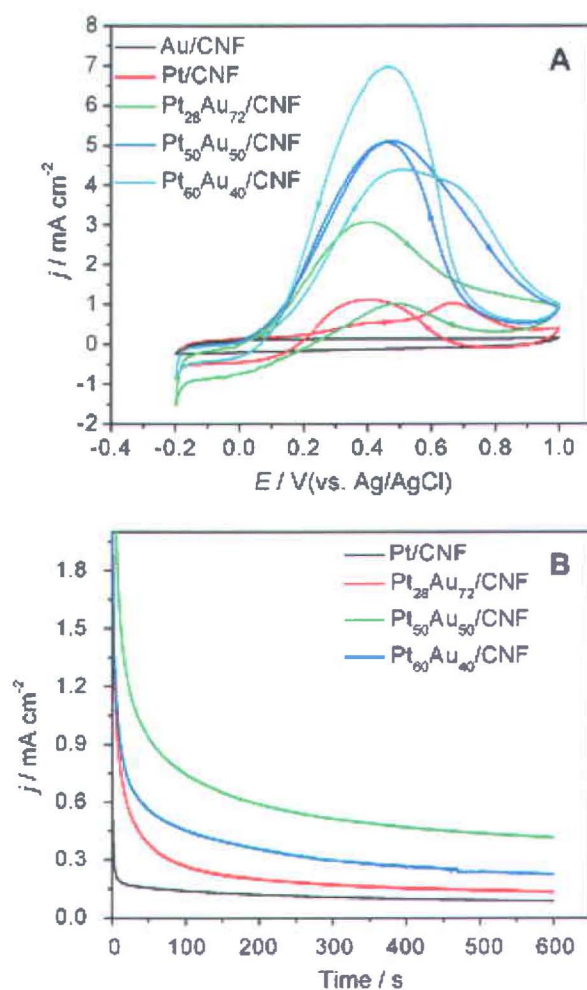


Fig. 3. (A) CVs of Au/CNF, Pt/CNF and bimetallic Pt_xAu_{100-x}/CNF catalysts in 0.2 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ solution, scan rate 50 mV s⁻¹; (B) chronoamperometric curves in 0.2 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ solution for Pt/CNF and bimetallic Pt_xAu_{100-x}/CNF catalysts, the potential was stepped from -0.2 V to 0.3 V.

[21]: S. Wang, Xin Wang and S. P. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6883 (2011).

[22]: S. Kim, C. Jung, J. Kim, C. K. Rhee, S.-M. Choi and T.-H. Lim, *Langmuir*, **26**, 4497 (2010).

[23]: M.D. Obradovic, A. V. Tripkovic, S. Lj. Gojkovic, *Electrochimica Acta*, **55**, 204 (2009).

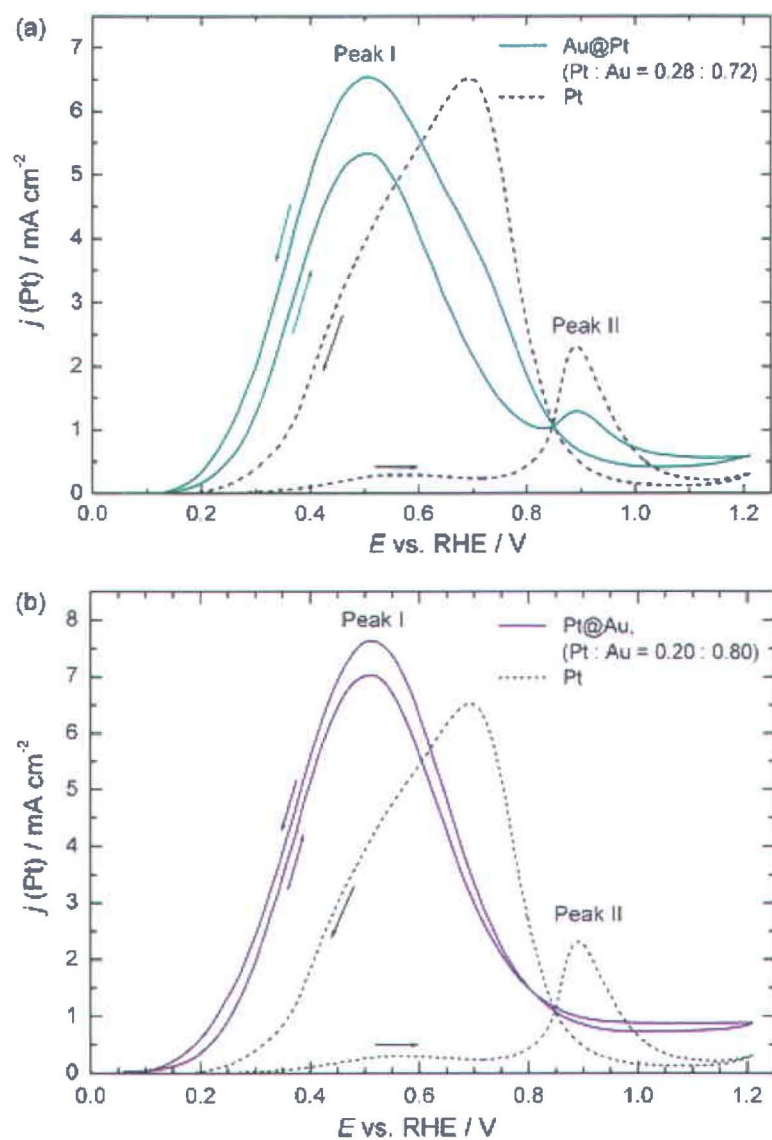


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for the oxidation of HCOOH in 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M HCOOH}$ electrolyte recorded on (a) Au@Pt and bare Pt electrodes and (b) Pt@Au and bare Pt electrodes. Scan rate is 50 mV s^{-1} . Current densities are referred to Pt surface.

[24]: R. Wang, C. Wang, W-B. Cai, Y. Ding, *Adv. Mater*, **22**, 1 (2010).

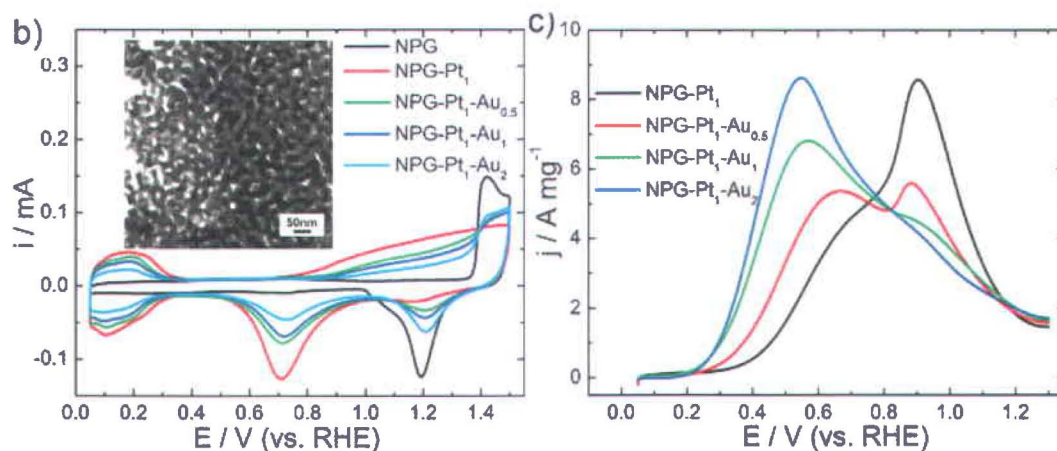


Figure 1. a) Schematic illustration of the fabrication procedure of NPG-Pt₁-Au_x catalysts. b) Electrochemical CV for NPG-Pt₁-Au_x catalysts in 0.5 M H₂SO₄ (RHE = reversible hydrogen electrode). Inset: TEM image of NPG. c) Mass-specific forward CV segments of NPG-Pt₁-Au_x catalysts in 0.1 M HClO₄ and 0.05 M HCOOH.

[25]: C. Qiu, Y. Guo, J. Zhang, H. Ma, Y. Cai, *Materials Chemistry and Physics*, **127**, 484 (2011).

[26]: J. Kim, C. Jung, C. K. Rhee and T.-H. Lim, *Langmuir*, **23**, 10831 (2007).

[27]: H-f. Wang and Z-P. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17502 (2009).

[28]: Z. Zhan, X. Zhou, C. Liu, W. Xing, *Electrochem. Commun.*, **10**, 131 (2008)

[29]: X. Yu and P. G. Pickup, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 799 (2010).

Confirmation expérimentale de l'adsorption de certaines molécules organiques sur Pt menant à l'oxydation directe de HCOOH sur ce métal : le cas des macrocycles de phtalocyanine et de porphyrine.

Dans le chapitre précédent nous avons vérifié le rôle de la CoPc dans nos électrodes de Pt/C-CoPc quant aux bénéfices observés pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Nous avons déterminé que la CoPc moléculaire adsorbée sur le Pt permettait aux atomes de Pt en bordure des molécules de CoPc adsorbées d'être protégés de l'adsorption dissociative de HCOOH mais également d'être plus efficaces pour l'électro-oxydation des formates. Cependant, dans le chapitre V, il était implicitement supposé qu'il s'agissait du macrocycle $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ qui s'adsorbait sur les nanoparticules de Pt ou bien sur un film de Pt. Dans les chapitres III, IV et V, les mesures électrochimiques sur le Pt ont démontré qu'une espèce était présente à sa surface, mais la nature exacte de cette dernière n'a jamais été identifiée. Dans ce chapitre nous allons étudier la nature de l'espèce adsorbée sur le Pt lorsque ce dernier est cyclé en cellule électrochimique en présence de ce type de macrocycle. Pour ce faire nous allons établir par spectroscopie la présence ainsi que tenter de définir la nature exacte des molécules organiques qui s'adsorbent sur le Pt lorsque ce dernier est cyclé en présence de macrocycles.

1) Comportement identique lors de l'oxydation de HCOOH sur des électrodes de Pt/C-CoPc et Pt/C seul + FeTSPc en solution.

Nous allons débiter ce chapitre en montrant que l'effet positif sur le Pt, obtenu lors de l'oxydation de l'acide formique en présence sur Pt/C de la phtalocyanine de Co (une phtalocyanine très peu soluble à l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$) peut également être obtenu en utilisant Pt/C en présence d'une phtalocyanine soluble en solution acide. Pour cette démonstration nous utiliserons la phtalocyanine tétra-sulfonique de fer (FeTSPc). La figure VI. 1A

présente les réponses électrochimiques (au 16^{ème} cycle) pour une électrode de Pt/C-CoPc et une électrode de Pt/C seul mais avec 0,1 g/L de FeTSPc en solution. Nous pouvons constater que les résultats pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt sont très semblables dans les deux cas. Afin de conforter la validité des ressemblances entre CoPc et FeTSPc, nous avons représenté en figure VI. 1B l'évolution en fonction du nombre de cycles de la réponse électrochimique d'une électrode de Pt/C seul, avec 0,1 g/L de FeTSPc en solution. On peut constater que l'effet positif de la FeTSPc est déterminé par le nombre de cycles effectués, puisque au début de l'expérimentation, le cycle 1 (Fig. VI. 1B) ressemble beaucoup dans sa forme à celui de l'électrode de Pt/C seul dans la figure VI. 1A, alors que l'on voit une augmentation nette pour les cycles suivants. Nous constatons également avec les résultats présentés dans la figure VI. 1B que l'augmentation d'activité du Pt/C pour l'électro-oxydation de HCOOH en présence de FeTSPc dans l'électrolyte semble atteindre un maximum, comme nous l'avons déjà observé pour les électrodes de Pt/C-CoPc que nous avons étudiées dans le chapitre IV.

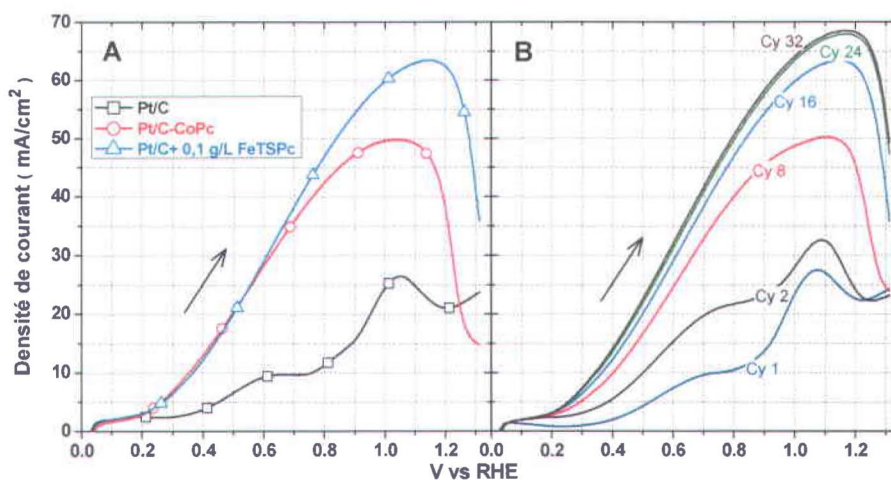


Figure VI. 1. (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques (au 16^{ème} cycle) pour l'oxydation de HCOOH : sur du 20 %m Pt/C seul (carrés noirs), sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc (triangles bleus) et sur du Pt/C-CoPc (40 %m Pt/C imprégné avec 3 %m de cobalt en tant que CoPc) (cercles rouges). (B) Balayages positifs successifs de voltammétries cycliques pour l'oxydation de HCOOH sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc. Les mesures sont effectuées dans 0,1 M HClO₄ et 0,1 M HCOOH entre 0,01 et 1,3 V vs RHE à 50 mV/s sous N₂ à 1500 rpm.

Initialement, la FeTSPc en solution est à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSPc}$. En solution, cette molécule ne semble pas pouvoir s'adsorber sur le Pt puisque le cycle 1 de la figure VI. 1B est similaire à la réponse électrochimique de Pt/C seul (cf. carrés noirs Fig. VI. 1A). Notons que le potentiel d'équilibre du couple rédox ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}$) se situe à 0,74 V vs RHE [1]. Ainsi, en cyclant nos électrodes de Pt/C entre 0,01 et 1,3 V, de la $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}$ peut être formée entre 0,01 et 0,74 V vs RHE. Comme l'adsorption de molécules organiques ou d'anions sur les nanoparticules de Pt est facilitée entre 0,01 et 0,5 V vs RHE (présenté dans le chapitre V), nous en déduisons que l'adsorption de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}$ sur le Pt peut augmenter au fur et à mesure des cycles. En conséquence, tout comme c'était le cas dans le cas de Pt recouvert de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$, les atomes de Pt jouxtant la $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}$ adsorbée sur le Pt entre 0,01 et 0,74 V deviennent alors aptes à effectuer l'électro-oxydation directe des formates à des potentiels pour lesquels il aurait dû y avoir adsorption dissociative de HCOOH et donc recouvrement de la surface de Pt par du CO. Au-delà de 0,74 V vs RHE la $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}$ adsorbée sur le Pt peut être oxydée en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSPc}$ qui va retourner en solution. A titre de comparaison, rappelons que le potentiel d'équilibre du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}/\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ est de 1,1 V vs RHE, ce qui signifie qu'entre 0,74 et 1,1 V vs RHE, la $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ est encore majoritairement adsorbée sur le Pt. D'ailleurs cette différence d'adsorption de la forme $\text{Metal}^{\text{(II)}}\text{Pc}$ en fonction du potentiel s'observe dans la figure VI. 1A, puisqu'au-delà de 0,7 V, le Pt/C seul avec 0,1 g/L de FeTSPc produit plus de courant que l'électrode de Pt/C-CoPc. En effet, dans le cas de la FeTSPc, en chassant le macrocycle de la surface de Pt au-delà de 0,7 V, les atomes de Pt préalablement recouvert par la FeTSPc sont maintenant susceptibles d'adsorber et d'électro-oxyder directement les formates (l'adsorption dissociative de HCOOH ayant lieu pour des potentiels inférieurs à 0,5 V vs RHE).

Puisque les effets de la CoPc adsorbée sur Pt/C et ceux de FeTSPc en solution sur Pt/C seul sont semblables, lors de l'oxydation de HCOOH, nous considérons donc qu'il est possible de substituer la CoPc par de la FeTSPc afin d'étudier ce qui se dépose à la surface du Pt lors des tests électrochimiques.

2) Variation du macrocycle de fer

Comme nous l'avons vu jusqu'ici, il est possible d'améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt en présence de phtalocyanines lorsque ces dernières se retrouvent en solution, naturellement dans le cas de la Fe^{III}TSPc, ou bien, par oxydation du cobalt, de Co^{II} à Co^{III} pour les cristaux de CoPc, lorsque ces derniers sont adsorbés sur la surface du Pt/C. Puisque nous nous interrogeons sur la nature exacte de l'espèce qui s'adsorbe sur le Pt en présence de ces phtalocyanines en solution, nous avons décidé d'étudier un autre type de macrocycle du fer, également soluble dans l'eau, la Fe(III) tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine (FeTSPP), dont la structure est très proche de celle de la FeTSPc (cf. Fig. VI. 2).

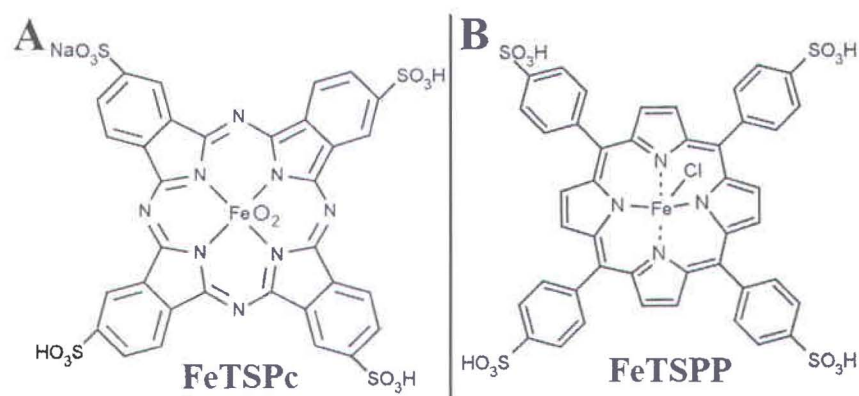


Figure VI. 2. Formules topologiques de : (A) la Fe(III) tetrasulfonophtalocyanine et (B) la Fe(III) tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrine.

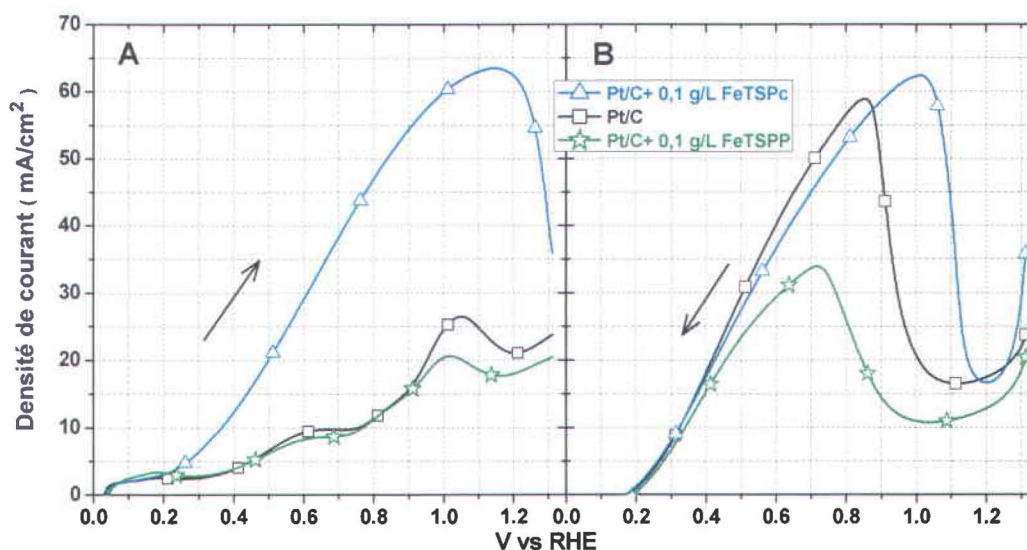


Figure VI. 3. Balayages (A) positif et (B) négatif de voltammétries cycliques (16^{ème} cycle) pour l'oxydation de HCOOH sur du 20 %m Pt/C seul (carrés noirs), sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc (triangles bleus) et sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPP (étoiles vertes). Mesures effectuées dans les mêmes conditions que pour la figure VI. 1.

Dans la figure VI. 3A, les voltammétries cycliques révèlent que la présence de différents Fe(III)-N₄-macrocycles en solution peut conduire à des différences quant à l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C. Lors du balayage positif, l'électrode de Pt/C dans HCOOH + FeTSPc (triangles bleus Fig. VI. 3A) produit un courant d'oxydation beaucoup plus important dès 0,2 V vs RHE que dans le cas de HCOOH sans la phthalocyanine, FeTSPc (carrés noirs Fig. VI. 3A). Au contraire, la présence en solution de la porphyrine, FeTSPP, montre très peu de variation (étoiles vertes Fig. VI. 3A), voire même une légère diminution, par rapport à HCOOH seul en solution. D'ailleurs, cela se confirme lors du balayage négatif puisque en présence de FeTSPP (étoiles vertes Fig. VI. 3B), l'électrode de Pt/C produit moins de courant d'oxydation que dans le cas de HCOOH seul (carrés noirs Fig. VI. 3B). Au contraire, l'électrode de Pt/C lors du balayage négatif produit autant de courant avec ou sans présence de FeTSPc en solution (triangles bleus et carrés noirs Fig. VI. 3B).

Afin de comprendre l'interaction entre le Pt/C et les Fe(III)-N₄-macrocycles les électrodes testées dans la figure VI. 3 ont été cyclées dans HClO₄ uniquement, avant et

après les tests effectués dans HCOOH. Ainsi, nous allons être en mesure d'identifier les différences pour le Pt/C lorsque ce dernier est cyclé en présence de FeTSPc ou de FeTSPP.

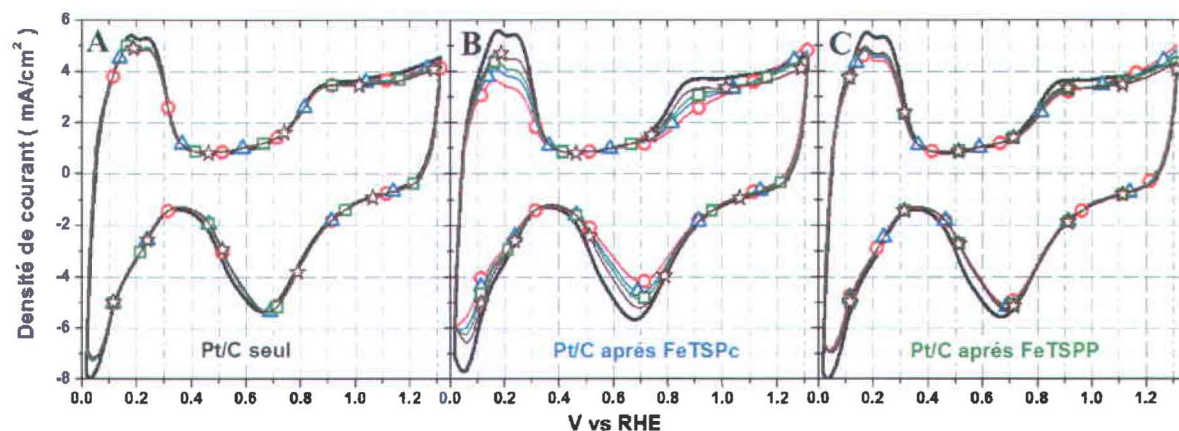


Figure VI. 4. Voltammétries cycliques successives après l'oxydation de HCOOH (Fig. VI. 3) sur: (A) du 20 %m Pt/C seul , (B) du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPc et (C) sur du 20 %m Pt/C avec 0,1 g/L de FeTSPP. Dans (A), (B) et (C) les lignes noires correspondent aux mesures avant les tests dans HCOOH et celles avec les symboles après les tests dans HCOOH avec: 5^{ème} cycle (cercles rouges), 10^{ème} cycle (triangles bleus), 15^{ème} cycle (carrés verts), 50^{ème} cycle (étoiles marrons). Les mesures sont effectuées dans 0,1 M HClO₄ entre 0,01 et 1,3 V vs RHE à 50 mV/s sous N₂.

Tout d'abord, nous avons étudié l'évolution du signal électrochimique pour une électrode de Pt/C dans HClO₄ seul après que cette même électrode de Pt/C fut cyclée dans HCOOH (carrés noirs en Figs. VI. 3A et 3B). On constate dans la figure VI. 4A que les CVs obtenues sous HClO₄ seul sont quasiment identiques avant (ligne noire) et après (différents symboles) les tests effectués en figure VI. 3. Ainsi, cycliser une électrode de Pt/C dans HCOOH n'a pas apporté de modification majeure pour le Pt. Au contraire, pour l'électrode qui fut placée dans HCOOH + FeTSPc (triangles bleus en Figs. VI. 3A et 3B), les résultats dans HClO₄ seul présentés dans la figure VI. 4B révèlent très clairement que la surface de Pt a été modifiée puisque il existe une différence de la réponse électrochimique pour les mesures effectuées avant (ligne noire) et après (cercles rouges) les tests de la figure VI. 3. Plus précisément, cette différence en figure VI. 4B est une diminution des courants dans la zone d'adsorption et de désorption de l'hydrogène ainsi

qu'une diminution des courants dans la zone de formation et de réduction des oxydes sur le Pt. Notons également que dans la zone de double couche les courants sont similaires ce qui semble exclure toute perte de matière. De plus, lorsque le cyclage est poursuivi dans le temps (triangles bleus puis carrés verts et finalement étoiles marrons Fig. VI. 4B), on voit les courants augmenter progressivement dans la zone d'adsorption et de désorption de l'hydrogène ainsi que dans la zone de formation et de réduction des oxydes de Pt. Au fur et à mesure que le nombre des CVs augmente, différents symboles dans la figure VI. 4B, on se rapproche peu à peu des courants obtenus avant passage dans HCOOH + FeTSPc pour cette électrode de Pt/C (ligne noire). Nous pouvons donc en conclure qu'il y avait bien quelque-chose qui s'était adsorbé sur le Pt et qu'il a été possible de s'en départir électro-chimiquement par cyclage de l'électrode de Pt/C. Finalement, dans le cas de l'électrode qui fut placée dans HCOOH + FeTSPP (étoiles vertes Figs. VI. 3A et 3B), lorsque l'on étudie les résultats obtenus pour cette électrode dans HClO₄ seul (Fig. VI. 4C), on s'aperçoit que l'on retrouve le comportement de l'électrode en figure VI. 4A, c'est-à-dire celui d'une électrode de Pt/C qui a été cyclée en présence de HCOOH seul. Le peu de différences qui existe en figure VI. 4C avant (ligne noire) et après (cercles rouges) ainsi que l'invariance pour les cycles suivants (triangles bleus, carrés verts puis étoiles marrons), nous permettent de conclure qu'aucune espèce ne fut adsorbée sur le Pt lors des tests sous HCOOH + FeTSPP. Ainsi, la présence en solution d'une porphyrine, pourtant proche de la structure d'une phtalocyanine, ne permet pas de générer une espèce qui s'adsorberait sur le Pt. Parallèlement, nous constatons que la présence de cette espèce organique adsorbée sur le Pt est bien la source de la modification de l'adsorption de HCOOH sur les atomes de Pt.

3) Détermination de la nature de l'espèce adsorbée sur le Pt par absorbance dans le spectre visible

Les macrocycles de type phtalocyanines ou bien porphyrines sont des molécules organiques qui absorbent le rayonnement visible [2, 3]. Si l'espèce adsorbée sur le Pt est un macrocycle nous devrions donc être capables de mesurer une modification de

l'absorbance de nos électrodes de Pt après que ces dernières furent cyclées dans une cellule électrochimique dans laquelle l'électrolyte contient ces macrocycles en solution. Dans le chapitre IV, nous avons suivi par spectrophotométrie UV-Visible l'évolution de l'absorbance d'un film de CoPc sur une électrode de SnO₂ en fonction du nombre de voltammétries cycliques. Ceci nous a permis de démontrer le caractère soluble de la CoPc. A l'inverse, dans ce chapitre, nous cherchons à établir la présence rémanente (hypothétique) d'un film de macrocycle lorsque l'on cycle du Pt dans une solution contenant ce macrocycle. Ainsi, nous avons décidé de changer de support pour le Pt puisque la poudre de noir de carbone n'est pas un matériau approprié pour réaliser des mesures d'absorbances en transmission dans un spectrophotomètre. Nous avons plutôt utilisé du verre commercial rendu conducteur électronique grâce à un dépôt de SnO₂. Une image MEB de la surface d'une lamelle découpée dans le verre conducteur est présentée dans la figure VI. 5A et permet de constater que le film de SnO₂ est constitué de cristaux de différentes formes et tailles (de 50 à 200 nm).

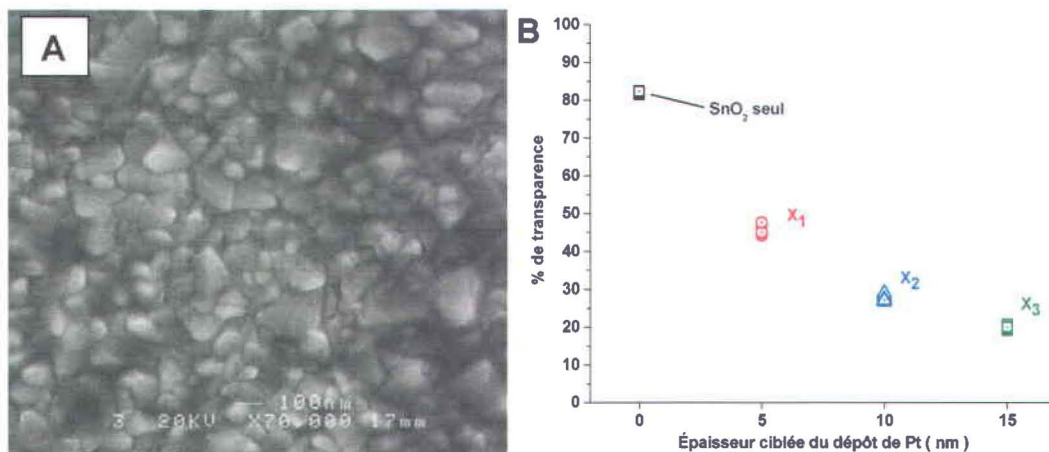


Figure VI. 5. (A) Image en microscopie électronique à balayage de la surface d'une électrode de SnO₂ et (B) mesure de la transparence des électrodes Pt(X_i)/SnO₂.

Par la suite, des dépôts de Pt furent effectués par pulvérisation cathodique sur ces lamelles de SnO₂, ce qui forme une électrode Pt/SnO₂. Rappelons que ces électrodes de Pt/SnO₂ vont être étudiées par transmission du rayonnement visible ce qui nous a poussé à limiter l'épaisseur du dépôt de Pt puisque ce dernier, lorsque le dépôt est trop épais, n'est plus transparent au rayonnement visible. Nous avons sélectionné trois épaisseurs de

dépôt de Pt pour obtenir trois transparences : X_1 , X_2 et X_3 (cf. figure VI. 5B). Notons que la tenue mécanique des films de Pt de transparence X_1 n'était pas très bonne ainsi nous avons utilisé que les électrodes $Pt(X_2)/SnO_2$ et $Pt(X_3)/SnO_2$ lors de nos tests de spectroscopie. Les voltammétries cycliques dans $HClO_4$ de ces électrodes $Pt(X_i)/SnO_2$ sont présentées dans la figure VI. 6. On peut remarquer que ces voltammétries cycliques sont quasiment superposables ce qui signifie que la surface électrochimique active de Pt est indépendante de l'épaisseur du dépôt de Pt. On peut donc postuler que nous sommes en présence de dépôts uniformes qui, pour toutes les électrodes $Pt(X_i)/SnO_2$, recouvrent toute la surface du dépôt de SnO_2 . De plus, la charge H_{upd} d'oxydation donne une valeur de $4.4 \pm 0,2$ mC ce qui correspond à une surface de Pt de 21 cm², pour une surface géométrique des lamelles de verre en solution de 9 ± 1 cm². Nous avons donc un facteur de rugosité proche de 2.5 pour nos électrodes $Pt(X_i)/SnO_2$, ce qui confirme bien le caractère uniforme des trois dépôts de Pt sur le SnO_2 .

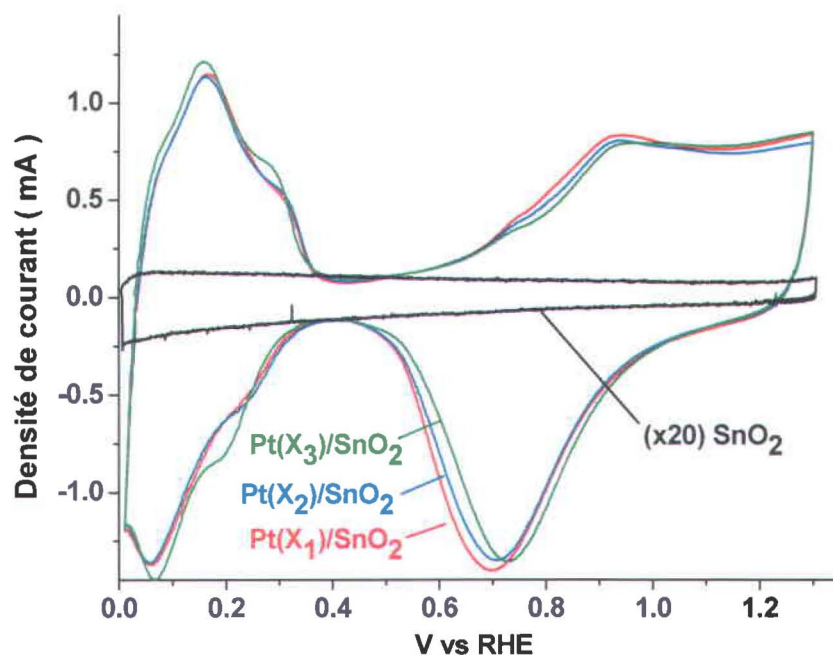


Figure VI. 6. Voltammétries cycliques d'électrodes de SnO_2 avec dépôt de Pt de différente transparence X_1 (rouge), X_2 (bleue) et X_3 (verte) dans 0,1 M $HClO_4$ sous N_2 (50^{ème} cycle à 50 mV/s entre 0,01 et 1,30 V).

Le spectre d'absorbance d'une électrode Pt(X₂)/SnO₂ est présenté dans la figure VI. 7. Pour obtenir ces spectres, aucune électrode ne fut placée en référence. On peut constater que nos électrodes de SnO₂ absorbent abondamment en deçà de 350 nm, ce qui limite l'exploitation des résultats de spectroscopie aux longueurs d'onde supérieures à 350 nm. En insertion dans la figure VI. 7, la contribution du film de Pt seul est présentée. Cette contribution du Pt est obtenue en soustrayant les spectres d'absorbances avec et sans présence du film de Pt sur les lamelles de verre conducteur. Nous mesurons une série de pics dont les maxima sont localisés à 330, 435 et 610 nm. Ces pics correspondent à des franges de diffraction générées par la présence du film de Pt sur les cristaux de SnO₂.

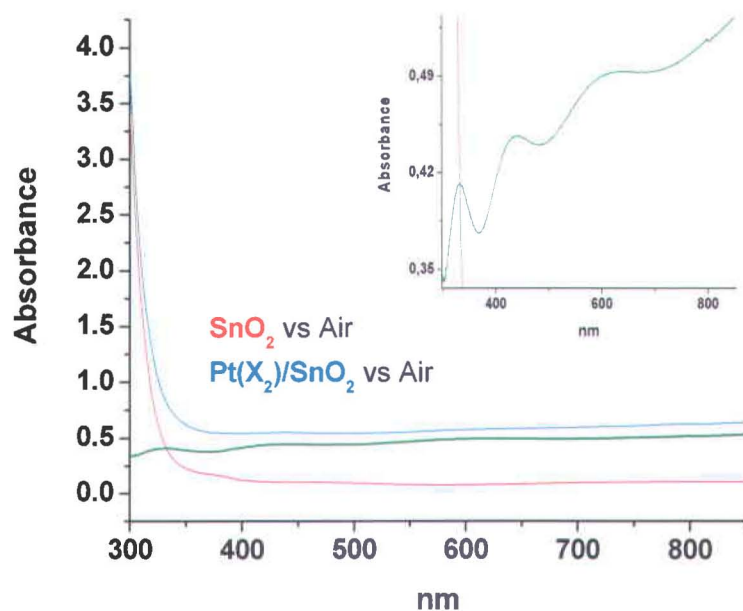


Figure VI. 7. Spectre d'absorbance entre 300 et 850 nm d'électrodes de SnO₂ (rouge) avec dépôt de Pt de transparence X₂ (bleue). La différence est représentée en vert en insertion.

La réalisation de ces électrodes Pt/SnO₂ consistant en un film de Pt sur du SnO₂ lui même déposé sur du verre va nous permettre de suivre l'évolution des spectres d'absorbance (figure VI. 8) en fonction des tests électrochimiques effectués (figure VI. 10). Le protocole utilisé pour chaque électrode de Pt(X₂)/SnO₂ (au nombre de cinq) fut le suivant:

Étape 1 = Cyclage d'une électrode de Pt/SnO₂ dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ (50 cycles à 50 mV/s entre 0,01 et 1,3 V) en vue de nettoyer le platine. Après rinçage abondant avec H₂O-déionisée puis séchage à l'air libre, mesure du spectre visible d'absorption entre 800 et 350 nm.

Étape 2 = Cyclage de la même électrode de Pt/SnO₂ dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 g/L de FeTSPc sous N₂ (25 cycles à 50 mV/s entre 0,01 et 1,30 V) en vue d'effectuer l'adsorption du matériau organique dont on veut déterminer la nature. Après rinçage abondant avec H₂O-déionisée puis séchage à l'air libre, mesure du spectre visible d'absorption entre 800 et 350 nm.

Étape 3 = Cyclage toujours de la même électrode de Pt/SnO₂ dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 g/L de FeTSPc sous N₂ (50 cycles à 50 mV/s entre 0,01 et 1,30 V) en vue de désorber le matériau organique qui s'était adsorbé durant l'étape 2. Après séchage à l'air libre, mesure du spectre visible d'absorption entre 800 et 350 nm.

N.B: cinq électrodes de SnO₂ seul ont subi également les étapes 1 et 2 afin de comparer avec les électrodes de Pt/SnO₂.

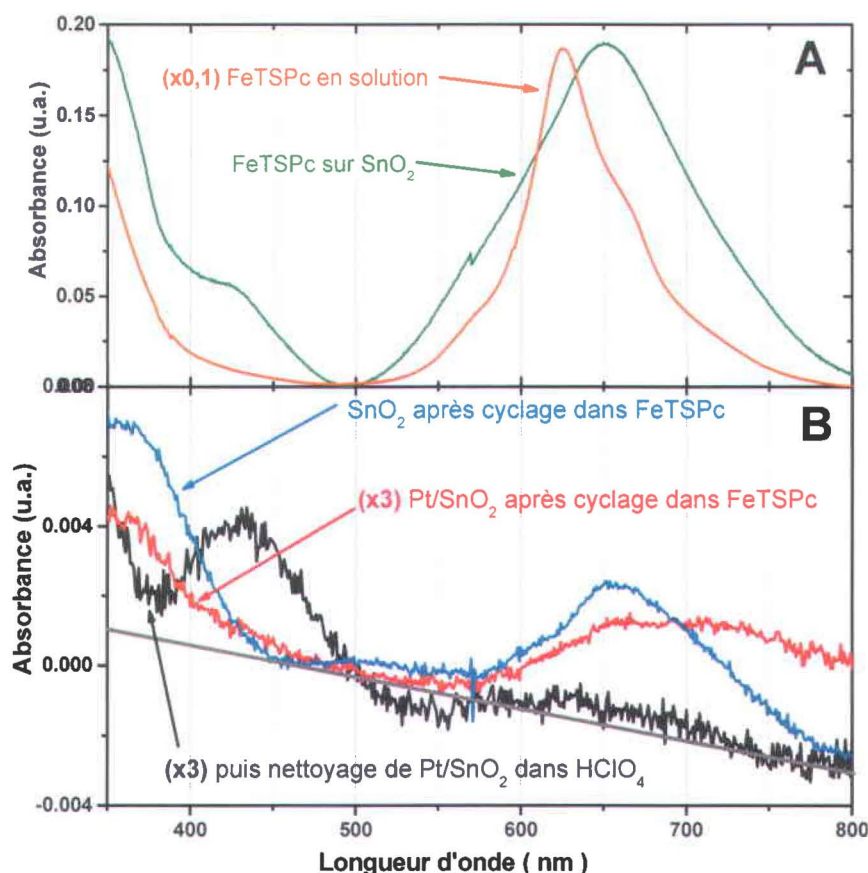


Figure VI. 8. (A) Spectres d'absorbance entre 350 et 800 nm de 0,1 g/L de FeTSPc en solution dans de l'eau (courbe orange) et d'un film mince de FeTSPc imprégné sur une électrode de SnO₂ (courbe verte).

(B) Différence moyennée sur 5 électrodes des spectres d'absorbance après passage dans HClO₄ puis HClO₄ + 0,1 g. L⁻¹ de FeTSPc de SnO₂ (courbe bleue) ou de Pt/SnO₂ (courbe rouge). En noir, effet de l'étape 3 sur les 5 électrodes de la courbe rouge.

Dans la figure VI. 8A sont présentés les spectres d'absorbance de la FeTSPc lorsque cette dernière est en solution dans de l'eau (courbe orange) ou bien déposée en film mince après séchage sur une électrode de verre conducteur (courbe verte) à partir d'une solution de FeTSPc dans de l'eau. Nos mesures avec de la FeTSPc en figure VI. 8A montrent très clairement le spectre électronique de cette phtalocyanine avec (le début) de la bande d'absorption de Soret dans le proche UV (de 350 à 400 nm), ainsi que la bande Q dans le visible (de 550 à 700 nm) [2]. Dans le cas de la mesure en solution le maximum

d'absorbance est localisé à 625 nm, valeur que l'on retrouve dans plusieurs études avec de la FeTSPc en solution [4-6], qui révèle la présence de dimère de FeTSPc [2]. Nos mesures présentées dans la figure VI. 8A révèlent aussi que le maximum d'absorbance de la FeTSPc est déplacé de 25 nm vers le proche infra-rouge tandis que la bande d'absorbance s'élargit lorsque la FeTSPc est imprégnée sous la forme d'un film mince sur du SnO₂. La même observation est faite par d'autres auteurs qui ont réalisé des films, monocouche par monocouche, contenant de la FeTSPc [5, 7, 8]. L'origine de ces observations, lors de la formation d'un film avec de la FeTSPc, provient du fait que la FeTSPc moléculaire a tendance à s'agréger lorsqu'on la dépose sur un substrat. Or, l'agrégation des phtalocyanines produit un élargissement de la bande Q en raison du couplage des excitons [2, 9], tandis que le décalage vers le rouge correspond au type d'agrégat formé [10], à savoir majoritairement des molécules positionnées en marche d'escalier parallèle au substrat.

Puisque nous souhaitons détecter la présence et définir la nature de ce qui s'adsorbe sur nos électrodes lors du cyclage électrochimique en présence de FeTSPc nous avons présenté dans la figure VI. 8B les résultats des différences entre les spectres d'absorbance obtenus durant les étapes 1-2 et 1-3. Dans le cas des électrodes de SnO₂ seul cyclées en présence de FeTSPc, nous avons été capables de détecter un spectre d'absorption comme cela est illustré par la courbe bleue dans la figure VI. 8B. Ainsi, nous pouvons affirmer que suite au cyclage électrochimique de ces électrodes de SnO₂ en présence de FeTSPc, une espèce qui absorbe dans le spectre UV-visible reste présente à la surface des électrodes. De plus, ce spectre possède une grande similarité avec celui de la FeTSPc sur SnO₂ (courbe verte Fig. VI. 8A) en raison de la présence de deux larges pics d'absorption avec pour maxima 350 et 650 nm (courbe bleue Fig. VI. 8B). Cette similarité entre les résultats des figures VI. 8A et 8B permet de conclure que lors du cyclage dans une solution contenant de la FeTSPc, un film de FeTSPc se forme sur les électrodes de SnO₂.

Lorsqu'un film de Pt est présent sur les électrodes de SnO₂, nous constatons que nous sommes également en mesure de détecter deux pics d'absorption dans le spectre UV-Visible (courbe rouge Fig. VI. 8B). On peut discerner dans ce spectre d'absorbance un pic très évasé entre 580 et 780 nm dont le maximum est difficile à déterminer ainsi

qu'un autre plus défini avec un maximum vers 350 nm. Ceci signifie qu'une molécule aux caractéristiques électroniques proches de celles de la FeTSPc est présente sur les électrodes de Pt/SnO₂ qui ont été cyclées en présence de FeTSPc. D'ailleurs, lorsque l'on cycle à nouveau ces électrodes de Pt/SnO₂+molecule_{ads} dans une solution exempte de FeTSPc, le spectre d'absorbance obtenu, courbe noire dans la figure VI. 8B, diffère de celui précédemment obtenu. En fait, le spectre de la courbe noire en figure VI. 8B présente deux pics dont les maxima respectifs sont à 435 et 610 nm, ce qui correspond aux franges de diffraction liées au film de Pt tel que nous les avons observées en insertion dans la figure VI. 7. De plus, nous montrerons grâce aux résultats électrochimiques de ces électrodes de Pt(X₂)/SnO₂ présentés en figure VI. 10 que les films de Pt de transparence X₂ ont été très légèrement modifiés durant les cyclages des étapes 1 à 3.

Pour en revenir sur la nature de la molécule adsorbée sur les électrodes de Pt/SnO₂ après cyclage en présence de FeTSPc, nous avons précédemment fait référence à des auteurs qui ont formé des films couche par couche de FeTSPc [5, 7]. Une illustration de leurs résultats respectifs quant aux spectres d'absorbance obtenus pour leurs films de FeTSPc en fonction du nombre de couche de FeTSPc est présenté en figure VI. 9.

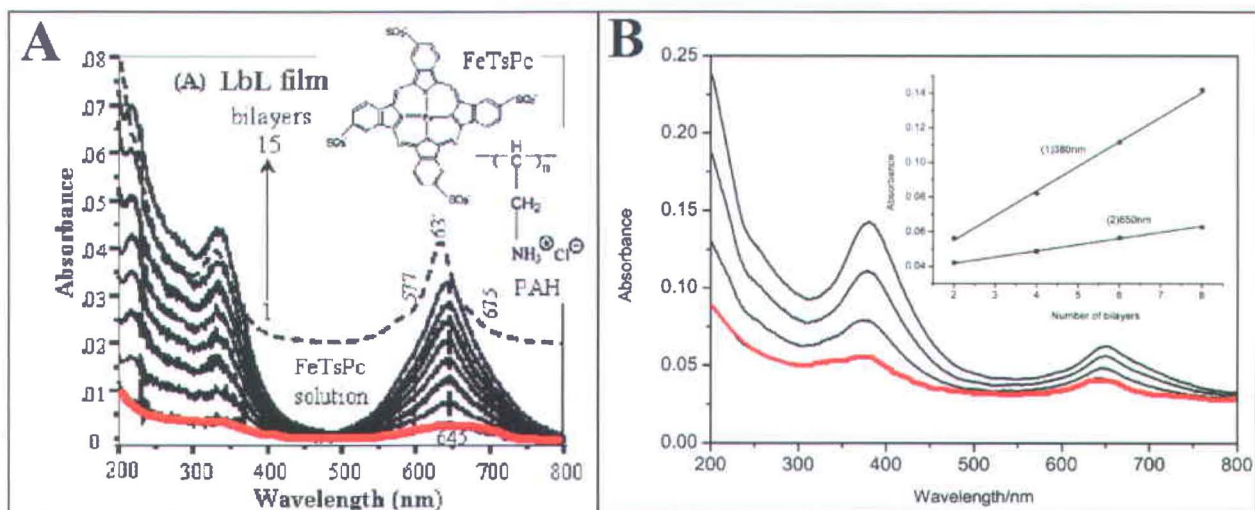


Figure VI. 9. Spectres d'absorbance entre 200 et 800 nm en fonction du nombre de monocouches de FeTSPc pour des films de (A) FeTSPc+poly(allylamine hydrochloride) [5] et de (B) FeTSPc+diazo-résines [7].

Note: une version plus grande de chaque figure est donnée dans la liste des références.

Plus particulièrement, nous avons surligné en rouge dans les figures VI. 9A (1 monocouche) et 9B (2 monocouches) les spectres d'absorbance de films de FeTSPc. Nous constatons ainsi, grâce aux résultats de ces auteurs, que l'intensité ainsi que la définition des pics d'absorbance sont très faibles pour de la FeTSPc présente sous forme de monocouche. Par conséquent, nous pouvons en déduire que dans le cas de nos résultats avec les électrodes de Pt(X₂)/SnO₂ (courbe rouge Fig. VI. 8B), puisque le spectre d'absorbance ressemble à celui d'un film de FeTSPc, nous sommes très probablement en présence d'un dépôt de FeTSPc de l'ordre d'une monocouche d'épaisseur (ou moins) sur le Pt. Plus précisément, dans la figure VI. 9A, à 350 et 650 nm la présence d'une monocouche de FeTSPc donne comme valeurs d'absorbance respectivement 0,005 et 0,004. Dans notre cas (mesures effectuées avec la ligne de base grise dans la Fig. VI. 8B), nous mesurons 0,006 et 0,004 d'absorbance pour le film (formé par cyclage électrochimique) de FeTSPc sur le SnO₂ ce qui nous permet de conclure que nous avons formé le même type de film que Volpati et al. [5], alors que ces derniers ont simplement adsorbé la FeTSPc sur un film de polymère cationique. En ajoutant un film de Pt sur le SnO₂, ligne rouge Fig. VI. 8B, les valeurs d'absorbance obtenues à 350 et 650 nm sont respectivement de 0.001₁ (= 0.0036/3) et 0.001₀ (=0.0030/3). Ceci confirme donc bien qu'un film non uniforme et très mince (de l'ordre d'une monocouche) de FeTSPc se forme sur Pt/SnO₂ lorsque ce dernier est cyclé électrochimiquement dans une solution contenant de la FeTSPc en solution. D'ailleurs ce résultat est corroboré par ceux obtenus durant les tests électrochimiques durant les étapes 1 à 3 présentés dans la figure VI. 10.

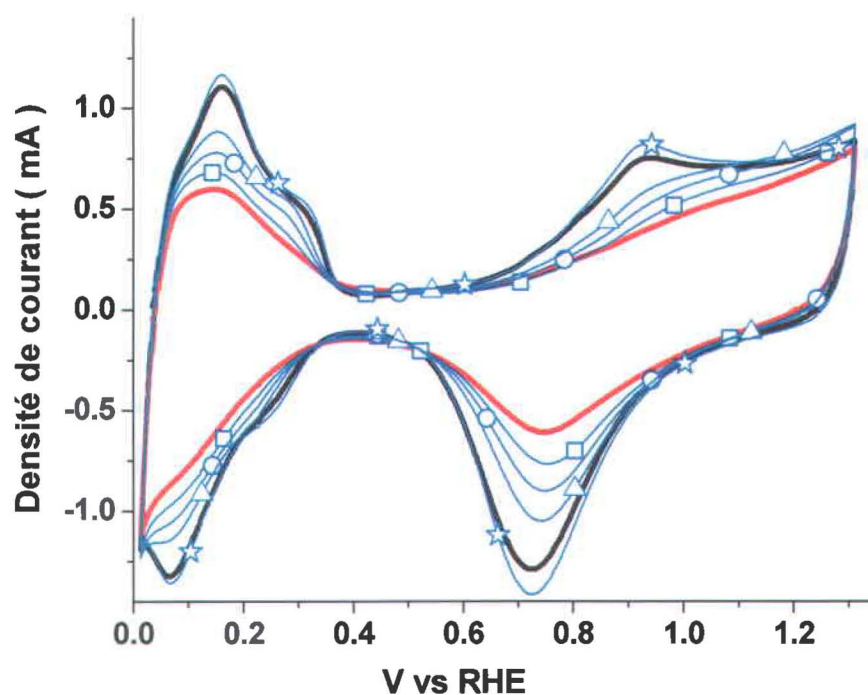


Figure VI. 10. Voltammétrie cyclique d'électrodes de SnO_2 avec dépôt de Pt de transparence X_2 dans $0,1 \text{ M HClO}_4$ (noire) + $0,1 \text{ g/L}$ de FeTSPc (rouge) sous N_2 ($50^{\text{ème}}$ cycle à 50 mV/s entre $0,01$ et $1,30 \text{ V}$), puis de nouveau dans $0,1 \text{ M HClO}_4$ seul avec le $5^{\text{ème}}$ cycle (carrés bleus), le $10^{\text{ème}}$ cycle (cercles bleus), le $15^{\text{ème}}$ cycle (triangles bleus) et le $50^{\text{ème}}$ cycle (étoiles noires).

Tout comme nous l'avons observé sur du Pt/C en figure VI. 4, les résultats présentés dans la figure VI. 10 illustrent très clairement que la présence en solution de FeTSPc (ligne rouge) modifie la réponse électrochimique d'un film de Pt sur SnO_2 dans HClO_4 (ligne noire). A partir des charges mesurées dans la zone H_{upd} pour les lignes noire et rouge de la figure VI. 10, nous mesurons une diminution d'un facteur 2 de la surface de Pt accessible à l'électrolyte lorsque de la FeTSPc est présente en solution. Cependant, cette diminution n'est pas uniquement due à la FeTSPc en solution dans l'étape 2 puisque lorsque l'électrode est de nouveau placée dans une solution de HClO_4 , étape 3, nous mesurons toujours une diminution notable de la surface de Pt (45%) accessible à l'électrolyte au début des tests électrochimiques (carrés bleus Fig. VI. 10). Ceci révèle bien qu'environ la moitié du Pt est recouvert de FeTSPc, c'est à dire moins d'une monocouche tel que nous l'avions supposé à la lumière des résultats que nous avons

obtenus par spectroscopie. Finalement, lorsque l'on continue de cycliser nos électrodes dans HClO_4 , nous éliminons progressivement la FeTSPc de la surface (courbes bleues avec symboles Fig. VI. 10), ce que nous avons également mesuré par spectrophotométrie. A la fin de l'expérience, étoiles bleues Fig. VI. 10, la surface électrochimique de Pt que nous obtenons est même très légèrement supérieure à celle initialement mesurée à la fin de l'étape 1 (courbe noire Fig. VI. 10). En effet les charges mesurées pour l'adsorption et la désorption d'hydrogène ainsi que celles impliquant la formation et la réduction des oxydes de Pt sont plus importantes à la fin de l'étape 3 qu'à la fin de l'étape 1. Ceci montre que le film de Pt est légèrement modifié au fur et à mesure des cycles, menant probablement à une réorganisation des atomes de Pt et/ou à la dissolution de certains atomes de Pt à la surface du film, ce qui a pour conséquence de faire augmenter la rugosité du film de Pt sur SnO_2 .

En corrélant les résultats obtenus par spectrophotométrie et par électrochimie nous venons de démontrer la présence d'une mono-couche (ou moins) de FeTSPc adsorbée sur le Pt, lorsque cette électrode de Pt est cyclisée dans une solution contenant de la FeTSPc. Nous pouvons donc affirmer que l'augmentation d'activité du Pt pour l'électro-oxydation de HCOOH observée en figures VI. 1 et 3 est bien due à l'adsorption de FeTSPc sur le Pt.

Dans la figure VI. 3, nous avons également présenté les résultats obtenus avec de la FeTSPP en solution. Nous avons constaté qu'avec cette macromolécule nous n'avons pas d'amélioration des résultats comparés à ceux obtenus avec du Pt seul. Puisque nous attribuons l'oxydation directe de HCOOH sur le Pt à l'adsorption de la FeTSPc sur ce Pt, (mais également celle de la CoPc dans les chapitres précédents), dans le cas de la FeTSPP nous ne devrions pas pouvoir être en mesure de mesurer l'adsorption de cette porphyrine sur le Pt. Pour répondre à cette question nous avons fait subir à de nouvelles électrodes de SnO_2 et de $\text{Pt}(\text{X}_2)/\text{SnO}_2$ les étapes 1 et 2 décrites plus-haut mais en remplaçant la FeTSPc par de la FeTSPP. Les résultats de spectrophotométrie sont présentés dans la figure VI. 11.

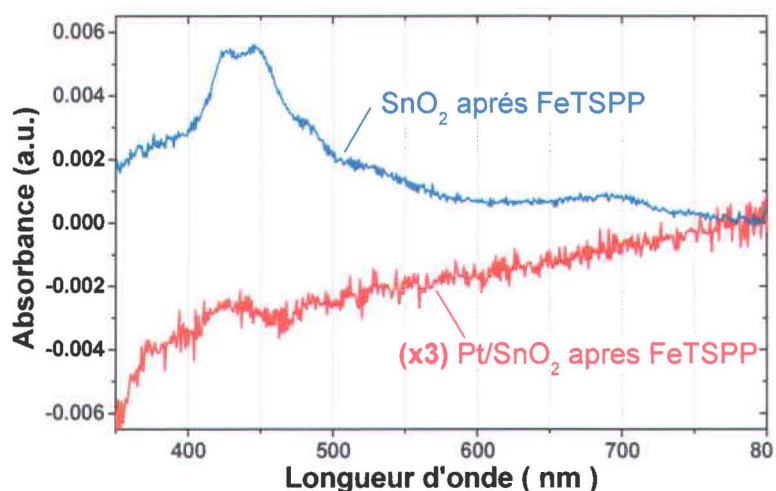


Figure VI. 11. Différence moyennée des spectres d'absorbance après passage dans HClO_4 puis $\text{HClO}_4 + 0,1 \text{ g. L}^{-1}$ de FeTSPP de 5 électrodes de SnO_2 (courbe bleue) ou de $\text{Pt}(\text{X}_2)/\text{SnO}_2$ (courbe rouge).

Suite au cyclage électrochimique d'électrodes de SnO_2 en présence de FeTSPP, le spectre UV-visible de la FeTSPP est mesuré [11], ce qui signifie que cette dernière s'est bien déposée sur le SnO_2 après cyclage électrochimique. Par contre, avec les électrodes de $\text{Pt}(\text{X}_2)/\text{SnO}_2$, comme le montre la courbe rouge de la figure VI. 11, nous ne mesurons pas de changement typique d'absorbance dans la région du spectre où la porphyrine possède un maximum d'absorbance. Ceci signifie donc que le cyclage électrochimique d'un film de Pt en présence de FeTSPP ne permet pas d'adsorber cette macromolécule sur le Pt. Cette différence quant à la capacité du Pt à adsorber la FeTSPc mais pas la FeTSPP lors des tests électrochimiques révèle ainsi que c'est bien la présence d'un macrocycle sur le Pt qui est à l'origine des changements de réactivité du Pt pour l'électro-oxydation de HCOOH . Pour nous assurer de la validité de cette conclusion nous avons aussi utilisé une autre technique de spectrométrie afin de détecter la présence de la FeTSPc sur le Pt.

4) Confirmation par mesures XPS de la présence de FeTSPc sur le Pt

Nous avons observé précédemment par spectrophotométrie d'absorption UV-visible la présence rémanente de FeTSPc à la surface d'un film de Pt lorsque ce dernier est cyclé en présence de FeTSPc en solution. Afin de confirmer les mesures de spectrophotométries, nous avons utilisé une méthode physique d'analyse chimique de la surface de nos électrodes à savoir la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Cinq électrodes de Pt(X₃)/SnO₂ ayant subi différents tests ont été analysées par mesures XPS. Le descriptif des tests ainsi que la dénomination des échantillons sont les suivants: *Électrode-*

- *Référence* : Pt/SnO₂ + imprégnation de FeTSPc.
- *HClO₄* : Pt/SnO₂ après cyclage dans 0,1 M HClO₄ sous N₂ .
- *FeTSPc_{ads}* : Pt/SnO₂ après cyclage dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 g/L de FeTSPc sous N₂.
- *Nettoyée* : Pt/SnO₂ cyclée dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 g/L de FeTSPc sous N₂, puis dans 0,1 M HClO₄ seul sous N₂.
- *Contrôle* : Pt/SnO₂ seul.

Tableau VI.I. Éléments et pourcentages atomiques relatifs associés détectés par XPS à la surface de nos échantillons.

	Référence	HClO ₄	FeTSPc _{ads}	Nettoyée	Contrôle
CARBONE	50,1	36,4	30,5	37,0	<i>présent</i>
CHLORE	0,2	0,6	0,2	0,0	<i>présent</i>
AZOTE	7,2	2,9	3,4	2,6	2,5
FER	0,3				
SODIUM	4,5				
PLATINE	8,0	45,9	52,1	46,0	97,5
SOUFRE	3,5		1,00		
OXYGENE	26,2	14,2	12,8	14,4	<i>présent</i>

Le tableau VI.I résume le pourcentage atomique relatif de tous les éléments (sauf l'hydrogène) détectables à la surface de nos échantillons, excepté pour celui de contrôle dont l'utilité sera discutée plus tard. Tout d'abord, nous constatons que pour tous les échantillons analysés nous ne détectons pas la présence de SnO_2 , ce qui confirme bien le caractère uniforme des films de Pt déposé sur SnO_2 . Puisque nous détectons le platine dans tous nos échantillons, cet élément nous servira de référence. Habituellement, c'est le carbone qui est utilisé comme référence interne en XPS. Cependant comme la FeTSPc contient du carbone, il est préférable de ne pas se baser sur cet élément. Comme le montre la figure VI. 12, la position des pics du Pt (pics normalisés quant à la ligne de base et pour l'intensité) montre moins de 0,1 eV de différence pour tous ces échantillons. Ainsi, aucune correction ne fut appliquée à nos spectres et seuls des mouvements supérieurs à 0,3 eV en énergie de liaison seront considérés.

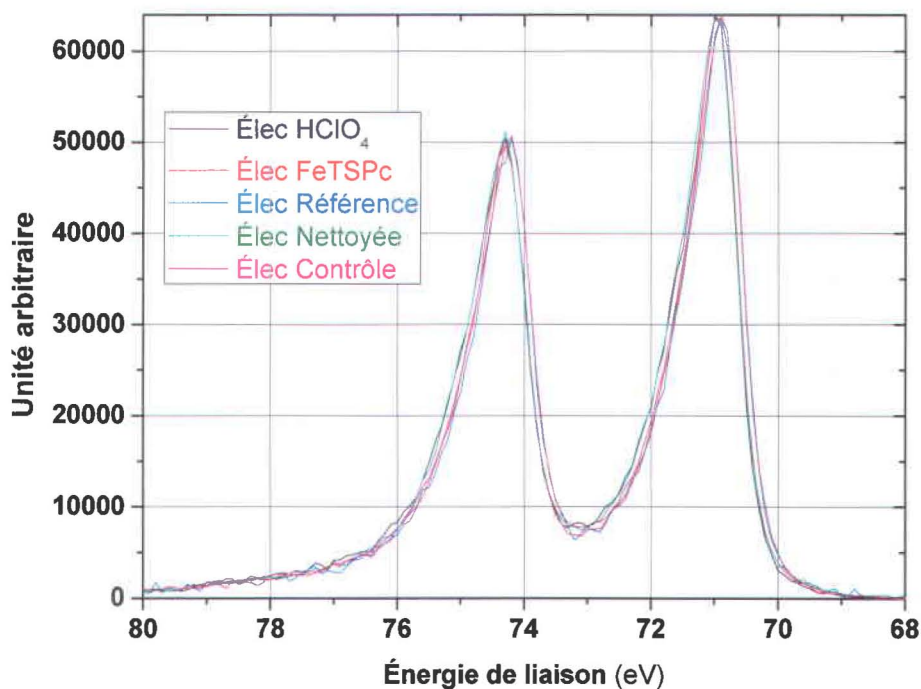


Figure VI. 12. Pics normalisés du Pt $4f^{3/2}$ et $4f^{5/2}$ pour nos échantillons.

Nous pouvons remarquer que pour l'échantillon que l'on appelle Électrode-Référence, tous les éléments constituant la molécule de FeTSPc utilisée, de formule brute $C_{32}H_{15}FeN_8O_{14}S_4Na \cdot xH_2O$, sont présents (colonne 1, Tableau VI.I). Nous détectons également la présence de chlore, qu'on retrouve d'ailleurs dans quasiment tous les échantillons, ce qui nous laisse supposer que ce dernier est une impureté qui provient probablement des poussières contenues dans l'air et qui s'adsorbent inévitablement sur nos échantillons. Trois autres éléments sont également présents dans tous les échantillons, à savoir : le carbone, l'oxygène et l'azote. Il est usuel de retrouver du carbone et de l'oxygène sur des échantillons exposés à l'air, notamment sur un film de platine qui possède une forte affinité pour beaucoup de molécules organiques. Pourtant, nous avons été très surpris de retrouver de l'azote sur tous les échantillons, même pour celui de contrôle qui a été tout simplement stocké après dépôt. En d'autres termes, ce ne sont pas les tests électrochimiques réalisés sur les échantillons qui sont à l'origine de la présence de l'azote. Il y a donc eu une pollution de nos échantillons de Pt/SnO₂ après le dépôt de Pt sur le SnO₂ puisque ce dernier a eu lieu sous vide dans un plasma d'argon. La présence d'azote sur nos échantillons provient très probablement de molécule(s) organique(s) contenant de l'azote également présent(es) dans l'atmosphère. En tout cas, cette présence d'azote est purement surfacique puisque lorsque nous avons décapé sur quelques nanomètres la surface de l'échantillon Électrode-Contrôle avec un canon d'électron, nous avons alors mesuré la disparition complète du pic de l'azote (non-présenté). Cette faible présence d'azote dans tous nos échantillons est fâcheuse puisque elle rend obligatoire la nécessité de discriminer entre l'azote initialement présent sur le Pt/SnO₂ et celui provenant de la FeTSPc (Électrode-Référence) ou bien de la FeTSPc provenant du cyclage électrochimique (Électrode-FeTSPc_{ads}). Dans les figures VI. 13A et 13B nous présentons les spectres N1s de l'azote pour nos différents échantillons. Les résultats sont bruts en figure VI. 13A et normalisés en figure VI. 13B.

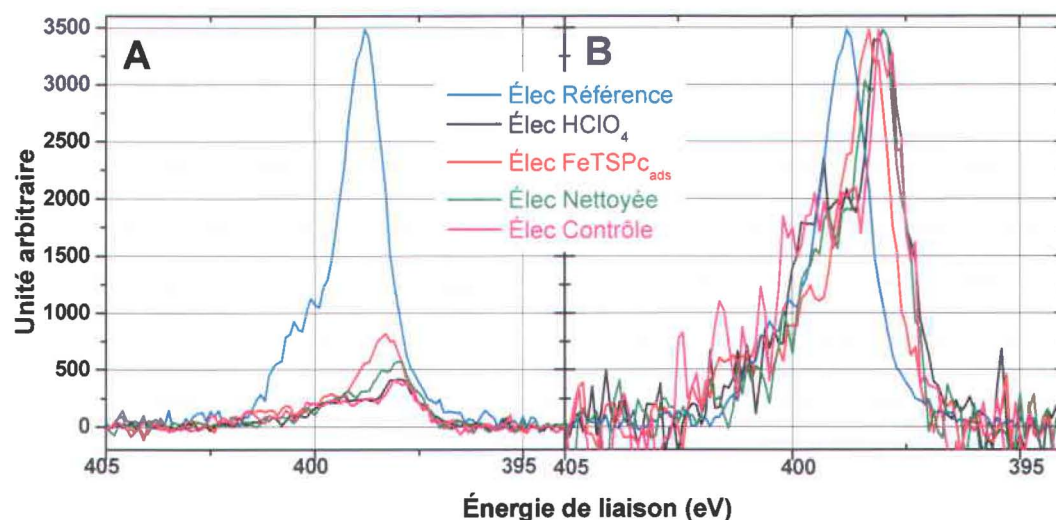


Figure VI. 13. Spectres XPS N1s de l'azote (A) relatifs et (B) normalisés pour nos échantillons.

Comme cela est indiqué dans la ligne 3 du tableau VI.I et comme on peut le voir sur la figure VI. 13A, les échantillons pour lesquels on mesure les plus grandes quantités d'azote sont respectivement, celui qui contient assurément de la FeTSPc (Électrode-Référence), et celui qui en contient hypothétiquement (Électrode-FeTSPc_{ads}). De plus, une analyse de la figure VI. 13B montre que la position du spectre N1s de l'azote est décalée vers des énergies plus élevées pour l'échantillon appelé Électrode-Référence (+ 0,5 eV) et surtout pour celui appelé Électrode-FeTSPc (+ 0,3 eV), respectivement à 398,8 et 398,5 eV. Ainsi, pour ces deux échantillons, nous sommes en mesure de détecter la présence d'azote qui n'est plus tout à fait dans le même environnement chimique que celui détectés sur les autres échantillons soit : Électrode-HClO₄, Électrode-Nettoyée et Électrode-Contrôle. Dans la littérature, les analyses par XPS de film de phtalocyanines révèlent que l'énergie de liaison du spectre N1s de l'azote est de 399 eV pour un film de FePc [12], et de 398.8 eV pour des films de CuPc [13-15]. De plus, lorsque l'épaisseur des films de CuPc diminue l'énergie de liaison du spectre N1s de l'azote a tendance également à diminuer [14-15], ce que nous observons également entre nos échantillons Électrode-Référence et Électrode-FeTSPc_{ads}. Ainsi les similitudes qui existent entre l'Électrode-Référence et Électrode-FeTSPc_{ads} qui a été cyclée en présence de FeTSPc permettent de conclure que l'augmentation du pourcentage relatif d'azote dans ces

échantillons ainsi que le décalage du spectre N1s de l'azote pour les mêmes échantillons seraient bien reliés à la présence d'une faible quantité de FeTSPc pour l'Électrode-FeTSPc_{ads}. D'ailleurs, ceci est confirmé par la présence de soufre dans ce même échantillon l'Électrode-FeTSPc_{ads} comme on peut le constater dans la ligne 4-colonne 3 du tableau VI.I. En effet, le seul autre échantillon contenant du soufre à sa surface est l'Électrode-Référence qui contient de la FeTSPc. Toutefois, pour l'échantillon l'Électrode-FeTSPc_{ads}, nous n'avons pas été en mesure de détecter la présence de fer, élément pourtant présent dans la FeTSPc comme le confirment nos résultats avec l'échantillon l'Électrode-Référence (cf. ligne 4 dans Tableau VI.I, colonnes 1 et 3). Cependant, nous estimons que la faible quantité de FeTSPc qui se serait adsorbée sur le film de Pt lors du cyclage électrochimique pourrait expliquer que cet élément ne soit pas détecté. En effet, dans l'échantillon l'Électrode-Référence nous mesurons 0,35 %at de Fe pour 3,47 %at de soufre, alors que pour l'échantillon l'Électrode-FeTSPc_{ads} nous mesurons 1,00 %at de soufre. Si nous retenons le rapport entre le fer et le soufre de l'Électrode-Référence et que nous l'appliquons à l'Électrode-FeTSPc_{ads} nous devrions mesurer 0,10 %at de fer pour cet échantillon. Il est fort possible que pour une telle valeur nous atteignons les limites de détection de la mesure XPS. Une perspective serait de confirmer la présence de fer dans l'Élec FeTSPc_{ads} par une mesure d'analyse chimique surfacique encore plus sensible que le XPS telle que la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (TOF-SIMS).

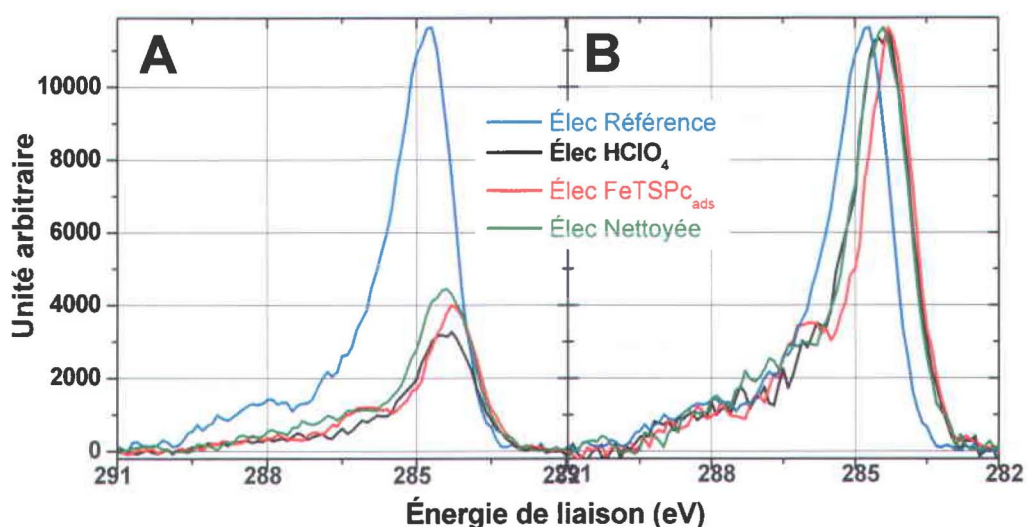


Figure VI. 14. Spectre C1s du carbone (A) relatif et (B) normalisé pour nos échantillons.

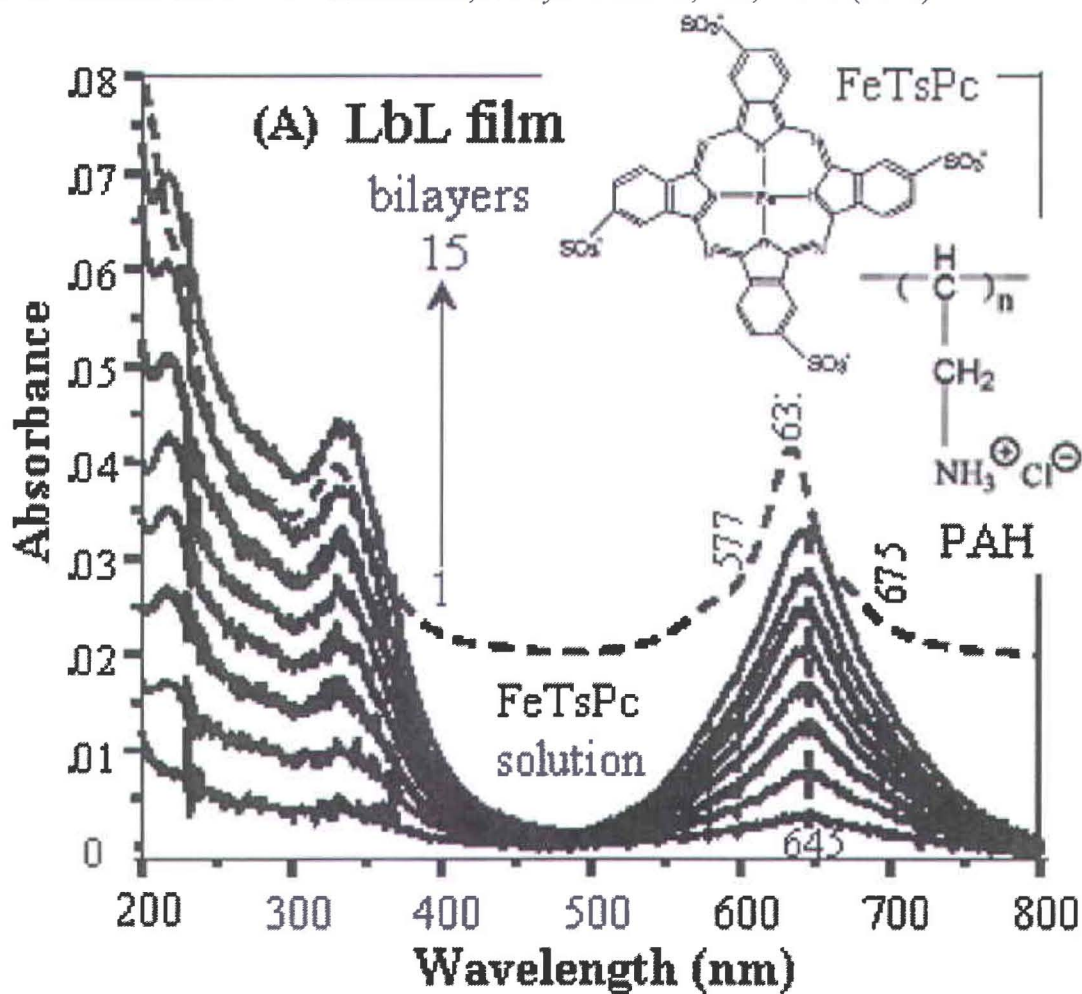
Les observations faites pour l'azote sont également transposables en ce qui concerne le carbone. La figure VI. 14A et la ligne 1 de la colonne 1 dans le tableau VI.I montrent très clairement que le carbone est en grosse quantité à la surface de l'échantillon Électrode-Référence (50 %at). D'ailleurs le recouvrement de la FeTSPc est manifeste puisque nous ne mesurons plus que 8 %at de Pt. De plus, un léger décalage de +0,3 eV est observé dans le spectre C1s du carbone pour l'échantillon Électrode-Référence en comparaison du spectre obtenu pour les autres échantillons qui ont une énergie de liaison proche de $284,4 \pm 0,1$ eV (cf. Fig. VI. 14B). La présence d'un film mince de phthalocyanine de fer dans l'échantillon Électrode-Référence est à l'origine de ce décalage du spectre C1s du carbone vers les énergies de liaisons plus élevées à l'instar des mesures effectuées par d'autres auteurs [12-15]. Notons également que, pour les trois échantillons qui ont été cyclés en cellule électrochimique, le pourcentage relatif atomique du carbone est relativement similaire et représente environ 1/3 des atomes en surface. Toutefois, on note dans la ligne 1 du tableau VI.I que l'échantillon Électrode-FeTSPc_{ads} contient relativement moins de carbone et d'oxygène que les échantillons Électrode-HClO₄ et Électrode-Nettoyée. Une hypothèse pourrait être que la présence de FeTSPc sur le platine protège ce dernier dans une certaine mesure de son oxydation et de l'adsorption de molécules organiques provenant de l'atmosphère.

Un point non-abordé jusqu'ici est le fait que l'échantillon qui avait été cyclé en présence de FeTSPc puis nettoyé dans HClO₄ présente des spectres et des pourcentages relatifs très proches de l'électrode qui a été uniquement cyclée dans HClO₄. On peut donc affirmer que le film de Pt de cet échantillon a bien été nettoyé de la FeTSPc préalablement adsorbée à sa surface. Ceci confirme parfaitement les résultats observés préalablement lors des mesures de spectrophotométries.

En conclusion de ce chapitre, nous avons prouvé qu'il était équivalent d'utiliser de la CoPc déposée sur une électrode de Pt/C ou bien de la FeTSPc en solution pour améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt seul. L'utilisation de FeTSPc a permis de montrer grâce à des mesures par spectrophotométrie UV-visible en transmission et par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, qu'un film non uniforme et très mince (de l'ordre d'une monocouche) de FeTSPc se formait sur un film de Pt lorsque ce dernier était cyclé électrochimiquement dans une solution contenant de la FeTSPc. Au contraire, nous avons montré qu'un tel film ne se formait pas avec l'utilisation de FeTSPP en solution, ce qui nous a permis de mettre en évidence que la présence de FeTSPc adsorbée à l'état moléculaire sur le Pt était le paramètre déterminant pour modifier l'adsorption de HCOOH sur ce métal.

Bibliographie

- [1]: S. Zecevic, B. Simic-Glaavaski and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **196**, 339 (1985).
 [2]: C.C. Leznoff and A.B.P. Lever. In: C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, Editors, *Phtalocyanines Properties and Applications*, pp 139-153, VCH, New York (1989).
 [3]: M. Gouterman, in D. Dolphin, Editor, *The Porphyrins Volume III Physical Chemistry, Part A*, pp 1-24, Academic Press, New York (1978).
 [4]: A. Elzing, A. van der Putten, W. Visscher and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **233**, 99 (1987).
 [5]: D. Volpati, P. Alessio, A. A. Zanolim, F. C. Storti, A. E. Job, M. Ferreira, A. Riul, O. N. Oliveira and C. J. L. Constantino, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 15275 (2008).



- [6]: M. Monajjemi, H. Aghaie and F. Naderi, *Biochemistry (Moscow)*, **72**, 652 (2007).
 [7]: S. Zhao, X. Li, M. Yang and C. Sun, *J. Mater. Chem.*, **14**, 840 (2004).
 [8]: J. R. Siqueira Jr, L. H. S. Gasparotto, O. N. Osvaldo Jr, V. Zucolotto, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22690 (2006).

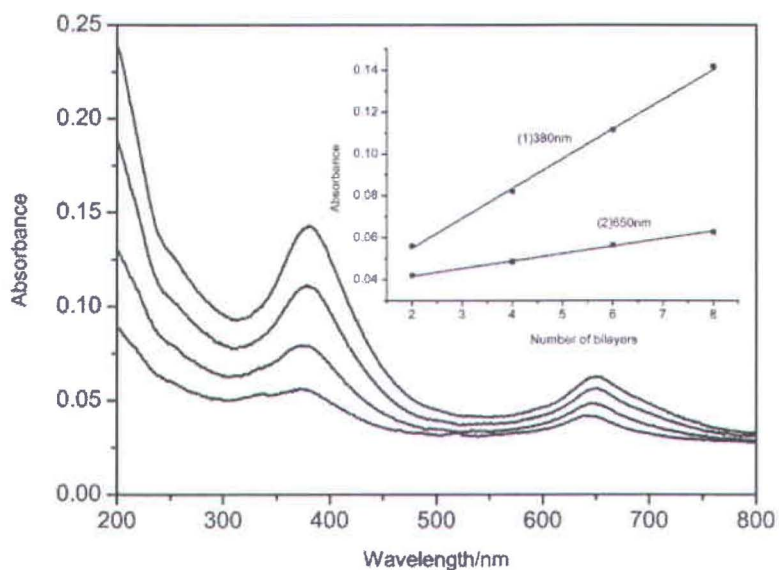


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of multilayer films of DAR/FeTsPc. From bottom to top, the number of bilayers is 2, 4, 6 and 8. Insert shows the absorption at 380 nm and 650 nm vs. the number of bilayers.

[9]: S. G. Telfer, T. M. McLean and M. R. Waterland, *Dalton Trans.*, **40**, 3097 (2011).

[10]: C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Chem. Rec.*, **8**, 75 (2008).

[11]: C. Taviot-Guého, M. Halma, K. Charradi, C. Forano and C. Mousty, *New J. Chem.*, **35**, 1898, (2011).

[12]: F. Harnisch, N. A. Savastenko, F. Zhao, H. Steffen, V. Brüser, U. Schröder, *J. Power Sources*, **193**, 86 (2009).

[13]: B. Adolphie, O. Berger, W-J. Fischer, *Applied Surface Science*, **179**, 102 (2001).

[14]: A. Ruocco, F. Evangelista, A. Attili, R. Gotter, G. Stefani, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2016 (2008).

[15]: H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, *Surface Science*, **515**, 491, (2002).

Effet de la présence en solution de molécules organiques azotées sur l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt/C.

Nous avons observé précédemment que la présence en solution de phtalocyanines pouvait améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt, tandis que celle d'une porphyrine n'arrivait pas à produire cet effet. Nous avons alors déterminé que la différence majeure entre ces deux types de macrocycles était la capacité qu'avait la phtalocyanine à s'adsorber sur le Pt durant les cyclages électrochimiques alors qu'une adsorption semblable d'une porphyrine ne se faisait pas. La phtalocyanine étant en fait une tetrabenzotetraazaporphyrine, nous en déduisons que les azotes non-chelatants de ce macrocycle pourraient avoir un rôle quant à l'adsorption de la phtalocyanine sur le Pt, étant donné que ces azotes n'existent pas dans la structure d'une porphyrine où chacun de ces azotes est remplacé par un groupement =CH-. Nous avons donc décidé d'étendre notre étude à des molécules organiques azotées plus simples afin de constater si nous étions en mesure ou non d'améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt lorsqu'elles étaient présentes en solution. Nous avons limité notre étude à 11 composés, dont le nom et la structure sont donnés dans la figure VII. 1.

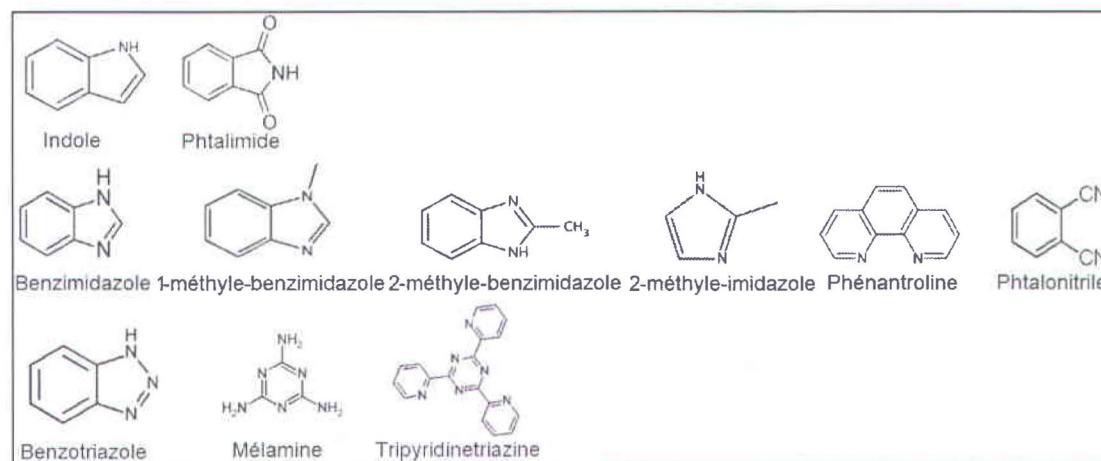


Figure VII. 1. Description des molécules organiques azotées mises en solution dans l'électrolyte de nos tests électrochimiques afin de déterminer leur influence sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt.

Nous constatons que ces molécules ont des structures semblables alors que le nombre d'azote (1, 2, 3 et 6) ainsi que le nombre des électrons engagés dans l'aromaticité des molécules varient. Nous avons décidé de travailler à partir de ce type de molécules car il est connu que le benzotriazole (en bas à gauche dans la figure VII. 1) s'adsorbe fortement sur certains métaux, le cuivre en particulier, pour lequel le benzotriazole est un inhibiteur de corrosion [1]. Par ailleurs, une molécule comme l'indole (en haut à gauche) fut employée dans les travaux de Zhou et. al [2], dans lesquels ils ont réalisé une électrode composite avec du poly-indole sur du Pt, ce qui leur a permis d'améliorer les résultats électrochimiques pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Ainsi une variation de structure autour de ces deux molécules (le benzotriazole et l'indole) va nous permettre d'étudier l'interaction entre l'activité du Pt et l'influence de ces molécules lors de l'électro-oxydation de HCOOH.

1) Indole

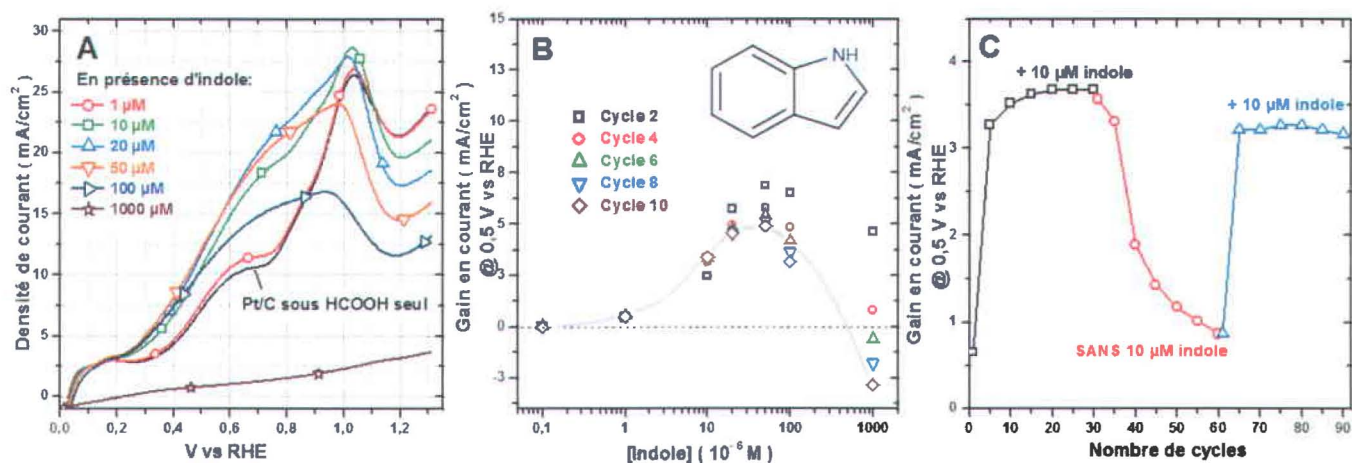


Figure VII. 2. (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration d'indole (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration d'indole en solution et (C) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE en présence puis absence de 10 μM d'indole. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Comme on peut le constater dans la figure VII. 2A, l'ajout d'indole en solution peut améliorer l'électrochimie du Pt vis-à-vis de HCOOH lors du balayage positif puisque l'électrode de Pt/C peut produire plus de courant dès qu'une concentration d'indole supérieure à 1 μM est présente en solution. Nos mesures en figures VII. 2A et 2B montrent qu'il existe cependant une concentration optimale de l'indole en solution pour observer cette amélioration des performances du Pt/C. En effet, au-delà de 100 μM , l'effet devient même négatif puisque l'on retrouve alors des courants bien inférieurs à Pt/C seul (étoiles marrons Fig. VII. 2A). De plus, en utilisant la même électrode de Pt/C, on notera, grâce aux mesures en figure VII. 2C, que lorsque il n'y plus d'indole en solution, les effets disparaissent. Nous sommes donc en présence d'une adsorption de l'indole sur le Pt qui, en fonction du recouvrement de ce dernier, c'est à dire en fonction de la concentration d'indole en solution, induit une modification de l'adsorption du HCOOH sur ce métal. Ainsi nous retrouvons les effets observés au chapitre précédent avec l'adsorption de CoPc ou de FeTSPc sur le Pt (0,1 g/L de FeTSPc \approx 100 μM). Toutefois, la réponse du Pt à la présence d'indole en solution est beaucoup plus limitée en comparaison de ce que nous avons observé pour la FeTSPc en solution ou bien pour la CoPc imprégnée à l'état solide sur Pt/C (cf. Fig. IV. 1A Chap. IV). Au contraire de Zhou et. al [2], qui ont formé un film de poly-indole sur du carbone vitreux par oxydation électrochimique de l'indole dans un solvant organique, il semblerait que, lors de nos tests électrochimiques, la présence d'indole en solution aqueuse acide ne permette pas de former de film polymère de poly-indole sur le Pt/C.

2) Benzimidazole

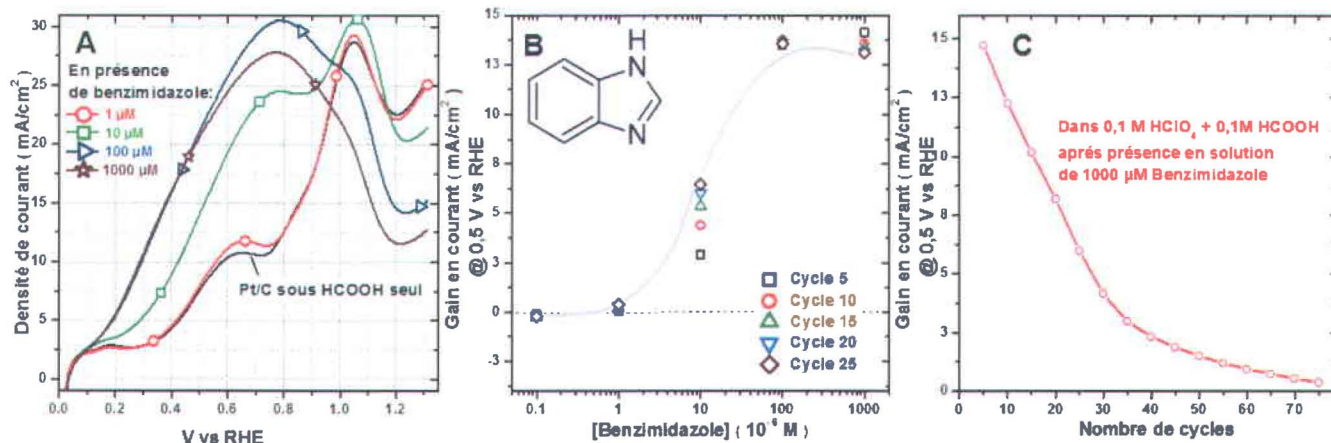


Figure VII. 3. (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de benzimidazole (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de benzimidazole en solution et (C) évolution de ce gain après présence de 1000 μM de benzimidazole lorsque l'électrode est remise en solution dans un électrolyte qui ne contient que 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Il est intéressant de constater que le fait d'avoir un azote supplémentaire dans une molécule très similaire à l'indole semble produire un effet plus intense quant à l'amélioration de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. En effet dans les figures VII. 3A et 3B, on peut constater le même d'effet positif déjà mentionné pour l'indole (Figs. VII. 2A et 2B) lorsque la concentration de benzimidazole en solution augmente, mais dans le cas du benzimidazole l'effet positif est plus important que dans le cas de l'indole. En effet, nous mesurons une valeur de 20 mA/cm² à 0,5 V vs RHE avec 100 ou 1000 μM de benzimidazole lors du balayage positif (Fig. VII. 3A), valeurs que nous avons également obtenues avec de la FeTSPc ou de la CoPc mais pas avec de l'indole. Cependant, au delà de 0,5 V vs RHE la présence en solution de benzimidazole ne permet pas de produire autant de courant que lorsqu'une phtalocyanine est en solution. On note également qu'à forte concentration en solution, la présence du benzimidazole n'est pas

aussi néfaste que dans le cas de l'indole. Finalement, nous mesurons que l'effet est vraiment relié à la présence sur le Pt de benzimidazole provenant de la solution tel que cela est illustré dans la figure VII. 3C où le gain en courant pour une électrode de Pt/C qui avait été cyclée en présence de 1000 μM de benzimidazole ne fait que décroître au fur et à mesure des cycles effectués dans une solution exempte de benzimidazole.

3) 1 et 2 méthyle-benzimidazole, 2 méthyle-imidazole

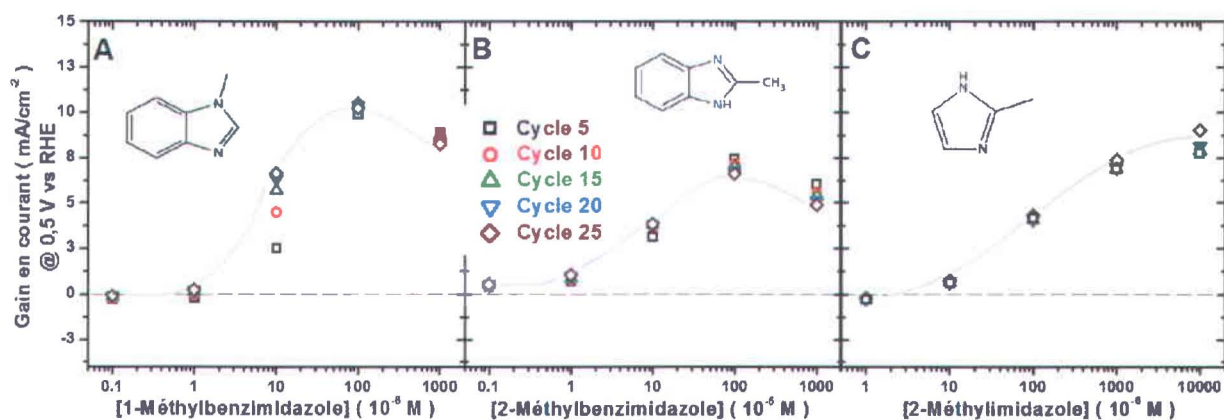


Figure VII. 4. Évolution du gain en densité de courant en lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de (A) 1-CH₃-benzimidazole, (B) de 2-CH₃-benzimidazole et (C) de 2-CH₃-imidazole. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Avec l'utilisation du 1-méthyle-benzimidazole et du 2-méthyle-benzimidazole nous avons voulu tenter de comprendre l'influence de la présence d'un groupement méthyle en substitution, soit sur l'azote pyrrolique, soit sur un carbone situé à proximité de celui-ci dans la capacité d'adsorption de certaines molécules azotées sur le Pt. Comme on peut le constater avec les résultats du 1-méthyle-benzimidazole (Fig. VII. 4A), la présence du groupe méthyle sur l'azote pyrrolique ne fait pas disparaître l'existence d'un effet positif. Toutefois, pour des concentrations en solutions de 100 et 1000 μM , le gain en courant est moindre que lorsque ce groupement méthyle est absent (cf. le benzimidazole Fig. VII. 3B). Dans le cas du 2-méthyle-benzimidazole (Fig. VII. 4B), on observe toujours l'effet positif en fonction de la concentration mais cet effet positif est encore moins marqué et tend à se rapprocher des résultats observés pour l'indole (en

termes de gain en courant). Ces différences dans les gains relatifs des différentes molécules substituées avec un méthyle seraient-elles dues à l'encombrement stérique à proximité des azotes (zone d'ancrage sur le Pt) ou sont-elles la conséquence d'une cause que nous n'avons pas encore envisagée ?

Lorsque l'on élimine le cycle benzénique du 2-méthyle-benzimidazole, on obtient le 2-méthyle-imidazole. Une fois en solution (Fig. VII. 4C), on peut constater que l'effet positif peut toujours exister. Ainsi l'hypothèse que c'est par l'azote que ces molécules s'attachent au Pt est toujours valide. On note également que cela prend beaucoup plus de molécule de 2-méthyle-imidazole pour obtenir les mêmes performances que le 2-méthyle-benzimidazole (cf. abscisses Figs. VII. 4B et 4C). On pourrait expliquer ce résultat en imaginant que la disparition du cycle benzénique diminue la surface de Pt recouverte par une molécule et par conséquent plus de molécules d'imidazole sont nécessaires pour atteindre le même recouvrement de Pt.

4) Benzotriazole

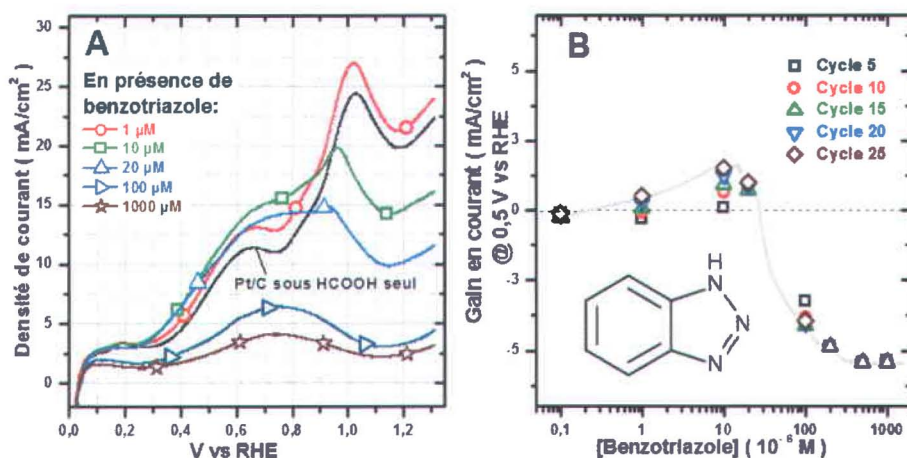


Figure VII. 5. (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de benzotriazole (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH en fonction de la concentration de benzotriazole en solution. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Afin de poursuivre le raisonnement concernant l'importance de l'azote, nous avons continué à augmenter le nombre de cet atome dans la molécule de départ à savoir en utilisant l'indole. Dans le cas du benzotriazole, qui possède 3 azotes, les résultats électrochimiques présentés dans les figures VII. 5A et 5B montrent très clairement que pour cette molécule l'effet positif est très peu perceptible aux faibles concentrations (10-20 μM), alors qu'aux concentrations plus importantes (100 et 1000 μM) la présence en solution de benzotriazole fait diminuer de manière notable l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C. Ceci sous-entend qu'une interaction forte entre une molécule organique et le Pt conduit très rapidement à un recouvrement trop important de ce dernier par le benzotriazole ce qui empêche alors l'adsorption de HCOOH sur le Pt.

5) Phtalimide

Pour en finir avec les molécules semblables à l'indole, le benzimidazole et le benzotriazole, nous analyserons maintenant l'effet de la phtalimide car bien que très proche de la structure de l'indole, la phtalimide ne produit globalement pas d'effet positif. En effet, dans les figures VII. 6A et 6B nous constatons que la présence de phtalimide en solution ne permet pas de produire de manière notable plus de courant entre 0,2 et 0,5 V vs RHE lors du balayage positif.

De plus, de par sa faible solubilité dans l'électrolyte, nous n'avons pas été en mesure d'aller au delà de 100 μM . Il est intéressant de rappeler que la phtalimide est un des précurseurs utilisés dans la synthèse des phtalocyanines [3], ce qui montre qu'un tel composé potentiellement présent en tant qu'impureté dans les poudres de phtalocyanine n'est donc pas à l'origine des effets observés avec les phtalocyanines.

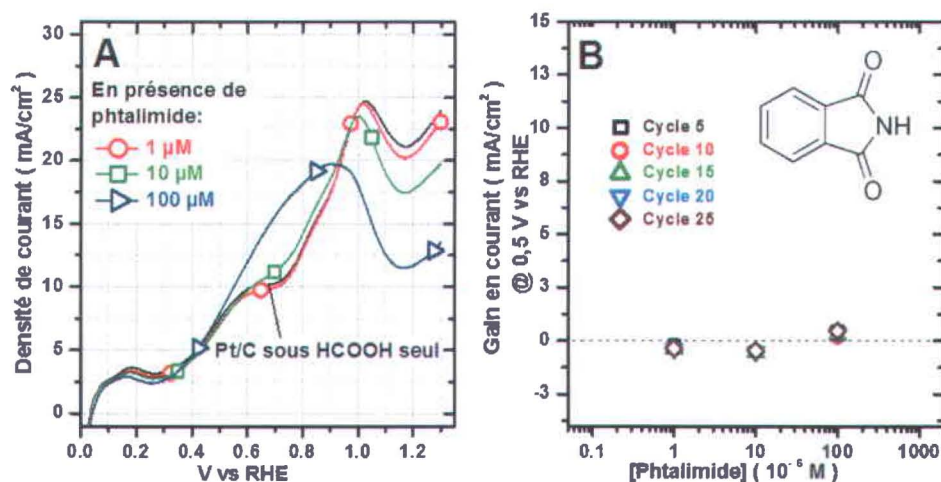


Figure VII. 6. (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de phthalimide (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de phthalimide en solution. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

6) Phenantroline et phthalonitrile

Après avoir examiné l'effet sur l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt/C pour des molécules de même structure que l'indole mais possédant un nombre croissant d'azotes (allant de 1 à 3 azotes) et avoir trouvé que c'était pour le benzimidazole (2 N) que l'effet sur l'électro-oxydation de HCOOH sur Pt/C était le plus important, nous avons décidé de vérifier cette conclusion avec d'autres molécules possédant deux azotes mais dont la structure est différente de celle de l'indole. Nous avons donc testé l'effet obtenu pour la phenantroline et la phthalonitrile.

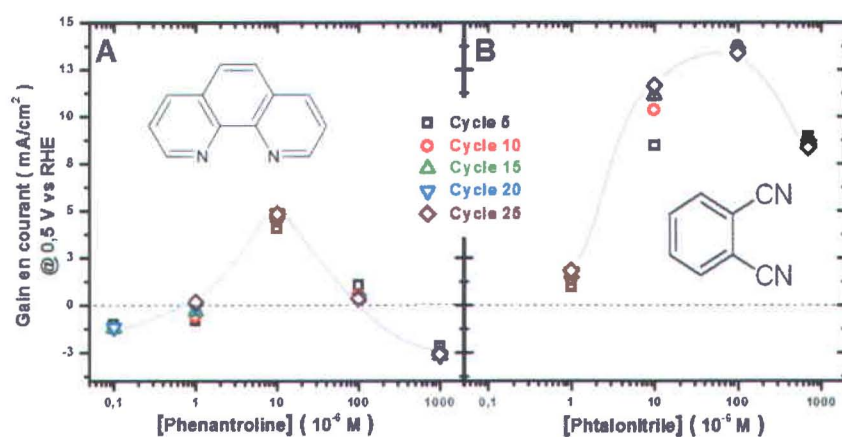


Figure VII. 7. Évolution du gain en densité de courant en lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration de (A) phenantroline et (B) de phtalonitrile. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Pour la phenantroline (Fig. VII. 7A), si la réponse est positive, on constate toutefois que le gain n'est pas aussi marqué que pour les autres molécules possédant deux azotes et que l'on peut avoir également un effet néfaste en augmentant sa concentration en solution, comme cela avait déjà été observé dans le cas de l'indole. Dans la figure VII. 7B nous montrons que la phtalonitrile est également susceptible d'apporter un effet positif, du même ordre de grandeur que celui obtenu pour le benzimidazole par exemple. Nous remarquons que l'effet de la concentration est également présent pour la phtalonitrile avec une augmentation puis une diminution de l'effet positif lorsque la concentration de la phtalonitrile augmente en solution.

7) Mélatmine et TPTZ

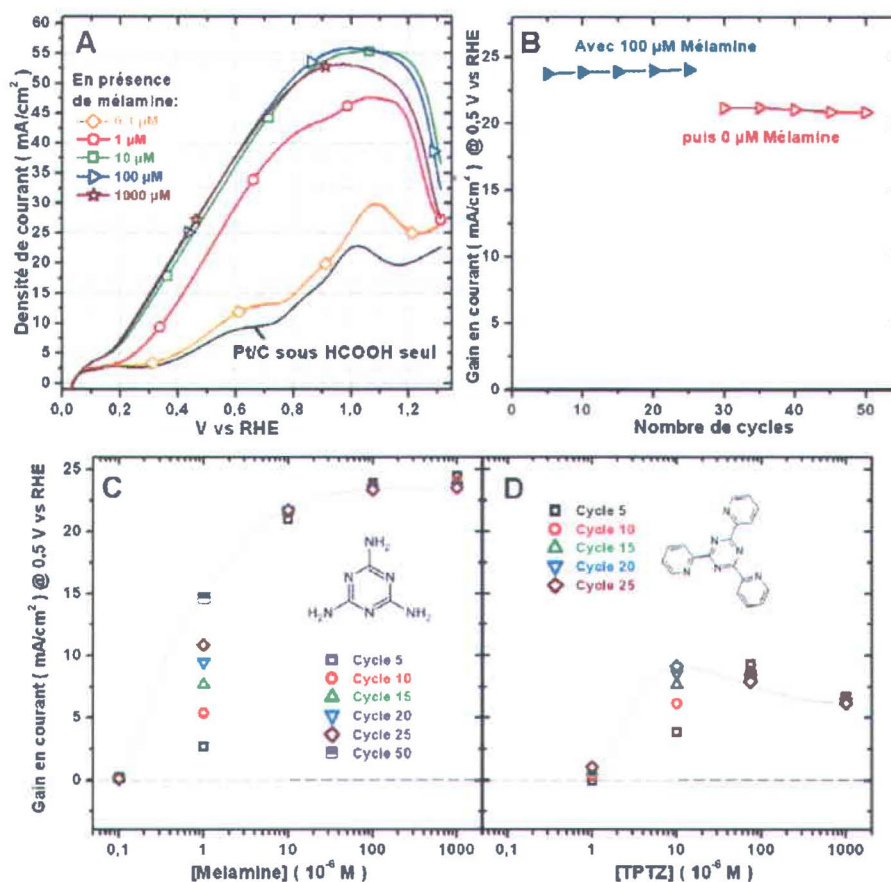


Figure VII. 8. (A) Balayages positifs de voltammétries cycliques pour du 20 %m Pt/C dans 0,1 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH (courbe noire), et avec différentes concentration de mélatmine (symboles). (B) Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en présence de 100 μM de mélatmine (triangles bleus) puis lorsque la mélatmine est absente de la solution (triangles rouges). Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH en fonction de la concentration (C) de mélatmine et (D) de TPTZ en solution. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

Dans la figure VII. 8A, nous présentons des résultats remarquables obtenus avec de la mélamine. Notons que c'est avec cette molécule que nous observons le même effet bénéfique (en intensité) que dans le cas de la FeTSPc (0.1 g/L en solution, soit 100 μM) ou dans celui de la CoPc (dans l'électrode). On constate ainsi que l'on peut électroxyder beaucoup plus tôt et beaucoup plus facilement HCOOH sur le Pt en présence de mélamine en solution qu'avec les autres molécules contenant de l'azote et étudiées dans ce chapitre. De plus, cette effet bénéfique majeur apparaît très tôt, à 1 μM (cercles rouges Fig. VII. 8A), et croît peu à peu avec le nombre de cycle à cette concentration (cf. Fig. VII. 8C). De plus, après avoir placé une électrode de Pt/C en solution contenant 100 μM de mélamine et l'avoir cyclée (triangles bleus Fig. VII. 8B), suivi d'un nettoyage de l'électrode à l'eau distillée et remise de la même électrode dans une solution exempte de mélamine, on constate que l'on garde un fort effet bénéfique (triangles rouges Fig. VII. 8B). Dans tous les résultats présentés jusqu'à présent (incluant les chapitres précédents avec la FeTSPc et la CoPc), c'est la première fois que l'on met en évidence qu'il est possible de conserver l'effet bénéfique durant les cyclages électrochimiques alors que la molécule responsable de cet effet n'est plus présente dans la solution. Tous ces éléments portent à croire que nous sommes en présence d'un phénomène de polymérisation de la mélamine dans notre électrode de Pt/C. En effet, la mélamine ou plus précisément la 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine est une triazine qui possède également trois groupements $-\text{NH}_2$ par lesquels une polymérisation peut opérer. En effet, il a déjà été démontré pour l'aniline (cycle benzénique avec un groupement $-\text{NH}_2$) que l'on peut obtenir un film conducteur de polyaniline (polymérisation via les groupements $-\text{NH}_2$) sur des électrodes de platine [4] ou bien de carbone [5] en effectuant des cyclages électrochimiques entre -0,2 et 0,8 V vs SCE à 50 mV/s dans des solutions de HClO_4 et d'aniline. Ainsi, à l'instar de l'aniline, avec de la mélamine en solution dans HClO_4 les groupements $-\text{NH}_2$ sur la mélamine pourraient être impliqués dans la polymérisation de cette molécule lors de nos cyclages électrochimiques entre 0,01 et 1,3 V vs RHE ($\approx -0,3$ et 0,99 V vs SCE). Nous aurions ainsi obtenu la formation d'un film de polymère sur le Pt/C. D'ailleurs, lorsque l'on remplace ces groupements $-\text{NH}_2$ attachés à la triazine par des pyridines et que l'on obtient de la TPTZ (cf. en bas à droite Fig. VII. 1), nous ne sommes plus alors en mesure d'observer le même comportement. En effet, nous constatons avec les résultats présentés

dans la figure VII. 8D que la présence en solution de la TPTZ peut générer un effet positif mais celui-ci est clairement moins important que dans le cas de la mélamine. De plus, tout comme la plupart des molécules organiques étudiées dans ce chapitre, nous mesurons également une augmentation puis une diminution de l'effet positif de la TPTZ en fonction de la concentration de cette molécule en solution. D'ailleurs, l'effet observé avec la TPTZ tend à se rapprocher de celui observé avec le 1-méthyle-benzimidazole. Ainsi, il est fort probable que l'on retrouve alors un phénomène d'adsorption physique de la TPTZ sur le Pt. Excepté pour la mélamine, l'effet sur Pt/C de toutes les molécules organiques azotées étudiées dans ce chapitre semble donc se limiter à la simple adsorption de ces molécules sur le Pt/C. Néanmoins, l'évolution du gain en activité pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C en fonction de la concentration de ces molécules en solution montre de grandes disparités, comme on peut le voir dans la figure VII. 9 qui récapitule l'ensemble des gains en courant obtenus avec les diverses molécules (excepté la mélamine) présentées en figure VII. 1, lorsque ces molécules sont présentes dans la solution de 0,1 M HCOOH + 0,1 M HClO₄. Nous en avons ainsi déduit qu'un autre paramètre différent du nombre d'azote sur ces molécules ainsi que leur concentration en solution devait donc régir la capacité de ces molécules à s'adsorber sur le Pt.

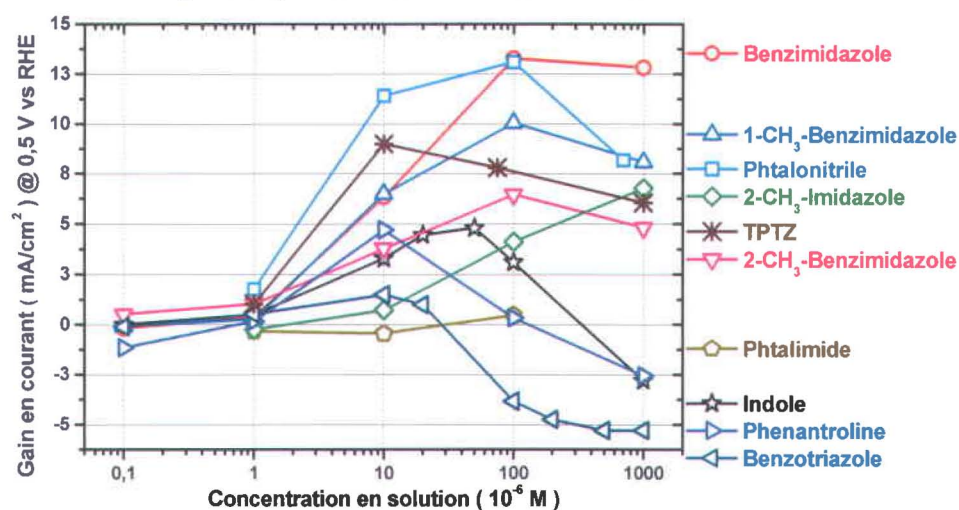


Figure VII. 9. Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur du 20 %m Pt/C en fonction de la concentration en solution de différentes molécules organiques azotées s'adsorbant sur le Pt. Les mesures sont extraites de voltammétries cycliques effectuées entre 0,01 et 1,3 V vs RHE sous N₂ à 1500 rpm.

8) Interprétation des résultats

A l'exception de la mélamine qui polymérise sur le Pt et qui constitue donc un cas à part, nous allons maintenant considérer les propriétés acide base (selon Bronsted et Lewis) des différentes molécules azotées qui semblent uniquement s'adsorber à la surface de Pt/C (Fig. VII. 9) avec l'intention de voir si nous ne pouvons pas trouver de relation entre le pKa de ces molécules et leur effet positif sur l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C. Parmi toutes les molécules azotées que nous avons étudiées certaines possèdent un doublet électronique sur l'azote qu'elles impliquent dans l'aromaticité des molécules (indole par exemple) ou qui n'est pas liant (un des deux azotes de la benzimidazole par exemple). Ce doublet électronique peut attirer un proton de la solution acide pour donner l'acide conjugué (NH^+) ou il peut aussi entrer en tant que base conjuguée (N) en interaction avec les orbitales d du Pt. La protonation de l'azote diminuerait donc cette possibilité d'interaction. Nous avons alors émis l'hypothèse que c'était :

« la forme non-protonée de ces molécules en solution, la base conjuguée (N), qui était favorisée pour l'adsorption sur le Pt ce qui a pour conséquence de favoriser l'adsorption subséquente et l'électro-oxydation directe de HCOOH sur la surface de Pt non couverte par N ».

a. Constante d'acidité des molécules organiques

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons alors quantifié la quantité de molécules organique non-protonées présente en solution. En ajoutant initialement une concentration C de nos molécules organiques en solution acide, un équilibre s'établit entre la quantité de molécules protonées et celles qui ne le sont pas (cf. Éq. 1). Pour chaque molécule, cet équilibre est défini par la constante d'acidité (pKa) (cf. Éq. 2).

$$[N] + [NH^+] = C \quad \text{Éq. 1}$$

$$\frac{[N][H^+]}{[NH^+]} = 10^{-pKa} \quad \text{Éq. 2}$$

$$[N] = \frac{10^{-pKa}}{[H^+] + 10^{-pKa}} \times C \quad \text{Éq. 3}$$

En utilisant la valeur de constante d'acidité (pKa) pour chacune de ces molécules azotées (valeurs données dans le Tableau VII.I ci-dessous), nous sommes alors en mesure de calculer la concentration de molécules non-protonées en solution (Éq. 3). Afin de simplifier nos calculs, nous avons fixé la valeur de concentration des protons en solution à 0,1 M en raison de la présence de 0,1 M HClO₄ (pKa = -8,4) et de 0,1 M de HCOOH (pKa = 3,75), ce qui signifie que nous avons considéré que HCOOH n'est quasiment pas dissocié. Nous avons alors remis nos résultats en graphique en fonction de la concentration de ces molécules non-protonées en solution (cf. abscisses Figs. VII. 10).

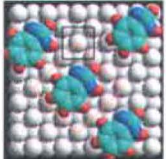
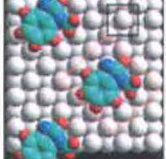
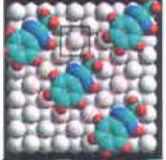
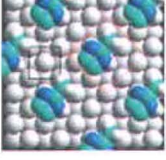

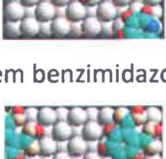
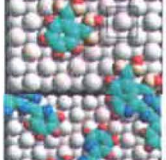
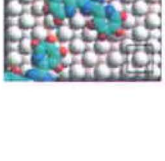


Tableau VII.I. Valeurs de pKa's utilisés dans nos calculs de concentration en solution de molécules non-protonées.

	Légende	pKa
Indole ^[6]	☆	-3.6
Benzimidazole ^[7-9]	○	5.48
1-CH ₃ -benzimidazole ^[7,8]	△	5.57
2-CH ₃ -benzimidazole ^[7,8]	▽	6.19
2-CH ₃ -imidazole ^[8,9]	◇	7.00
benzotriazole ^[10,11]	△	0.42
phenantroline ^[12]	▷	4.96
phtalimide ^[13]	◇	8.3
phtalonitrile ^[14]	□	2.98
TPTZ ^[15]	✱	3.1

b. Surface occupée par les molécules adsorbées sur le Pt

Puisque nous avons montré que l'adsorption de ces molécules sur le Pt était à l'origine de la modification positive pour l'électro-oxydation de HCOOH, il est important de vérifier si les ordres de grandeur entre la concentration en solution des molécules non-protonées et la quantité adsorbée sur le Pt/C sont proches ou bien fort éloignées. Ainsi, nous avons déterminé quelle quantité de molécule organique était nécessaire pour recouvrir par adsorption à plat environ la moitié des atomes de Pt dans nos électrodes de Pt/C. Pour ce faire, nous avons positionné chaque molécule organique à plat sur le plan (100) d'un film de Pt (rectangles oranges dans le tableau VII.II) ce qui va permettre de définir la surface occupée par ces molécules en fonction du paramètre de maille ($a = 3,924$ [16]) de la structure cubique face centrée (cfc) du Pt (rectangles noirs Tableau VII.II).

Tableau VII.II. Calcul du nombre de molécule pour recouvrir à plat la moitié des atomes de Pt de nos électrodes de Pt/C. Les rayons de Van der Waals des atomes (représentations colonne 2) ont été obtenus grâce au logiciel HyperChem 8.0.

	Illustration de l'adsorption à plat	Dimension Rectangle Orange	Moles requises pour le recouvrement de 1/2 des atomes de Pt
Indole ☆	Idem benzimidazole 	$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{3a}{\sqrt{2}}$	$4.7_0 10^{-9}$
Benzimidazole ○		$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{3a}{\sqrt{2}}$	$4.7_0 10^{-9}$
1-CH ₃ -benzimidazole △		$\frac{7a}{2\sqrt{2}} \times \frac{3a}{\sqrt{2}}$	$4.0_3 10^{-9}$
2-CH ₃ -benzimidazole ▽		$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{7a}{2\sqrt{2}}$	$4.0_3 10^{-9}$
2-CH ₃ -imidazole ◇		$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{5a}{2\sqrt{2}}$	$5.6_4 10^{-9}$
benzotriazole ◁	Idem benzimidazole 	$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{3a}{\sqrt{2}}$	$4.7_0 10^{-9}$
phenantroline ▷		$\frac{5a}{2\sqrt{2}} \times \frac{9a}{2\sqrt{2}}$	$2.6_8 10^{-9}$
phtalimide ◊	Idem benzimidazole 	$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{3a}{\sqrt{2}}$	$4.7_0 10^{-9}$
phtalonitrile □		$\frac{3a}{\sqrt{2}} \times \frac{4a}{\sqrt{2}}$	$3.5_2 10^{-9}$
TPTZ ✱		$\frac{11a}{2\sqrt{2}} \times \frac{5a}{\sqrt{2}}$	$1.5_4 10^{-9}$

Sachant que nous avons utilisé du 20 wt.% Pt/C à $0,1 \text{ mg/cm}^2$ de Pt sur une électrode de RDE de $0,196 \text{ cm}^2$, pour une surface spécifique de $100 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, nous pouvons alors estimer à $19,6 \text{ cm}^2$ la surface de Pt à recouvrir. Ainsi, d'après nos calculs effectués dans le Tableau 2 cela correspond (en moyenne) à $4,0 \cdot 10^{-9}$ moles de molécules pour recouvrir la moitié des atomes de Pt. Dans une cellule électrochimique contenant 200 ml d'électrolyte, pour recouvrir la moitié de la surface de Pt par une monocouche de molécule organique azotée non-protonée cela nécessite au minimum une concentration de $2,0 \cdot 10^{-8}$ moles/litre (M) de ces molécules non-protonées. Cette valeur est indiquée par une ligne verticale rouge dans les figures VII. 10A, 10B, 10C et 10D qui correspondent respectivement à une concentration en solution de 1, 10, 100 et 1000 μM de ces molécules.

c. Résultat en fonction de la concentration en solution des molécules non-protonées

Premièrement, pour l'indole (étoiles noires) et le benzotriazole (triangles gauches bleus), nous constatons que très rapidement la concentration en molécules non-protonées en solution est très importante, c'est-à-dire largement supérieure à la valeur indiquée par la ligne rouge correspondant à 50% de recouvrement du Pt et ce, dans tous les cas de concentration (A à D) analysés en figure VII. 10. Dans les deux cas, ces molécules agiraient comme poison pour l'oxydation de HCOOH qui n'aurait alors plus accès au Pt dont quasiment tous les atomes sont recouverts par la forme non-protonée de l'indole ou du benzotriazole. Deuxièmement, en ce qui concerne les autres molécules, nous n'avons vraiment de corrélation entre le gain en courant et la concentration en molécules non-protonées en solution que pour des concentrations de 1 à 10 μM de ces mêmes molécules en solution. Ceci est représenté par l'augmentation (facteur 10) du gain en courant pour ces molécules en solution entre les résultats présentés dans les figures VII. 10 A et 10 B. Au-delà de 10 μM des différentes molécules azotées en solution la corrélation a de plus en plus d'exceptions car de plus en plus de molécules en solution se retrouvent sous la forme non-protonée et sont capables de recouvrir complètement le Pt.

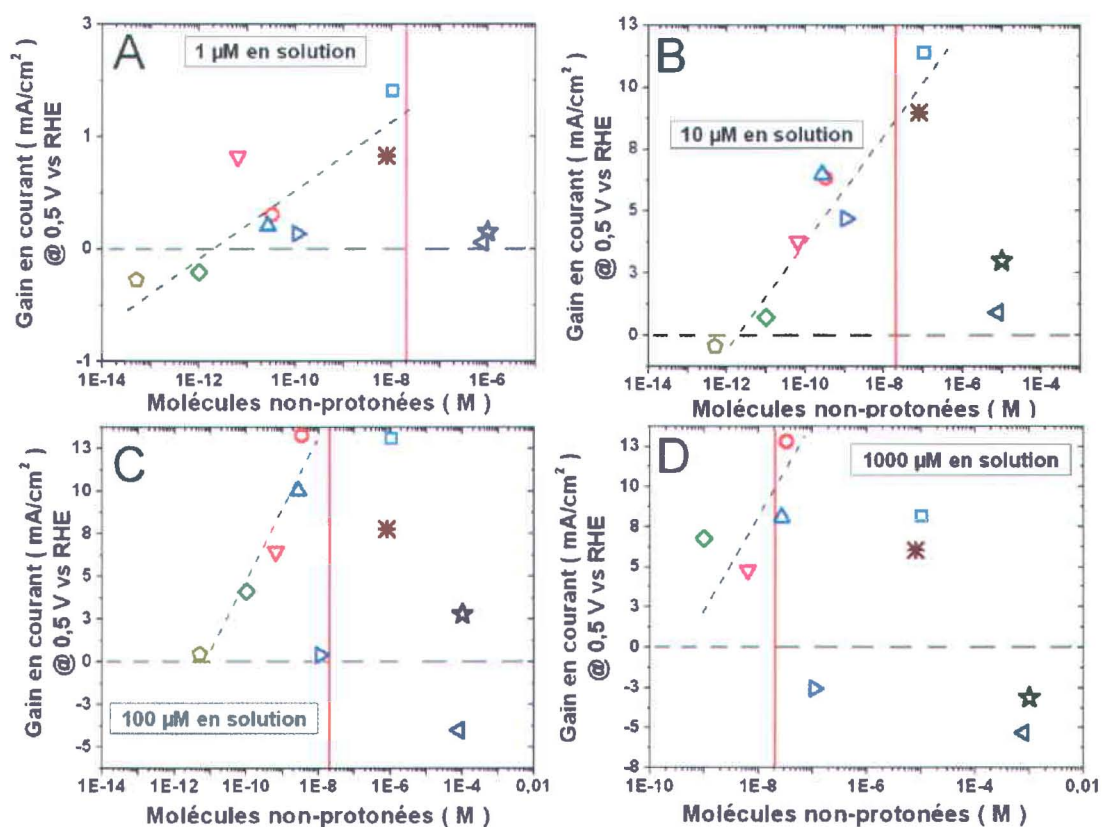


Figure VII. 10. Gain en densité de courant lors du balayage positif à 0,5 V vs RHE pour l'électro-oxydation de 0,1 M HCOOH sur 20 %m Pt/C en fonction de (A) 1 μM , (B) 10 μM , (C) 100 μM et (D) 1000 μM en solution de différentes molécules organiques azotées. Ligne rouge = recouvrement de la moitié des atomes de Pt(100) (cf. Tableau 2).

Nous pouvons toutefois constater que pour la plupart des molécules le gain en courant atteint un maximum lorsque la concentration en molécule non-protonées est proche de la ligne rouge que nous avons calculée précédemment (recouvrement de la moitié des atomes de Pt). En règle générale, au-delà de cette concentration ($2,0 \cdot 10^{-8}$ M), le gain en courant a tendance à diminuer. Nous pouvons ainsi en déduire qu'il existe un équilibre entre les molécules non-protonées en solution et celles adsorbées sur le Pt de nos électrodes. Ainsi à faible concentration (1 et 10 μM), les molécules non-protonées en solution recouvrent peu à peu le Pt ce qui engendre l'augmentation quasi linéaire du gain en courant. Lorsque la concentration des molécules en solution augmente (100 μM et

plus), la surabondance de molécules organiques azotées non-protonées en solution (vs $2,0 \cdot 10^{-8}$ M) se traduit également par un recouvrement plus conséquent du Pt (diminution du gain en courant). Toutefois, rappelons que dans le tableau 2 nous avons effectué nos calculs pour une adsorption à plat sur le Pt de chaque molécule. Il est fort probable que cette configuration d'adsorption ne soit pas la seule puisque la sensibilité à ce seuil de concentration (lignes rouges Figs 10) peut varier en fonction de chaque molécule. En effet, dans le cas de la phénantroline (triangles gauches violets Fig. VII. 10), dès que nous approchons de la concentration calculée dans le tableau 2 pour recouvrir la moitié des atomes de Pt, le gain en courant chute (triangles gauches violets Fig. VII. 10C) et devient même négatif lorsqu'on dépasse cette valeur (triangles gauches violets Fig. VII. 10D). Au contraire, dans le cas d'une molécule comme la phtalonitrile (carrés bleus Figs. VII. 10), au lieu d'observer un effet néfaste en raison d'une concentration en solution d'espèce non-protonée supérieure à celle calculée pour recouvrir la moitié du Pt nous mesurons encore un net gain en courant (carré bleu Figs. VII. 10 C) ce qui pourrait nous faire supposer que la phtalonitrile ne s'adsorberait pas à plat sur le Pt mais plutôt verticalement, les azotes des groupements nitriles ayant le plus d'interaction avec le métal. Un tel mode d'adsorption augmenterait d'environ un facteur 10 la limite de concentration à atteindre avant de recouvrir totalement la surface du métal. Pour résumer, l'adsorption de nos molécules azotées sur le Pt dépend d'une molécule à l'autre en fonction de : l'aire qu'elle occupe, sa concentration sous forme non protonée en solution ainsi que la capacité de l'azote(s) qu'elle contient à interagir avec le Pt.

En conclusion, la présence de molécules azotées en solution nous a permis d'observer un effet bénéfique plus ou moins marqué pour le Pt/C lors de l'électro-oxydation de HCOOH. Dans la plupart des cas, nous assistons à une adsorption (réversible) via les azotes non-protonés des molécules sur le Pt, recouvrement du Pt qui génère les mêmes phénomènes que ceux qui ont été observés dans les chapitres III, IV, V et VI lorsque des phtalocyanines recouvrent le Pt. Nous avons également montré que le gain en activité pour le Pt semble être régi par la capacité du doublet non-protoné de

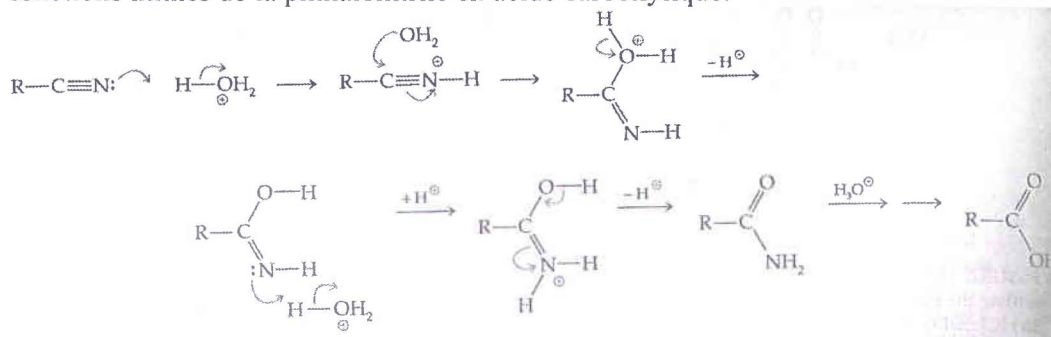
l'azote de ces molécule à interagir avec le Pt. Ainsi, en milieu acide (car ces molécules azotées sont des bases au sens de Lewis), nous pouvons considérer deux équilibres. Celui de l'espèce non-protonée en solution en équilibre avec l'espèce protonée. Celui de l'espèce non-protonée en solution avec l'espèce non-protonée adsorbée sur le Pt. Plus il y a d'espèces non-protonées en solution, plus il y aura d'espèces non-protonées sur le Pt et plus l'effet sur le courant d'oxydation de l'acide formique sera grand. Cela est vrai jusqu'à un effet maximum sur le Pt, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il y ait trop peu d'atomes de Pt sous la couche de molécules adsorbées pour que l'acide formique puisse encore interagir directement avec certains des atomes de Pt encore libres à la surface du métal. L'effet maximum dépend d'une molécule non-protonée à l'autre car elles n'occupent pas la même aire sur la surface du Pt (ou elles ne s'adsorbent pas préférentiellement à plat sur la surface de Pt).

Nous avons également montré que la présence en solution d'une très faible concentration de mélamine (1 μM) permettait d'obtenir un fort effet positif (irréversible) pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Nous avons alors déterminé qu'il était fortement probable que la mélamine en solution puisse permettre la formation, par cyclage électrochimique entre 0,01 et 1,3 V vs RHE en milieu acide, d'un film polymère sur le Pt.

Bibliographie :

- [1]: D. Tromans and R.H. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3235 (1991).
 [2]: W. Zhou, Y. Du, H. Zhang, J. Xu and P. Yang, *Electrochimica Acta*, **55**, 2911 (2010).
 [3]: F. H. Moser and A. L. Thomas, In: F. H. Moser and A. L. Thomas, Editors, *The phthalocyanines*, Volume I Properties, CRC Press, Boca Raton (1983).
 [4]: J. Desilvestro, W. Scheifele and O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2727, (1992).
 [5]: Villers, Dominique. **2002**. « Caractérisation de condensateurs électrochimiques à base de polymères conducteurs et de carbone ». *Thèse de doctorat, Institut National de la Recherche Scientifique*, 221 p.
 [6]: R. L. Hinman and J. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3796 (1964).
 [7]: T. N. Brown, N. Mora-Diez, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20546 (2006).
 [8]: M. Baidya, F. Brotzel and H. Mayr, *Org. Biomol. Chem.*, **8**, 1929 (2010).
 [9]: B. A. Korolev, L. A. Osmolovskaya, Yu. V. Kuznetsov, L. G. Stolyarova, L. D. Smirnov, *Russian Chemical bulletin*, **41**, 333 (1992).
 [10]: A. R. Katritzky, *J Heterocyclic Chem.*, **36**, 1501 (1999).
 [11]: H. Wang, C. Burda, G. Persy, J. Wirz, *JACS*, **122**, 5849 (2000).
 [12]: G. Condike and A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2455 (1969).
 [13]: <http://en.wikipedia.org/wiki/Phthalimide>
 [14]: basée sur acide phthalique pKa₁ : 2.98, pKa₂ : 5.51
<http://webpeda.ac-montpellier.fr/spc/ABCDORGA/Famille/Produit/pKa.html>

Ici la valeur est le pKa de l'acide phthalique car nous supposons une hydrolyse des fonctions imines de la phthalonitrile en acide carboxylique.



- [15]: M. M. Kamal, Ali Z. Abu Zuhri and Amna A. O. Nasser, *Fresenius J Anal Chem.*, **356**, 500 (1996).
 [16]: John Emsley, John Emsley Editors, In: *The Elements, Second Edition*, pp 142, Clarendon Press, Oxford (1991).

1) Conclusion

Nous avons étudié l'électro-oxydation de l'acide formique, HCOOH, sur des poudres commerciales de nanoparticules de Pd ou bien de Pt supportées sur noir de carbone (Pd/C et Pt/C) et étudié l'effet de l'imprégnation de phtalocyanines (Pcs) sur ces mêmes catalyseurs. L'électro-oxydation de l'acide formique sur ces matériaux peut être effectuée directement ou indirectement (via du CO), avec production finale de CO₂ dans les deux cas.

Nous avons montré que les nanoparticules de Pd dans Pd/C étaient un catalyseur plus actif pour l'électro-oxydation de HCOOH que les nanoparticules de Pt dans Pt/C. Toutefois, nous avons montré que cette meilleure activité du Pd est temporaire car ce dernier se désactive au cours du temps sans que le CO soit en cause, puisque le Pd procède, selon nos mesures sous O₂, à l'électro-oxydation directe de HCOOH. A l'inverse, le Pt procède majoritairement à l'électro-oxydation indirecte de HCOOH puisque la présence d'O₂ permet d'améliorer l'activité du Pt.

Nous avons également montré que l'imprégnation de phtalocyanines (Pcs) sur du Pd/C ou du Pt/C (Pd/C-MPc et Pt/C-MPc) modifiait la réponse électrochimique de ces catalyseurs pour l'électro-oxydation de HCOOH. Dans le cas du Pd/C, la présence de diverses Pcs, n'a pas permis de modifier l'instabilité du Pd pour la réaction d'oxydation directe de HCOOH. De plus les catalyseurs de Pd/C-MPc ont toujours montré des activités massiques (en fonction de la quantité de Pd) inférieures à celle du Pd/C seul, à la fois en cellule électrochimique ou bien directement en pile. Au contraire, l'imprégnation de phtalocyanines de cobalt, fer et manganèse (CoPc, FePc et MnPc) sur du Pt/C permettent de faciliter l'électro-oxydation de HCOOH par le Pt. Pourtant, la présence de H₂Pc, NiPc ou bien CuPc ne modifie pas les résultats électrochimiques. Finalement, des tests en pile avec du Pt/C-CoPc ont montré que le gain en activité du Pt pour l'électro-oxydation de HCOOH était un phénomène durable.

Nous avons également étudié pour tous ces matériaux (Pd/C, Pt/C, Pd/C-MPc, Pt/C-MPc), l'effet d'un traitement thermique à différentes températures (300, 600 et 950 °C) sous atmosphère inerte d'argon. Autant sur le Pd/C que sur le Pt/C, les meilleurs résultats ont été obtenus lors de la simple imprégnation de ces différentes phtalocyanines,

cette imprégnation n'étant suivie d'aucun traitement thermique. Effectuer des pyrolyses sous argon (à 300, 600 et 950°C) a ainsi montré que les produits de décomposition thermique des phtalocyanines inhibaient l'adsorption et l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd ou bien sur le Pt.

Nous avons également étudié dans quelles conditions expérimentales il fallait se placer pour que l'imprégnation de CoPc sur Pt/C (puisque c'est avec CoPc que nous avons obtenu les effets les plus importants) puisse produire sur le Pt un effet positif pour l'électro-oxydation de HCOOH. Nous avons ainsi découvert que les cristaux de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ se trouvent majoritairement sur le noir de carbone qui sert également de support au platine dans Pt/C et que la phtalocyanine de Co pouvait, dans une certaine mesure, être solubilisée à hauts potentiels ($\geq 1,1$ V vs RHE) sous la forme oxydée de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Co}^{\text{III}}\text{Pc}$, qui est ensuite réduite en $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ dans la double couche de l'électrode de Pt/C lors du balayage négatif ($\leq 1,1$ V vs RHE). De par la nature de l'interface $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$, pour les potentiels compris entre 0,3 et 0,5 V vs RHE, c'est-à-dire lorsque l'interaction entre le Pt, l'eau et les anions de l'électrolyte est la plus faible, la $(\text{H}_2\text{O})\text{-Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ peut alors s'adsorber sur la surface des nanoparticules de Pt. Cette adsorption de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$ moléculaire, provenant de la solution, sur les plans des nanoparticules de Pt engendre une sélectivité d'adsorption du HCOOH en éliminant son adsorption dissociative (celle qui produit du CO) sur les atomes de Pt qui jouxtent les bords de la CoPc_{ads} . En plus de protéger certains atomes de Pt de l'adsorption dissociative de HCOOH, nous avons également montré que les mêmes atomes de Pt en bordures du macrocycle de CoPc étaient plus efficaces pour l'électro-oxydation des formates (espèce active que nous avons considérée comme menant à l'électro-oxydation directe de HCOOH). Une explication quant à la sélectivité d'adsorption de HCOOH sur ces atomes de Pt serait, selon nous, reliée à une modification de la couche d'eau présente à la surface de Pt en bordure des molécules de CoPc adsorbées. Notons qu'une telle interprétation nécessiterait des travaux spécialement dédiés pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, mais l'importance de l'eau sur les modes d'adsorption de HCOOH semblent être déterminante selon différentes simulations [1-3].

Nous nous sommes également assuré que c'était bien le macrocycle sous la forme de CoPc moléculaire qui permettait cette amélioration de l'activité du Pt/C pour l'électro-

oxydation de HCOOH. Pour simplifier nos études réalisées par différentes spectrométries, nous avons échangé les cristaux de CoPc imprégnés sur Pt/C, qui se solubilisent ultérieurement dépendamment des bornes de potentiels, par l'utilisation directe d'une phtalocyanine soluble dans l'eau : la FeTSPc (tetra-sulfono phtalocyanine de fer). Nous avons tout d'abord montré que cette substitution de CoPc par FeTSPc améliorerait de façon équivalente l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt/C seul. Par la suite, nos mesures par spectrophotométrie UV-visible en transmission et par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ont montré qu'un film non uniforme et très mince (de l'ordre d'une monocouche) de FeTSPc se formait à la surface d'un film de Pt lorsque ce dernier était cyclé électrochimiquement dans une solution contenant de la FeTSPc. Nous avons ainsi prouvé qu'il existait une parfaite corrélation entre l'apparition, puis la disparition de ce film, sur la surface du Pt avec l'augmentation et la diminution de l'activité de ce dernier pour l'électro-oxydation directe de HCOOH.

Nous avons également montré que la nature du macrocycle était importante puisque la formation d'un tel film ne se faisait pas lorsqu'une porphyrine soluble dans l'eau était utilisée, à savoir la FeTSPP (tétra-sulfono porphyrine de fer). A partir de ce résultat et ayant démontré que c'était bien l'adsorption moléculaire de phtalocyanines sur les nanoparticules de Pt qui permettait d'avoir cette adsorption spécifique de HCOOH sur le Pt, nous en avons déduit que d'autres molécules organiques pourraient également avoir le même effet que ces phtalocyanines, puisque le paramètre déterminant est la possibilité de recouvrir une partie des nanoparticules de Pt dans Pt/C. Nous avons ainsi montré que la présence de molécules azotées en solution permettait également d'observer, en fonction de la molécule azotée utilisée, un effet bénéfique plus ou moins marqués pour le Pt/C lors de l'électro-oxydation directe de HCOOH. Dans la plupart des cas, nous assistons à une adsorption (réversible) via les azotes non-protonés des molécules sur le Pt. Le gain en activité pour le Pt semble être régi par la capacité du doublet libre et non-protoné de l'azote(s) de ces molécule à interagir avec les atomes de Pt. Dépendamment de la concentration de ces molécules en solution, l'effet maximum varie d'une molécule non-protonée à l'autre à l'autre car elles n'occupent pas la même aire sur la surface du Pt (ou elles ne s'adsorbent pas préférentiellement à plat sur la surface de Pt).

Nous avons également montré que la présence en solution d'une très faible concentration de mélamine (1 μM) permettait d'obtenir un fort effet positif (irréversible) pour l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Nous avons alors déterminé qu'il était fortement probable que la mélamine en solution puisse former, par cyclage électrochimique entre 0,01 et 1,3 V vs RHE en milieu acide, d'un film polymère sur les nanoparticules de Pt.

En somme, le projet de cette thèse de doctorat a démontré qu'il était possible de modifier l'activité électro-catalytique du Pt/C ou du Pd/C par simple imprégnation de poudres de phtalocyanines. Contre toute attente, la décomposition thermique des phtalocyanines, une fois imprégnées sur Pt/C et Pd/C, a produit les effets inverses de ceux qui avaient été escomptés, ce qui nous a contraint à nous focaliser sur les mécanismes qui permettent à la CoPc, la MnPc, la FePc ou bien à la FeTSPc, utilisées sans effectuer de traitement thermique subséquent à leur imprégnation sur Pt/C, d'améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur ce Pt/C. Finalement, nous avons montré que c'était le recouvrement partiel de la surface de Pt, par adsorption de molécules organiques azotées directement en solution, qui engendrait une modification de l'adsorption de HCOOH sur les atomes de Pt non-recouverts. Cette modification d'adsorption serait liée au fait que lors de l'adsorption de molécules organiques à la surface du platine nous avons créé des zones d'exclusion d'adsorption dissociative de HCOOH pour les atomes de Pt aux abords de ces molécules organiques. Dans ces conditions l'électro-oxydation directe de HCOOH est alors facilitée et en plus est catalysée par le Pt. A l'inverse, il apparaît que dans les mêmes conditions ce processus ne soit pas efficace pour stabiliser l'activité du Pd qui effectue uniquement une électro-oxydation directe de HCOOH.

2) Généralisation

Tous les résultats obtenus lors de notre étude, visant initialement à améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pd/C ou bien le Pt/C, pourraient ne sembler

documenter qu'un cas particulier, celui de l'imprégnation de certaines molécules organiques sur Pd/C ou Pt/C. Toutefois, les conclusions auxquelles nous sommes parvenues nous semblent aussi généralisables aux travaux d'autres auteurs qui ont également réussi à améliorer l'électro-activité du Pt pour l'oxydation de HCOOH mais n'ont pas vraiment donné d'explication quant à l'amélioration obtenue. Nous pensons donc qu'il est possible de dégager une tendance générale quant à l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt ou bien le Pd.

Le premier exemple abordé est le cas des matériaux bimétalliques à base de Pt et d'Au, notamment parce que ces derniers ont été abondamment étudiés, mais surtout synthétisés de plusieurs manières, ce qui permet d'aboutir à des configurations différentes. Dans la figure VIII. 1A ci-dessous, nous présentons par exemple l'effet d'îlots de Pt déposés sur un film d'Au ou bien (dans la même figure) l'effet des îlots d'Au déposés sur un film de Pt. Dans les deux cas, ces îlots sont formés par électrodéposition. Nous constatons ainsi dans la figure VIII. 1A que la déshydrogénation de HCOOH menant au CO_{ads} est largement supprimée pour les deux configurations d'îlots durant les balayages positifs en comparaison d'un film de Pt seul. De plus, puisque ces matériaux bimétalliques ne contiennent plus que 20% d'atomes de Pt en surface en comparaison d'un film de Pt seul, nous pouvons remarquer que la deshydrogénation de HCOOH impliquant la production directe de CO_2 devient alors favorisée et catalysée (large pic à 0.5V, par rapport au pic à 0.9V vs RHE). Ce phénomène existe également lorsque des nanoparticules d'Au et de Pt (cf. Fig. VIII. 1B avec $\text{Pt}_x\text{+Au}_x$) sont juxtaposées lors d'une synthèse par voie chimique ou bien lorsque des alliages de Pt et d'Au sont formés par électrodéposition (cf. Fig. VIII. 1C $\text{Pt}_x\text{Au}_{100-x}$).

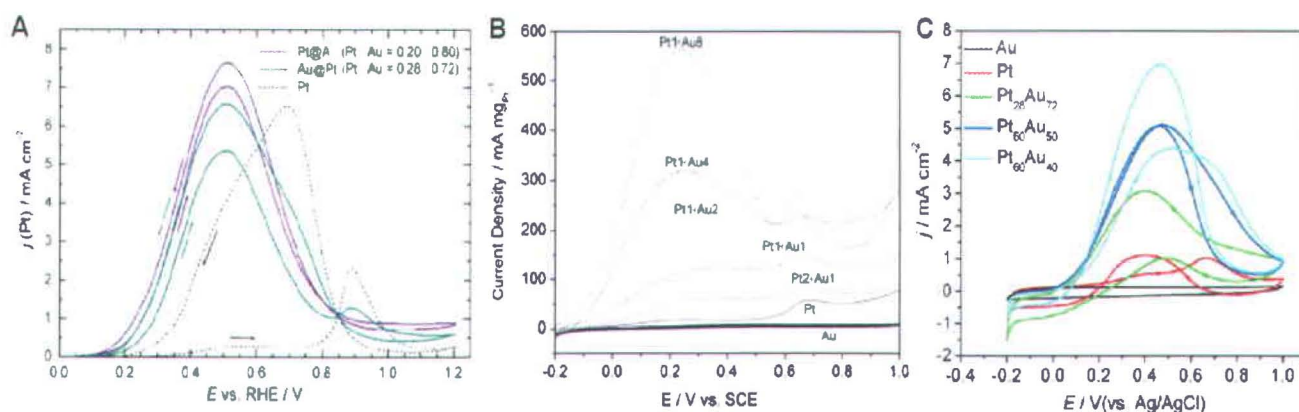


Figure VIII. 1. Amélioration de l'électro-oxydation directe de HCOOH pour le Pt en utilisant de l'Au sous formes (A) d'îlots [4], (B) de nanoparticules [5] et (C) d'alliages [6].

Ainsi, la modification de l'environnement des atomes de Pt par un autre métal, l'Au dans ce cas, permet d'améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Les résultats présentés en figure VIII. 1, montrent tous la même tendance. Ils révèlent donc que l'adsorption de l'acide formique sur les atomes de Pt est modifiée, lorsque le nombre d'atomes de Pt qui interagissent en groupe avec l'acide formique diminue, soit par isolation en formant des îlots de Pt (Fig. VIII. 1A), ou en isolant des nanoparticules de Pt par des particules d'Au (Fig. VIII. 2A), ou bien encore en dispersant des atomes de Pt dans un alliage avec l'Au (Fig. VIII. 1C). L'explication donnée pour rationaliser cet effet est qu'il existe des effets électroniques entre les atomes de Pt et ceux d'Au. Or, nous avons observé les mêmes tendances dans la figure VIII. 1 avec des molécules organiques qui doivent, selon nous, très peu modifier la structure électronique du Pt une fois adsorbées à sa surface! D'ailleurs, la nature du métal associé au Pt a peu d'importance dans les modifications du Pt que l'on trouve dans la littérature et c'est, à notre avis, plutôt la dispersion du Pt par ce second métal qui importe. Par exemple, lorsque la quantité de Co est augmentée dans un alliage PtCo, les performances des nanoparticules de Pt₃Co et PtCo supportées sur carbone sont améliorées en comparaison de celle de Pt seul (Fig. VIII. 2A). Ceci rejoint aussi parfaitement les observations d'autres auteurs qui ont travaillé sur des nanoparticules alliées de Pt_xFe_{100-x} ou Pt_xIr_{100-x} (Figs. VIII. 2B et 2C). On peut constater dans les figures VIII. 1C, 2A, 2B et 2C que les meilleures performances sont généralement obtenues pour une composition d'alliage proche de 50/50, soit dans

l'état de dispersion maximum du platine par un autre élément, peu importe cet élément (et donc l'effet électronique potentiel que celui-ci pourrait avoir sur le platine).

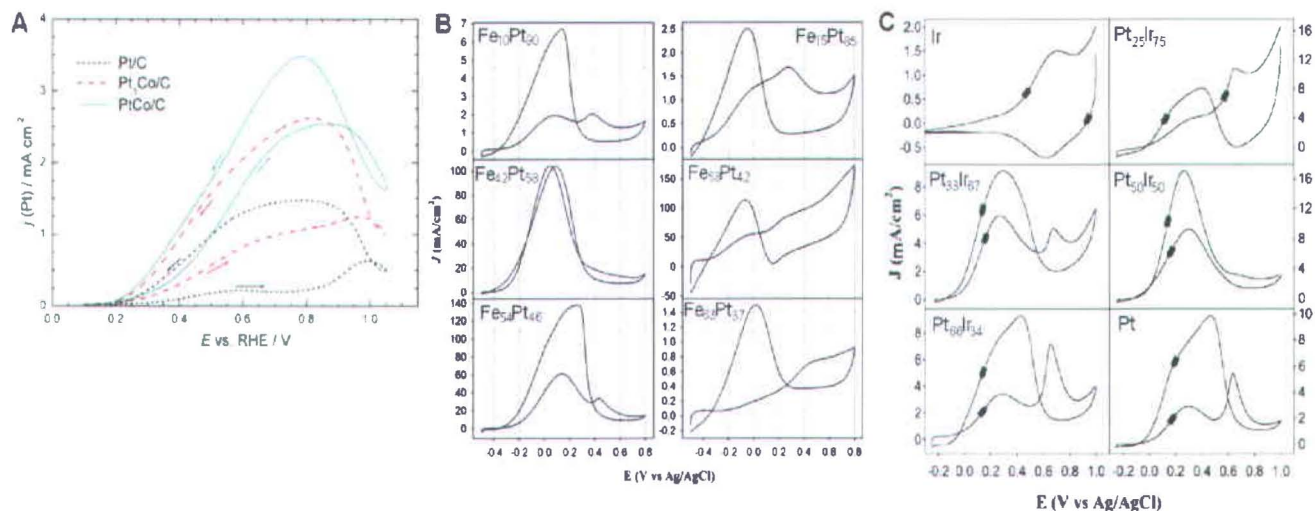


Figure VIII. 2. Amélioration de l'électro-oxydation directe de HCOOH pour le Pt en utilisant des alliages (A) de PtCo [7], (B) PtFe [8] et (C) PtIr [9].

Nos conclusions sont également applicables aux nombreux travaux portant sur l'adsorption irréversible d'un second métal sur du Pt. À cet effet, les principaux métaux qui ont été étudiés sur le platine sont le bismuth, le plomb et l'antimoine. Dans le cas du bismuth, une adsorption spontanée (aucun potentiel appliqué) est possible sur le platine, ce qui a fait que cette adsorption spontanée du bismuth sur le platine a été abondamment étudiée dans la littérature pour améliorer l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt. Le recouvrement partiel, par du bismuth, des atomes de Pt sur des films monocristallins orientés Pt(111) et Pt(100) permet une amélioration importante de l'activité du Pt en inhibant l'adsorption dissociative de HCOOH sur le Pt [10]. Cet effet catalytique sur l'électro-oxydation directe de HCOOH a (comme d'habitude) été expliqué dans la littérature par une influence électronique du Bi adsorbé sur le Pt(111), l'effet s'étendant selon les calculs de Herrero et al. sur une région de 7 atomes de Pt autour du Bismuth [11], soit sur environ un cercle de 2 nm.

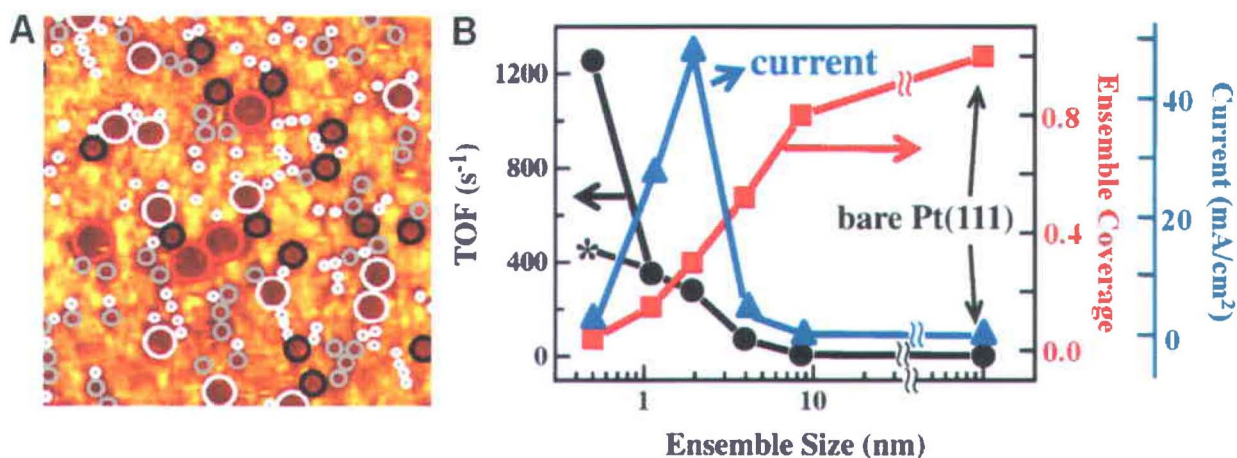


Figure VIII. 3. (A) Image STM de l'adsorption spontanée de bismuth sur un film de Pt(111) et (B) électro-activité du Pt pour l'oxydation de HCOOH en fonction de la taille des zones non-recouvertes de Pt(111) [12].

Selon nous, un nouvel éclairage de ce résultat est donné par une étude récente qui a couplé des mesures électrochimiques et des mesures par microscopie à effet tunnel (mesure de la population des zones libres de Pt(111), cercles colorés Fig. VIII. 3A). Ces études montrent très clairement que lorsque 1/3 de la surface de Pt(111) n'est pas recouverte par du Bi spontanément adsorbé (ligne rouge Fig. VIII. 3B), ce qui correspond effectivement à un diamètre moyen de zones libres de Pt(111) de 2 nm, la densité de courant est multipliée par 50 en comparaison de Pt(111) seul (ligne bleue Fig. VIII. 3B). De plus, il apparaît clairement que plus le diamètre moyen des zones de Pt non-recouvertes par le Bi est petit (axe des abscisses Fig. VIII. 3B), plus l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt(111) est catalysée (ligne noire Fig. VIII. 3B). Alors qu'une fois de plus les auteurs concluent à des effets électroniques du Bismuth sur le Pt, le paramètre le plus important semble être tout simplement, à la lumière de nos travaux, de créer des zones avec peu d'atomes de Pt qui interagissent différemment avec l'acide formique. D'ailleurs, encore cette fois ci, la nature du métal a peu d'importance puisque l'électrodéposition de tantale ou bien de manganèse sur du Pt, formant dans les deux cas des oxydes soit Ta₂O₅/Pt et MnO_x/Pt, permet d'observer exactement les mêmes effets (respectivement Figs. VIII. 4A et 4B) que dans les cas précédents!

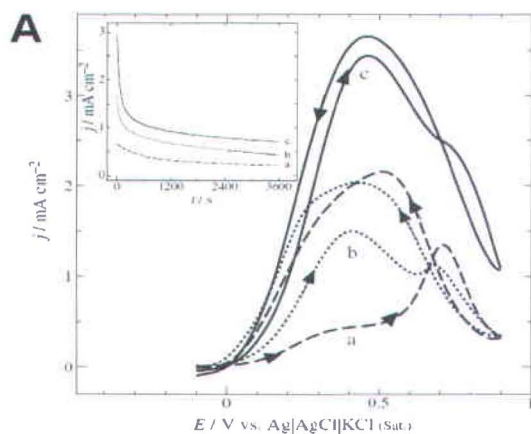


Fig. 3. CVs obtained at the bare Pt electrode (a) and Ta₂O₅-modified Pt electrodes without (b) and with (c) calcination in Ar-saturated 0.5 M H₂SO₄ solution containing 0.5 M HCOOH. Potential scan rate: 10 mV s⁻¹. Inset shows the amperometric *j-t* curves for formic acid oxidation at the individual electrodes (a, b, and c) at 0.2 V in the same solution.

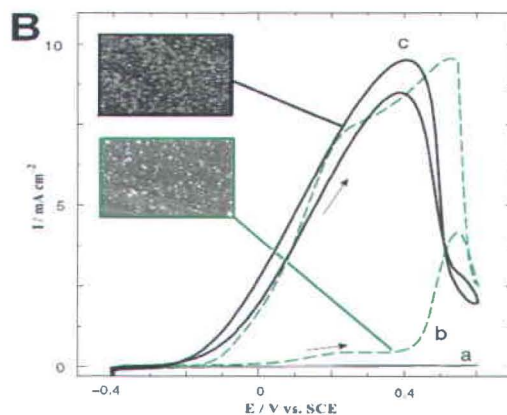


Fig. 3. CVs for formic acid oxidation at (a) unmodified GC, (b) nano-Pt/GC and (c) nano-MnO_x/nano-Pt/GC (θ ≈ 46%) electrodes in 0.3 M HCOOH (pH 3.45) at 50 mV s⁻¹.

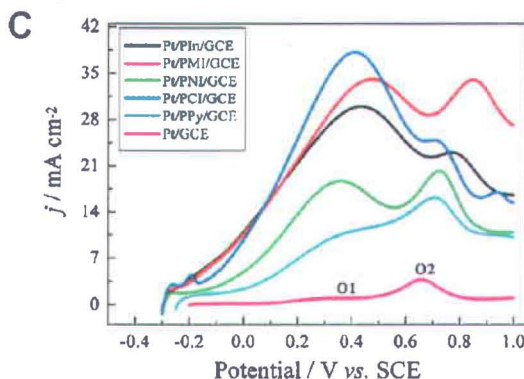


Fig. 6. CVs of Pt/PIIn/GCE, Pt/PMI/GCE, Pt/PNI/GCE, Pt/PCI/GCE, Pt/PPy/GCE and Pt/GCE in 0.5 M formic acid + 0.5 M H₂SO₄ solution only the positive-going potential scans at 50 mV s⁻¹.

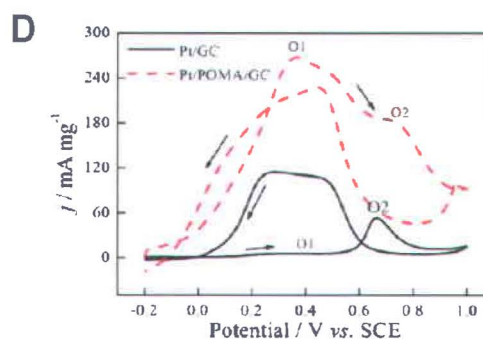


Fig. 6 – CVs of formic acid oxidation on Pt/GC and Pt/POMA/GC electrodes in the presence of 0.5 M formic acid + 0.5 M H₂SO₄ at 50 mV s⁻¹. Pt loading: 0.02 mg, POMA film thickness: 1.43 μm.

Figure VIII. 4. Amélioration de l'électro-oxydation directe de HCOOH sur du Pt en utilisant (A) du Ta₂O₅ [13], (B) MnO_x [14] et des polymères conducteurs à base (C) d'indole [15] et (D) de méthoxy-aniline [16].

En outre, tout comme nous l'avons observé, il n'est pas du tout nécessaire d'utiliser des métaux pour obtenir ce genre d'effet car la présence d'un film de polymère conducteur suffit à obtenir le même type de résultats. Ceci a été montré à par Xu et Yang qui ont électropolymérisé sur une électrode de carbone vitreux différents type d'indole et de la méthoxy-aniline dans lesquels ils ont électro-réduit des nanoparticules de Pt. Les résultats sont présentés respectivement dans les figures VIII. 4C et 4D. Ces auteurs identifient l'amélioration de l'électro-oxydation de HCOOH sur le Pt en présence de ces polymères conducteurs comme un effet synergétique entre le polymère et le Pt en sous-entendant à nouveau des effets électroniques. Nous pensons, selon nous, que le simple

recouvrement d'une partie des particules de Pt par ces différents polymères revient, tout comme dans notre cas, à produire des zones spécifiques aux interfaces entre les atomes de Pt et les polymères. Ces zones spécifiques modifient l'adsorption de l'acide formique sur le platine et changent ainsi le chemin réactionnel préférentiel de son électro-oxydation sur ce métal.

Finalement, nous constatons que le point commun parmi tous ces matériaux fort différents mais à base de Pt est que, localement, certains atomes de Pt sont partiellement isolés de leurs congénères ce qui empêche pour ces atomes isolés d'avoir un comportement collectif par rapport à l'adsorption normale de l'acide formique sur une surface de platine.

3) Perspectives

Les mesures en pile permettent de clairement définir les performances des nouveaux matériaux qui modifient l'électro-oxydation de HCOOH en comparaison des performances obtenues avec Pt ou bien Pd seuls. Ceci permet notamment de définir si les améliorations apportées sur les électro-catalyseurs de HCOOH peuvent être observées en situation pratique et si possible conservées dans le temps. Les travaux de Xu et Pickup sont à ce niveau remarquables car ils permettent très clairement de comparer, dans les mêmes conditions, les matériaux les plus prometteurs pour effectuer l'électro-oxydation directe de HCOOH en pile [17a-h]. Nous allons nous servir de leurs résultats pour qualifier la portée de ces améliorations.

Ces auteurs se sont intéressés au PtBi/C, PtPd/C, PtSb/C, composés bimétalliques sous forme de nanoparticules supportés sur noir de carbone et obtenus par réduction chimique de différents sels. Les mêmes auteurs se sont aussi intéressés aux effets de la présence de FeTSPc quand cette dernière est mélangée à la solution d'acide formique qui alimente l'anode de la pile. Ils en déduisent que la densité de puissance en fonction de la quantité de Pt évolue comme suit : PtPb/C (250 mW/mg_{Pt}) > PtSb/C et PtBi/C (220 mW/mg_{Pt}) > Pt/C+ FeTSPC_{liq} (90 mW/mg_{Pt}) > PtRu/C (70 mW/mg_{PtRu}) > Pt/C (40 mW/mg_{Pt}). Une partie de ces résultats est illustrée dans la figure VIII. 5A. Notons que

l'effet de la phtalocyanines est moindre car comme nous l'avons montré la sphéricité des nanoparticules de Pt diminue l'effet relié à l'adsorption de cette macromolécule plane en comparaison des effets qu'elle peut générer sur un film planaire de Pt.

De plus, il apparait que le gain en performance des matériaux bimétalliques de Pt (ou bien simplement le Pt/C avec les phtalocyanines) est un phénomène beaucoup plus stable, en comparaison de la chute de performance observé dans le temps pour le Pd (Fig. VIII. 5A), ce qui peut sembler déterminant pour le développement des DFAFCs.

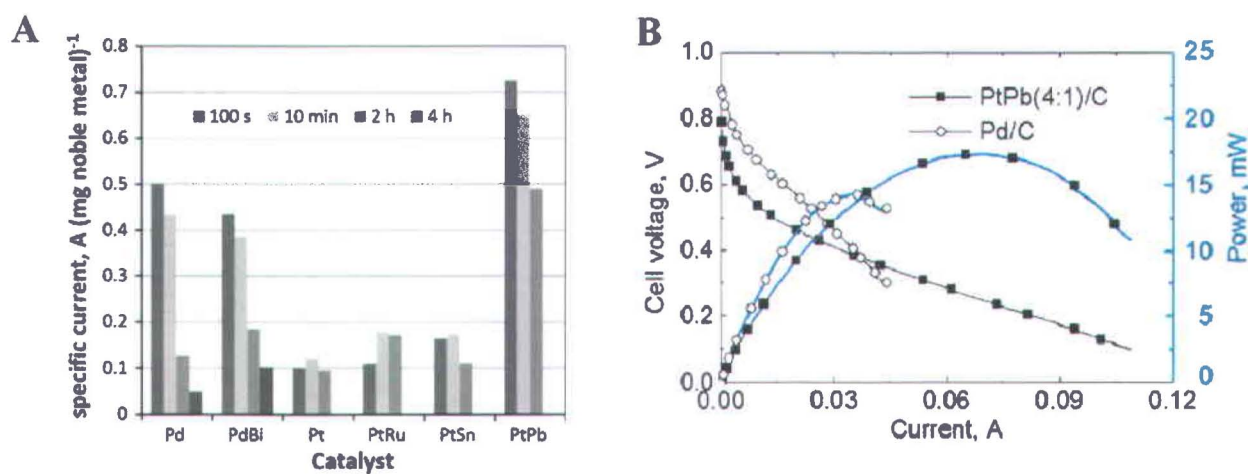


Figure VIII. 5. (A) Comparaison en fonction du temps des performances en DFAFC à 0,3 V pour plusieurs catalyseurs [17f] et (B) Comparaison des courbes de polarisation et de puissance du PtPb/C et Pd/C [17c].

Néanmoins, pour les DFAFCs, il est obligatoire de rechercher l'efficacité plutôt que la performance. Nous allons maintenant voir pourquoi nous faisons cette affirmation. Ces mêmes auteurs ont également étudié les matériaux à base de Pd. Avec le Pd/C ils ont obtenu une valeur d'environ 200 mW/g_{Pd} au départ de ces expériences, alors que des valeurs légèrement moindres ont été obtenues avec le PdBi/C, PdSb/C ou PdPb/C. Cependant, après un certain temps et puisque le Pd n'est pas un catalyseur stable, les trois matériaux bimétalliques contenant du Pd et qui sont moins instables que le Pd seul, peuvent montrer des performances supérieures à celle du Pd/C seul (par exemple, voir en Fig. VIII. 5A la différence après 2h entre le Pd seul et PdBi). Il est toutefois important de spécifier que lorsque l'on compare les courbes de polarisation du meilleur des catalyseurs bimétalliques à base de Pt (PtPb/C) avec le Pd/C seul (cf. Fig. VIII. 5B), on constate que

le maximum de densité de puissance est obtenu plus tôt en terme de potentiel de pile avec le Pd/C ($\approx 0,5$ V) qu'avec le PtPb/C ($\approx 0,3$ V). Comme nous l'avons montré dans le chapitre III de la partie Résultats et discussions, bien qu'instable, le Pd reste donc intrinsèquement un métal plus actif que le Pt pour l'électro-oxydation directe de HCOOH. Ainsi les matériaux à base de Pt peuvent être plus performants mais ils ne sont pas plus actifs que le Pd, notamment entre 0,9 et 0,4 V (Fig. VIII. 5B). Pour palier à cette différence, la quantité de Pt contenue dans les bimétalliques devra être supérieure à la quantité de Pd dès lors que l'on souhaite privilégier l'efficacité de la pile ($> 0,5$ V) au lieu de sa performance (= maximum de densité de puissance). En effet, nous allons voir grâce aux résultats présentés dans la figure VIII. 6 que les DFAFCs ne peuvent pas se permettre de fonctionner à de faibles potentiels de pile car cela a trop d'impact sur la densité d'énergie produite. Plus précisément, la ligne noire dans la figure VIII. 6A représente la densité d'énergie chimique théorique contenue dans un litre d'acide formique en fonction de la concentration de ce combustible (Wh/L). Cette densité est de 1950 Wh/L lorsque HCOOH est pur (26,5 M), et n'est plus que d'environ 300 Wh/L avec du 4 M HCOOH. Nous avons également positionné dans le graphique de la figure VIII. 6A les objectifs recherchés à court terme en densité d'énergie (lignes rouges) du Département de l'Énergie des États-Unis (DOE) pour les PEMFCs entre 10 et 50 W qui seraient utilisées dans des applications portables (typiquement un ordinateur). Pour remplir les objectifs du DOE en fonction de l'année choisie, il faut être au dessus de la ligne rouge représentant cette année. Ainsi, les intersections entre la ligne noire, représentant la densité d'énergie des solutions de HCOOH, et ces lignes rouges révèlent que les concentrations de HCOOH doivent être au minimum de 3 M, puis 7 M et finalement 11 M de HCOOH pour respecter les objectifs du DOE pour 2011, 2013 et 2015 respectivement.

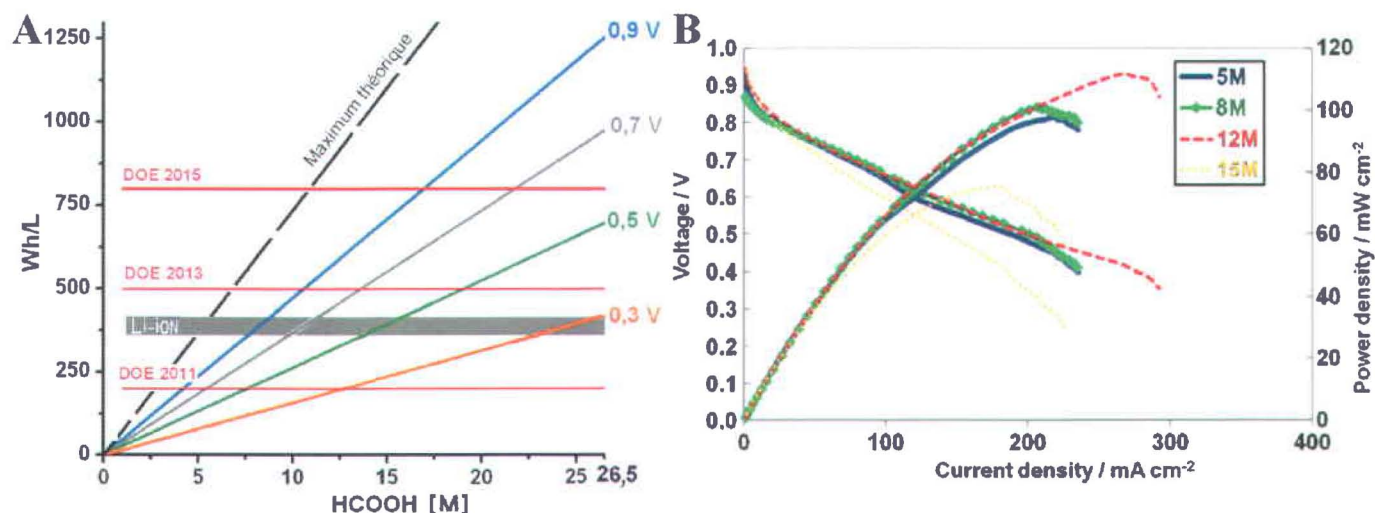


Figure VIII. 6. (A) Densité d'énergie obtenue en fonction de la concentration de HCOOH et de l'efficacité d'une DFAFC présentée par rapport aux objectifs du DOE (lignes rouges) pour les applications portables des piles à combustible [18]. (B) Courbe de polarisation d'un prototype de DFAFC pour une application portable [19].

Cependant, lors de l'utilisation de HCOOH dans une DFAFC, l'efficacité de la conversion entre l'énergie chimique en énergie électrique n'est pas de 100%. Les surtensions nécessaires pour produire du courant et les phénomènes de transport de masse font chuter l'efficacité de cette conversion. Ainsi, nous avons appliqué un facteur de correction lié à l'efficacité de la pile pour transformer cette énergie chimique en électricité (le détail des calculs permettant de mettre les courbes en graphique en figure VIII. 6A est donné dans l'appendice A). Cette valeur d'efficacité dépend donc du potentiel de pile, de 1,4 V à 20 °C en théorie, pour produire cette électricité. Pour produire du courant avec cette DFAFC, nous avons retenu 4 valeurs de potentiel, soit 0,9 V (ligne bleue, $\eta = 0,9/1,4 \approx 65\%$), 0,7 V (ligne grise, $\eta = 0,7/1,4 \approx 50\%$), 0,5 V (ligne verte, $\eta = 0,5/1,4 \approx 35\%$), 0,3 V (ligne orange, $\eta = 0,3/1,4 \approx 20\%$). Notons que la perte de combustible, c'est-à-dire une diminution de la densité d'énergie contenue initialement dans le réservoir, par diffusion de HCOOH au travers de la membrane n'est pas ici prise en compte. Le volume de la pile DFAFC n'est pas non plus pris en compte dans les valeurs présentées dans la figure VIII. 6A. Il s'agit donc d'une estimation optimiste de ce que pourrait délivrer en densité d'énergie une DFAFC en fonction de la concentration de HCOOH qui l'alimente.

Ainsi, en fonctionnant à 0,3 V, une DFAFC remplirait les objectifs de 2011 du DOE en utilisant au minimum une concentration de 13 M HCOOH (intersection entre ligne orange et ligne rouge DOE 2011). En utilisant des membranes commerciales, la plupart des maxima de performances sont obtenus pour cette concentration car les performances des DFAFCs chutent abruptement pour des voltages plus élevés (un exemple de DFAFC utilisant du Pd est donné dans la Fig. VIII. 6B). Ceci est un problème récurrent dans les piles utilisant un combustible liquide comme l'acide formique, le méthanol ou bien l'éthanol.

Dans un second temps, le graphique de la figure VIII. 6A permet de constater que si l'on veut dépasser les performances des batteries Li-ion actuelles (bandereau gris) ou bien respecter les objectifs futurs du DOE pour 2013, il devient impossible de faire fonctionner la pile à 0,3 V car même avec du 26,5 M HCOOH, la densité d'énergie obtenue est inférieure à celle souhaitée. Il faudra donc augmenter le potentiel de pile à 0,5 V (ligne verte Fig. VIII. 6A). Dans ce cas, l'objectif du DOE de 2013 serait alors rempli avec du HCOOH \geq 19 M. Mais en fonctionnant à 0,5 V, l'objectif du DOE de 2015 ne pourrait jamais être atteint par une DFAFC. Pour respecter les objectifs de 2015, il faut travailler à 0,7 V avec un réservoir contenant une concentration de HCOOH supérieure à 22 M. Or nous avons vu dans la figure VIII. 6B qu'au delà de 15 M les performances d'une DFAFC ont tendance à chuter abruptement. La dernière alternative serait éventuellement d'encore augmenter le potentiel auquel travaillent les DFAFCs, 0,9 V par exemple (ligne bleue Fig. VIII. 6A), afin que soit utilisé une concentration plus faible d'acide formique, soit 17 M HCOOH, pour respecter les objectifs du DOE de 2015. Cependant à 0,9 V ($\eta \approx 65\%$), les meilleures DFAFCs produisent très peu de courant car cela correspond quasiment à leur potentiel de circuit ouvert. Ainsi, la puissance à 0,9 V est extrêmement faible ($< 1 \text{ mW/cm}^2$ en Fig. VIII. 6B), ce qui rend l'utilisation de tels potentiels de pile inapplicables d'un point de vue pratique. Ainsi, en raison in fine d'une densité d'énergie initialement trop faible de HCOOH et des surtensions trop importantes pour électro-oxyder HCOOH (catalyseur pas assez actif), il est selon nous difficile d'envisager à long terme (≥ 2015) l'utilisation de l'acide formique dans les DFAFCs comme moyen de produire de l'électricité qui entrerait en concurrence avec les batteries dans des applications portables. Nous identifions les limitations des DFAFCs en raison :

- i) des surtensions nécessaires pour électro-oxyder HCOOH ($> E_{H_2/H^+}^0$ même avec les catalyseurs les plus actifs à l'anode tel que le Pd (en début d'expérience : Fig. VIII. 6B).
- ii) de la présence de HCOOH dans la membrane (résistance plus grande)
- iii) de la présence de HCOOH dans le compartiment de la cathode (réaction concurrente à la réduction de l'oxygène sur du Pt).

Les limitations inhérentes aux DFAFCs qui utilisent l'acide formique comme combustible ne permettent pas d'envisager de fonctionner avec des efficacités $\eta > 65\%$. À l'heure actuelle, seule une percée fondamentale dans le domaine des membranes conductrices de protons serait salvatrice afin que la membrane limite grandement ou élimine complètement la diffusion de HCOOH en son sein. Mais ceci ne doit pas se faire au détriment de la conduction protonique qui doit rester supérieure à au moins $5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ afin de ne pas avoir une résistance plus de 2 fois supérieure à celle des membranes commerciales ($0,1 \text{ S cm}^{-1}$). A ce point de notre discussion il est important de préciser que le méthanol, en raison d'une densité d'énergie 2,4 fois supérieure à celle de l'acide formique, reste un combustible encore attractif lorsqu'il est directement utilisé dans une DMFC, puisque une grande efficacité de ces piles n'est plus aussi primordiale que dans le cas des DFAFCs. D'ailleurs, le grand vainqueur du concours organisé par le DOE pour fabriquer un système produisant 20W d'énergie électrique durant 96 heures dans moins de 4 kg est une DMFC conjointement développée par DuPont (spécialiste en membrane) et Smart Fuel Cell (spécialiste en intégration de Fuel Cell) [20].

Nous avons vu dans l'introduction qu'il était possible de produire de l'acide formique à partir de CO_2 soit : i) par catalyse chimique à partir de H_2 , qui lui-même proviendrait de l'électrolyse de l'eau, en utilisant de l'électricité propre ($\text{H}_2 \leftarrow [\text{H}_2\text{O} + e^- \text{ renouvelables}]$, cf. Fig. VIII. 7), ou ii) par électro-réduction du CO_2 en milieu aqueux, en utilisant également de l'électricité propre ($[\text{H}_2\text{O} + e^- \text{ renouvelables}]$, cf. Fig. VIII. 7). L'acide formique deviendrait alors un vecteur énergétique pour produire de l'électricité à partir de CO_2 . Nous venons de voir qu'il était difficile d'utiliser cet acide formique directement dans une DFAFC pour produire de l'électricité de manière efficace. Une

alternative est d'ajouter une étape de transformation de HCOOH entre le réservoir de HCOOH et la pile à combustible, qui serait alors une PEMFC classique fonctionnant à l'hydrogène. En effet, il est possible d'envisager de transformer, par oxydation chimique, l'acide formique contenu dans le réservoir en $H_2 + CO_2$ et de faire circuler ces gaz dans une PEMFC traditionnelle construite pour fonctionner avec H_2/O_2 . Des auteurs ont montré qu'il était possible de déshydrogéner l'acide formique efficacement (pas de production de CO) par catalyse hétérogène, de manière stable et pour des températures comprises entre 20 et 50 °C, en utilisant des particules d'Au recouvertes de Pd [21]. Des progrès spectaculaires ont aussi été obtenus dans le domaine de la catalyse homogène pour produire du H_2 sans CO à partir d'acide formique en utilisant des complexes de ruthénium et de phosphines dans un mélange HCOOH/amines [22], ou bien avec des complexes de rhodium dans une solution d'acide formique à un pH spécifique de 3,8 [23]. Les conditions et les complexes utilisés peuvent être nombreux pour produire du H_2 à partir de HCOOH à des températures ≤ 50 °C mais les solvants et les catalyseurs employés limitent fortement la possibilité d'envisager une utilisation commerciale [24]. Toutefois, les résultats les plus spectaculaires ont été très récemment obtenus par Boddien et al. [25] qui, toujours en catalyse homogène, ont mélangé HCOOH à du carbonate de propylène en utilisant un complexe de fer couplé à une phosphine. Ainsi, ces auteurs arrivent à obtenir 167,5 L de H_2 (avec CO < 10 ppm) à partir de 275 ml de HCOOH à 80 °C. Nos calculs détaillés dans l'appendice B permettent de montrer que cette étape de transformation de HCOOH en H_2 par catalyse homogène (avec 85% d'efficacité), pourrait alimenter en H_2 une PEMFC de 12 W durant 17 h à partir de 275 ml de HCOOH + 50 ml de solvant, ce qui donnerait une densité d'énergie de 600 Wh/L, si on retient une efficacité de 50% pour la PEMFC. Il est important de préciser que la valeur de 600 Wh/L obtenue ici dépasse les objectifs du DOE de 2013 (500 Wh/L) mais pas ceux de 2015 (800 Wh/L) pour les applications portables entre 10 et 50 W. Pour atteindre les objectifs de 2015 en utilisant l'acide formique, il est raisonnable de penser qu'il y a encore la place à l'amélioration, notamment :

- en augmentant l'efficacité de conversion $HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2 \Rightarrow$ augmentation de la quantité de H_2 produit sans augmenter le volume de HCOOH.

- en augmentant le rapport entre les volumes de HCOOH et de solvant => augmentation de la densité d'énergie totale.

- en augmentant le voltage de la PEMFC afin d'augmenter l'efficacité de conversion d'énergie chimique en énergie électrique (par exemple 60% soit 0,74 V) => augmentation de l'énergie électrique restituée.

Précisons toutefois que dans les calculs effectués dans l'appendice B et dont les résultats sont présentés ici, les éléments additionnels pour s'assurer de la propreté de H₂ ne sont pas pris en compte. Ces éléments consistent à condenser ou piéger les vapeurs de solvant ou bien celles d'acide formique avant que le H₂ entre dans la PEMFC. Le volume de la PEMFC n'est pas non plus pris en compte.

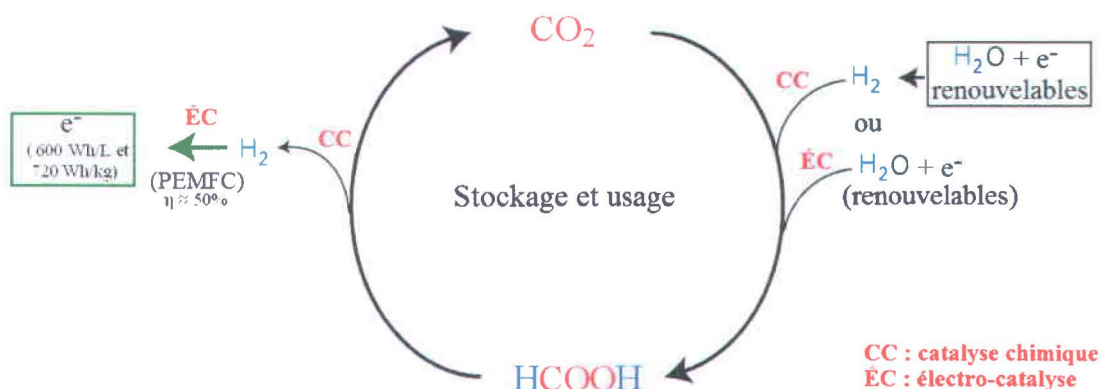


Figure VIII. 7. Schéma général quant à la valorisation du CO₂ pour produire de l'électricité en utilisant l'acide formique comme élément de stockage.

Ainsi, nous pouvons affirmer qu'il est encore plausible d'envisager de produire de l'électricité de manière durable et pratique pour des applications portables en utilisant l'acide formique comme vecteur d'énergie. Le schéma général qui permet de se servir de l'acide formique pour stocker du H₂ et valoriser du CO₂ est présenté en figure VIII. 7. Notons que l'acide formique ne serait pas ici utilisé dans une DFAFC mais plutôt dans une PEMFC H₂/O₂ après avoir effectué, entre le réservoir de HCOOH et la PEMFC, une déshydrogénation par catalyse chimique de HCOOH (partie de gauche Fig. VIII. 7). L'acide formique serait alors un élément de valorisation du CO₂ et donc une manière de stocker et déplacer facilement de l'hydrogène produit de manière propre et durable (partie de droite Fig. VIII. 7).

Bibliographie :

- [1] : H-f. Wang and Z-P. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17502 (2009).
[2] : M. Neurock, M. Janik and A Wieckowski, *Faraday Discussions*, **140**, 363 (2009).
[3] : W. Gao, J. A. Keith, J. Anton, T. Jacob, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 18377 (2010).
[4] : M.D. Obradović, A.V. Tripković and S.L. Gojković, *Electrochimica Acta*, **55**, 204 (2009).
[5] : J. Huang, H. Hou, T. You, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1281 (2009).
[6] : S. Wang, X. Wang and S. P. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6883 (2011).
[7] : M. D. Obradovic, A. V. Tripkovic, S. Lj. Gojkovic, *J. Solid State Electrochem.*, published online 20 Avril 2011. DOI: 10.1007/s10008-011-1389-5.
[8] : W. Chen, J. Kim, S. Sun and S. Chen, *Langmuir*, **23**, 11303 (2007).
[9] : W. Chen and S. Chen, *J. Mat. Chem.*, **21**, 9169 (2011).
[10] : S. Chang, Y. Ho and M. Weaver. *Surf. Sci.*, **265**, 81 (1992).
[11] : E. Herrero, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 73 (1993).
[12] : J. Kim and C.K. Rhee, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1731 (2010).
[13] : J. Masud, M. Tanzirul Alam, Md. Rezwan Miah, T. Okajima, T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.*, **13**, 86 (2011).
[14]: M. S. El-Deab, *J. Adv. Res.* (2011), doi:10.1016/j.jare.2011.04.002.
M.S. El-Deab, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochem. Commun.*, **11**, 776 (2009).
[15] : W. Zhou, Y. Du, H. Zhang, J. Xu, *Electrochimica Acta*, **55**, 2911 (2010).
[16] : F. Ren, W. Zhou, Y. Du, P. Yang, C. Wang, J. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 11, 6414 (2011).
[17] : X. Yu and P. G. Pickup: **(a)** *J. Power Sources*, **187**, 493 (2009); **(b)** *J. Power Sources*, **192**, 279 (2009); **(c)** *International Journal of Green Energy*, **6**, 571 (2009); **(d)** *Electrochem. Commun.*, **12**, 800 (2010); **(e)** *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 799 (2010); **(f)** *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 589 (2011); **(g)** *Electrochimica Acta*, **55**, 7354 (2010); **(h)** *Electrochimica Acta*, **56**, 4037 (2011);
[18] : http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/11009_portable_fuel_cell_targets.pdf
[19] : H. S. Kim, R. D. Morgan, B. Gurau, R. I. Masel, *J. Power Sources*, **188**, 118 (2009).
[20] : http://www2.dupont.com/Government/en_US/news_events/article20081006.html.
[21] : K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. Aaron Chan, K. M. Kerry Yu, P. A. J. Bagot, E. A. Marquis, G. D. W. Smith & S. C. Edman Tsang, *Nature Nanotechnology*, **6**, 302 (2011).
[22] : A. Boddien, B. Loges, H. Junge and M. Beller, *ChemSusChem*, **1**, 751 (2008).
[23] : S. Fukuzumi, *ChemSusChem*, **1**, 827 (2008).
[24] : B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.*, **53**, 902 (2010).
[25] : A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science*, **333**, 1733 (2011).

Appendice A

Calcul des variations de la densité d'énergie avec un système de DFAFC en fonction de la concentration de HCOOH dans le réservoir de combustible et de l'efficacité de la pile

Dans un premier temps, il est important de prendre en compte la densité d'énergie chimique contenu dans un volume de 1 litre d'acide formique pur (seul). La densité d'énergie chimique spécifique de HCOOH est d'environ 1600 Wh/kg. Étant donné que l'acide formique pur est 1,22 fois plus dense que l'eau, la densité d'énergie par litre d'acide formique pur est d'environ : $1600 \text{ Wh/kg} \times 1.2 \text{ kg/L} = 1950 \text{ Wh/L}$. De plus, l'acide formique pur à une molarité de : $1,22 \text{ kg/L} / 0.046 \text{ kg/moles} = 26,5 \text{ moles/L}$.

Si l'acide formique contenu dans le réservoir d'une DFAFC est dilué par de l'eau, il faut prendre en compte la concentration de HCOOH pour calculer la densité d'énergie. Pour ce faire, nous avons simplement effectué une règle de trois en fonction de la concentration et de la densité d'énergie de HCOOH à 26,5 M. Nous avons également appliqué un facteur de correction lié à l'efficacité de la pile pour transformer cette énergie chimique en électricité. Cette valeur d'efficacité dépend du potentiel de la DFAFC auquel on la fait fonctionner. En théorie, le potentiel de circuit ouvert est de 1,4 V à 20 °C et ceci correspond à une efficacité de 100%. Pour produire du courant avec une DFAFC, il faut diminuer le potentiel de cellule (U_{pile}), ce qui définira l'efficacité η de cette dernière ($\eta \approx U_{\text{pile}} / 1,4 \text{ V}$). Nous avons retenu 4 valeurs de fonctionnement soit 0,9 V ($\eta \approx 65\%$), 0,7 V ($\eta \approx 50\%$), 0,5 V ($\eta \approx 35\%$) et 0,3 V ($\eta \approx 20\%$) qui sont respectivement les colonnes 3 à 6 du tableau A1. Ce tableau présente la densité d'énergie théorique (maximum) en Wh/L pour chaque concentration de l'acide formique dans le réservoir de combustible de la pile, en tenant compte également de l'efficacité de cette pile.

À titre d'exemple, voyons quelle est la densité d'énergie théorique qu'aura une DFAFC fonctionnant à 0.7V et avec une concentration en acide formique de 10 M/L :

$$\begin{aligned} \text{Densité d'énergie théorique} &= 1950 \text{ Wh/L} \times (10 \text{ moles/L} / 26.5 \text{ moles/L}) \times (0.7 \text{ V} / 1.4 \text{ V}) \\ &= 367 \text{ Wh/L.} \end{aligned}$$

Appendice A

D'après le tableau A1, on voit aussi qu'à 0.7V, une DFAFC ne pourra pas avoir une densité d'énergie théorique plus élevée que 735 Wh/L, correspondant à 100% d'efficacité.

Notons qu'en pratique cette densité sera toujours inférieure à celle présentée dans le tableau A1 car ici, nous ne prenons pas en compte :

- la perte de combustible, c'est-à-dire une diminution de la densité d'énergie contenue initialement dans le réservoir, par diffusion de HCOOH au travers de la membrane.
- le volume de la pile DFAFC, c'est-à-dire le stack contenant les différents éléments tels, l'assemblage membrane électrode, les plaques collectrices de courant, la pompe, les tuyaux d'alimentation, etc

Le tableau A1 donne donc une estimation optimiste de ce que pourrait délivrer une DFAFC.

Tableau A1: Calcul de la densité d'énergie (Wh/L) d'une DFAFC en fonction de la concentration de HCOOH et de l'efficacité de la pile

[HCOOH] en mole/L	$\eta \approx 100\%$ $U_{OCV} = 1,4 \text{ V}$	$\eta \approx 65\%$ $U_{Pile} = 0,9 \text{ V}$	$\eta \approx 50\%$ $U_{Pile} = 0,7 \text{ V}$	$\eta \approx 35\%$ $U_{Pile} = 0,5 \text{ V}$	$\eta \approx 20\%$ $U_{Pile} = 0,3 \text{ V}$
26,5	1950	1253	975	696	417
26	1913	1229	956	683	409
24	1766	1135	883	630	378
22	1618	1040	809	578	346
20	1471	946	735	525	315
18	1324	851	662	473	283
16	1177	756	588	420	252
14	1030	662	515	367	220
12	883	567	441	315	189
10	735	473	367	262	157
8	588	378	294	210	126
6	441	283	220	157	94
4	294	189	147	105	63
2	147	94	73	52	31
1	73	47	36	26	15

Appendice B

Calcul sur la déshydrogénation par catalyse homogène de HCOOH.

Dans les travaux présentés par A. Boddien et al., *Science*, **333**, 1733 (2011), ces auteurs arrivent à effectuer la déshydrogénation de HCOOH, c'est à dire la formation de $H_2 + CO_2$, par catalyse homogène. Pour cela ils ont utilisé un solvant, le carbonate de propylène, dans lequel un catalyseur est présent sous forme de complexe, le $[FeCl(PP_3)]BF_4$. Ils ont réussi à obtenir 335 L de $H_2 + CO_2$ à partir de 275 mL de HCOOH à 80 °C. Notons que les analyses des gaz récupérés leurs permettent d'affirmer que ce mélange de $H_2 + CO_2$ est utilisable en PEMFC car il contient moins de 10 ppm de CO. Plus précisément, ils ont obtenu un débit de 325,6 mL/min de $H_2 + CO_2$ en faisant circuler un débit de 0,27 mL/min de HCOOH dans 50 mL de carbonate de propylène contenant le catalyseur de fer. Ils ont pu maintenir cette réaction durant 17 heures. Ceci fait donc $(0,3256 \text{ L de } H_2 + CO_2/\text{min}) / (2 \times 17 \text{ h} \times 60 \text{ min/h}) = 167,5 \text{ L de } H_2$ (sans CO_2 : facteur 2 dans l'équation précédente) pour $0,27 \text{ mL/min} \times 17 \text{ h} \times 60 \text{ min/h} = 275 \text{ mL de HCOOH}$ injectés. Avec un volume molaire de 27,3 L/moles à 80 °C, 167,5 L de H_2 correspondent à $167,5 \text{ L} / (27,3 \text{ L/mole} \times 2 \text{ g d}'H_2/\text{mole}) = 12,3 \text{ g de } H_2$.

Dans 1 L de HCOOH il y a 26,5 M de HCOOH ce qui donnera 26,5 M de H_2 soit $26,5 \text{ M} \times 2 \text{ g/moles} \approx 53 \text{ g}_{H_2}$. Ainsi à partir de 275 ml de HCOOH on peut obtenir un maximum de $14,6 \text{ g}_{H_2}$, c'est à dire que Boddien et al ont converti HCOOH en H_2 avec une efficacité d'environ $12,3 \text{ g}_{H_2} / 14,6 \text{ g}_{H_2} \approx 85\%$.

Puisque H_2 à une densité d'énergie spécifique de $33,2 \text{ kWh/kg}_{H_2}$, ces 12,3 g de H_2 pourraient fournir au maximum $12,3 \text{ g}_{H_2} \times 33,2 \text{ Wh/g}_{H_2} \approx 400 \text{ Wh}$ d'énergie électrique. Puisque ces valeurs ont été obtenues à partir d'un volume de 275 ml de HCOOH qui a progressivement circulé dans 50 ml de carbonate de propylène cela correspond donc à une densité d'énergie maximale de $400 \text{ Wh} / (0,275 \text{ L}_{HCOOH} + 0,050 \text{ L}_{\text{solvant}}) \approx 1200 \text{ Wh/L}$. En utilisant ce mélange de $H_2 + CO_2$ produit dans une PEMFC qui aurait un rendement d'environ 50% (en fonctionnant à 0,6 V) on aurait donc une densité d'énergie d'environ 600 Wh/L . Précisons qu'au regard des débits de HCOOH et $H_2 + CO_2$ mentionnés, la puissance de la PEMFC serait d'environ $50\% \times 400 \text{ Wh} / 17 \text{ h} \approx 12 \text{ W}$.