Université du Québec
INRS -Énergie, matériaux et télécommunications

Fonctionnalisation de la surface de plomb pour l'électroréduction du CO_2

Par
Nidhal Zouaoui

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.) en science de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Examinateur externe	Gessie Brisard Université de Sherbrooke
Examinateur interne	Mohamed Mohamedi INRS - Énergie, matériaux et télécommunications
Directeur de recherche	Daniel Guay INRS - Énergie, matériaux et télécommunications
Codirectrice de recherche	Ana Tavares INRS - Énergie, matériaux et télécommunications

© droits réservés de Nidhal Zouaoui, 2017

RÉSUMÉ

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre et l'augmentation de sa concentration atmosphérique est considérée en partie responsable du réchauffement climatique. La réduction des émissions de dioxyde de carbone est aujourd'hui considérée comme une nécessité et l'une des méthodes les plus prometteuses qui permettent de valoriser le CO_2 capté est l'électroréduction. Cette technique possède l'avantage de pouvoir utiliser les énergies renouvelables pour transformer le CO_2 en un large éventail de produits à haute valeur ajoutée tels que l'acide formique, le méthane, le méthanol ou l'éthanol. Cependant, les performances des catalyseurs actuels en termes de sélectivité, activité et stabilité ralentissent le déploiement de cette technologie. L'objectif de ces travaux de recherche est de préparer de nouveaux électrocatalyseurs actifs, sélectifs et stables pour l'électroréduction du CO_2. Les résultats obtenus révèlent que ce type de catalyseurs pourrait être préparé par une simple modification de la surface de plomb par des alkyles amines.

Dans un premier temps, des électrodes de plomb modifiées par des alkyles amines par greffage électrochimique de sels de diazonium ont été préparées et caractérisées. Trois molécules d'amines aromatiques ont été utilisées soit la 4-(2-aminoethyl) aniline (AEA); la 4-aminobenzylamine (4-ABA) et la 3-aminobenzylamine (3-ABA). L'effet du temps de réaction, du potentiel de réduction et de la concentration des sels de diazonium sur le taux de recouvrement ont été étudiés. La présence d'une couche organique à la surface du plomb a été confirmée par des mesures d'angle de contact, et des caractérisations par spectroscopie de photoélectrons X (SPX) et par microscopie électronique à balayage.

Les propriétés électrocatalytiques des alkyles amines pour la réduction du CO_2 ont ensuite été évaluées. Les électrodes de plomb modifiées par les groupements amines, ont démontré une amélioration de l'efficacité faradique pour la production de formate. À -1,09 V vs ERH, l'efficacité faradique pour la production de formate sur une électrode de plomb modifiée par AEA, 4-ABA et 3-ABA atteint respectivement 95%, 93% et 69,4%. Des tests de longues durées (3h) ont montré que cette activité est stable sur cette période de temps. La constance

du courant cathodique observée après greffage électrochimique des amines sur la surface de plomb reflète une stabilisation des propriétés électrocatalytiques de l'électrode pour la réaction de réduction du CO_2. Cette amélioration est causée en partie par la réduction de l'activité du plomb pour le dégagement d'hydrogène, et pourrait être reliée à l'augmentation de la densité de molécules du CO_2 près de l'électrode ou encore à l'interaction existante entre le groupement NH_2 et la molécule du CO_2 qui a pour conséquence la stabilisation de l'intermédiaire réactionnel $CO_2^{\bullet-}$ et la diminution de la surtension. Comparativement au plomb, qui donne un rendement de 23% et un courant instable au cours du temps dans les mêmes conditions opératoires, la modification de la surface par les alkyles amines semble être une voie prometteuse pour augmenter l'activité et la sélectivité pour la formation des formates et surmonter le problème de stabilité de l'électrode.

Mots clés : Sel de diazonium, alkyle amines, plomb, catalyse hétérogène, réduction électrochimique du CO_2, 4-(2-aminoethyl) aniline; 4-aminobenzylamine; 3-aminobenzylamine.

Étudiante

Directeur de recherche

ABSTRACT

Carbon dioxide is a greenhouse gas and its increasing atmospheric concentration is partially responsible for global warming. The reduction of carbon dioxide in the atmosphere is now considered a necessity, and electroreduction is one of the most promising methods for reutilizing the captured CO_2. This technique has the advantage of being able to use renewable energies to transform CO_2 into various chemicals such as, formic acid, methane, methanol or ethanol. However, the low performance of current catalysts in terms of selectivity, activity and stability is slowing down the development of this technology. The objective of this research work is to prepare new active, selective and stable catalysts for the electroreduction of CO_2 to formate. The results obtained in this work reveal that a new type of catalyst may be prepared by a simple modification of the lead surface by alkylamines.

In a first step, lead electrodes modified with alkylamines by electrochemical grafting of diazonium salts were prepared and characterized. Three molecules of aromatic amines have been used: 4- (2-aminoethyl) aniline (AEA); 4-aminobenzylamine (4-ABA) and 3-aminobenzylamine (3-ABA). The effect of reaction time, reduction potential and concentration of diazonium salts on the extent of grafting were investigated. The formation of the aryl-metal bond was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy and the formation of an organic film confirmed by scanning electron microscopy and water contact angle measurements.

The electrocatalytic properties of the alkylamines for CO_2 reduction were then evaluated. The lead electrodes modified by the amine groups, have demonstrated high faradic efficiency for formate production. At -1,09 V vs ERH, the faradic efficiency of formate on a lead electrode modified by AEA, 4-ABA and 3-ABA reaches respectively 95%, 93% and 69,4%. Long-term tests (3h) have shown that the activity of the electrodes is stable over this period of time. The stabilization of the current observed after electrochemical grafting of the amines on the lead surface reflects a stabilization of the electrocatalytic properties of the electrode for the CO_2 reduction reaction. Such improvement was partially related to the reduction of the rate of the hydrogen evolution reaction, a competing reaction. However,

it could also be due to an interaction between the NH_2 group and the CO_2 molecule which results in the stabilization of the CO_2 reaction intermediate and a decrease in the overpotential. Compared to lead, which gives a 23% yield and an unstable current over time under the same operating conditions, the modification of the Pb surface by the alkylamines seems to be a promising way to increase its activity and the selectivity for formate and overcome the loss of activity over time.

Keyword: Diazonium salts, alkylamines, lead, heterogeneous catalysis, CO_2 electroreduction, 4-(2-aminoethyl) aniline; 4-aminobenzylamine; 3-aminobenzylamine.

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce travail n'été pas possible sans l'aide et la contribution de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance. En tout premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Daniel Guay pour son appui, son encadrement, ses conseils et ses critiques. Je lui suis également très reconnaissante de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour le matériel de pointe mis à ma disposition sans réserve.

Je remercie également du fond de mon cœur et avec enthousiasme, ma co-directrice, Le professeur Ana Tavares. Je vous remercie pour votre confiance, pour votre appui et pour votre aide précieuse que vous m'avez prodiguée tout au long de ma maîtrise. Je vous remercie également d'être si humaine et si amicale. Merci.

J'adresse en outre mes remerciements aux membres du jury, le professeur Pr Mohamed Mohamedi et le professeur Gessie Brisard pour m'avoir honoré en acceptant d'évaluer ce travail.

Je désire aussi remercier Julie Gaudet, Sebastien Garbarino pour leurs conseils et Christophe Chabanier pour son aide lors de la caractérisation des échantillons.

Un grand merci également à mes collègues Mengyang Fan, Cybelle Soares, Minghui Hao, Gaetan Buvat et Matteo Duca et mes amis Ahlem Zaghmi et Ahlem Meziadi avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Un remerciement particulier à mon père et ma mère qui n'ont cessés d'être si proches et à mes côtés malgré la distance. Pour leur soutien pour leurs encouragements incessants.

Et finalement, un remerciement exceptionnel pour mon mari Wassim Aloui pour son affection et stimulation morale. Sans toi tout cela n'aurait jamais été possible. Merci d'être toujours à mes côtés.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé ii

ABSTRACT iv

Remerciements vi

Table des matières vii

Liste des figures x

Liste des tableaux xiv

Liste des équations xv

Liste des ABRÉVIATIONS xvi

1 Introduction 17

1.1 Contexte de l'étude 17

1.1.1 Capture du CO_2 19

1.1.2 Utilisation du CO_2 sans conversion préalable 19

1.1.3 Conversion du CO_2 20

1.2 Électroréduction du CO_2 20

1.2.1 Principe 21

1.2.2 Mécanisme 23

1.2.3 Le pH 24

1.2.4 Température et pression. 25

1.2.5 Les électrocatalyseurs 25

1.3 Le greffage électrochimique par réduction de sels de diazonium 29

1.3.1 Formation et stabilité des sels de diazonium 30

1.3.2 Réduction de sels de diazonium 31

1.3.3 Greffage électrochimique 32

1.4 Objectifs et présentation du projet de recherche 36

2 Méthodes expérimentales 38

2.1 Méthodes et montages électrochimiques 38

2.1.1 Préparation de l'équipement 38

2.1.2 Préparation des substrats 38

2.1.3 Greffage électrochimique 40

2.1.4 Réduction électrochimique du CO_2 42

2.1.5 Techniques électrochimiques 43

2.2 Méthodes de caractérisation physico-chimiques 44

2.2.1 Microscopie électronique à balayage 44

2.2.2 Spectroscopie des photo-électrons X 44

2.2.3 Angle de contact 46

2.2.4 Spectroscopie UV-visible 47

2.2.5 Chromatographie en phase gazeuse 48

3 Étude du greffage d'une fonction alkyle amine sur des surfaces d'électrodes de plomb .. 51

3.1 Greffage électrochimique 51

3.1.1 Voltampérométrie cyclique 52

3.1.2 Chronoampérométrie 57

3.2 Caractérisation physico-chimique des électrodes modifiées 63

3.2.1 Microscope électronique à balayage 64

3.2.2 Spectroscopie du photoélectron X 66

3.2.3 Angle de contact 72

3.3 Conclusion 74

4 Électro-réduction du CO_2 75

4.1 Électrode de Plomb non modifié 75

4.1.1 Plomb électropoli 75

4.1.2 Plomb électropoli réduit 78

4.2 Performance des électrodes modifiées pour l'électroréduction du CO_2 80

4.3 Étude de la sélectivité et de l'activité en fonction du taux de greffage de 4-ABA 84

4.4 Étude de la sélectivité et de l'activité en fonction du potentiel 85

4.5 Influence de l'amine sur l'efficacité faradique et de l'activité 89

4.6 Caractérisation des électrodes par spectroscopie du photoélectron X après électroréduction du CO_2 93

5 Conclusion 96

Bibliographie 99

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Moyenne de la concentration du CO_2 dans l'atmosphère durant les 50 dernières années [2]. 17

Figure 1.2 : Méthode de valorisation du CO_2. Établi à partir de [4, 5]. 18

Figure 1.3 : Capture du CO_2 par les groupements amines du polyéthylènimine [9]. 19

Figure 1.4 : Schéma du procédé d'électroréduction du CO_2 [11]. 21

Figure 1.5 : Schéma réactionnel de la réaction d'électroréduction du CO_2 [15]. 24

Figure 1.6 : Exemple de complexe du type Ni(cyclam) (R=H ou Me) a), [Re(bpy)(CO)3X] (X=Cl) b) [34, 35]. 27

Figure 1.7: Schéma réactionnel de la réduction du CO_2 en méthanol avec des ions pyridium [35]. 28

Figure 1.8: Calcule DFT d'une électrode de cuivre avant (bleu) et après modification par la glycine(rouge) [37]. 29

Figure 1.9: Formation du cation nitrosyle(a), formation du sel de diazonium(b)[38]. 30

Figure 1.10: Principe du greffage électrochimique (avec R= NO_2, CH_3, Cl^-, etc.). 32

Figure 1.11: Différentes voies menant à la formation d'une multicouche [62]. 33

Figure 1.12 : Voltammogrammes cycliques (premier et cinquième cycle) dans 2 mM AEAD sel de diazonium dans ACN + 0,1M NBu_4BF_4 (a) électrode d'or et (b) électrode de carbone vitreux à 0,1 V / s [64]. 34

Figure 1.13 : Chronoampérogrammes d'une électrode d'or dans une solution de sel de diazonium: tétrafluoroborate de 4-diméthylaminobenzènediazonium 0,1 M dans l'acétonitrile en présence $(C_4H_9)_4NBF_4$[66]. 35

Figure 1.14 : Schéma de principe de l'électroréduction du CO_2 par des surfaces de plomb modifié avec des alkyles amines. 36

Figure 2.1: Cellule électrochimique utilisée pour le polissage électrochimique. 38

Figure 2.2: Image MEB d'une surface de plomb brut sans aucune modification (a), après électropolissage électrochimique (b). 39

Figure 2.3: a) Cellule électrochimique cylindrique utilisée dans les expériences de greffage électrochimique (b) schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes. 40

Figure 2.4: Voltamogramme cyclique de 4 électrodes de carbone vitreux différentes avec une solution de 4-ABA 2 mM après 2, 5, 30 et 60 min de diazotation. 41

Figure 2.5: Cellule électrochimique en H utilisée dans les expériences de réduction du CO_2. 42
Figure 2.6: Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [68]. 44
Figure 2.7: Représentation schématique de l'émission des électrons en spectroscopie des photo-électrons.[68]..... 45
Figure 2.8 : Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une plaque de verre, une électrode de plomb après polissage manuel, après polissage électrochimique et modifiée par formation d'un film de 4-ABA..... 47
Figure 2.9: Spectres UV-visible de solution de formate ayant diverses concentrations (a) et courbe de calibration utilisés pour la quantification de ces mêmes formates (b). 48
Figure 2.10: Calibration du GC pour la colonne 1 MSSA (a) et pour la colonne 2 PPQ (b) 49
Figure 3.1: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution 0.1M H_2SO_4 contenant 2 mM d'amine et 2 mM de $NaNO_2$, vitesse de balayage 10 mV/s. La nature des amines est indiquée sur la figure. 52
Figure 3.2: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de plomb dans une solution 0.5M HCl, (vitesse de balayage 10 mV/s). 54
Figure 3.3: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de plomb dans une solution 0,5M HCl (a), une solution de 0,5mM HCl contenant 2mM d'amine et 2 mM de $NaNO_2$ (b), (c), (d). Vitesse de balayage 10 mV/s. 55
Figure 3.4: Chronoampérogrammes de l'électrode de plomb lors du greffage électrochimique d'AEA (a), 4-ABA (b) et AEA (c). La concentration de la solution de sels de diazonium est de 2 mM 57
Figure 3.5: Chronoampérogrammes enregistrés lors du greffage électrochimique de (a) AEA, (b) 4-ABA et (c) 3-ABA, sur une électrode de plomb en fonction de la concentration de l'amine. Le taux de recouvrement de la surface de plomb en fonction de la concentration en amine est montré en (d)..... 61
Figure 3.6: Schéma de greffage de 3-ABA(a) et 4-ABA(b). 63
Figure 3.7 : Image MEB d'une électrode de plomb non modifiée (a), modifiée avec 1 mM (b), 5 mM (c), 10 mM (d) et 15 mM (e) de 4-ABA à un grossissement de 5000 X. 64
Figure 3.8 : Image MEB d'une électrode de plomb modifiée avec 10 mM (a) et 15mM (b) 4-ABA à un grossissement de 50000X. 65

Figure 3.9 : Image MEB d'une coupe transversale d'une électrode de plomb modifiée avec 5 mM (a) et 10mM (b) 4-ABA à un grossissement de 50.00K X. 66
Figure 3.10: Spectres de survol SPX de la surface d'une électrode de plomb électropoli et après électrogreffage de l'un des trois amines avec un taux de greffage de 6 x 10^{-7} mol.cm^{-2}. 67
Figure 3.11 : Spectres à haute résolution du plomb (Pb 4f) (a), oxygène (O1s) (b) et carbone (C1s) (c) d'une électrode de Pb non modifiée. 68
Figure 3.12 : Spectres à haute résolution de plomb (Pb 4f) (a), oxygène(O1s) (b),carbone(C1s) (c) et d'azote (N 1s) (d) pour une électrode de Pb-NMR et une électrode de Pb modifié par AEA, 4-ABA et 3-ABA 6 x 10^{-7} mol.cm^{-2} 71
Figure 3.13: Angle de contact sur une électrode de plomb électroploli avant (a) et après électrogreffage d'AEA (b) ,4-ABA (c) et 3-ABA (d). La goutte est constituée d'eau dé ionisé. 72
Figure 4.1: VCs d'une électrode de plomb électropoli dans $KHCO_3$ 1M saturé en CO_2 (ligne continue) et en Ar (ligne discontinue). 76
Figure 4.2 : CA d'une électrode de plomb électropoli dans une solution de 1 M $KHCO_3$ saturé on CO_2(a) et efficacité faradique (FE) pour la production de H_2 (b). 77
Figure 4.3: Efficacité faradique pour la production de formates lors de la réduction du CO_2 sur une électrode de plomb électropoli dans $KHCO_3$ 1M saturé en CO_2. 78
Figure 4.4: CA d'une électrode de plomb électropoli (Pb-NME) et une électrode de plomb électropoli puis réduite (Pb-NMR) dans une solution de 1M $KHCO_3$ saturée en CO_2. 79
Figure 4.5: Efficacité faradique pour la production de formates lors de la réduction du CO_2 sur une électrode de plomb électropoli réduit dans $KHCO_3$ 1M saturé en CO_2. 80
Figure 4.6: VCs d'électrodes de plomb modifiées avec AEA, 4-ABA, 3-ABA. Les VCs ont été mesurés dans l'Argon (a, b, c) et dans le CO2 (d, e, f) à une vitesse de balayage de 5mV.s^{-1} dans du $KHCO_3$ 1M. 81
Figure 4.7: Densité de courant en fonction de taux de greffage de AEA (a) ,4-ABA (b) et 3-ABA (c) dans l'Argon (rouge) et le CO_2 (noir). La différence entre les deux mesures est également montrée (bleu). Les valeurs de courant ont été prises à un potentiel de -1,09V vs ERH. 83
Figure 4.8: CA (a) et efficacité faradique pour la production de formates lors de la réduction du CO_2 (b) sur une électrode de plomb modifié avec différentes concentrations de 4-ABA dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2. 85
Figure 4.9 : Résultats d'électrolyse pour la réduction du CO_2 effectuée à différentes valeurs du potentiel pour une électrode une électrode de Pb modifié avec 4-ABA et un taux de recouvrement

de 6x10^{-7} mol.cm^{-2} (a), efficacité faradique pour la production de formates (b) dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2,densité du courant partiel de formate (c). 87

Figure 4.10 : Analyse de Tafel pour une électrode de plomb non modifié (a) et une électrode de plomb modifiée par 4-ABA 6 X 10^{-7} mol.cm^{-2} (b)**.** 88

Figure 4.11 : Structure chimique d'AEA, 4-ABA, 3-ABA et 4-NB**.** 90

Figure 4.12: Taux de recouvrement de la surface de plomb en fonction de la concentration d'AEA, 4-ABA, 3-ABA et 4-NB, spectre SPX de niveau N1s d'une électrode de plomb modifié avec 4-NB 6 x10^{-7} mol.cm^{-2}(b). 90

Figure 4.13: CA d'une électrode de plomb après modification par AEA, 4-ABA, 3-ABA et 4-NB(a). Efficacité faradique pour la production de formates(b). Le potentiel est de -1,09 V vs ERH dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2. 91

Figure 4.14: Schéma de délocalisation électronique dans un noyau aromatique. 92

Figure 4.15 : Spectres à haute résolution de plomb (Pb 4f) (a), oxygène (O1s) (b), carbone(C1s) (c) et azote (N 1s) (d) pour une électrode de Pb-NMR et des électrodes de Pb modifiées par AEA, 4-ABA et 3-ABA. Tous les spectres ont été acquis sur des électrodes ayant été utilisées pour effectuer l'électrolyse du CO_2. 95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Potentiels thermodynamiques de la réduction du CO_2 dans une solution aqueuse [14]..... 22

Tableau 1.2: Différents substrats modifiés par réduction des sels de diazonium 31

Tableau 3.1 : Taux de recouvrement en fonction du temps d'électrogreffage. Le potentiel de greffage est de -0,57 V vs ERH avec une concentration de 2mM d'amine. 59

Tableau 3.2: Taux de recouvrement en fonction du potentiel de la réaction d'électrogreffage d'AEA, 4-ABA et 3-ABA. Les taux de recouvrement ont été calculés après 60s de greffage de 2 mM d'amine. 60

Tableau 3.3 : Valeurs d'angle de contact mesurées pour deux taux de recouvrement 73

Tableau 4.1: Données tirées de la littérature sur la $RRCO_2$ effectuée sur du Plomb. 93

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1 22

Équation 1.2 22

Équation 1.3 23

Équation 2.1 40

Équation 2.2 42

Équation 2.3 48

Équation 2.4 49

Équation 3.1 59

LISTE DES ABRÉVIATIONS

4-ABA : 4-aminobenzylamine

3-ABA : 3-aminobenzylamine

AEA : 4-(2-Aminoethyl) aniline

ACN : acétonitrile

GES : Les gaz à effet de serre

CA : chronoampérométrie

VC : voltampérogramme cyclique

ERH : électrode réversible à hydrogène

ECS : électrode au calomel saturé

CG : chromatographie en phase gazeuse

MEB : microscope électronique à balayage

SPX : spectroscopie des photo-électrons X

1 Introduction

1.1 Contexte de l'étude

Les gaz à effet de serre (GES) sont présents naturellement dans l'atmosphère. L'effet de serre participe à la régulation énergétique et au maintien d'une température terrestre favorable à l'apparition et au maintien de la vie sur la surface de notre planète; sans eux, la température terrestre moyenne serait de l'ordre de -18°C. Cependant, en raison des activités humaines, la concentration des GES a considérablement augmenté depuis le siècle dernier ce qui soulève de nombreuses inquiétudes.

Étant donné que le CO_2 est un gaz à effet de serre, les théories sur le changement climatique expliquent en partie le réchauffement climatique par l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère. Depuis la révolution industrielle, les émissions anthropogéniques de CO_2 produisent un excès annuel de 3,9% de CO_2 dans le cycle naturel du carbone [1].

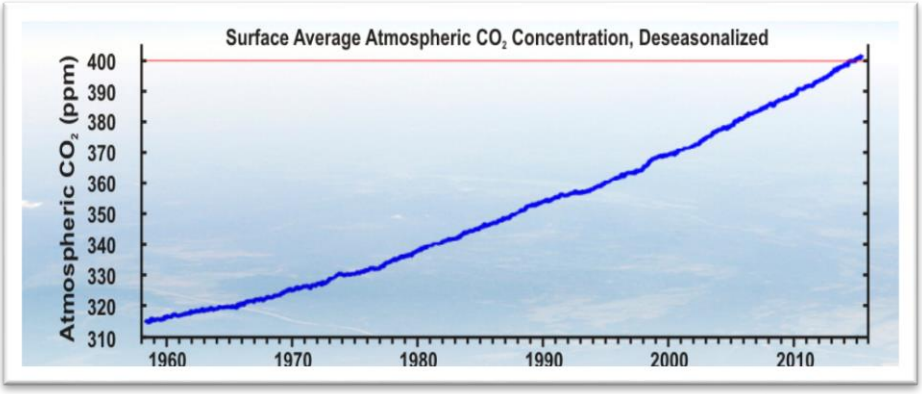

Figure 1.1 : Moyenne de la concentration du CO_2 dans l'atmosphère durant les 50 dernières années [2].

Avec une augmentation constante de la concentration du CO_2 dans l'atmosphère comme le montre la figure 1.1 (passant de 279,5 ppm en 1789 à 404,48 ppm en 2016) [3], la mise en place de nouvelles stratégies est nécessaire pour stabiliser voire réduire les émissions du CO_2. Il s'agit notamment d'augmenter l'efficacité

énergétique et de recourir plus largement aux énergies renouvelables telles que le solaire, l'éolien et hydroélectricité. Néanmoins, notre dépendance aux énergies fossiles, premiers émetteurs du CO_2, semble être inévitable pendant la majeure partie de ce siècle. Conséquemment, des stratégies de traitement du CO_2 au point d'émission doivent être développées.

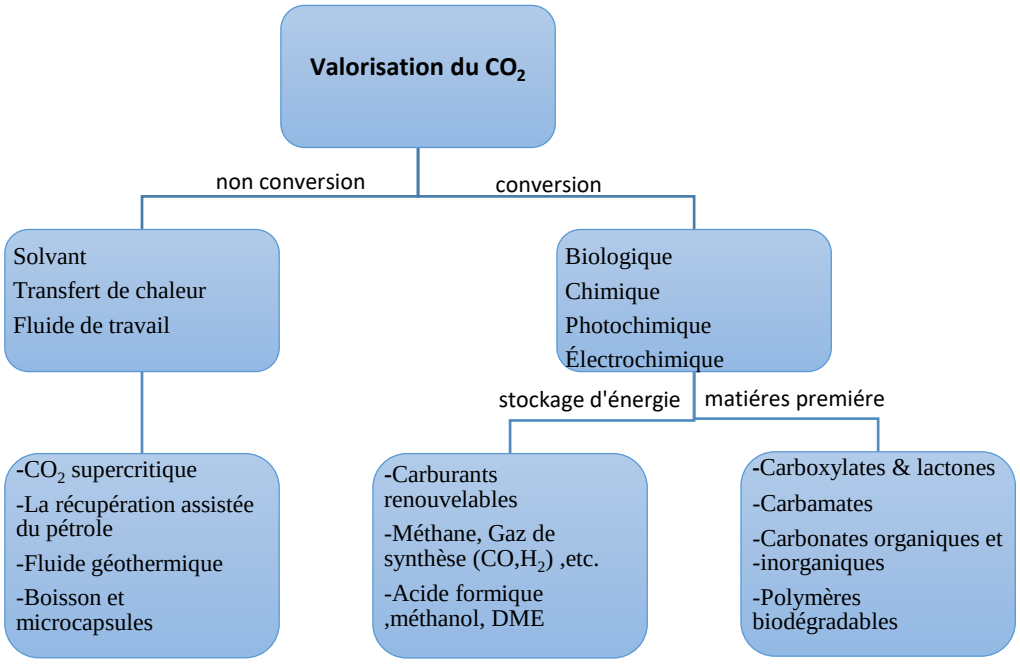

Figure 1.2 : Méthode de valorisation du CO_2. Établi à partir de [4, 5].

Jusqu'à présent, il existe deux principales approches à ce problème. La première correspond à la capture et la séquestration géologique du CO_2 dans les réservoirs souterrains pendant des milliers d'années avant qu'il ne soit éliminé par voie naturelle. Cette méthode est la plus utilisée par les industries de la production de ciment, les aciéries et les centrales de production d'électricité qui utilisent des combustibles fossiles. La deuxième stratégie consiste à valoriser le CO_2 et à l'utiliser comme matière première. Il s'agit toujours de le capter, mais au lieu d'être stocké, le CO_2 est réutilisé directement dans des applications industrielles ou après conversion par voie biologique, photochimique, chimique ou électrochimique pour produire des molécules à haute valeur ajoutée.

1.1.1 Capture du CO_2

Le CO_2 ne peut pas être directement utilisé à partir de l'atmosphère ou des sorties d'usine (aluminerie, cimenterie, centrale thermique). Pour l'exploiter, il faut d'abord le capturer puis le purifier. Plusieurs études ont été menées afin de développer et d'améliorer les procédés de capture du CO_2. Le CO_2 peut être capturé par le biais de solutions basiques (NaOH, KOH, amine), ce qui conduit à la formation de carbonates ou de carbamates dans le cas des amines [5]. L'utilisation de ces solutions rend difficile la récupération du CO_2, car une étape de traitement thermique à haute température est requise pour le libérer. D'autres matériaux ont été utilisés pour adsorber le CO_2 tel que les alumines, les MOFs (*Metal Organic Framework*) [6,7] et les zéolites, mais la sélectivité de ces matériaux laisse à désirer [7]. À cet égard, les méthodes de capture par des polymères contenant des groupements amines sont plus prometteuses, car elles possèdent le potentiel de capturer très sélectivement le CO_2 à partir de l'air ambiant à température et pression atmosphérique avant de le libérer facilement sans fournir beaucoup d'énergie [8]. La figure 1.3 présente le principe de capture du CO_2 par les amines.

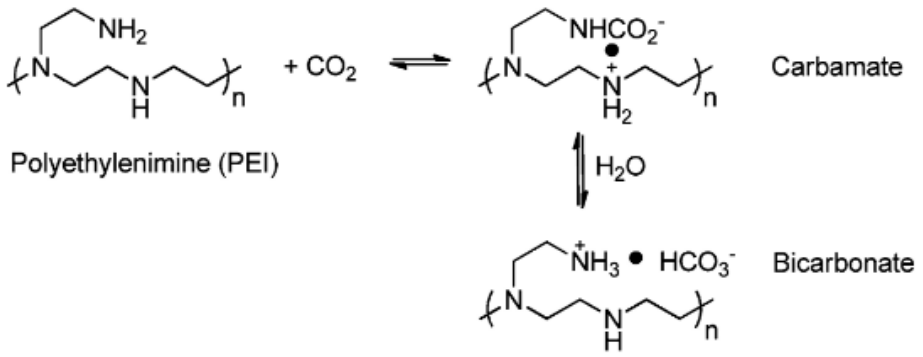

Figure 1.3 : Capture du CO_2 par les groupements amines du polyéthylènimine [9].

1.1.2 Utilisation du CO_2 sans conversion préalable

Tel quel, le CO_2 est utilisé principalement comme solvant, agent réfrigérant ou fluide de travail dans les industries alimentaires ou la récupération assistée de

pétrole. L'applicabilité de ces processus demeure toutefois limitée par la sécurité, l'espace et le coût.

1.1.3 Conversion du CO_2

La valorisation par conversion biologique utilise le CO_2 comme nutriment pour les organismes vivants, comme les algues, permettant ainsi de produire de la biomasse et d'effectuer la synthèse de produits d'intérêt (glucides, huiles et composés cellulosiques, etc.). L'efficacité de la photosynthèse est extrêmement limitée, inférieure à 1 %. L'utilisation de grands bassins ou d'espaces clos (photobioréacteurs) serait donc requise pour développer les technologies de conversion biologique [10].

Concernant les méthodes photochimiques, deux filières progressent simultanément, soit la photocatalyse directe du CO_2 par décomposition thermique en CO et la réduction du CO_2 dans des cellules électrocatalytiques (photoélectrocatalyse). Ces méthodes sont peu matures et affichent un faible rendement énergétique de l'ordre de 1% [4,5].

Une autre façon de convertir les molécules du CO_2 est de le réduire en produits à haute valeur ajoutée en utilisant des méthodes chimiques ou électrochimiques. Ces méthodes sont les plus prometteuses et elles atteignent des rendements similaires (jusqu'à 80-100 % selon le catalyseur employé). Néanmoins, l'électroréduction a l'avantage de requérir un équipement plus simple, puisqu'elle procède à des températures, pressions moins importantes et dans des milieux aqueux. Il s'agit de la méthode qui sera étudiée dans ce projet.

1.2 Électroréduction du CO_2

Le CO_2 est une molécule inerte extrêmement stable d'un point de vue thermodynamique. Elle représente la forme la plus oxydée du carbone. En conséquence, l'utilisation du CO_2 comme source de carbone nécessite de fournir de l'énergie pour le réduire. L'utilisation des sources d'énergie renouvelable présente

une approche intéressante pour réduire électro-chimiquement la molécule du CO_2 et produire des molécules à haute valeur ajoutée, ce qui réduit potentiellement la dépendance aux énergies fossiles et diminue la concentration du CO_2 dans l'atmosphère.

Ces dernières années, la réduction électrochimique à température ambiante du CO_2 en un large éventail de produits a été étudiée en détail [5,6]. L'électrolyse du CO_2 à température ambiante se fait en ayant recours à de l'énergie électrique (électrons) et des protons rendus disponibles lors de l'oxydation d'un électrolyte directement au sein du réacteur.

1.2.1 Principe

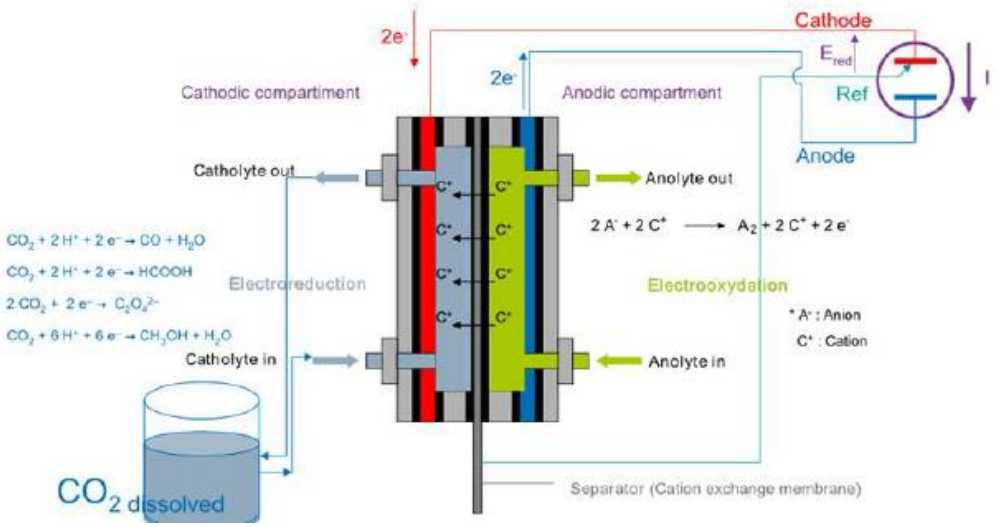

Figure 1.4 : Schéma du procédé d'électroréduction du CO_2 [11].

La figure 1.4 présente un exemple d'une cellule électrocatalytique pour l'électrolyse du CO_2. Le CO_2 est dissout dans l'électrolyte, puis réduit au niveau de la cathode grâce aux électrons fournis par l'énergie électrique appliquée. Une membrane sépare le compartiment cathodique du compartiment anodique permettant ainsi l'échange cationique (par exemple des ions H^+).

$$xCO_2 + (y + 2z)H^+ + ne^- \rightarrow [C_xH_yO_{2x-z}]^{y+2z-n} + zH_2O$$ Équation 1.1

L'équation 1.1 montre la réaction de réduction du CO_2 en général, et plusieurs produits carbonés peuvent être obtenus par la réduction électrochimique du CO_2. Un apport significatif d'énergie est nécessaire, sous forme d'énergie électrique, qui est convertie ensuite en énergie stockée dans les liaisons chimiques des composés produits. L'énergie à fournir pour faire démarrer la réaction est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G = nFE^0$$ Équation 1.2

avec n le nombre de moles d'électrons mis en jeu dans la réaction en mol; F la constante de Faraday en 96485C.mol^{-1} et E^0 le potentiel thermodynamique de la réaction en V.

Tableau 1.1: Potentiels thermodynamiques de la réduction du CO_2 dans une solution aqueuse [14].

Demi-réactions électrochimiques	***E_0/V vs NHE***
$CO_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow HCOO^-$	-0,199
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0,109
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0,071
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	+0,030
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	+0,169

Les potentiels thermodynamiques de la réduction du CO_2 en différents types de produits chimiques tels que le CO, des acides, des alcools et des hydrocarbures sont présentés dans le tableau 1.1. Cependant, pour atteindre de densités de courant significatives, les catalyseurs actuels doivent opérer à des potentiels beaucoup plus négatifs en raison de l'ajout de la surtension et de la chute ohmique due au montage ou à l'électrolyte, ce qui contribue à diminuer l'efficacité énergétique du procédé.

Le potentiel appliqué permettant la réduction électrochimique du CO_2 est donc présenté dans l'équation 1.3.

$$E_{app} = E_{thermo} + RI + \eta \qquad \text{Équation 1.3}$$

avec E_{thermo} le potentiel thermodynamique, RI est la chute ohmique et η est la surtension.

1.2.2 Mécanisme

L'électroréduction du CO_2 est un processus complexe et de nombreux chemins réactionnels sont possibles. La première étape commune à tous les mécanismes de réaction est la formation de l'intermédiaire radicalaire $CO_2^{\bullet -}$ qui a lieu lors du premier transfert d'électron. Si le catalyseur a des difficultés à briser la liaison C=O, la formation de formate ou d'acide formique sera observée. Dans le cas contraire, l'intermédiaire CO_{ads} est formé. La désorption de cet intermédiaire permet la formation de monoxyde de carbone. Comme le montre la figure 1.5, d'autres produits peuvent être issus du CO_{ads} tels que l'éthanol, le méthane, l'éthylène, etc. La formation des hydrocarbures comme l'éthylène et le propane nécessite une recombinaison de deux ou trois atomes de carbone adsorbés à la surface du catalyseur, ce que requiert une énergie de réaction favorable et des sites actifs suffisants pour que la réaction soit envisageable. Pour que la formation des alcools soit possible, une rupture de la liaison C=O doit intervenir à la dernière étape.

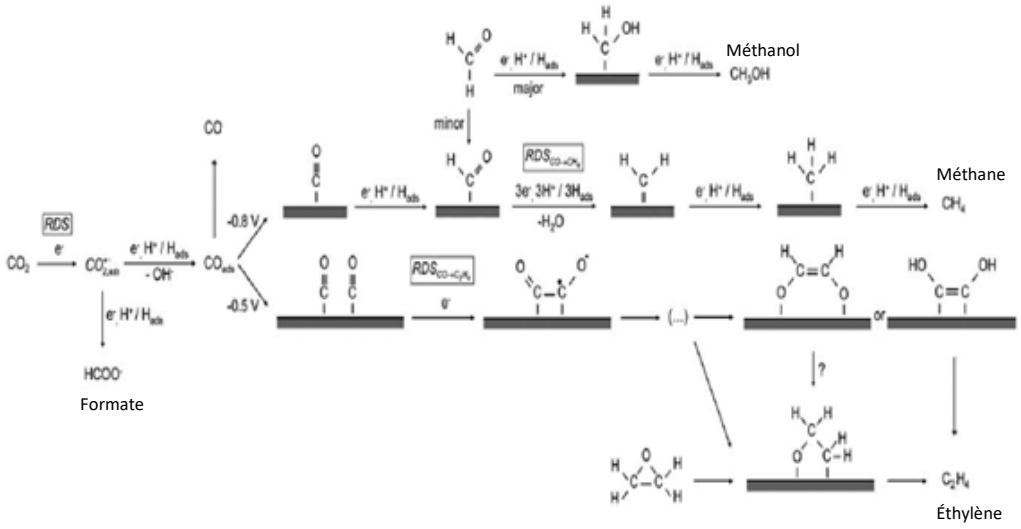

Figure 1.5 : Schéma réactionnel de la réaction d'électroréduction du CO_2 [15].

Par ailleurs, l'activité catalytique et le potentiel appliqué, la nature du produit formé et la sélectivité de la réaction de réduction du CO_2 sont fortement liés à la nature du catalyseur utilisé. D'autres facteurs comme le pH, la nature de l'électrolyte, la pression et la température peuvent aussi influencer la réaction de réduction duCO_2.

1.2.3 Le pH

L'effet du pH sur la réaction de réduction du CO_2 a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. La solubilité de la molécule du CO_2 diminue dans les solutions basiques. Cependant le rendement faradique de la réduction du CO_2 diminue également avec l'augmentation de l'acidité de la solution électrolytique qui favorise la réaction parasite de dégagement d'hydrogène. Pour cette raison, de nombreuses études utilisent du carbonate de potassium ($KHCO_3$) comme solution électrolyte aqueuse en raison de ses propriétés tampons qui empêche les grandes variations du pH. Le pH de cette solution est généralement compris entre 6 et 8 pour des concentrations du carbonate de potassium allant de 0,04 à 2 M.

1.2.4 Température et pression.

La faible solubilité du CO_2 dans l'eau dans des conditions de pression et de température ambiante est l'un des principaux défis qui doivent être surmontés. Une façon de remédier à ce problème est d'augmenter la pression et de diminuer la température afin d'augmenter la pression partielle du CO_2 en solution aqueuse selon la loi d'Henry [12].

1.2.5 Les électrocatalyseurs

Systèmes à base métallique

Les électrocatalyseurs métalliques utilisés pour la réduction du CO_2 peuvent être regroupés en quatre familles. Le premier groupe comprend l'or, l'argent et le zinc, qui produisent uniquement du monoxyde de carbone avec une grande efficacité faradique [14, 15]. Le deuxième groupe inclut les métaux ayant une faible surtension pour la réaction de dégagement d'hydrogène tels le platine et le nickel [17]. Ces catalyseurs produisent aussi du monoxyde de carbone qui agit ensuite comme un poison pour inhiber la réaction de réduction du CO_2. Le troisième groupe est composé uniquement de cuivre, le seul métal qui a montré une capacité à produire des hydrocarbures avec un rendement raisonnable [16, 17, 18]. Le mélange d'hydrocarbures obtenu est principalement composé de méthane (CH_4), d'éthylène (C_2H_4), d'éthane (C_2H_6) et de propène (C_3H_6). Diverses études ont été menées, notamment avec des électrodes de cuivre nanostructuré, pour améliorer l'activité et la sélectivité envers les hydrocarbures, mais malheureusement les produits majoritairement formés demeurent le méthanol, l'acide formique, le monoxyde de carbone et l'hydrogène [17,19].

Finalement, le dernier groupe est composé des catalyseurs ayant une surtension élevée pour la réaction de dégagement de l'hydrogène tels le mercure, le cadmium, le plomb, le bismuth ou l'étain. Ces catalyseurs ont de la difficulté à briser la liaison C=O ce qui permet de former un produit unique, le formate ou l'acide formique selon le pH de la solution d'électrolyte [15, 20, 21]. Ce dernier groupe présente

l'avantage d'avoir une grande sélectivité envers le formate. Ils produisent uniquement du formate et de l'hydrogène. Ainsi, l'acide formique pourrait être utilisé dans l'industrie du textile, le nettoyage des diffuseurs à air dans les systèmes d'aérations, ou comme agent de conservation pour le cuir. Il est également utilisé comme produit chimique dans l'alimentation ou comme carburant dans les piles à combustible [23]. En effet, l'utilisation directe de l'acide formique dans les piles à combustible a été largement étudiée dans la littérature, et présente de nombreux avantages comparativement aux piles à combustible au méthanol, tels un potentiel de circuit ouvert supérieur et un phénomène de « crossover » nettement inférieur [24]. De plus, le développement de nouveaux catalyseurs pour retourner l'acide formique en hydrogène et CO_2 présente une solution idéale pour stoker l'hydrogène facilement et en toute sécurité [22, 23].

En résumé, la réduction électrochimique du CO_2 sur des électrodes métalliques est une voie prometteuse pour valoriser le CO_2. Par contre, deux points majeurs doivent encore être améliorés. D'abord, la désactivation de la surface de l'électrode qui survient rapidement et qui conduit à une baisse significative du rendement de la réaction pour ne produire que de l'hydrogène [27]. Ensuite, la grande surtension d'activation requise pour que la réaction de réduction du CO_2 se produise. Des nombreuses études ont été menées pour réduire cette surtension et surmonter le problème de la stabilité des électrodes métalliques comme le décrivent plusieurs articles et revues. Pour ce faire, différentes morphologies et structures ont été étudiées [17, 29], et des combinaisons des dérivés d'oxyde et d'alliages métalliques ont été également utilisées [30, 31]. D'autres efforts ont été dirigés vers le développement d'autre type de catalyseurs tels les complexes métalliques et ceux à base d'azote.

Les complexes métalliques

Les complexes métalliques réduisent la barrière d'énergie d'activation pour le premier processus de transfert d'électrons en raison de la liaison établie entre la molécule du CO_2 et le ligand ou l'atome métallique central. Cette liaison perturbe la configuration électronique du CO_2 et rend la molécule plus réactive. La plupart

des complexes métalliques étudiés donnent des produits de réduction à deux électrons et deux protons, souvent le CO et plus rarement l'acide formique. Des composés à plus bas degré d'oxydation, comme le méthanol, peuvent être aussi obtenus, mais plus rarement [25,26]. Les complexes métalliques peuvent être utilisés directement en solution (catalyse homogène) ou après immobilisation sur une électrode de travail (catalyse hétérogène). L'avantage de la catalyse hétérogène est la possibilité d'utiliser différents milieux aqueux et non aqueux, la facilité de recycler l'électrolyte et la stabilité des électrodes de travail. De nombreux complexes de métaux de transition ont été rapportés dans la littérature depuis 1975. Des complexes à base de Ni, Cu, Co, Re, Fe, Pd, etc. avec des ligands de types bi-pyridine ou polymère amine ont prouvé leurs bonnes propriétés catalytiques pour la réduction du CO_2. Ce type de catalyseurs possède l'inconvénient de produire exclusivement du CO [15, 25]. La figure 1.6 présente des exemples de complexes métalliques.

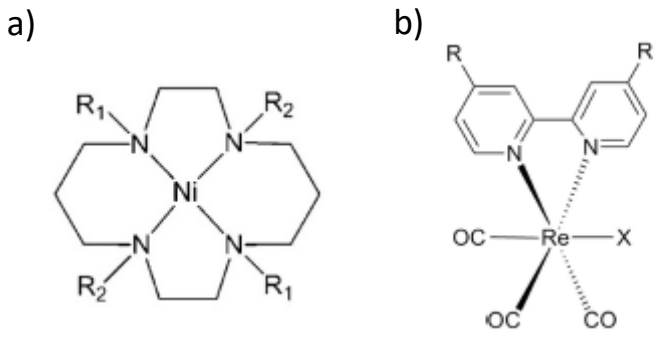

Figure 1.6 : Exemple de complexe du type Ni(cyclam) (R=H ou Me) a), $[Re(bpy)(CO)_3X]$ (X=Cl) b) [34, 35].

Les catalyseurs à base d'azote

L'utilisation de pyridine protoné dans la solution électrolytique a permis de réduire efficacement le CO_2 en méthanol et en acide formique sur des électrodes métalliques ou semi-conductrices [31]. En présence de pyridine, une efficacité faradique pour la réduction du CO_2 en méthanol de 30 % a été obtenue sur une électrode de palladium dans l'eau et de 22% sur une électrode de Pt [35]. Le mécanisme de réduction du CO_2 en méthanol avec des ions pyridium sur une électrode de platine est illustré dans la figure 1.7.

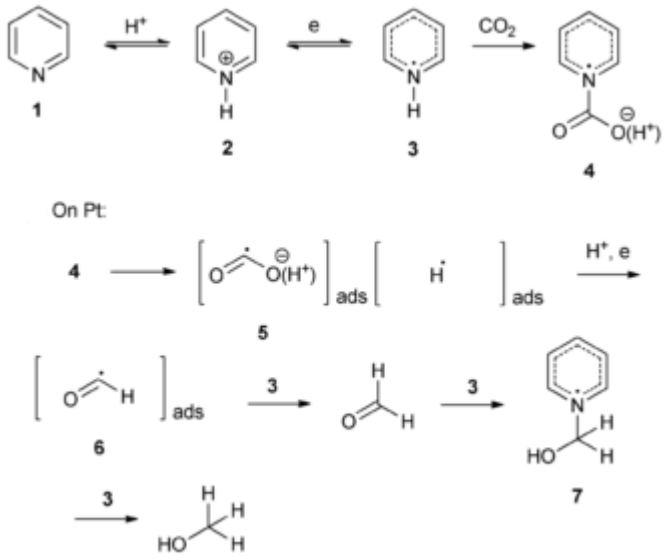

Figure 1.7: Schéma réactionnel de la réduction du CO_2 en méthanol avec des ions pyridium [35].

L'utilisation des électrodes de carbone avec une solution riche en ions pyridinium ne conduit pas à la formation de produits à haute valeur ajoutée, ce qui indique que la nature de l'électrode de travail joue un rôle important dans la réaction de réduction du CO_2 avec ce type de catalyseurs [35]. D'autres molécules riches en azote ont été testées pour la réaction de réduction du CO_2 tels que l'imidazole, le tetralkylammonium, etc.[1, 29]. En comparaison avec les catalyseurs et les complexes métalliques, l'électroréduction du CO_2 par le biais de ces molécules azotées n'est pas bien étudiée.

Récemment, de nouvelles électrodes de cuivre fonctionnalisées par des groupements amines ont été utilisées pour réduire le CO_2 en hydrocarbure [37]. Une amélioration remarquable de l'efficacité faradique ainsi que de la densité de courant partielle pour la formation des hydrocarbures a été observée pour diverses électrodes du Cu après modification par des aminoacides. Cette méthode de modification supprime la réaction de dégagement de l'hydrogène et améliore l'efficacité faradique des hydrocarbures produits. Les calculs théoriques DFT révèlent que la formation de liaison hydrogène entre CHO* et $-NH_3^+$ conduit à une stabilisation de l'intermédiaire CHO*, ce qui conduit à l'amélioration de la sélectivité pour la réduction du CO_2.

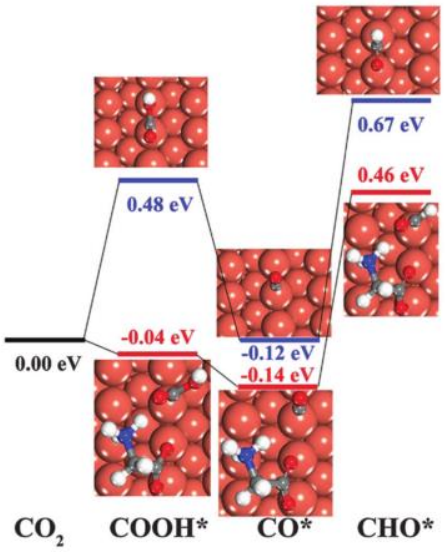

Figure 1.8: Calcule DFT d'une électrode de cuivre avant (bleu) et après modification par la glycine(rouge) [37].

Les résultats obtenus révèlent que la combinaison de la fonction amine avec les propriétés électrocatalytiques des métaux semble être une voie prometteuse pour surmonter les problèmes des catalyseurs actuels et améliorer l'efficacité faradique pour la réaction de réduction du CO_2. Il s'agit de ce type de catalyseur qui sera étudié dans ces travaux de mémoire de maîtrise.

1.3 Le greffage électrochimique par réduction de sels de diazonium

Les fonctions amines peuvent être immobilisées sur la surface des électrodes métalliques par plusieurs méthodes. On parle alors de fonctionnalisation des électrodes. Parmi ces méthodes de fonctionnalisation les plus communes se retrouvent l'adsorption chimique, le greffage par oxydation des amines ou par réduction de sels de diazonium. La première méthode est limitée par la stabilité des films aminés déposés sur l'électrode. En revanche, pour les deux autres méthodes, une liaison covalente s'établit entre l'électrode et les molécules greffées. Les seuls matériaux qui peuvent être utilisés dans le cas de modification par oxydation des amines sont ceux qui sont résistants à l'oxydation ce qui restreint leur utilisation.

Cette section présente donc les principes de base du greffage électrochimique, en plus de donner un aperçu des paramètres pouvant être contrôlés lors de ce procédé.

1.3.1 Formation et stabilité des sels de diazonium

Les sels de diazonium aromatiques ($ArN_2^+ X^-$) sont facilement synthétisés à partir de l'amine correspondante et du nitrite de sodium ($NaNO_2$) en milieu acide ou de tert-butylnitrite ($(CH_3)_3CNO_2$) en milieu organique. Le mécanisme de formation du cation nitrosyle et du cation diazonium en milieu aqueux est illustré dans la figure 1.9. Dans une première étape, le nitrite de sodium réagit en milieu acide pour former le cation nitrosyle. La seconde étape est la réaction de diazotation qui a lieu par l'action du cation nitrosyle sur l'amine primaire. Cela conduit à la formation du sel de diazonium correspondant [38].

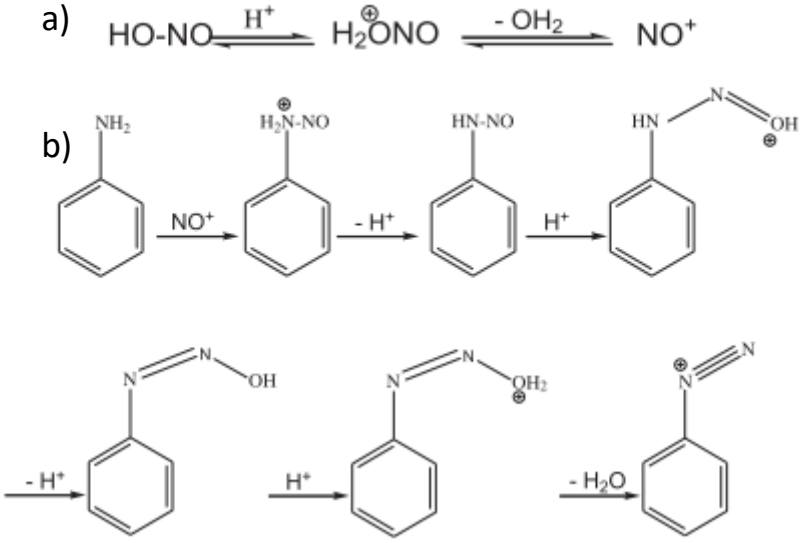

Figure 1.9: Formation du cation nitrosyle(a), formation du sel de diazonium(b)[38].

L'inconvénient majeur des sels de diazonium est leur instabilité. En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas stables dans des solutions avec des pH supérieurs à 3, et leurs stabilités diminuent avec le temps et la température. De plus, le cation nitrosyle se dégrade en monoxyde d'azote. Pour cette raison, il est important que la solution de nitrite de sodium soit fraîchement préparée si elle est faite en milieu

acide, mais il est préférable de la préparer dans de l'eau dé ionisé et de la garder au réfrigérateur.

1.3.2 Réduction de sels de diazonium

Le mécanisme impliqué lors de la réduction des sels de diazonium fait intervenir le radical aryle produit par la réduction du cation diazonium à la surface d'un substrat avec la libération de la molécule azotée. Le radical ainsi formé peut ensuite s'attacher à la surface de manière covalente et former une couche organique de groupements aryles substitués par une variété de groupements R.

Le premier substrat ayant été modifié par réduction des sels de diazonium a été le carbone vitreux. Par la suite, plusieurs recherches ont révélé que presque toutes les catégories de substrats peuvent être modifiées par greffage des sels de diazonium (voir tableau 1.2).

Tableau 1.2: Différents substrats modifiés par réduction des sels de diazonium

Catégorie du substrat	***Référence***
Carbone vitreux	[39][40][41]
Graphène	[42]
Carbone nanotubes	[43]
Diamant	[44]
Semi-conducteurs	[45][46][47]
Métaux	[48][49][50] or[41][51][52], platine[49], argent, fer [53],cuivre [53],etc.
Oxydes conducteurs	ITO, TiO_2, TiO, SnO_2[54]
Nitride	TiN, TaN[54]
Polymères	PTFE[55]

Cette réaction est facile et ne nécessite pas de conditions particulières. Elle peut être produite d'une manière spontanée, par photochimie [56], ultrasons, chauffage, micro-onde [57] et électrochimie[58]. C'est cette dernière méthode qui nous intéresse et qui sera utilisée pour modifier les surfaces de nos substrats.

1.3.3 Greffage électrochimique

Le greffage électrochimique se fait selon un mécanisme redox dans lequel l'électrode de travail réagit comme un agent réducteur et le sel de diazonium comme un oxydant. En effet, l'apport des électrons de l'électrode de travail permet la réduction du sel de diazonium en radical aryle. Le radical aryle formé réagit ensuite avec la surface de l'électrode en formant une liaison covalente. La figure 1.10 illustre le principe du greffage électrochimique.

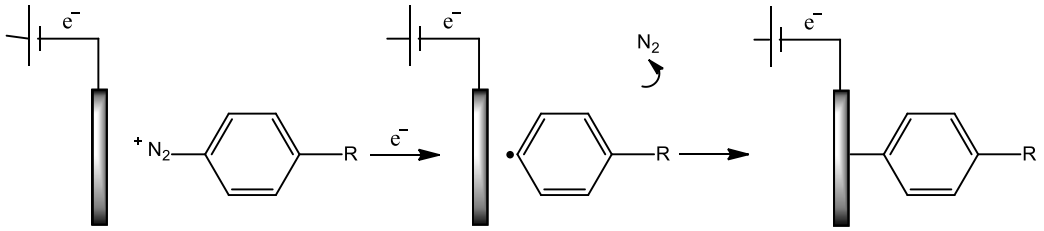

Figure 1.10: Principe du greffage électrochimique (avec R= NO_2**,** CH_3, Cl^-, etc.).

Les conditions expérimentales telles le solvant, le substrat, le temps de réaction, la concentration en sel de diazonium et le potentiel de réduction permettent de contrôler l'épaisseur des films greffés. Un film organique formé d'une monocouche ou d'une multicouche de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur peut être obtenu. La différenciation entre une monocouche et une multicouche se base sur le calcul du taux de recouvrement Γ (mol.cm^{-2}). Selon le modèle moléculaire, une valeur théorique de Γ de l'ordre de 1,35 10^{-9} mol.cm^{-2} a été calculée pour la formation d'une monocouche compacte de nitrobenzène [59]. Dans tous les cas, le film formé est greffé sur le substrat par des liaisons covalentes. La nature covalente de ces liaisons aryle-substrat a été démontrée par la résistance à l'ultrason. Plusieurs techniques telles que l'SPX, IR, AFM, ToF–SIMS et la mesure de l'angle de contact ont été utilisées pour caractériser les surfaces modifiées par les sels de diazonium [60].

De point de vue du mécanisme, différentes voies réactionnelles ont été proposées pour la formation des multicouches. Le mécanisme principal est lié à la formation de radicaux aryles (voie a). Après greffage sur la surface de l'électrode, les radicaux aryles peuvent réagir avec les molécules déjà greffées par substitution radicalaire

pour former des films de polyaryle. Les deux autres chemins possibles et présentés dans la figure 1.11 sont l'attaque électrophile soit d'un sel de diazonium non décomposé en radical aryle (voie b), soit des cations aryle formés en lieu des radicaux (voie c) sur les molécules greffées à la surface de l'électrode.

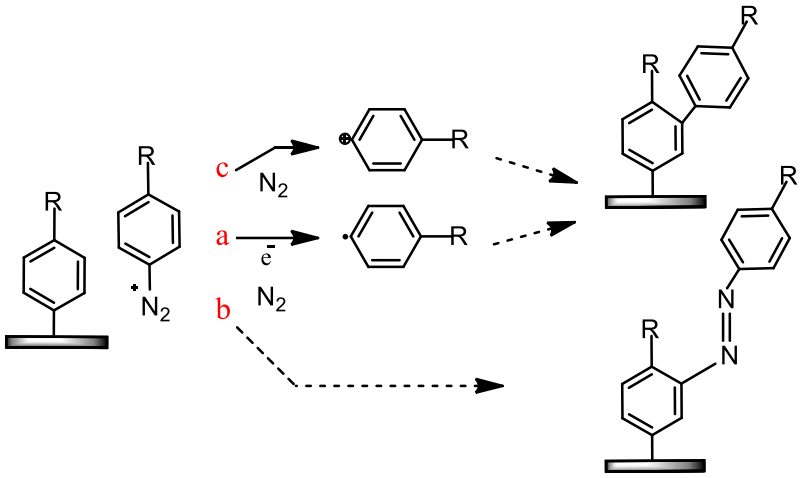

Figure 1.11: Différentes voies menant à la formation d'une multicouche [61].

Le greffage par réduction des sels de diazonium a été étudié pour de nombreuses applications telles que la protection contre la corrosion, l'électronique moléculaire, l'immobilisation de glucose oxydase sur GCE et la fabrication des capteurs. Selon l'application désirée, des monocouches ou des multicouches de sels de diazonium ont été greffées. Plusieurs études ont été menées pour contrôler l'épaisseur de la couche greffée. La première stratégie consiste à contrôler l'épaisseur de la couche déposée par le suivi de la concentration de sel de diazonium mis en solution et la mesure de la charge résultante. La seconde approche est d'utiliser des molécules ayant un fort encombrement stérique. Le blocage de certaines parties réactives des aryles par les groupements encombrants empêche la polymérisation de s'effectuer et résulte en la formation d'une monocouche [62]. Une dernière stratégie est l'utilisation d'un tueur de radicaux tel le DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. L'étude menée par Menanteau, Livellain et Breton a montré que l'injection de ce composé à faible concentration peut limiter la polymérisation et conduire à la formation d'une monocouche [61].

D'un point de vue expérimental, deux méthodes électrochimiques ont été utilisées pour greffer les sels de diazonium. La première méthode est la voltamétrie cyclique (VC). Cette méthode est la plus discutée dans la littérature. L'utilisation de la VC permet de déterminer le potentiel de réduction du sel de diazonium. Un signal typique de réduction des sels de diazonium est présenté sur la figure 1.12.

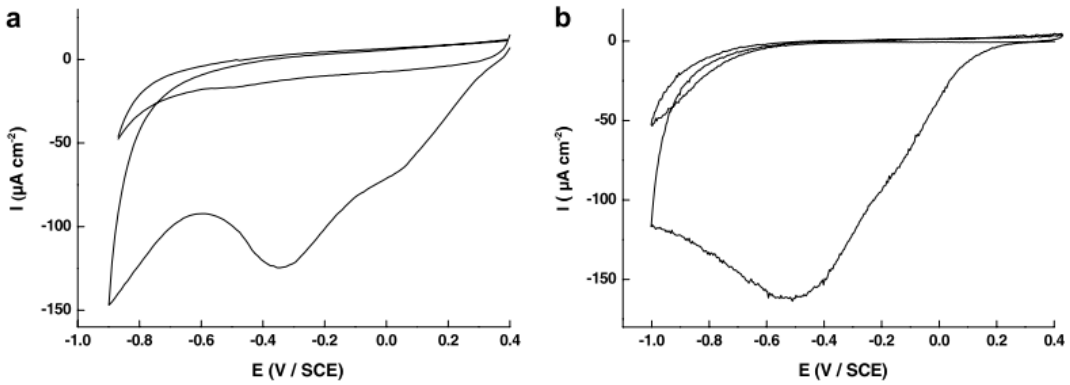

Figure 1.12 : Voltammogrammes cycliques (premier et cinquième cycle) dans 2 mM AEA sel de diazonium dans ACN + 0,1M NBu_4BF_4 (a) électrode d'or et (b) électrode de carbone vitreux à 0,1 V / s [63].

Au premier cycle, les réponses voltammétriques présentent un pic cathodique attribué à la réduction du cation de diazonium sur la surface de l'électrode. Après le cinquième cycle il y a disparition de ce pic de réduction indiquant la formation d'une couche organique à la surface de l'électrode de carbone. Ceci entraine la diminution de la conductivité électronique de l'électrode et le blocage de la réaction de greffage. Pour un même sel de diazonium, le potentiel de réduction dépend de la nature de l'électrode, des conditions opératoires, le prétraitement de la surface de l'électrode et la solution d'électrolyte utilisée [11, 32].

La seconde méthode est la chronoampérométrie. Une fois connu, le potentiel de réduction d'un sel de diazonium peut être imposé pendant quelques secondes, voire quelques minutes, permettant le greffage des groupements aryle à la surface de l'électrode. La figure 1.13 montre un chronoampérogramme de réduction de sel de diazonium.

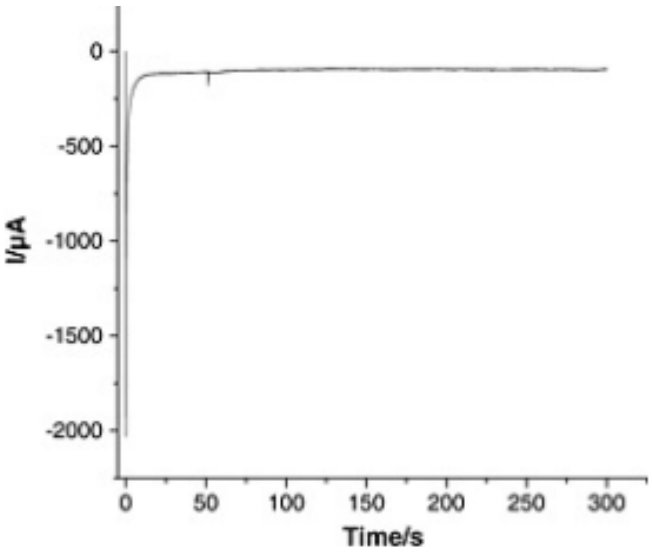

Figure 1.13 : Chronoampérogrammes d'une électrode d'or dans une solution de sel de diazonium: tétrafluoroborate de 4-diméthylaminobenzènediazonium 0,1 M dans l'acétonitrile en présence $(C_4H_9)_4NBF_4$[65].

1.4 Objectifs et présentation du projet de recherche

L'objectif principal de ce projet de recherche est de préparer un nouvel électrocatalyseur à base de plomb pour la réduction du CO_2. Ce catalyseur doit avoir une grande efficacité faradique pour la production de formate avec un potentiel de réduction faible et une bonne stabilité. Plus précisément, les travaux de ce projet de maîtrise porte sur la modification de la surface d'une électrode de plomb avec une fonction alkyle amine par greffage électrochimique des sels de diazonium. En greffant des groupes fonctionnels amine sur la surface du Pb, nous envisageons d'accélérer la conversion du CO_2 en formate et de stabiliser la surface de l'électrode. Cette approche est basée sur l'équilibre acido-basique connu entre la fonction amine et le CO_2. Cette interaction va permettre de stabiliser l'intermédiaire réactionnel $CO_2^{\bullet-}$, ce qui permettra de fournir moins d'énergie pour atteindre des rendements élevés en acide formique.

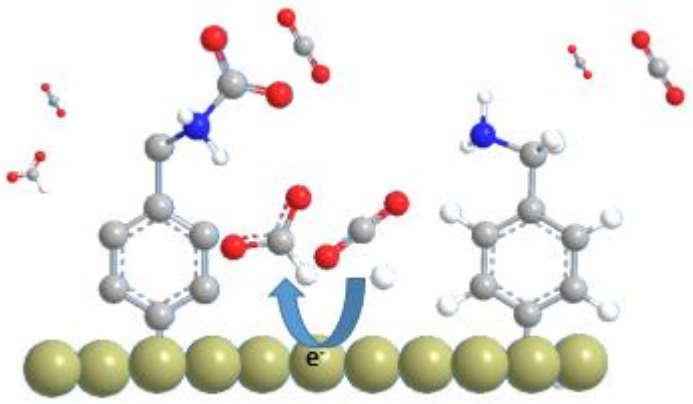

Figure 1.14 : Schéma de principe de l'électroréduction du CO_2 par des surfaces de plomb modifié avec des alkyles amines.

Ce mémoire de maîtrise est organisé en quatre chapitres. Dans ce premier chapitre, nous avons présenté un aperçu général sur les méthodes de valorisation du CO_2, notamment l'électroréduction du CO_2. Dans une seconde partie, nous avons donné un aperçu sur le principe de greffage électrochimique utilisé pour immobiliser les groupements alkyle amine sur la surface de plomb.

Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale. Les méthodes de préparation et de caractérisation des échantillons y sont expliquées, tout comme les méthodes de calculs de l'efficacité faradique de la conversion du CO_2 en formate. Les deux derniers chapitres présentent et discutent les différents résultats obtenus. Finalement, une conclusion générale terminera ce mémoire.

2 Méthodes expérimentales

2.1 Méthodes et montages électrochimiques

2.1.1 Préparation de l'équipement

Afin d'éviter toute contamination lors des greffages ou des analyses électrochimiques, les cellules employées ainsi que les autres pièces en verre (fioles jaugées, pipettes) ont été immergées dans l'eau régale (mélange 3:1 d'acide chlorhydrique 37% et d'acide nitrique 67-70 %), puis rincées abondamment à l'eau dé ionisé.

2.1.2 Préparation des substrats

Dans toutes les expériences, une plaque de plomb (90-99%) d'une longueur de 3 cm et une largeur entre 0,4 et 0,45 cm est utilisée comme électrode de travail. Dans le but d'obtenir une bonne reproductibilité des greffages électrochimique, une étape de polissage électrochimique a été effectuée.

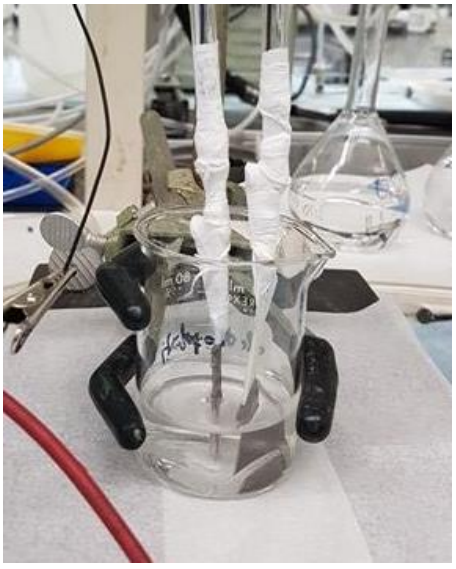

Figure 2.1: Cellule électrochimique utilisée pour le polissage électrochimique.

Le polissage électrochimique a été effectué dans un montage à deux électrodes avec une contre-électrode de titane et une électrode de plomb tel que présenté dans la figure 2.1. La solution de polissage est préparée avec un mélange de 4 ml d'eau oxygénée à 30% en volume, 2 ml d'acide acétique et 0,6 ml d'acide nitrique. Ces acides sont dilués 5 fois dans de l'éthanol Un courant de 15 mA a été appliqué entre l'électrode de plomb et la contre-électrode pendant 10 min. Après traitement, les électrodes sont rincées abondamment à l'eau dé ionisé et à l'éthanol. Cette étape de prétraitement permet de nettoyer la surface en oxydant les matières organiques présentes, réduire les défauts et les imperfections par dissolution de la couche superficielle et former une fine couche d'oxyde à la surface de l'électrode de plomb [66]. La figure 2.2 montre les images MEB obtenues pour l'électrode de plomb avant et après polissage électrochimique.

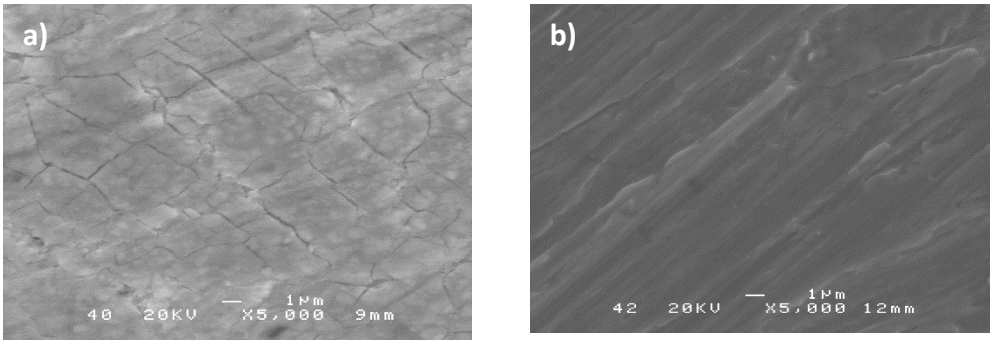

Figure 2.2: Image MEB d'une surface de plomb brut sans aucune modification (a), après électropolissage électrochimique (b).

2.1.3 Greffage électrochimique

Cellule électrochimique

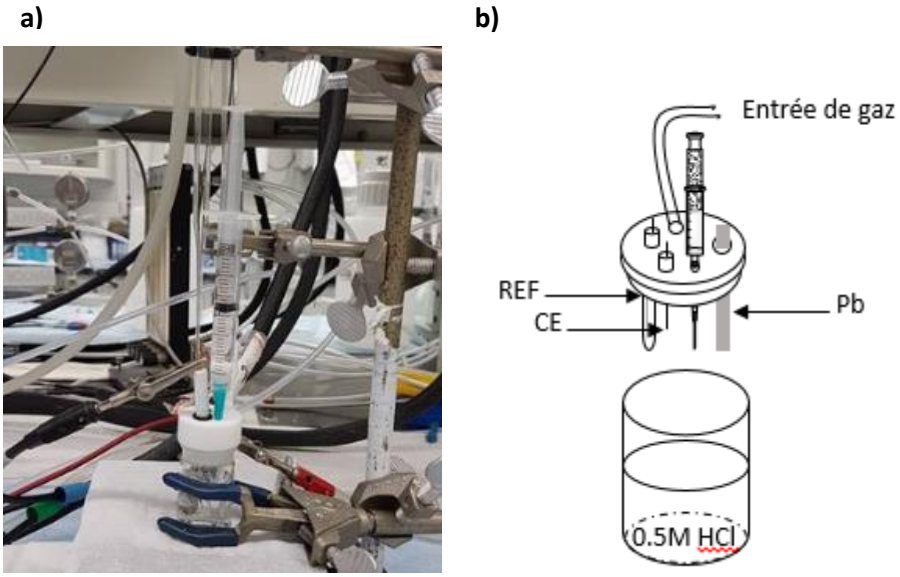

Figure 2.3: a) Cellule électrochimique cylindrique utilisée dans les expériences de greffage électrochimique (b) schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.

La cellule électrochimique utilisée est une cellule conventionnelle à trois électrodes. La contre-électrode est une électrode en platine. Les mesures ont été effectuées avec une électrode en Ag/AgCl comme électrode de référence. La solution électrolyte est une solution dégazée de 0,5M HCl (TraceMetal™ Grade). Un flux d'azote est maintenu dans la cellule durant le greffage électrochimique. Ces derniers ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT302). Les potentiels ont été corrigés par rapport à ERH selon l'équation suivante :

$$E\ (\text{vs ERH}) = E\ (\text{vs Ag/AgCl}) + 0{,}210\ \text{V} + 0{,}0591\ \text{V}*\text{pH} \quad \text{(Équation 2.1)}$$

Formation et stabilité des cations de diazonium

La formation et la stabilité des cations diazonium dérivés respectivement de 3-ABA (99% Sigma Aldrich), 4-ABA (99% Sigma Aldrich), AEA (97% Sigma Aldrich) ont été étudiées par voltampérométrie cyclique sur carbone vitreux. Les sels d'aryle diazonium ont été générés *in situ* dans l'électrolyte à partir de leurs amines

correspondantes afin d'éviter les étapes d'isolation et de purification. Une solution de nitrite de sodium fraîchement préparée est désoxygénée par barbotage d'azote avant d'être mélangée avec une solution de diamine. Un mélange 1:1 de nitrite de sodium (Sigma Aldrich, 97%) et d'amine a été choisi pour éviter la formation de sous-produits de dégradation.

Afin de vérifier la stabilité des sels de diazonium, nous avons suivi par VC l'effet du temps de formation de sels de diazonium (réaction de diazotation) sur le greffage électrochimique en utilisant une électrode de carbone vitreux.

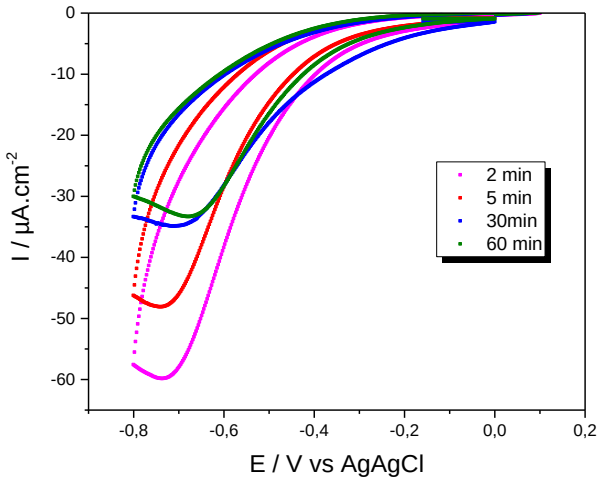

Figure 2.4: Voltamogramme cyclique de 4 électrodes de carbone vitreux différentes avec une solution de 4-ABA 2 mM après 2, 5, 30 et 60 min de diazotation.

La figure 2.4 illustre l'influence du temps de la réaction de formation des sels de diazonium sur le greffage. Une augmentation du temps de diazotation entraine une diminution de l'air des pics de réduction, ce qui se traduit par la diminution de l'efficacité de greffage. Ces résultats suggèrent une dégradation progressive des sels de diazonium au cours du temps. Dans cette étude-ci, le temps de diazotation a été fixé à 2 min, un temps nécessaire pour former les sels de diazonium et minimiser les produits de dégradation.

2.1.4 Réduction électrochimique du CO_2

Cellule électrochimique

Figure 2.5: Cellule électrochimique en H utilisée dans les expériences de réduction du CO_2.

La cellule électrochimique utilisée est une cellule à trois compartiments, l'électrode de travail et la contre-électrode en platine sont séparées par une membrane en Nafion® (Nafion 117), ce qui empêche la diffusion des produits de réduction du CO_2 vers le compartiment de la contre-électrode. Le compartiment de l'électrode de référence, une électrode au calomel saturé (ECS), est séparé du compartiment de l'électrode de travail par un verre fritté ultrafin, afin d'éviter de vider la cellule lors des mesures sous pression du CO_2. La solution électrolytique du compartiment de référence est identique à celle de la solution du compartiment d'analyse, soit 8 ml d'une solution de $KHCO_3$ 1M (99,95% Alfa Aesar). Les potentiels ont été corrigés par rapport à ERH selon l'équation suivante

$$E\ (\text{vs ERH}) = E\ (\text{vs ECS}) + 0{,}241\text{V} + 0{,}0591\ \text{V}*\text{pH} \qquad \text{(Équation 2.2)}$$

Les membranes de Nafion® ont été conditionnées avant utilisation afin d'éliminer les impuretés organiques et assurer une bonne conductivité protonique. Les membranes sont d'abord immergées dans une solution de peroxyde d'hydrogène bouillante de 3 % en volume, puis rincées trois fois à l'eau dé ionisé. Elles sont ensuite à nouveau immergées dans une solution d'acide sulfurique à 1,2 M jusqu'à

ébullition, puis rincées à nouveau et immergées une dernière fois dans l'eau dé ionisé bouillante. Chaque étape a une durée d'une heure.

Electrolyse

La réaction de réduction du CO_2 est effectuée suite à la saturation en CO_2 de la solution électrolyte, soit environ 20 minutes de bullage. Après greffage électrochimique, les électrodes modifiées ont été d'abord rincées abondamment à l'eau dé ionisé et à l'éthanol pour enlever toute trace de la solution de greffage. Ensuite, les électrodes sont transférées rapidement dans la cellule pour la réduction du CO_2. Un flux du CO_2 est maintenu constant durant les électrolyses. L'identification et la quantification des produits d'électrolyse ont été faites par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie UV-visible.

2.1.5 Techniques électrochimiques

Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique électrochimique basée sur la mesure d'un courant électrique généré entre l'électrode de travail et la contre-électrode suite à un balayage linéaire en potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. La voltampérométrie cyclique est utilisée essentiellement pour la caractérisation des électrodes. Ainsi, elle permet de déterminer l'aire de la surface active, la réactivité d'un matériau pour une réaction donnée, la capacitance des électrodes, etc. Dans le cadre de ce projet, la VC a été utilisée d'abord pour modifier les électrodes de plomb par des molécules organiques. Ensuite, pour évaluer l'activité catalytique de ces catalyseurs en milieu 1M de $KHCO_3$ saturé en Ar et CO_2.

Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) consiste à appliquer un potentiel fixe à une électrode de travail et à suivre la variation de courant en fonction du temps. La CA a été utilisée pour greffer les aryles amines sur les électrodes de plomb et pour vérifier et comparer l'effet électrocatalytique des électrodes modifiées par les amines.

2.2 Méthodes de caractérisation physico-chimiques

2.2.1 Microscopie électronique à balayage

En balayant une surface avec un faisceau électronique focalisé, le microscope électronique à balayage fournit des images contenant des informations sur la topographie et la composition d'un échantillon (figure 2.6).

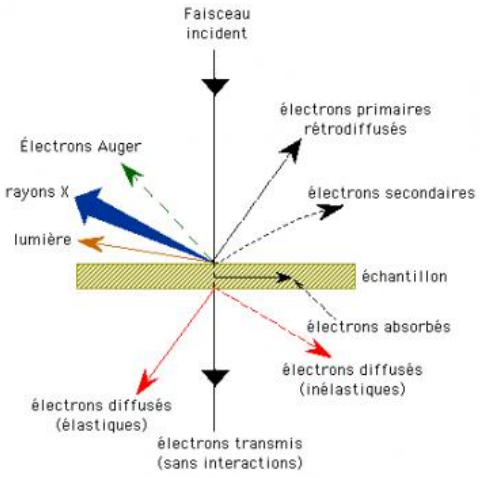

Figure 2.6: Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [67].

Les images des échantillons de plomb modifié par 4-ABA ont été prises avec un microscope électronique à balayage (FEI Magellan instrument) au sien du centre canadien pour microscopie électronique (CCEM) à une énergie incidente de 1 keV pour améliorer la sensibilité du signal électronique secondaire à la surface de l'échantillon.

2.2.2 Spectroscopie des photo-électrons X

La spectroscopie des photo-électrons X (SPX) est une technique d'analyse élémentaire de surface développée par l'équipe de K. Siegbahn en 1958, ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel en 1981. Les analyses SPX sont basées sur l'interaction entre un rayonnement X et les atomes de la matière (figure 2.7). Lorsque la surface est irradiée par des photons X d'une quantité d'énergie hv

suffisamment grande, un électron est éjecté de son orbitale. L'électron ainsi émis a absorbé la totalité de l'énergie du photon incident pour quitter l'atome et acquérir une énergie cinétique E_c. Cette énergie est mesurée et l'énergie de liaison de cet électron, E_l, peut être déterminée selon la relation $E_l = h\nu - E_c - w_{\text{travail de sortie}}$.

avec $w_{\text{travail de sortie}}$ le travail de sortie ou d'extraction minimale pour émettre un électron de la surface de matériau ; W est une constante qui dépend du substrat.

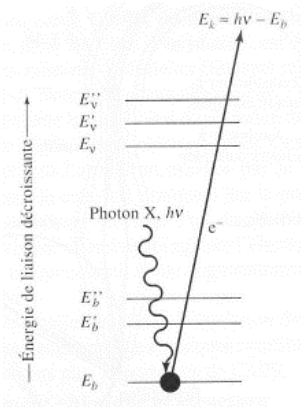

Figure 2.7: Représentation schématique de l'émission des électrons en spectroscopie des photo-électrons [67].

L'énergie de liaison ainsi déterminée permet de différencier les divers éléments chimiques et de déterminer leurs états d'oxydation. Dans notre cas, la comparaison des pics SPX avec des spectres connus va permettre de confirmer par exemple le greffage électrochimique des amines sur la surface de plomb. Une analyse semi-quantitative de la composition superficielle d'un matériau est également possible, en comparant l'aire des pics SPX une fois que celle-ci a été normalisée par un facteur de sensibilité. L'incertitude sur ces mesures est de de l'ordre de 3 à 10 %. L'effet de charge a été corrigé en déplaçant les différents spectres afin que le pic principal du carbone C (1s) soit à 285,6 eV.

Dans le cadre des travaux présentés dans cette mémoire, les analyses SPX ont été effectuées sur un VG Escalab 220i-XL avec une source polychromatique

d'aluminium (Kα 1486,6 eV). Les spectres ont été analysés et déconvolués avec le logiciel Casa SPX.

2.2.3 Angle de contact

L'angle de contact permet de déterminer la mouillabilité et d'étudier la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface. Ce paramètre est donc déterminé par la mesure de l'angle formée entre la goutte déposée sur le substrat et la surface de celui-ci. Dans notre cas, la mesure de l'angle de contact permet la détermination du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. En effet, une surface hydrophile est une surface qui forme un angle de contact inférieur à 90 ° avec une goutte d'eau dé-ionisé, alors qu'une surface hydrophobe crée un angle entre 90º et 180º avec le liquide. L'angle de contact est influencé par l'état de surface. Il est important de bien nettoyer la surface de l'échantillon avant d'effectuer les mesures d'angle de contact.

D'un point de vue pratique, une goutte d'eau d- ionisé de 1 µL est déposée délicatement à l'aide d'une micropipette sur la surface des échantillons à analyser. À l'aide d'un faisceau de lumière blanche, la surface de l'échantillon est éclairée afin qu'une caméra puisse enregistrer le profil de la goutte. La détermination de l'angle se fait à partir d'images capturées à l'aide d'une caméra reliée à un PC. Le logiciel Imagej permet de délimiter le contour de la goutte par traitement d'images. L'angle de contact est déterminé ensuite par interpolation. Dans notre cas, un suivi d'angle de contact en fonction de temps a été d'abord effectué, car nous avons remarqué un changement dans le profil de la goutte au cours du temps (voir figure 2.8). Ensuite pour comparer les différents angles de contact nous avons choisi un temps d'acquisition de 30s.

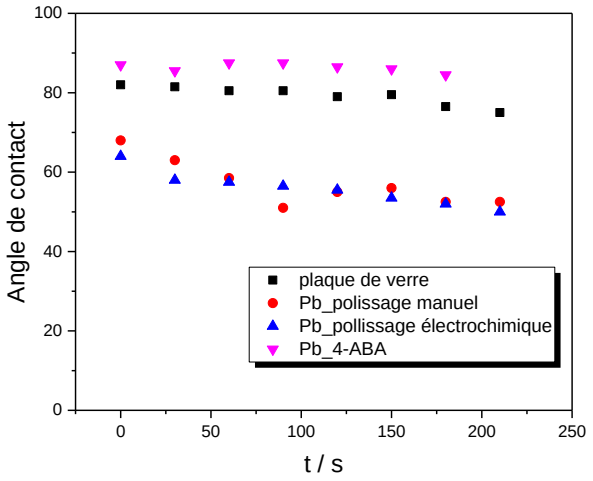

Figure 2.8 : Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une plaque de verre, une électrode de plomb après polissage manuel, après polissage électrochimique et modifiée par formation d'un film de 4-ABA.

2.2.4 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie basée sur la propriété des molécules à absorber certaines longueurs d'onde dans le domaine UV (200-400 nm) et visible (400-700 nm). L'absorption des rayons UV-visible induit l'excitation des électrons de l'état fondamental à un état de plus haute énergie. L'énergie du rayonnement ainsi absorbée est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états d'énergie supérieure ($\Delta E = h\nu$). D'un point de vue pratique, l'acquisition des spectres UV-visible est réalisée avec un spectromètre Cray60-UV-Vis sur une gamme de longueurs d'onde de 190 à 240 nm. La collecte des données se fait via le logiciel Cray.

Dans notre cas la spectroscopie UV-visible a été utilisée pour suivre la formation des cations de diazonium ainsi que pour la détection et la quantification des formates formés lors de la réaction de réduction du CO_2. Un prétraitement acide des solutions utilisées lors de la quantification des formates est nécessaire afin d'enlever toute trace du CO_2 pouvant être présente dans la solution de $KHCO_3$ et acidifier le formate en acide formique. Pour cette raison, 2 ml d'une solution de

H_2SO_4 à 2mM a été ajoutée à 2 ml de la solution d'électrolyse puis chauffée à une température entre 50-60 C pendant 10 min.

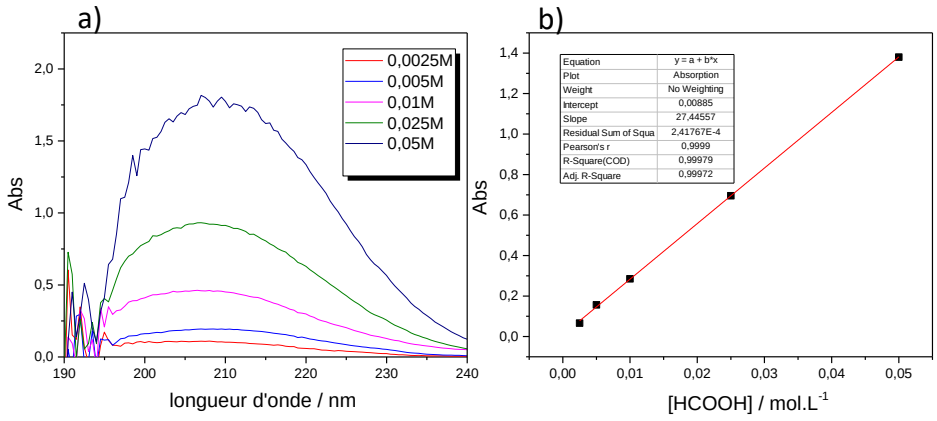

Figure 2.9: Spectres UV-visible de solution de formate ayant diverses concentrations (a) et courbe de calibration utilisés pour la quantification de ces mêmes formates (b).

La figure 2.9b illustre une courbe d'étalonnage typique pour déterminer la concentration de formate produite lors de la réaction d'électroréduction du CO_2. La valeur d'absorption UV-visible à λ = 220 nm a été utilisée pour établir cette courbe de calibration. Une limite de détection de 1.10^{-3} mM et une limite de quantification de 3.10^{-3} mM ont été calculés à partir des méthodes de validation analytique décrites aux guides ICH Q2(R1)[68].

L'efficacité faradique pour la production des formates a été calculée selon l'équation suivante

$$FE\% = \frac{z_{HCOO-} * F * [HCOOH] * V}{Q} * 100 \qquad \text{(Équation 2.3)}$$

Où Z_{HCOO^-} est le nombre d'électrons impliqués dans la réduction du CO_2 en $HCOO^-$, soit 2, [COOH] est la concentration de formate détectée par UV-visible, V est le volume de la solution à analyser, soit 4 ml, et Q est la charge totale lors de l'électrolyse

2.2.5 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des composés volatils selon leurs affinités avec la phase stationnaire. Un composé ayant peu d'affinité

pour la phase stationnaire sera élué plus rapidement qu'un composé ayant une plus grande d'affinité avec la phase stationnaire qui sera alors ralentie par celle-ci.

D'un point de vue pratique, le micro GC utilisé est constitué de deux colonnes, de type MS5A (Molecular sieve 5A) et PPQ (PoraPLOT Q). Le gaz vecteur utilisé sur la première colonne est l'argon, permettant ainsi la détection et la quantification de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du monoxyde de carbone et du méthane. La seconde colonne utilise l'hélium comme gaz vecteur, afin d'obtenir une meilleure sensibilité pour la séparation des hydrocarbures (méthane, de l'éthane et de l'éthylène). Ces deux colonnes sont couplées à deux détecteurs de conductivité thermique, qui permettent de déterminer la variation de la conductivité thermique du flux gazeux en fonction du temps. La calibration du GC a été effectuée par analyse d'un gaz standard (Air Liquide) contenant un mélange de 20,2% de H_2, 0,5% de CH_4, 4,97% de CO, 0,53% de C_2H_4 et 0,53% de C_2H_6. La figure 2.10 présente des courbes typiques obtenues lors de l'analyse du standard.

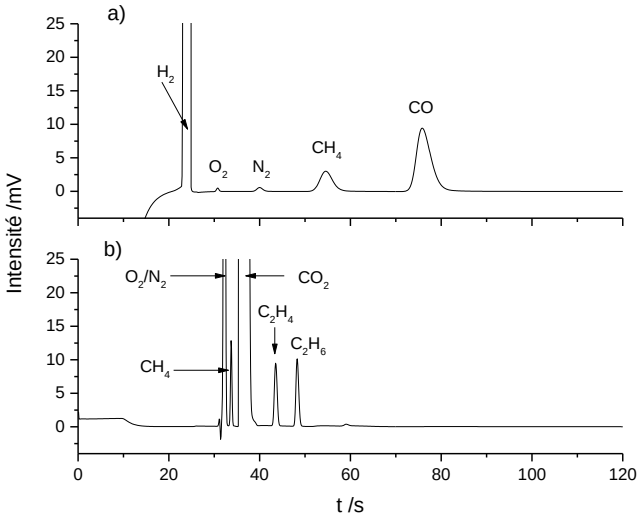

Figure 2.10: Calibration du GC pour la colonne 1 MSSA (a) et pour la colonne 2 PPQ (b)

Dans ce projet, le GC est utilisé pour identifier et quantifier les gaz produits lors de la réaction d'électroréduction du CO_2. L'équation suivante nous permet de calculer l'efficacité faradique de formation d'une espèce gazeuse i :

$$EFi(\%) = \frac{P \times I_{GCi} \times V_{cell} \times F \times z_i \times R^{-1} \times T^{-1}}{Q_{to}} \div C \times 100 \quad \text{(Équation 2.4)}$$

où P est la pression (1,01x105Pa), I_{GCi} est la concentration d'hydrogène calculée à partir du pic obtenu par CG, V_{cell} est le volume de la cellule (9 mL), F la constante de Faraday (96 585 Cmol-1), z le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (2 par molécule d'hydrogène), R est la constante des gaz parfaits (8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$), T la température (294K), Q_{tot} est la charge totale lors de l'électrolyse (en valeur absolue) et C est le coefficient de capture de la cellule. La détermination du coefficient de capture a été faite à l'aide d'une électrode en platine. Il est déterminé en mesurant le rapport entre la concentration d'hydrogène mesurée expérimentalement sur l'électrode de platine et la concentration attendue en mesurant la charge totale lors de l'électrolyse d'une solution de 1M $KHCO_3$ saturé en argon et en assumant que l'efficacité de courant pour la production d'hydrogène sur le platine est de 100% dans ces conditions.

3 Étude du greffage d'une fonction alkyle amine sur des surfaces d'électrodes de plomb

La première partie de ce projet porte sur la préparation de nouvelles électrodes à base de plomb dont la surface est modifiée par des groupements alkyles amines. Les sels de diazonium ont été choisis pour greffer les fonctions amines sur la surface du plomb étant donné que la chimie du diazonium est bien établie et a été largement utilisée pour modifier le carbone et plusieurs surfaces métalliques [46]. Ce processus simple et rapide a été utilisé dans divers domaines tels que les capteurs chimiques et les biocapteurs, la catalyse, la conversion d'énergie et la stabilisation des surfaces [41, 44, 60].

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour objectifs d'étudier et de comprendre le mécanisme de greffage ainsi que le comportement des couches greffées vis-à-vis de différents facteurs, tels que le temps de greffage, le potentiel et la concentration des cations de diazonium. Les expériences ont également été portées sur l'optimisation du contrôle du recouvrement de surface par les groupements greffés. Comme nous envisageons une utilisation des électrodes modifiées comme cathode permettant l'électro-réduction du CO_2, il est important de contrôler le degré de modification afin de s'assurer que la couche greffée n'empêche pas le transfert des électrons vers l'électrode. Les couches greffées ont été caractérisées par spectroscopie de photoélectron X (SPX), par microscope électronique à balayage et par angle de contact.

3.1 Greffage électrochimique

Trois différentes amines, soit la 4-aminobenzylamine (4-ABA), la 3-aminobenzylamine (3-ABA) et la 4-(2-aminoethyl) aniline (AEA), ont été utilisées pour modifier la surface des électrodes de plomb. La modification a été effectuée par deux méthodes électrochimiques.

3.1.1 Voltampérométrie cyclique

Électrogreffage sur une électrode de carbone vitreux

Afin de déterminer le comportement des trois amines choisies et de vérifier le potentiel de réduction des sels de diazonium correspondants, une étude préliminaire de réduction des cations dérivés de 3-ABA, 4-ABA et AEA a été effectuée par voltampérométrie cyclique en utilisant une électrode de carbone vitreux.

Après avoir mesuré le potentiel de circuit ouvert de l'électrode de carbone vitreux dans la solution de sels de diazonium, trois voltampérogrammes successifs ont été enregistrés entre V_{sup} = 0,4V et V_{inf} = -0,77V à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

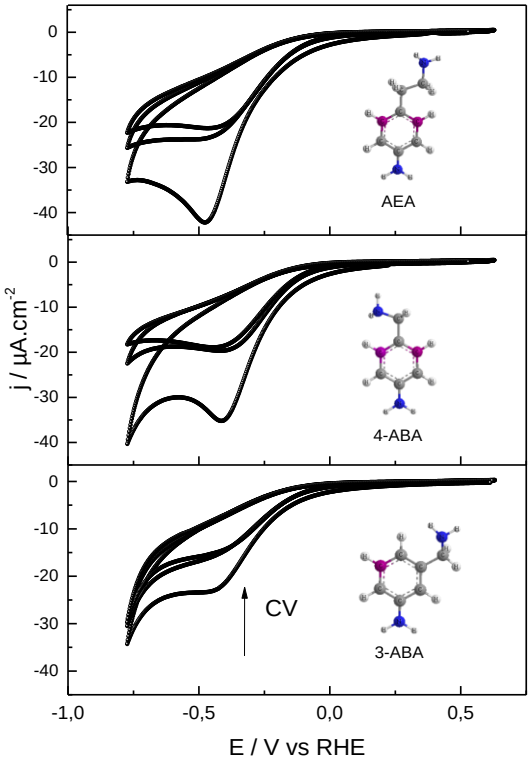

Figure 3.1: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution 0,1M H_2SO_4 contenant 2 mM d'amine et 2 mM de $NaNO_2$, vitesse de balayage 10 mV/s. La nature des amines est indiquée sur la figure.

La Figure 3.1 présente les voltampérogrammes cycliques obtenus. L'allure des VCs est similaire pour les trois amines. Au premier cycle, les réponses voltammétriques

présentent un pic cathodique proche de -0,45 V *vs* ERH, attribué à la réduction du cation de diazonium sur la surface de l'électrode. Lors du deuxième et troisième cycle, il y a diminution du courant de réduction indiquant la formation d'une couche organique à la surface de l'électrode de carbone, ce qui entraine la diminution de la conductivité électronique de l'électrode.

Électrogreffage sur une électrode de plomb

Étant donné qu'un mécanisme redox entre un métal et un sel de diazonium implique la réduction du sel de diazonium et l'oxydation du métal, la forme métallique de l'électrode doit être maintenue. Vu que la modification de l'électrode de plomb va être étudiée dans un milieu acide très corrosif (HCl), il est important de garder le métal dans sa zone d'immunité afin d'obtenir un greffage électrochimique plus couvrant et plus homogène.

Pour déterminer le domaine d'électro-activité du plomb et vérifier la validité de cet intervalle dans le cas des sels d'aryle diazonium étudiés ici, un VC du plomb électropoli dans une solution de HCl à 0,5mM a été d'abord enregistré entre -0,125 et -0,97 V *vs* ERH (figure 3.2). Dans cette solution, la réaction de dégagement du dihydrogène à la surface du plomb débute à partir de -0,75V *vs* ERH et l'oxydation de plomb en $PbCl_2$ commence à partir de -0,35V *vs* ERH. Le domaine d'immunité du plomb dans une solution de HCl à 0,5 M est compris entre -0,75V et -0,35V*vs* ERH.

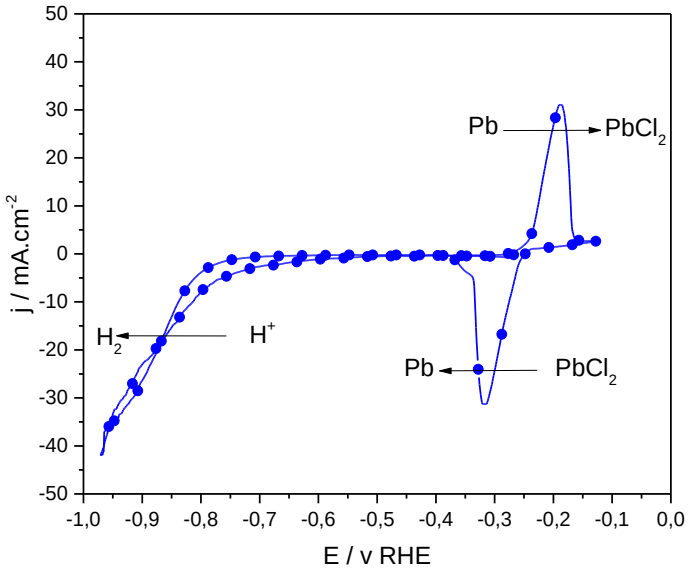

Figure 3.2: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de plomb dans une solution 0,5M HCl, (vitesse de balayage 10 mV/s).

La figure 3.3 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrées sur une électrode de plomb en présence de chacune des trois amines. L'allure et la forme générale des voltampérogrammes sont similaires pour toutes les amines étudiées. La présence des cations de diazonium a pour conséquence de modifier le signal électrochimique détecté sur une électrode du plomb plongée dans une solution de HCl 0,5M. Lors du premier balayage, une vague de réduction est nettement observée dans une plage de potentiel s'étalant entre -0,4V et -0,6V.

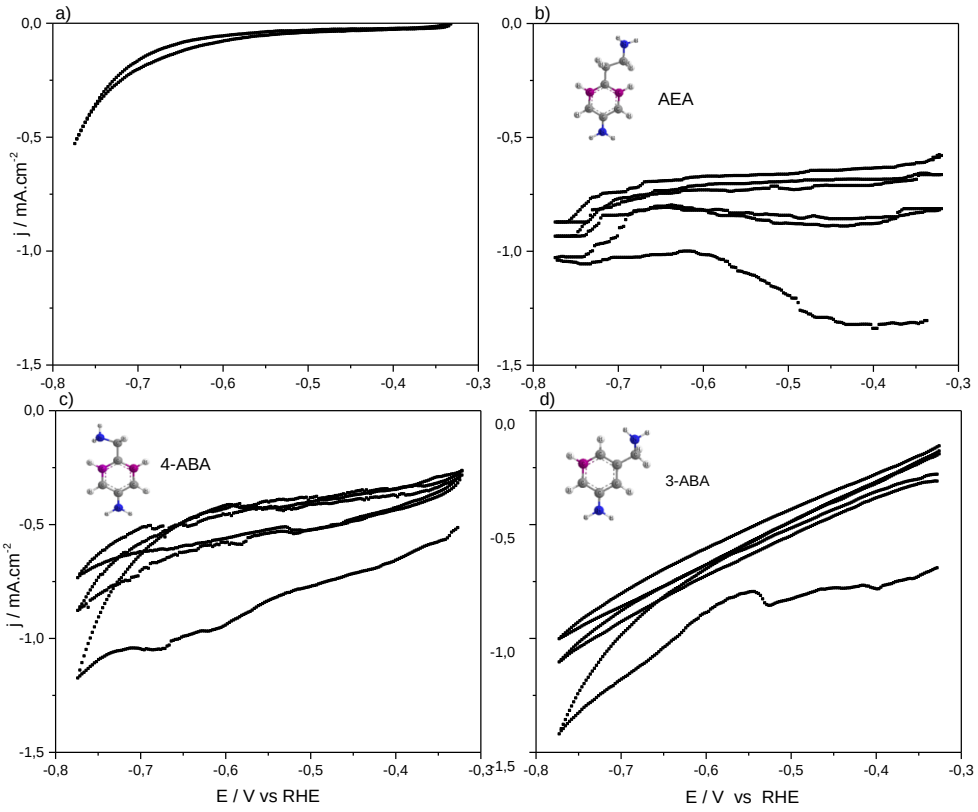

Figure 3.3: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de plomb dans une solution 0,5M HCl (a), une solution de 0,5mM HCl contenant 2mM d'amine et 2 mM de $NaNO_2$ (b), (c), (d). Vitesse de balayage 10 mV/s.

En comparant, les résultats obtenus avec les électrodes en carbone et celles de plomb, nous remarquons que le courant de réduction est environ 40 fois moins important sur les premières que sur les secondes, ce qui peut en partie expliquer la bien meilleure définition des pics de réduction associés au processus de greffage électrochimique sur le carbone. Cette différence entre les VCs des deux types d'électrodes pourrait être expliquée par le fait que les deux matériaux ont une réactivité chimique différente. Les valeurs d'OCP du plomb dans HCl (-0,07V vs ERH) montrent que le plomb est facilement oxydable. Comme il a été démontré par l'équipe de Adenier sur une électrode de fer, le greffage est favorisé sur les métaux faciles à oxyder [59]. Par conséquent et étant donné que la réaction de greffage est une réaction d'électroréduction (voir section 1.3.3), probablement qu'une grande quantité de sels de diazonium réduite à la surface du plomb et la quantité assez importante d'azote générée soient responsable du caractère résistif obtenu ;

entrainant une perturbation du signal électrochimique, d'où l'allure observée sur les voltampérogrammes cycliques.

Par ailleurs, l'enregistrement d'un signal électrique lors du greffage des amines sur la surface du plomb en utilisant la méthode de balayage de potentiel est difficilement contrôlable et peu reproductible à cause de la passivation rapide de la surface de plomb. Cependant, on ne peut exclure que le greffage électrochimique ait eu lieu.

3.1.2 Chronoampérométrie

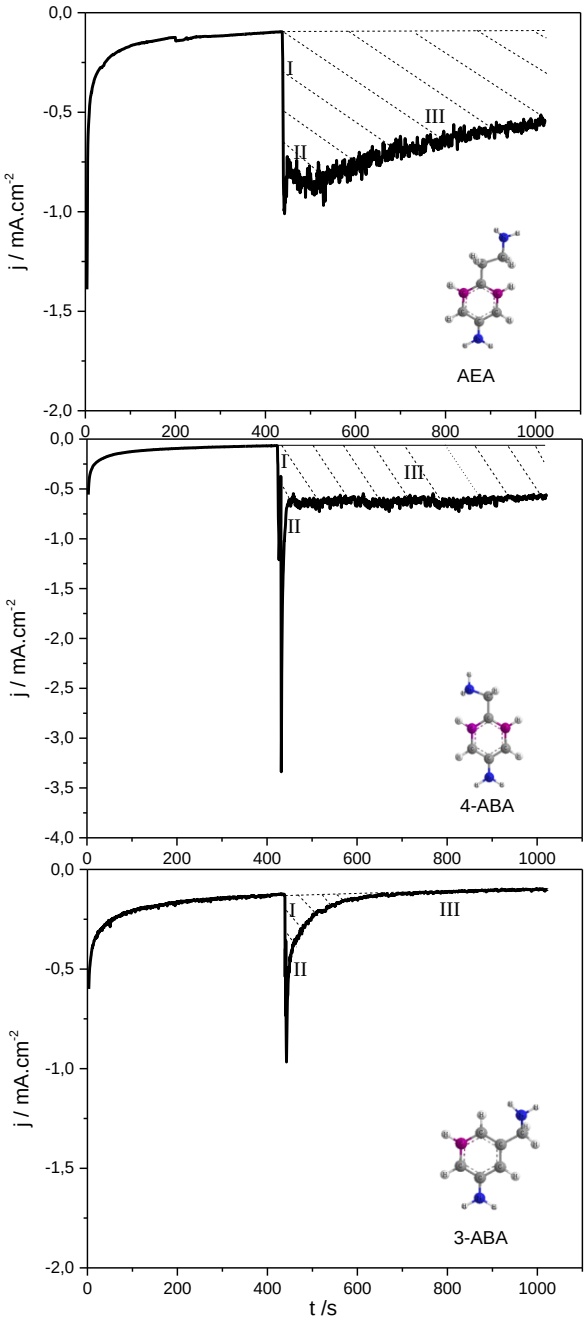

Figure 3.4: Chronoampérogrammes de l'électrode de plomb lors du greffage électrochimique d'AEA (a), 4-ABA (b) et AEA (c). La concentration de la solution de sels de diazonium est de 2 mM

Compte tenu des résultats précédents, une autre stratégie de greffage électrochimique a été adoptée pour modifier la surface du plomb [70]. Une électrode de plomb électropoli a été maintenue à un potentiel fixe de -0,57V *vs* ERH afin de prévenir l'oxydation de la surface du plomb, la garder sous forme métallique et obtenir un greffage homogène et reproductible [48]. Après 7 min, les sels de diazonium ont été injectés dans la cellule électrochimique.

Les chronoampérogrammes obtenus illustrent clairement l'effet de l'ajout des cations de diazonium dans la solution de HCl. Trois régions différentes ont été observées. Indépendamment de l'amine utilisée, l'injection de la solution du sel de diazonium est accompagnée d'une élévation brusque du courant cathodique, ce qui correspond à la réduction du cation diazonium à la surface de l'électrode (région I). La région II montre une diminution du courant cathodique. Dans le cas de 4-ABA et AEA, la valeur du courant ne retourne pas à sa valeur initiale même après 10 min de greffage (région III). Ceci indique que la surface du plomb n'est pas recouverte en totalité ou que le film formé est conducteur et que la réduction de sel de diazonium continue à se produire jusqu'à l'épuisement des réactifs. Cependant, dans le cas de 3-ABA, la valeur de courant retourne à sa valeur initiale après 2 min, indiquant ainsi que le greffage par réduction de sel de diazonium est bloqué.

Dans toutes les deux cas, la forme de la courbe est indicative de la formation d'un film conducteur par l'intermédiaire du mécanisme de nucléation présenté dans la section 1.3.3 [3,6] .

Influence du temps de réaction de greffage

Dans le but d'obtenir le meilleur contrôle possible du taux de greffage, il est important de connaître l'évolution du taux de recouvrement en fonction du temps lors de la réaction de greffage électrochimique des cations diazonium à la surface du plomb. La détermination de la charge associée à l'électrogreffage des amines nécessite la détermination de l'aire de la zone hachurée montrée à la figure 3.4. À partir de cette charge, le taux de recouvrement fut calculé pour chaque dépôt selon l'équation

$$-\tau = Q/nFA \qquad \text{(Équation 3.1)}$$

où Q est la charge calculée à partir des chronoampérogrammes, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de greffage (1 électron), F la constante de Faraday et A la surface géométrique de l'électrode de plomb. Le tableau 3.1 présente donc les valeurs de taux de greffage calculées pour des temps différents. Pour chacune des molécules utilisées, nous notons une augmentation du taux de greffage en fonction du temps appliqué pour la réaction de réduction de sels de diazonium. Des taux de greffage similaires ont été observés pour 4-ABA et AEA tandis que des valeurs beaucoup moins importantes ont été obtenues avec 3-ABA.

Tableau 3.1 : Taux de recouvrement en fonction du temps d'électrogreffage. Le potentiel de greffage est de -0,57 V vs ERH avec une concentration de 2mM d'amine.

Temps (s)	***τ (AEA) 10^{-7}mol.cm^{-2}***	***τ (4-ABA) 10^{-7}mol.cm^{-2}***	***τ (3-ABA) 10^{-7}mol.cm^{-2}***
15	0,45	0,53	0,20
60	5,20	5,80	1,49
180	12,25	12,25	2,19
600	27,68	27,67	2,20

Les valeurs des taux de greffage calculés sont de l'ordre 10^{-7} mole.cm^{-2}. Ces valeurs sont plus élevées que celles attendues pour une monocouche de molécule organique, soit 10^{-9} mole.cm^{-2} [61, 51]. En conséquence, nous assistons à la formation des multicouches de phényle amine à la surface du plomb. La formation de multicouches est sans doute causée par l'utilisation d'un potentiel de réduction très négatif permettant ainsi la réduction d'une grande quantité de sels de diazonium à la surface de l'électrode.

Influence du potentiel de réaction de greffage

Avoir des taux de recouvrement élevés n'est pas une priorité dans le cadre de ce projet. Toutefois une optimisation du rendement de la réaction de greffage permet par la suite de mieux contrôler les taux de recouvrement et obtenir une bonne reproductibilité de la réaction électrochimique de greffage. Pour cette raison nous avons étudié l'influence du potentiel de greffage sur les valeurs du taux de recouvrement. Ainsi une électrode de plomb fraîchement électropolie a été modifiée pendant 1 min en variant le potentiel de réduction (-0,42, -0,47, -0,52 et -0,57 V vs ERH). Les potentiels de réduction choisis appartiennent à la zone d'immunité du plomb. La variation du taux de recouvrement en fonction du potentiel de déposition est montrée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Taux de recouvrement en fonction du potentiel de la réaction d'électrogreffage d'AEA, 4-ABA et 3-ABA. Les taux de recouvrement ont été calculés après 60s de greffage de 2 mM d'amine.

E ***V vs ERH***	***τ (AEA)*** ***10^{-7}mol.cm^{-2}***	***τ (4-ABA)*** ***10^{-7}mol.cm^{-2}***	***τ (3-ABA)*** ***10^{-7}mol.cm^{-2}***
-0,42	1,89	2,12	-
-0,47	2,19	2,33	0,89
-0,52	2,82	2,94	1,41
-0,57	5,20	5,80	1,49

À partir d'un potentiel de -0,42V, le taux de recouvrement augmente légèrement avec le potentiel appliqué pour atteindre une valeur 2 fois plus élevée à un potentiel de -0,57 V. Le potentiel de réduction de sels de diazonium ne semble pas avoir une influence significative sur le taux de recouvrement tant que ce potentiel se trouve dans la zone d'immunité du plomb. Dans ces travaux de recherche, un potentiel de -0,52V *vs* ERH a été choisi pour la suite des études.

Influence de la concentration en sels de diazonium

Après avoir optimisé la préparation in-situ du sel de diazonium, avoir fixé le temps de greffage et le potentiel de réduction, une étude en fonction de la concentration des amines a été effectuée. La figure 3.5 illustre l'effet de l'augmentation de la concentration de l'amine sur les chronoampérogrammes. Dans tous les cas, une augmentation de la charge de réduction est observée lorsque la concentration de l'amine augmente.

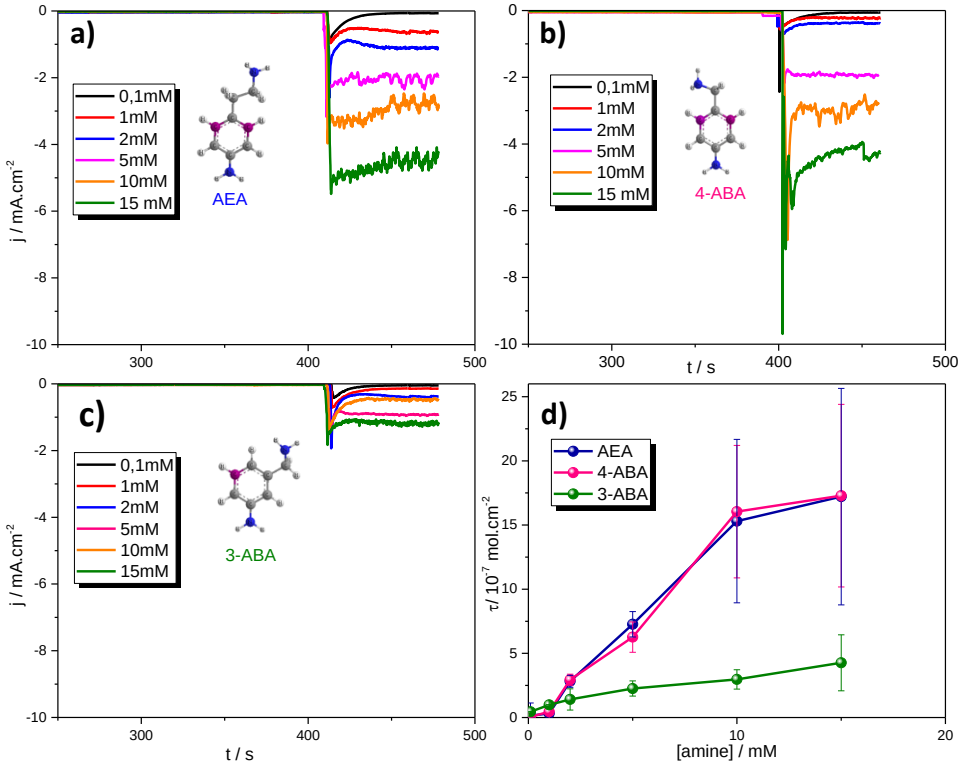

Figure 3.5: Chronoampérogrammes enregistrés lors du greffage électrochimique de (a) AEA, (b) 4-ABA et (c) 3-ABA, sur une électrode de plomb en fonction de la concentration de l'amine. Le taux de recouvrement de la surface de plomb en fonction de la concentration en amine est montré en (d).

La figure 3.5.d montre le taux de recouvrement en fonction de la concentration pour les trois amines étudiées. Le taux de recouvrement augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration des amines jusqu'à 10 mM. Pour des concentrations supérieures, le taux de recouvrement atteint ensuite un plateau, ce qui suggère que la croissance de la couche pourrait être limitée à une épaisseur maximale. Ceci pourrait être due à la faible conductivité électronique de la couche

formée, des valeurs de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-10} s.cm^{-2} ont été rapportés dans la littérature [71, 72]. Pour des concentrations en amine plus élevées (15 mM), on note une grande variation des taux de greffage. Ceci peut être dû aux grands volumes de la solution de sels de diazonium qu'il faut injecter à l'électrolyte pour parvenir à ces concentrations, soit 4.5 ml d'une solution de sels de diazonium injectée à 5.5 ml de HCl.

L'étude de la réactivité de 4-ABA, 3-ABA et AEA pour la fonctionnalisation de la surface de plomb à partir des sels de diazonium conjugués a révélé que le greffage électrochimique des trois amines s'effectue selon l'ordre suivant : 4-ABA ≥AEA>3-ABA. La différence de comportement chimique observée est sans doute due à l'influence de la structure chimique de la molécule sur la croissance de la multicouche. Pour une même formule chimique, le changement de la position du groupement alkyle amine d'une position para (4-ABA) à méta (3-ABA) diminue d'une façon remarquable le recouvrement de la surface du plomb. En effet, la plupart des études traitant du mécanisme de formation de ces couches organiques préconisent une attaque en position méta (figure 3.6 a). Ainsi, l'encombrement d'une des deux positions méta a un effet stérique sur la croissance de la multicouche (figure 3.6 b). Toutefois, l'équipe de Combellas a étudié les effets de l'encombrement stérique sur le greffage et la croissance d'une multicouche de polyphényle en milieu organique sur or, cuivre et silicium à partir d'une série de sels de diazonium substitués en position ortho-, méta- et para-substitués, ils ont montré que la substitution d'une position méta ne bloque pas la formation d'une multicouche, mais favorise la croissance d'un film à partir de la position laissée libre, ce qui conduit à la formation d'un film plus couvrant et plus homogène [74]. De même, le remplacement d'un groupement méthyl para-substitué de 4-ABA par un groupement éthyle dans le cas de AEA affecte les taux de recouvrement. Étant donné qu'un groupement éthyle est plus volumineux qu'un groupement méthyl, une diminution du taux de recouvrement peut être engendrée par un effet d'encombrement stérique. De plus le caractère électro-donneur d'un groupement éthyle par apport à un groupement méthyl enrichit les cations diazonium en

électrons et les rend plus difficiles à se réduire. Une telle explication peut être utilisée pour justifier l'ordre de greffage observé pour 4-ABA, AEA et 3-ABA.

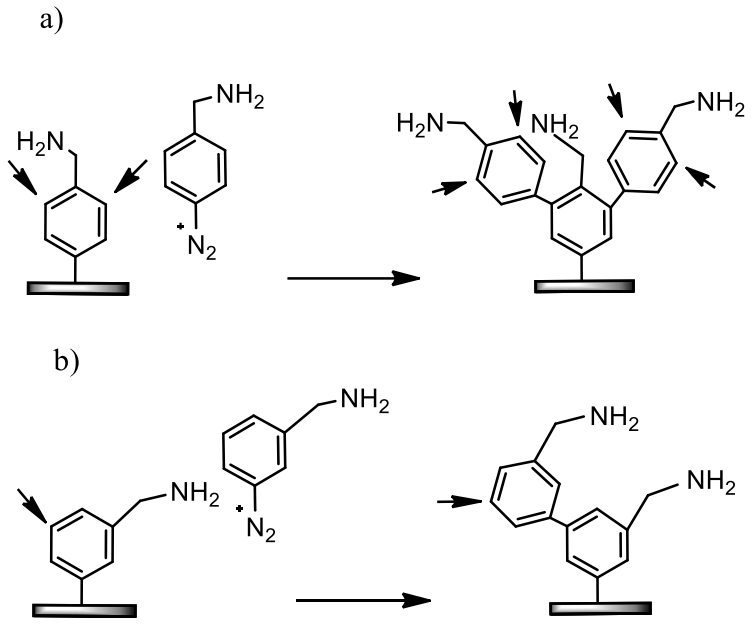

Figure 3.6: Schéma de greffage de 3-ABA(a) et 4-ABA(b).

3.2 Caractérisation physico-chimique des électrodes modifiées

Afin de mieux comprendre les caractéristiques, des surfaces de plomb fonctionnalisées par les fonctions alkyles amine, trois types de mesures physico-chimiques ont été réalisés. D'une part, des images MEB des surfaces modifiées ont été prises. D'autre part, la nature des fonctionnalités greffées a été vérifiée par SPX puis par mesure des angles de contact.

3.2.1 Microscope électronique à balayage

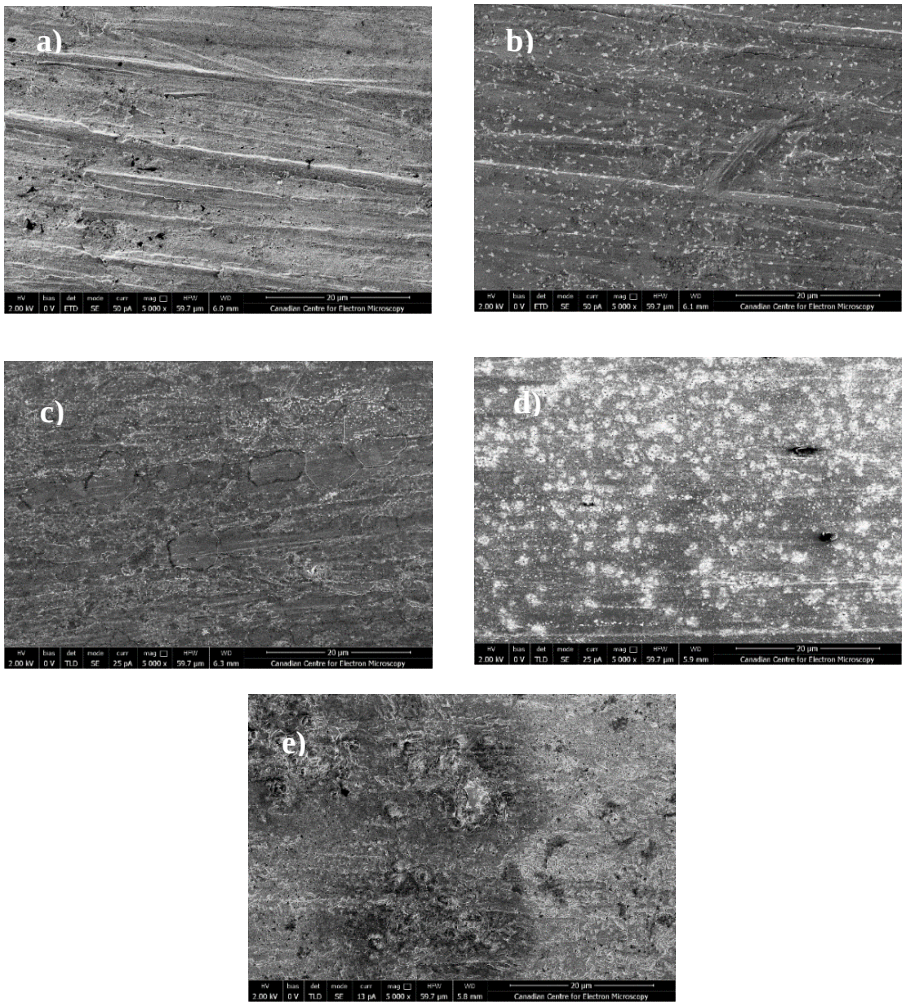

Figure 3.7 : Image MEB d'une électrode de plomb non modifiée (a), modifiée avec 1 mM (b), 5 mM (c), 10 mM (d) et 15 mM (e) de 4-ABA à un grossissement de 5000 X.

La morphologie de l'électrode de plomb modifiée par greffage de sels de diazonium 4-ABAD a été observée par MEB. La figure 3.7 montre les images MEB d'une électrode de plomb avant et après modification par différentes concentrations de 4-ABA (1mM, 5mM, 10mM, 15mM). La présence des polymères amine à la surface de l'électrode de plomb après modification, est clairement visible.

En comparant les images MEB de l'électrode de plomb avant et après modification, nous pouvons repérer la formation d'un revêtement organique à sa surface. L'apparition d'agrégats à la surface de l'électrode est observée après une

modification par 1 mM de 4-ABA. En augmentant la concentration des sels de diazonium, le film devient plus homogène et plus couvrant, ce qui corrèle bien avec les données électrochimiques discutées précédemment. Ainsi l'augmentation de la concentration en sels de diazonium conduit à des taux de recouvrement plus élevés, ce qui est en accord qualitatif avec les images MEB de la figure 3.7. L'augmentation de la concentration de 4-ABA donne des dépôts plus rugueux comme le montre la figure 3.8 qui présente des images à fort grossissement des électrodes de plomb modifiées avec 10 et 15 mM de 4-ABA.

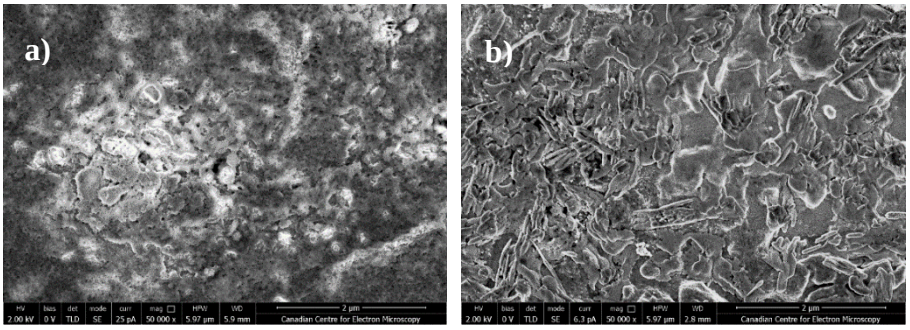

Figure 3.8 : Image MEB d'une électrode de plomb modifiée avec 10 mM (a) et 15mM (b) 4-ABA à un grossissement de 50000X.

La figure 3.9 présente un exemple des images obtenues pour une tranche d'une électrode de plomb modifié avec 4-ABA par microscopie électronique à balayage. Des épaisseurs moyennes de 33,82nm, 78,18 nm et 117,66 nm ont été déterminées respectivement pour les multicouches formées sur des électrodes de plomb modifiées avec une concentration de 5 mM, 10 mM et 15 mM de 4-ABA. Les valeurs des épaisseurs mesurées peuvent nous fournir une estimation sur le nombre de couche formée sur la surface de plomb. Par exemple, en supposant que l'épaisseur d'une monocouche correspond à la longueur d'un groupement phényl (0,66 nm) et que le greffage se fait d'une manière perpendiculaire à la surface plomb alors l'épaisseur mesurée pour une concentration de 5 mM de 4-ABA correspondrait à 52 monocouches [62]. Cependant, pour la même concentration, le nombre de monocouche qui peut être extrapolé à partir du taux de recouvrement calculé (6.10^{-7} mol.cm^{-2}) et comparé à celui d'une monocouche (1,35 10^{-9} mol.cm^{-}

^{2}) est de 400 couches. Toutefois, une différence significative est observée entre le nombre des couches déterminé et celui attendu. En effet, les épaisseurs mesurées par MEB représentent environ 15% des épaisseurs extrapolées à partir du taux de recouvrement. Trois hypothèses indépendantes ou combinées pourraient expliquer cette différence. La première est que la surface de plomb électropoli n'est pas parfaitement plane, elle présente des crevasses fines et des ondules comme le montre la figure 2.2 alors que la valeur du taux de recouvrement (1,35 10^{-9} mol.cm^{-2}) est donnée pour une surface parfaitement plane [62]. La deuxième étant que la croissance des multichouches ne se produit pas uniquement d' une façon perpendiculaire parfaitement ordonnée et orientée à la surface du plomb, comme il a était expliqué précédemment (section 3.2.1) . La troisième hypothèse, que le processus du greffage est accompagné par des réactions parasites telles que l'adsorption des radicaux aryles sur les couches greffées ou la réaction de ces aryles avec les molécules du solvant. La complexité de la surface de plomb et le processus de la croissance des multicouches rend un peu difficile de comprendre et caractérisée la nature et la structure des couches formées.

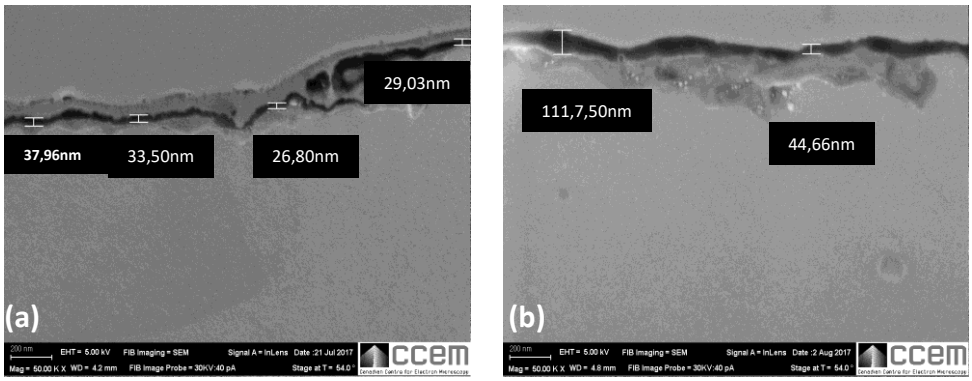

Figure 3.9 : Image MEB d'une coupe transversale d'une électrode de plomb modifiée avec 5 mM (a) et 10mM (b) 4-ABA à un grossissement de 50.00K X.

3.2.2 Spectroscopie du photoélectron X

Les électrodes fonctionnalisées avec les trois amines ont ensuite été caractérisées par spectroscopie de photoélectron X dans le but de confirmer le greffage des amines à la surface de plomb. La figure 3.10 présente les spectres de survol

enregistrés pour une électrode non modifiée et trois électrodes modifiées respectivement avec 3-ABA, 4-ABA et AEA avec un taux de greffage de 6 x10^{-7} mol.cm^{-2}. Dans les deux cas, les spectres sont caractérisés par la présence des pics de Pb 4f (140 eV), de Pb 4d (430 eV), de C ls (285 eV) et de O ls (530 eV). Dans le cas des électrodes modifiées, le spectre montre une diminution de l'intensité relative des pics de Pb 4f, de Pb 4d et de O 1s ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics de C ls qui traduisent la formation d'un film carboné à la surface de l'électrode de Pb. De plus, un pic additionnel attribué à N ls (400 eV) est observé ce qui indique très clairement la présence de molécules azotées à la surface des électrodes modifiées. Ces derniers ont donc une composition très différente de celle de l'électrode de départ.

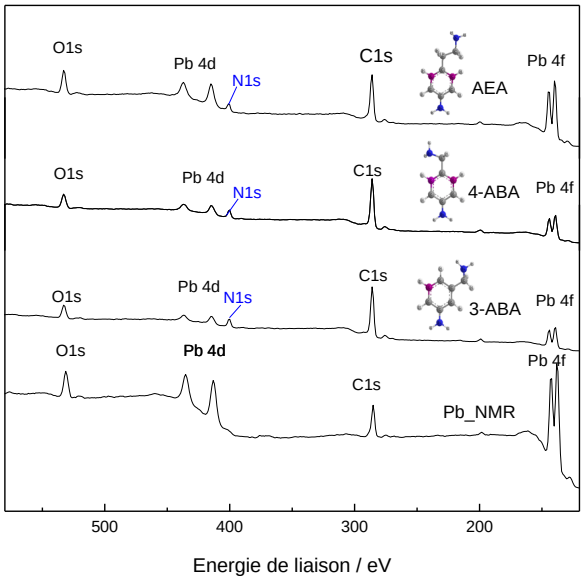

Figure 3.10: Spectres de survol SPX de la surface d'une électrode de plomb électropoli et après électrogreffage de l'un des trois amines avec un taux de greffage de 6 x 10^{-7} mol.cm^{-2}.

SPX pour une électrode de plomb non modifiée

Les spectres à haute résolution du plomb (Pb 4f), du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) et de l'azote (N 1s) sont présentés à la figure 3.11 Pour une électrode de

plomb électropolie, la région Pb 4f montre 4 pics à 136,7, 138,6, 141,6 et 143,4 eV. Les pics à 136,7 et 141,6 eV sont associés aux niveaux Pb $4f_{5/2}$ et Pb $4f_{7/2}$ du métal alors que les deux autres pics sont attribués au plomb sous forme oxydée. Pour une concentration atomique totale de Pb 17,94%, des ratios de 0,87 et 0,13 ont été calculés pour les contributions de Pb oxydé et Pb métallique, respectivement. L'allure des spectres O1s confirme la formation de la fine couche d'oxyde à la surface de l'électrode de plomb après polissage électrochimique provenant de l'oxydation de la surface de plomb lors de son exposition à l'air ambiante. En effet, la déconvolution de ce spectre montre 3 pics à 529,8, 531,8 et 531,8 eV, attribués respectivement à la liaison Pb-O, C-O et Pb-O_{1-x}. Pour une contribution de 21,14% de O totale, un ratio (Pb-O/ O_{Total}) de 0,85 a été détermine, voisine de celui calculé pour la liaison Pb-O à partir de l'analyse du niveau Pb 4f.

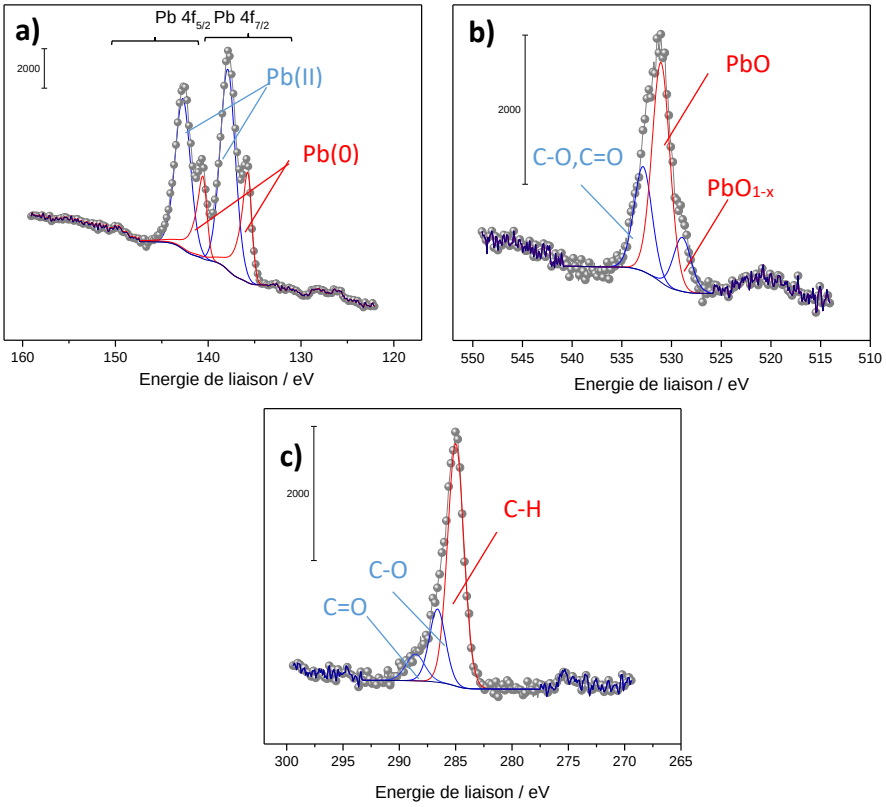

Figure 3.11 : Spectres à haute résolution du plomb (Pb 4f) (a), oxygène (O1s) (b) et carbone (C1s) (c) d'une électrode de Pb non modifiée.

Concernant les spectres du niveau C1s, trois contributions sont observées. La première, à 285,6 eV, est associée au carbone de contamination à la surface de l'électrode, la seconde et la troisième, respectivement à 286,2 et 288,9 eV, correspond à la liaison C-O et C=O provenant de l'oxydation du carbone de contamination.

SPX pour une électrode de plomb modifié

La figure 3.12 montre les résultats de la déconvolution des spectres à haute résolution de Pb 4f, de O 1s, de C 1s et de N 1s pour AEA, 4-ABA et 3-ABA avec un taux de greffage similaire de 6 x 10^{-7} mol.cm^{-2}correspondant à une concentration de 5 mM pour AEA et 4-ABA et une concentration de 15 mM pour 3-ABA . Dans chaque cas, les concentrations (at%) des divers éléments ont été déterminées.

L'analyse des spectres de haute résolution de Pb 4f pour les trois amines étudiées montre 4 pics à 136,9, 139,3, 141,7 et 144,3 eV. Comme dans le cas du plomb non modifié, les deux premiers pics à 136,9 et 141,7 eV sont respectivement associés aux niveaux Pb $4f_{7/2}$ et Pb $4f_{5/2}$ de la forme métallique du Pb alors que les deux autres pics sont attribués aux oxydes de plomb. La contribution du Pb^0 à ces spectres disparait quasiment totalement après greffage de chacune des trois amines. La concentration totale déterminée pour la contribution de Pb 4f est égale à 7,14 %, 2,45% et 1,8% pour les amines AEA ,4-ABA et 3-ABA.

Après greffage électrochimique, le niveau C1s est composé de deux contributions pour les échantillons modifiés par AEA ,4-ABA et 3-ABA. Le pic principal à 285,6 eV est attribué aux liaisons caractéristiques d'un cycle aromatique (C-C, C=C, C-H) et le deuxième pic situé à 286,7 environ est associé à la liaison C-N et C-O. Une augmentation de la contribution de spectre C1s de 57,98 % pour une électrode de plomb non modifiée à 71,47, 80,05, 80,72% pour une électrode modifié respectivement avec AEA, 4-ABA, 3-ABA montre la formation d'un film riche en carbone à la surface du plomb modifié.

Le spectre à haute résolution du niveau N1s pour AEA, 4-ABA et 3-AEA est composé d'un seul pic à 400,2 eV pour des concentrations atomiques respectives de 6,06 %, 7,38%, 7,87%. Ces pics observés après greffage des amines sont liés à

la fonction NH_2. L'absence d'un pic à une valeur d'énergie de liaison de 403,0 eV confirme l'absence de sels de diazonium adsorbés [75].

Pour la contribution de O 1s, l'allure de pic et le même avant et après la modification. Cependant, une diminution de la concentration atomique de 21,14 % à 13,32%, 8,42% et 7,83 % respectivement pour AEA ,4-ABA et 3-ABA a été observée.

En résumé, le greffage électrochimique des alkyles amines est confirmé par l'augmentation de la quantité de carbone et d'azote et la disparition de la proportion de plomb métallique et d'oxygène. Pour une concentration de 5 mM de AEA et 4-ABA et de 15 mM de 3-ABA nous obtenons des concentrations atomiques en azote similaire ce qui corrèle avec un ordre de greffage 4-ABA ≥AEA>3-ABA. La détection d'oxyde de plomb montre que le film formé à la surface d'une électrode de plomb ne couvre pas la totalité de la surface.

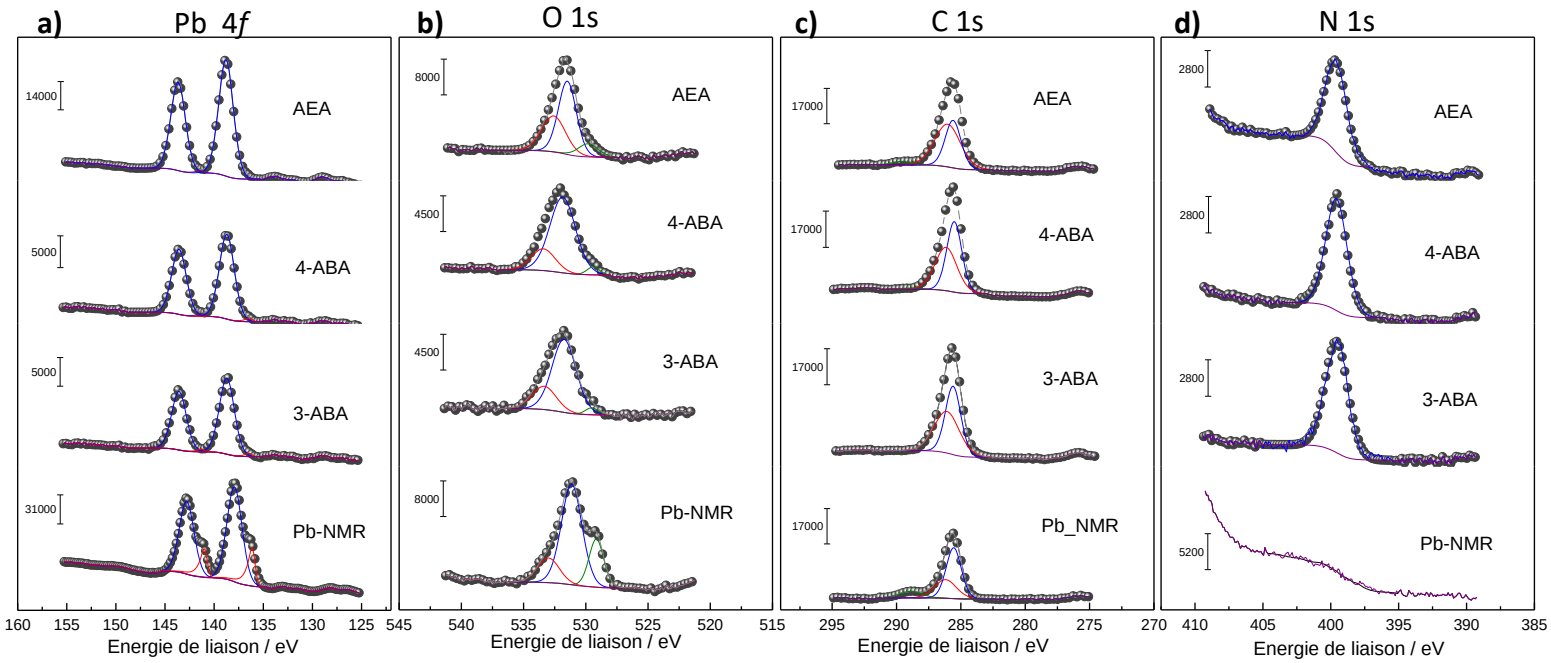

Figure 3.12 : Spectres à haute résolution de plomb (Pb 4f) (a), oxygène(O1s) (b),carbone(C1s) (c) et d'azote (N 1s) (d) pour une électrode de Pb-NMR et une électrode de Pb modifié par AEA, 4-ABA et 3-ABA 6 x 10^{-7} mol.cm^{-2}.

3.2.3 Angle de contact

Les angles de contact mesurés pour les électrodes de plomb modifiées par les trois amines (figure 3.13) diffèrent de ceux mesurés pour une plaque du plomb électropolie qui est égal à 57,7°. L'augmentation de cette valeur après l'étape de greffage électrochimique traduit un changement de la nature de la surface de plomb qui devient ainsi plus hydrophobe. Ce résultat permet de confirmer la formation d'un revêtement carboné à la surface des électrodes de plomb après le greffage électrochimique

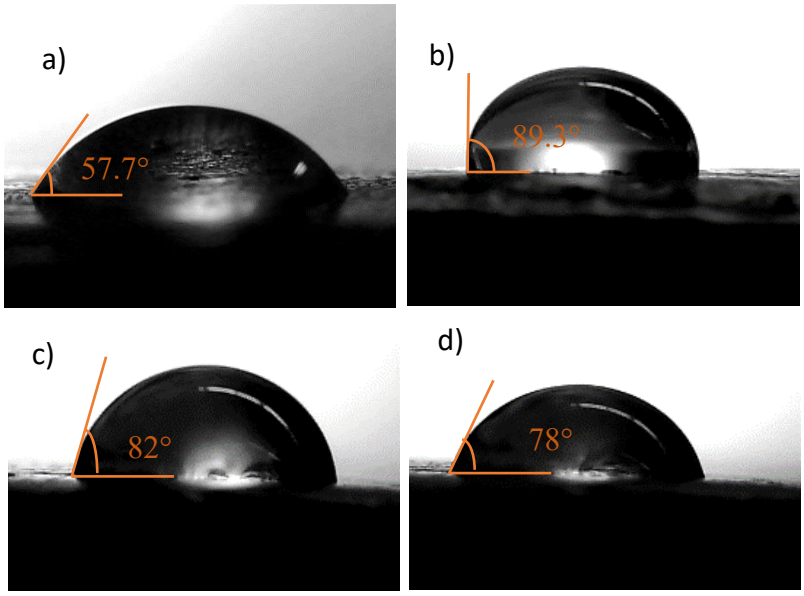

Figure 3.13: Angle de contact sur une électrode de plomb électroploli avant (a) et après électrogreffage d'AEA (b) ,4-ABA (c) et 3-ABA (d). La goutte est constituée d'eau dé ionisé.

L'effet de l'augmentation du taux de recouvrement est clairement visible sur la valeur de l'angle de contact. En fait, comme illustré dans le tableau 3.3, nous mesurons une augmentation de la valeur de l'angle de contact, qui passe de 65,8° pour un film de 4-ABA à 82° pour un taux de greffage 3 fois supérieur.

Tableau 3.3 : Valeurs d'angle de contact mesurées pour deux taux de recouvrement

Molécules	***τ de recouvrement / mol.cm^{-2}***		
	0	6.10^{-7}	17.10^{-7}
3-ABA	57,7°	78,0°	-
4-ABA	57,7°	65,8°	82,0°
AEA	57,7°	75,5°	89,3°

La couche organique a été caractérisée avec les différentes techniques énumérées plus haut, mais la structure exacte reste à déterminer, notamment en ce qui concerne la nature de multicouches formées.

3.3 Conclusion

L'objectif principal de cette première partie de l'étude était de modifier la surface de plomb par des groupements alkyles amines par greffage de sels d'aryle diazonium. Plusieurs études ont démontré que le greffage de ce type de molécules peut être effectué à la surface des métaux [7,8,9]. Cependant, c'est la première fois qu'une telle étude est effectuée avec le plomb. Dans cette étude, les analyses électrochimiques effectuées ont démontré que le greffage de ces molécules organiques sur une surface passivable et sensible à la corrosion est envisageable dans un milieu acide. En effet, deux méthodes électrochimiques ont été utilisées pour réduire les sels de diazonium à la surface de l'électrode de plomb. Bien que nous ayons obtenu des VCs totalement différents de ceux observés sur une électrode de carbone vitreux, les voltampérogrammes obtenus ont été la première indication du greffage des amines sur la surface du plomb. Toutefois, une autre stratégie de greffage a été choisie pour réaliser le greffage électrochimique sur la surface de plomb (la chronoampérométrie). Afin d'optimiser la reproductibilité des modifications, une étape d'électropolissage suivie d'une étape de réduction de la surface de plomb a été nécessaire. Par ailleurs, une étude en fonction du temps de greffage, du potentiel de greffage et de la concentration des sels de diazonium a été réalisée. Le potentiel de greffage ne semble pas avoir une grande influence sur les taux de recouvrement tant qu'il se trouve dans le domaine d'immunité du plomb métallique. Cependant, l'augmentation de la concentration des sels de diazonium augmente les taux de recouvrement, un plateau étant obtenu à partir d'une concentration de 10 mM dû sans doute au ralentissement du transfert électronique par les molécules qui sont déjà greffées.

La présence d'une surface recouverte par un film organique a été confirmée par les mesures d'angles de contact, les analyses SPX et les images MEB. En effet, ces dernières analyses ont montré qu'il y'a formation d'une couche carbonée, et ce, quelle que soit les molécules utilisées lors du greffage électrochimique des sels aryles de diazonium.

4 Électro-réduction du CO_2

La réduction du dioxyde de carbone sur le plomb a été étudiée par plusieurs groupes de recherche [1,2,3]. Comme il été mentionné précédemment, l'acide formique est l'unique produit formé par la réaction de réduction du CO_2 sur une électrode de plomb. Cependant, après une heure de réaction, le plomb perd son activité, pour ne produire que de l'hydrogène [27]. Dans ce chapitre nous étudions l'effet électrocatalytique des électrodes modifiées par AEA, 4-ABA et 3-ABA pour la réaction d'électroréduction du CO_2.

4.1 Électrode de Plomb non modifié

4.1.1 Plomb électropoli

Toutes les études sur une électrode de plomb ont montré que la réduction du CO_2 nécessite des surtensions très élevées, mais les résultats dans la littérature varient considérablement. Pour cette raison, une étude de l'activité d'une électrode de plomb non modifié pour la réaction de réduction du CO_2 a été effectuée en premier lieu.

Dans un premier temps, des voltampérogrammes cycliques ont été réalisés entre -0,3 et –1,3 V *vs* ERH à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans une solution de 1M $KHCO_3$ sous flux d'argon. La figure 4.1 présente les VCs enregistrés sur une électrode de plomb électropoli. L'allure des courbes obtenues est similaire à celles rapportées dans la littérature. Par la suite, un flux du CO_2 a été introduit dans la solution. En présence du CO_2, le voltampérogramme cyclique de l'électrode de plomb présente une augmentation de la densité de courant à partir de -1 V *vs* ERH. En effet, si le VC est fait sous une atmosphère inerte (Ar), la seule réaction qui se produit est la réaction de dégagement d'hydrogène. En présence du CO_2, les deux réactions de dégagement d'hydrogène et la réduction du CO_2 vont être se produire simultanément. La différence observée entre les courants des deux courbes de la figure 4.1 est attribuée à la réduction du CO_2.

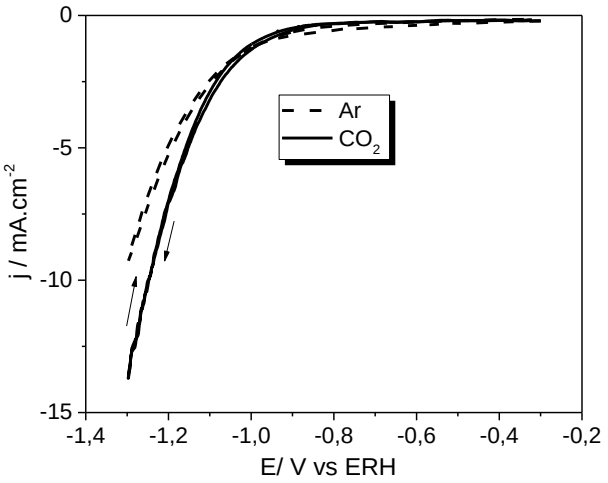

Figure 4.1: VCs d'une électrode de plomb électropoli dans $KHCO_3$ 1M saturé en CO_2 (ligne continue) et en Ar (ligne discontinue).

Dans un second temps, pour étudier davantage la réaction de réduction du CO_2 sur une électrode de plomb, des électrolyses à longue durée ont été effectuées dans la cellule électrochimique présentée dans la section 2.1.4, dans laquelle le CO_2 a été bullé en continu pendant l'expérience pour éviter un appauvrissement des réactifs. Les expériences ont été effectuées à un potentiel fixe de -1,09V *vs* ERH. Les analyses par UV-visible et chromatographie en phase gazeuse montrent que les deux seuls produits obtenus pour la réduction du CO_2 sur les électrodes de plomb sont le formate et le dihydrogène. La figure 4.2a présente la courbe de la densité de courant à -1,09V en fonction du temps d'électrolyse sur une électrode de plomb électropoli. Une augmentation continuelle de la densité de courant est observée. L'analyse des gaz produits par chromatographie à phase gazeuse (figure 4.2b) montre que plus la densité de courant est élevée, plus l'efficacité faradique pour la production de dihydrogène est grande. Malheureusement, le mode opératoire et la sensibilité de la technique d'analyse (UV-visible) utilisée ne permettent pas d'analyser les produits en solution en même temps que les produits en phase gazeuse.

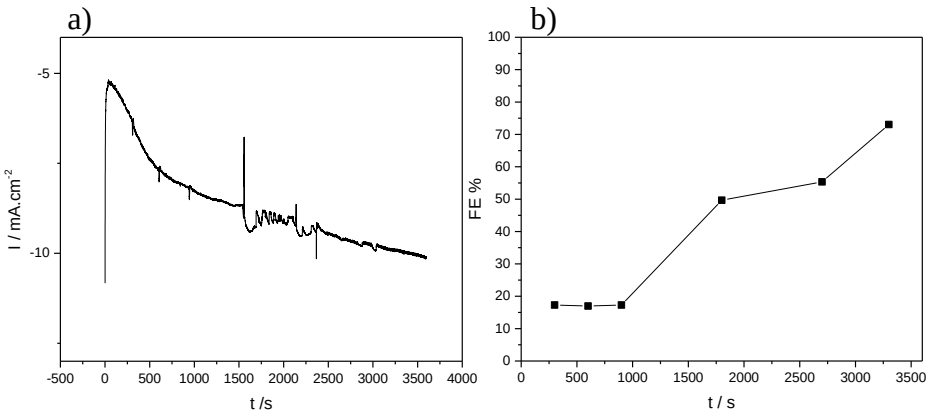

Figure 4.2 : CA d'une électrode de plomb électropoli dans une solution de 1 M $KHCO_3$ saturé on CO_2(a) et efficacité faradique (FE) pour la production de H_2 (b).

Les résultats obtenus pour le dégagement de H_2 corrèlent avec la tendance reportée dans la littérature pour l'acide formique. En effet, à -1,09V *vs* ERH, on note une diminution de l'efficacité de courant pour la production de formate de 65 à 20 % (ou encore une augmentation de l'efficacité de courant pour H_2) lorsque le temps d'électrolyse passe de 30 à 60 min [27]. Conséquemment, l'augmentation de la densité de courant est attribuée à la réaction de dégagement d'hydrogène et la désactivation de l'électrode pour la réduction du CO_2. Nous pouvons donc penser que la diminution de pH locale près de l'électrode au cours de temps a pour conséquence d'augmenter le dégagement de l'hydrogéné, ce qui explique l'augmentation du courant observée.

Ensuite, des électrolyses en fonction de potentiel de réduction ont été effectuées. Le courant associé à la réaction de réduction du CO_2 sur une électrode de plomb est faible et, pour cette raison, les électrolyses ont dû être faites sur une plage de potentiel variant de -0,99 V à -1,29 V vs ERH pour permettre la quantification des produits après 3h d'électrolyse. La figure 4.3 illustre les valeurs de l'efficacité faradique pour la réduction du CO_2 en formate calculées selon la méthode décrite dans la section 2.2.4.

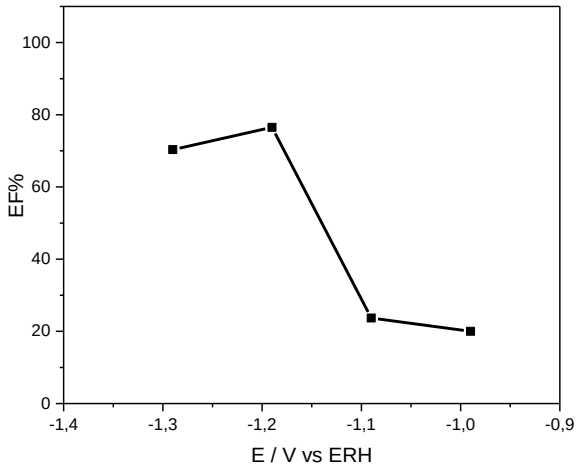

Figure 4.3: Efficacité faradique pour la production de formates lors de la réduction du CO_2 sur une électrode de plomb électropoli dans $KHCO_3$ 1M saturé en CO_2.

L'efficacité faradique augmente avec la surtension appliquée, passant d'une valeur de 20% pour un potentiel de -0,99. V à 76% à un potentiel de -1,19V *vs* ERH. Les valeurs obtenues sont en accord avec les efficacités faradiques trouvées dans la littérature. En effet, les études menées avec des feuilles de Pb dans des cellules électrochimiques simples (type H) ont rapporté des efficacités faradique (FE) pour le formate de 20 % à un potentiel de -1,1V *vs* ERH et de 73% à un potentiel de -1,2V *vs* ERH [77, 78], ce qui se rapproche des valeurs obtenues lors de cette étude.

4.1.2 Plomb électropoli réduit

Avant le greffage de l'amine sur l'électrode de plomb, une étape de réduction de l'électrode a été incluse afin de réduire l'oxyde de plomb présent à la surface et obtenir un greffage électrochimique homogène. Une fois réduit, il est primordial d'évaluer la réactivité de cette électrode (Pb-NMR) sur l'électroréduction du CO_2.

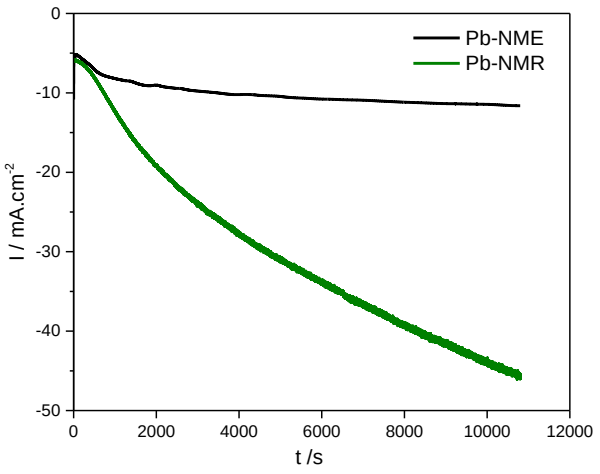

Figure 4.4: CA d'une électrode de plomb électropoli (Pb-NME) et une électrode de plomb électropoli puis réduite (Pb-NMR) dans une solution de 1M $KHCO_3$ saturée en CO_2.

La figure 4.4 illustre les résultats obtenus pendant 3h d'électrolyse d'une électrode de plomb électropoli (Pb-NME) et une électrode de plomb électropoli puis réduite (Pb-NMR) à un potentiel de réduction de -1,09V *vs* ERH. Un comportement similaire a été observé sur les deux électrodes, c'est-à-dire une augmentation constante de la densité du courant pour atteindre respectivement une densité de courant de 11,5 et 45,0 $mA.cm^{-2}$. L'élévation du courant est plus importante sur l'électrode de Pb-NMR. La différence d'activité entre les deux électrodes pourrait être expliquée par une différence de recouvrement de la couche de passivation, ce qui corrèle avec la présence d'une couche d'oxyde sur l'électrode de plomb qui stabilise la surface et bloque la réaction de dégagement de H_2. En effet, une étude au sein de l'équipe de Kanan sur les dérivés d'oxyde de plomb a démontré que le dégagement de H_2 se déroule principalement sur Pb^0 et que la présence d'une couche d'oxyde passive l'électrode de plomb pour la réaction de dégagement de H_2 [29]. Malheureusement, nous n'avons pas observé une grande différence entre la composition de surface d'une électrode de plomb électropoli et une électrode de plomb électropolie et réduite analysée par SPX. Ceci est sans aucun doute dû à la grande réactivité du plomb et à l'oxydation rapide de sa surface dès qu'il y a contact avec l'air ambiant.

Une même étude en fonction du potentiel de réduction a été effectuée pour l'électrode de plomb électropoli réduit. La figure 4.5 présente les valeurs de l'efficacité faradique calculées. Les efficacités faradiques obtenues sont moins importantes que celles trouvées pour l'électrode de plomb électroploli. Elles passent d'une valeur d'environ 7% pour un potentiel de -0,99 V à 56% à un potentiel de -1,29V *vs* ERH.

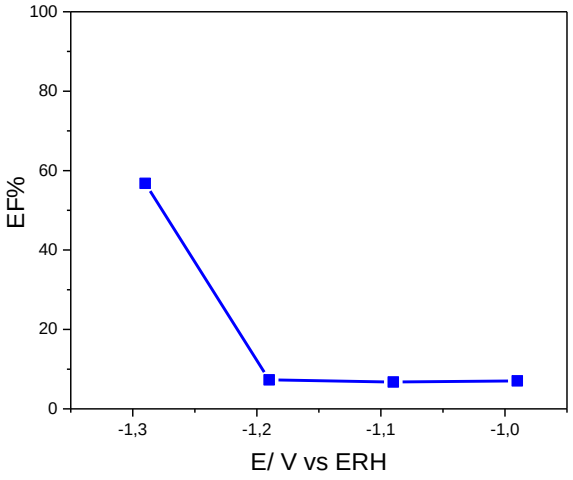

Figure 4.5: Efficacité faradique pour la production de formates lors de la réduction du CO_2 sur une électrode de plomb électropoli réduit dans $KHCO_3$ 1M saturé en CO_2.

4.2 Performance des électrodes modifiées pour l'électroréduction du CO_2

L'amélioration de l'efficacité faradique pour la production de formates peut provenir d'une amélioration de l'activité catalytique vis-à-vis la réaction de réduction du CO_2 ou d'une diminution des performances de ce même catalyseur pour le dégagement de H_2. Pour différencier les deux hypothèses, la voltampérométrie cyclique a été effectuée d'une part, en absence du CO_2, c'est-à-dire dans l'électrolyte saturé en Ar, et d'autre part dans une solution saturée en CO_2.

Les voltampérogrammes cycliques ont d'abord été enregistrés entre -0,3 et –1,3 V dans une solution de 1 M de $KHCO_3$ sous flux d'argon à une vitesse de balayage de 5 mV/s après fonctionnalisation avec AEA, 4-ABA et 3-ABA (pendant 60 s et

à un potentiel de réduction de -0,52V *vs* ERH). La figure 4.6 a, b et c présentent les courbes de polarisation enregistrées en présence d'argon.

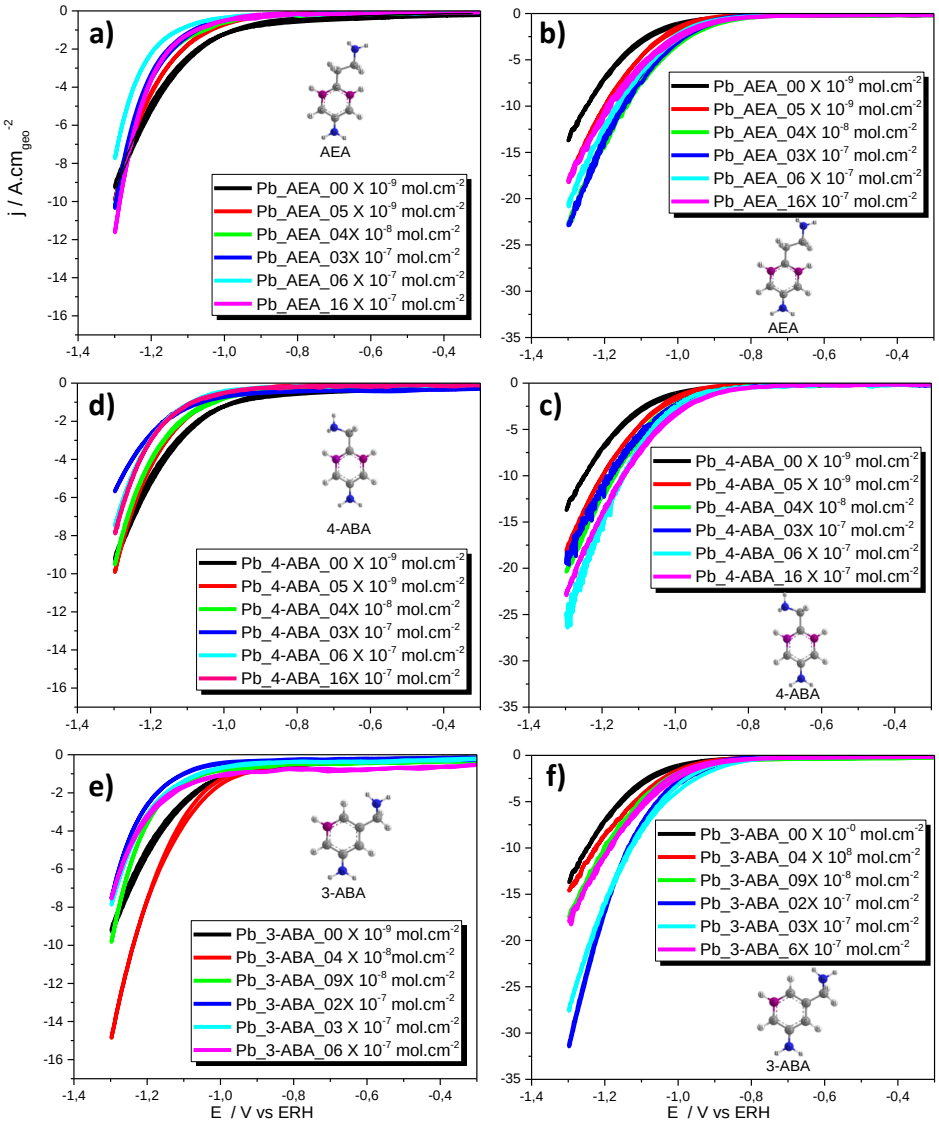

Figure 4.6: VCs d'électrodes de plomb modifiées avec AEA, 4-ABA, 3-ABA. Les VCs ont été mesurés dans l'Argon (a, b, c) et dans le CO2 (d, e, f) à une vitesse de balayage de 5mV.s^{-1} dans du $KHCO_3$ 1M.

À l'exception d'un cas, nous notons une diminution du signal électrochimique associé au dégagement d'hydrogène au fur et à mesure que le taux de greffage des amines augmente. Cette diminution du courant lié au dégagement d'hydrogène est observée indépendamment de la nature de l'amine. Nous supposons que la présence d'une couche organique sur la surface de l'électrode de plomb après greffage de l'amine permet la suppression de la réaction de dégagement de H_2. Les résultats obtenus par SPX sur les électrodes de plomb avant et après modification les trois amines et présentés dans la section 3.2.2, montre une diminution de la couche d'oxyde après modification. Conséquemment, nous pouvons conclure que dans notre cas l'hypothèse de la présence d'une couche d'oxyde de plomb n'explique pas la suppression de la réaction d'évolution d'hydrogène sur les électrodes de plomb fonctionnalisées avec AEA et 4-ABA et 3-ABA et plutôt que cette dernière est liée à la présence d'une couche d'aryle-amine greffée sur l'électrode de plomb.

D'autre part, la même étude a été effectuée en présence du CO_2 afin évaluer les propriétés électrocatalytiques de ces électrodes fonctionnalisées pour la réaction de réduction du CO_2. Les figures 4.6 d, e, f illustrent les courbes de polarisation enregistrées en présence du CO_2. Dans ce cas, une augmentation du courant est observée. Encore une fois, cette augmentation de courant par rapport à l'électrode de plomb non fonctionnalisée est observée indépendamment de la nature de l'amine. En supposant que la densité de courant associée à la réduction du CO_2 peut être déterminée par la différence entre les deux VCs enregistrés en absence (j_{Ar}) et en présence du CO_2 (j_{CO2}), un potentiel de -1,09V vs ERH a été choisi pour mieux visualiser l'augmentation du courant lié à la réduction du CO_2 en fonction du taux de greffage de AEA, 4-ABA, 3-ABA. La figure 4.7 présente les valeurs de densité de courant à un potentiel de -1,09 V en absence et en présence du CO_2, ainsi que la différence entre ces deux valeurs.

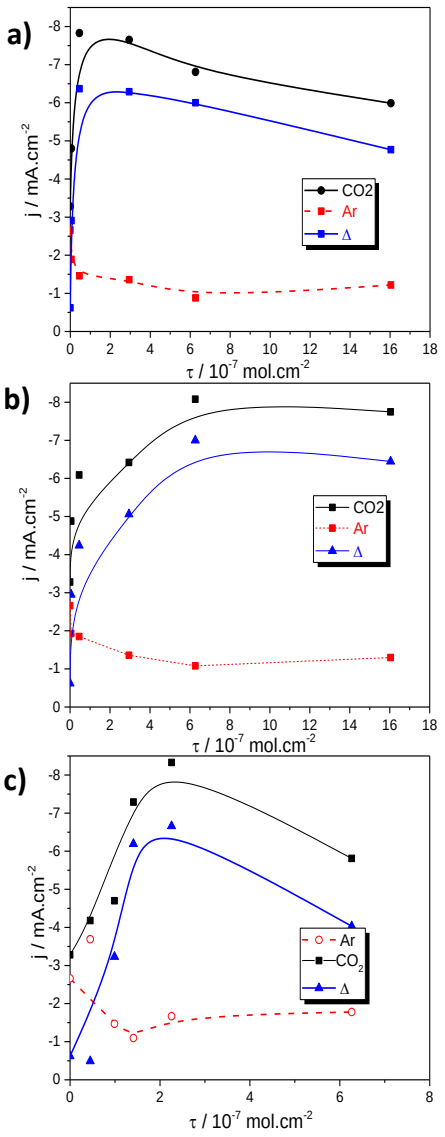

Figure 4.7: Densité de courant en fonction de taux de greffage de AEA (a) ,4-ABA (b) et 3-ABA (c) dans l'Argon (rouge) et le CO_2 (noir). La différence entre les deux mesures est également montrée (bleu). Les valeurs de courant ont été prises à un potentiel de -1,09V vs ERH.

Une activité maximale (une densité du courant de 8 $mA.cm^{-2}$ environ) pour la réaction de réduction du CO_2 est observée pour un recouvrement de $6x10^{-7}$ $mol.cm^{-2}$ pour 4-ABA, et un recouvrement de $2x10^{-7}mol.cm^{-2}$ pour AEA et 3-ABA. Pour ces électrodes, le courant attribué à la réduction du CO_2 a augmenté environ 12 fois par rapport à une électrode de plomb non modifiée. Cette augmentation de la densité de courant suggère une augmentation de l'activité catalytique de l'électrode de

plomb après modification par les alkyles amines vis-à-vis la réaction de réduction du CO_2.

Afin d'étudier plus en détail la réaction de réduction du CO_2 sur les électrodes de plomb fonctionnalisées par les amines, des électrolyses à potentiel contrôlé ont été effectuées. D'abord, la 4-ABA a été choisi pour faire cette étude. Ensuite une étude comparative a été faite avec les autres molécules.

4.3 Étude de la sélectivité et de l'activité en fonction du taux de greffage de 4-ABA

Afin d'identifier les produits obtenus et de vérifier l'effet, des fonctions alkyl amine sur l'efficacité faradique des électrodes de plomb pour la réduction du CO_2, des électrolyses de longue durée (3h) ont été effectuées. Les expériences ont été effectuées à un potentiel fixe de -1,09V *vs* ERH. Les analyses par UV-visible et chromatographie en phase gazeuse montrent que les deux seuls produits obtenus sont l'acide formique et l'hydrogène.

La figure 4.8a présente les courants mesurés en fonction du temps d'électrolyse sur des électrodes modifiées avec différentes concentrations de 4-ABA. Une augmentation du courant en fonction du temps a été notée sur l'électrode non modifiée ou modifiée avec une faible concentration de 4-ABA (0,1 mM). Cette augmentation est due à l'augmentation de dégagement d'hydrogéné en fonction du temps comme il a été expliqué précédemment (section 4.1.1). À partir d'un taux de greffage 4×10^{-8} une stabilisation de la valeur de courant a été observée. Le courant mesuré sur ces électrodes après 3h d'électrolyse est de 9 $mA.cm^{-2}$ environ.

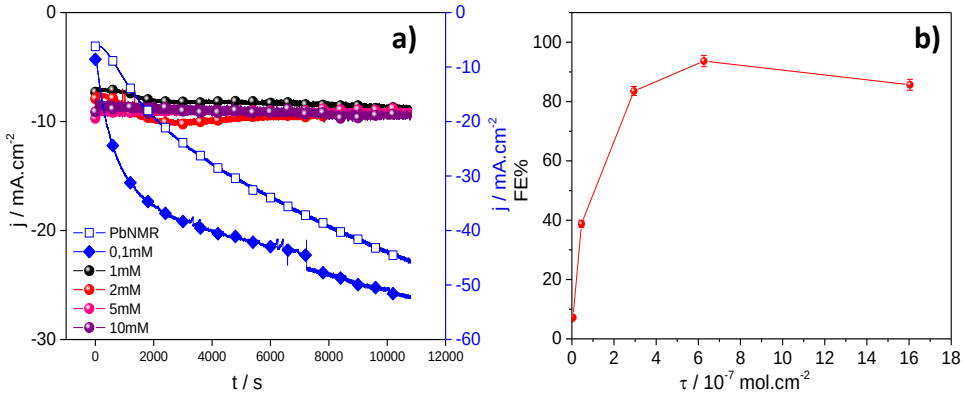

Figure 4.8: CA (a) et efficacité faradique pour la production de formates lors de la réduction du CO_2 (b) sur une électrode de plomb modifié avec différentes concentrations de 4-ABA dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2.

La figure 4.8b présente les rendements du formate obtenus après 3 heures d'électrolyses et avec différents taux de greffage de 4-ABA à un potentiel de -1,09V vs ERH. Après 3 h d'électrolyse, on note que la modification des électrodes de plomb par 4-ABA a considérablement amélioré l'efficacité faradique du formate. En effet, à un potentiel de -1,09V, une augmentation de l'efficacité faradique est observée avec l'augmentation du taux de greffage de 4-ABA, qui passe de 7% pour un taux de greffage de 5x 10^{-9} mol.cm^{-2} à 93% pour un taux de greffage d'environ 6 x 10^{-7} mol.cm^{-2}. Les résultats de l'électrolyse longue durée corrèlent avec les résultats obtenus par VC. Le greffage d'une fonction aryle amine sur l'électrode de plomb permet de stabiliser et d'augmenter l'activité de l'électrode envers la réaction de réduction du CO_2.

4.4 Étude de la sélectivité et de l'activité en fonction du potentiel

La figure 4.9a montre les résultats d'électrolyse à différentes valeurs du potentiel de réduction du CO_2 sur une électrode de plomb après greffage de 4-ABA avec un recouvrement optimal de 6x10^{-7} mol.cm^{-2}. Le courant total mesuré augmente avec le potentiel appliqué. Des densités de courant stables ont été observées pour tous les potentiels après greffage de 6x10^{-7} mol.cm^{-2}de 4-ABA. La figure 4.9b montre

la variation de l'efficacité faradique pour la production de formate en fonction du potentiel alors que la figure 4.9c présente la variation du courant partiel de formate en fonction du potentiel. La stabilisation de courant est accompagnée par une augmentation de l'efficacité faradique des formates ainsi qu'une augmentation du courant partiel. Le greffage de 4-ABA a pour effet d'augmenter l'efficacité faradique pour la réaction de réduction du CO_2. En présence de 4-ABA, l'efficacité faradique à un potentiel de -0,99V *vs* ERH passe de 14% à 48%. Cette efficacité faradique atteint une valeur maximale de 93% à un potentiel de -1,09V en présence de 4-ABA. Le fait d'avoir greffé des molécules aryle amine à la surface de plomb en utilisant les sels de diazonium favorise la réaction de réduction du CO_2 en formate.

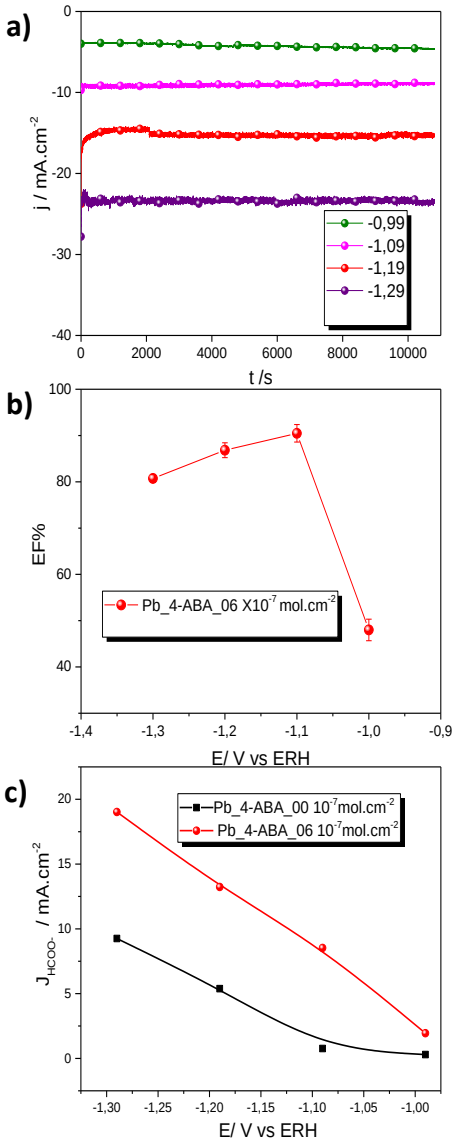

Figure 4.9 : Résultats d'électrolyse pour la réduction du CO_2 effectuée à différentes valeurs du potentiel pour une électrode une électrode de Pb modifié avec 4-ABA et un taux de recouvrement de $6x10^{-7}$ mol.cm^{-2} (a), efficacité faradique pour la production de formates (b) dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2,densité du courant partiel de formate (c).

Les analyses de Tafel pour la réduction du CO_2 sur une électrode de plomb avant et après modification par 4-ABA ($6x10^{-7}$ mol.cm^{-2}) ainsi que les logarithmes de la densité totale en fonction du potentiel appliqué sont présentés à la Figure 4.10. La détermination de potentiel de début de la réaction de réduction du CO_2 en formate sur une électrode de plomb non modifiée et une électrode de plomb modifié avec $6x10^{-7}$ mol.cm^{-2} 4-ABA donne respectivement 0,78 V vs ERH et 0,67V vs ERH,

soit une différence positive de 110 mV. Ce résultat indique que la réaction de réduction du CO_2 est plus facile sur l'électrode de plomb modifiée avec 4-ABA.

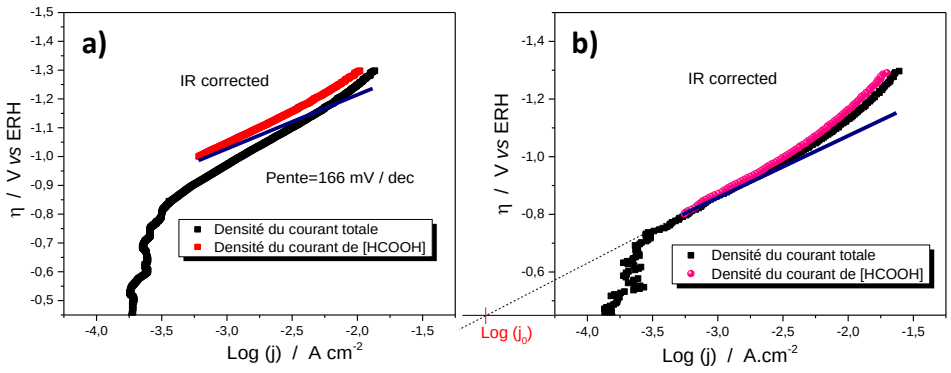

Figure 4.10 : Analyse de Tafel pour une électrode de plomb non modifié (a) et une électrode de plomb modifiée par 4-ABA 6 X 10^{-7} mol.cm^{-2} (b)**.**

Le calcul des pentes de Tafel donne 184 et 180 mV / déc pour Pb non modifié et Pb modifiés avec 6 x10^{-7} mol.cm^{-2} de 4-ABA, respectivement. Les deux valeurs trouvées sont compatibles avec un mécanisme de réduction du CO_2 dans lequel l'étape limitante est le premier transfert électronique pour former $CO_2^{\bullet -}$. Une pente de Tafel proche de 120 mV déc^{-1} est typiquement observée pour la formation de l'intermédiaire radicalaire $CO_2^{\bullet -}$, mais la complexité de la surface de Pb sous les conditions de réduction du CO_2 pourra facilement expliquer les pentes plus élevées observées à la figure 4.9 [29]. Une information supplémentaire donnée par les courbes de Tafel est la densité du courant d'échange, i_0. L'ordre de grandeur d'i0 reflète l'énergie d'activation de la réaction de réduction du CO_2 et l'activité catalytique intrinsèque de l'électrode. Des valeurs de 6,9 x 10^{-7} mA.cm^{-2} et 9,3 x 10^{-6} mA.cm^{-2} ont été déterminés respectivement pour Pb non modifié et Pb modifié avec 6 x10^{-7} mol.cm^{-2} de 4-ABA. La densité du courant d'échange pour une électrode modifiée avec 4-ABA est d'environ 7 fois supérieures à celle obtenue pour une électrode non modifiée prouve une meilleure activité pour cette électrode. Les valeurs d'i_0 trouvées sont comparables à celui rapportées pour les meilleurs catalyseurs de la réaction de réduction du CO_2 (1,5x10^{-9} mA.cm^{-2} pour une électrode de mercure et 1,2 x10^{-6} mA.cm^{-2} pour une électrode de tin) [17].

En résumé, la fonctionnalisation de la surface de plomb par des aryles amine a réduit la surtension (avec 110 mV) et amélioré la densité de courant (12 fois) et l'efficacité faradique pour la production de formate. Ces résultats illustrent clairement l'effet co-catalytique du revêtement aminé greffé sur l'électrode de plomb pour la réduction du CO_2. Une interaction entre le groupement NH_2 des amines greffées, dans notre cas NH_3^+ car le pKa d'une molécule de 4-ABA est égal à 10 [64] alors que le pH de notre milieu de travail est 7,8, et la molécule du CO_2 doit être envisagée pour expliquer l'amélioration des performances de l'électrode de plomb.

À la lumière de ces résultats et en se basant le calcul du fait par le groupe de Jung et les propriétés absorbantes des amine pour le CO_2 [82], un mécanisme qui fait intervenir l'adsorption du CO_2 par un atome d'oxygène est le plus probable. En effet, après l'adsorption sur la surface de plomb, la molécule du CO_2 va se réduire en $CO_2^{\bullet-}$. À ce stade, la forme protonée (NH_3^+) du groupement amine de la couche greffée sur la surface de plomb peut intervenir pour stabiliser l'intermédiaire réactionnel $CO_2^{\bullet-}$ par une liaison hydrogène. Par un deuxième transfert électronique très rapide, la molécule de formate se forme .

4.5 Influence de l'amine sur l'efficacité faradique et de l'activité

L'objectif d'utiliser trois molécules différentes était d'étudier l'influence de la position et de la longueur de la chaine alkyle des amines pour la réaction de réduction du CO_2. À la suite des conclusions tirées lors de l'analyse des données obtenues avec 4-ABA, il a été décidé d'effectué ces expériences avec un taux de greffage similaire pour les 3 molécules, soit 6 $x10^{-7}$ $mol.cm^{-2}$ et un potentiel de réduction du CO_2 de -1,09V *vs* ERH. Les concentrations des diverses amines permettant de parvenir à ces taux de recouvrement ont été déterminées en se basant sur les données de la figure 4.12a, qui montre la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration. De plus, une autre molécule a été ajoutée à cette liste, soit la 4-nitrobenzeneamine (4-NB). La Figure 4.11 présente les structures chimiques des différentes molécules utilisées.

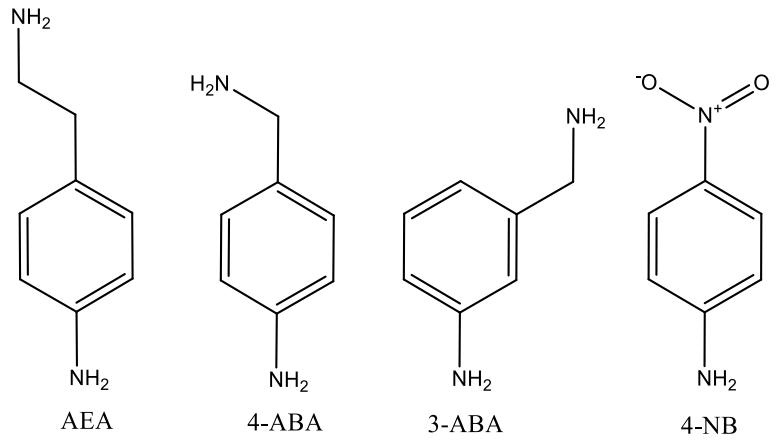

Figure 4.11 : Structure chimique d'AEA, 4-ABA, 3-ABA et 4-NB**.**

L'analyse SPX sur une électrode de plomb modifiée avec 4-NB montre la présence d'un pic à 400 eV attribués à la liaison NH (figure 4.12.b). Ce résultat indique que lors du greffage de 4-NB il y'a une réduction de la fonction nitro ($-NO_2$) en une fonction amine ($-NH_2$). Cette réduction est sans doute due au très négatif potentiel utilisé lors du greffage électrochimique (-0,52V *vs* RHE). Dans ce cas de figure, nous ne parlons plus de 4-NB mais plutôt de phénylamine (NP).

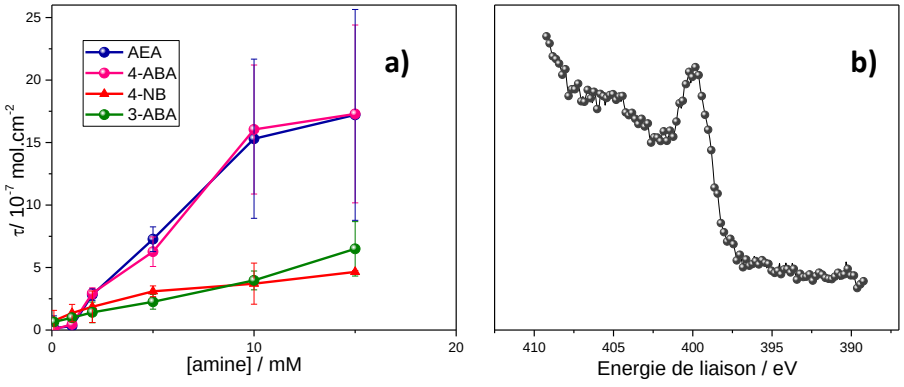

Figure 4.12: Taux de recouvrement de la surface de plomb en fonction de la concentration d'AEA, 4-ABA, 3-ABA et 4-NB, spectre SPX de niveau N1s d'une électrode de plomb modifié avec 4-NB 6 $x10^{-7}$ $mol.cm^{-2}$(b).

La figure 4.13(a) présente la densité de courant (potentiel de -1,09 V *vs* ERH dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2) en fonction de temps obtenue pour les 4 molécules étudiées. L'allure des courbes est similaire pour les différentes électrodes. Les

densités de courant pour les quatre électrodes sont stables avec des valeurs très proches.

Le calcul de l'efficacité faradique pour les 4 molécules étudiées a montré une différence de la sélectivité envers le formate tandis que la densité de courant trouvée est sensiblement le même (figure 4.13b). Des efficacités faradiques de 95% pour AEA, 93% pour 4-ABA, 69,4 % pour 3-ABA et 33% pour le NP ont été obtenues. Il ressort que l'utilisation de l'AEA et 4-ABA pour modifier la surface du Plomb a permis de répondre à la problématique fixée dès le début. Une meilleure sélectivité et un bon rendement en acide formique à un potentiel moins négatif ont été obtenus. La sélectivité améliorée de cette électrode est probablement liée à la forte interaction entre les groupes $-NH_2$ et les molécules du CO_2 et la diminution de dégagement de l'hydrogène. Une efficacité moins importante est obtenue avec 3-ABA. L'encombrement stérique du 3-ABA n'a pas permis d'avoir d'aussi bons résultats, mais ces derniers demeurent néanmoins acceptables et mettent de l'avant l'importance du positionnement des groupes fonctionnels sur le cycle aromatique.

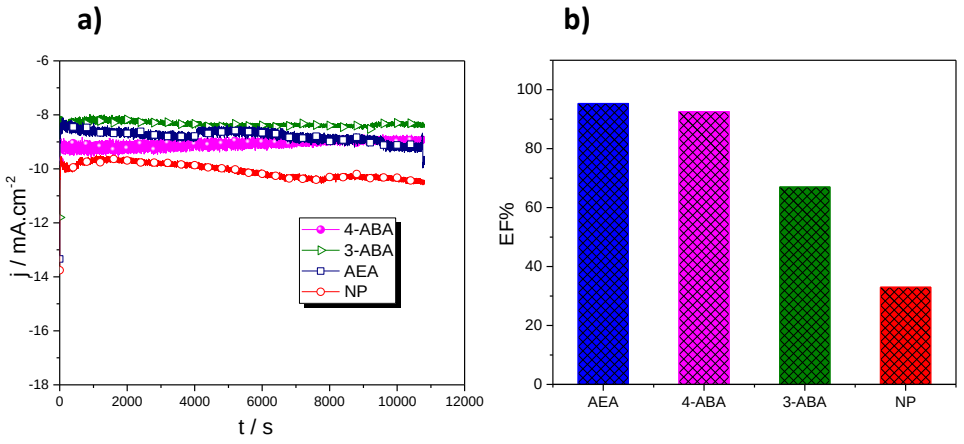

Figure 4.13: CA d'une électrode de plomb après modification par AEA, 4-ABA, 3-ABA et 4-NB(a). Efficacité faradique pour la production de formates(b). Le potentiel est de -1,09 V vs ERH dans $KHCO_3$ 1 M saturé en CO_2.

En effet, la différence majeure qui existe entre les quatre molécules utilisées est la délocalisation électronique dans le cycle aromatique et son effet sur la structure de la couche formée et la charge partielle de l'atome d'azote du groupement amine.

Dans le cas de AEA, 4-ABA et 3-ABA, ou le groupement amine n'est pas conjugué avec le noyau aromatique, nous obtenons une meilleure efficacité faradique alors que dans le cas de NP où le groupement amine est lié directement au noyau aromatique, nous trouvons une faible efficacité faradique (33%) ce qui suggère que le noyau aromatique a affaibli les propriétés électroniques et catalytiques du groupement amine de la molécule NP, et a défavorisé la formation de la liaison hydrogéné avec l'intermédiaire réactionnel $CO_2^{\bullet -}$ (figure 4.14).

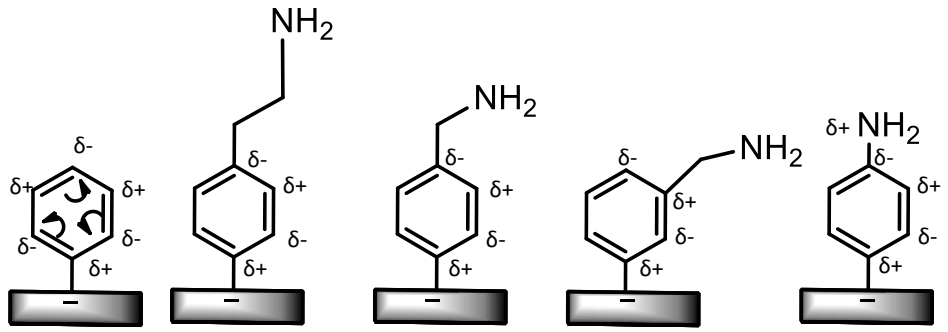

Figure 4.14: Schéma de délocalisation électronique dans un noyau aromatique.

La comparaison des résultats obtenus lors de ce projet avec les résultats d'électroréduction du CO_2 de la littérature en acide formique sur différente électrode (tableau 4.1) montrent que la modification de la surface par un sel de diazonium est une approche prometteuse dans le domaine de la réduction du CO_2. Ces modifications pourraient être appliquées à d'autres métaux pour améliorer leur performance vis avis de la réduction du CO2.

Tableau 4.1: Données tirées de la littérature sur la $RRCO_2$ effectuée sur du Plomb.

Électrode	Électrolyte	Potentiel V vs RHE	Densité du courant mA.cm^{-2}	FE %	Référence
Sn	0,5 $KHCO_3$	1	-5,5	65	[27]
Pb	0,5 $KHCO_3$	-1,2	-5,5	72,5	[81]
Pb poreux	0,5 $KHCO_3$	-1	-6	96,5	[79]
Pb granule	0,1 K_2CO_3	-1,1	-0,46	65%	[27]
PEI-NCNT	0,1 $KHCO_3$	-1,16	-9,5	87%	[83]
AEA-Pb	1M$KHCO_3$	-1,09	-9	95%	Cette étude
4-ABA-Pb	1M $KHCO_3$	-1,09	-9	93%	Cette étude
3-ABA-Pb	1M$KHCO_3$	-1,09	-8	69,4%	Cette étude

4.6 Caractérisation des électrodes par spectroscopie du photoélectron X après électroréduction du CO_2

La capacité de l'électrode de plomb fonctionnalisé à maintenir une réduction sélective du CO_2 après 3h d'électrolyse peut traduire une plus grande stabilité de sa surface par rapport à une électrode de plomb non modifié. Cependant, les analyses SPX effectuées après trois heures d'électrolyses pour les trois amines utilisées montrent une différence entre la composition de la surface de l'électrode avant et après la réaction de réduction du CO_2 (figure 4.15).

La région de Pb 4f montre 2 pics à 139,3 et 144,3 eV qui sont associés aux niveaux Pb 4f $_{7/2}$ et Pb 4f $_{5/2}$ d'oxyde de plomb, figure 4.15a. Dans la région C1s, il y a superposition des signaux C (1s) (289-291) et K 2p, tel qu'illustré sur la figure 4.15c. Cette interférence rend l'analyse de ce spectre problématique. Le spectre à haute résolution du niveau N1s pour AEA, 4-ABA et 3-AEA est composé de deux pics. Le pic principal à 400,2 eV est attribué au groupement NH_2. Un deuxième pic

très large et situé à environ 404,2 eV est fort probablement dû au carbamate formé par l'amine et le CO_2. La position de ce pic juste au début de pic Pb 4d rend aussi l'analyse de ce spectre difficile. Mais la présence du pic d'azote après 3h d'électrolyse peut refléter la stabilité de l'électrode à l'exception de l'électrode modifiée avec AEA où nous observons une diminution significative de l'intensité de ce pic. Ceci suggère que la présence de β-H dans la structure de AEA entraine une perte des fonction amine au cours du temps par un attaque nucléophile. Ce résultat corrèle avec la légère augmentation du courant observée à partir de 2 heures d'électrolyse sur une électrode de plomb modifiée avec AEA (voir figure 4.13)

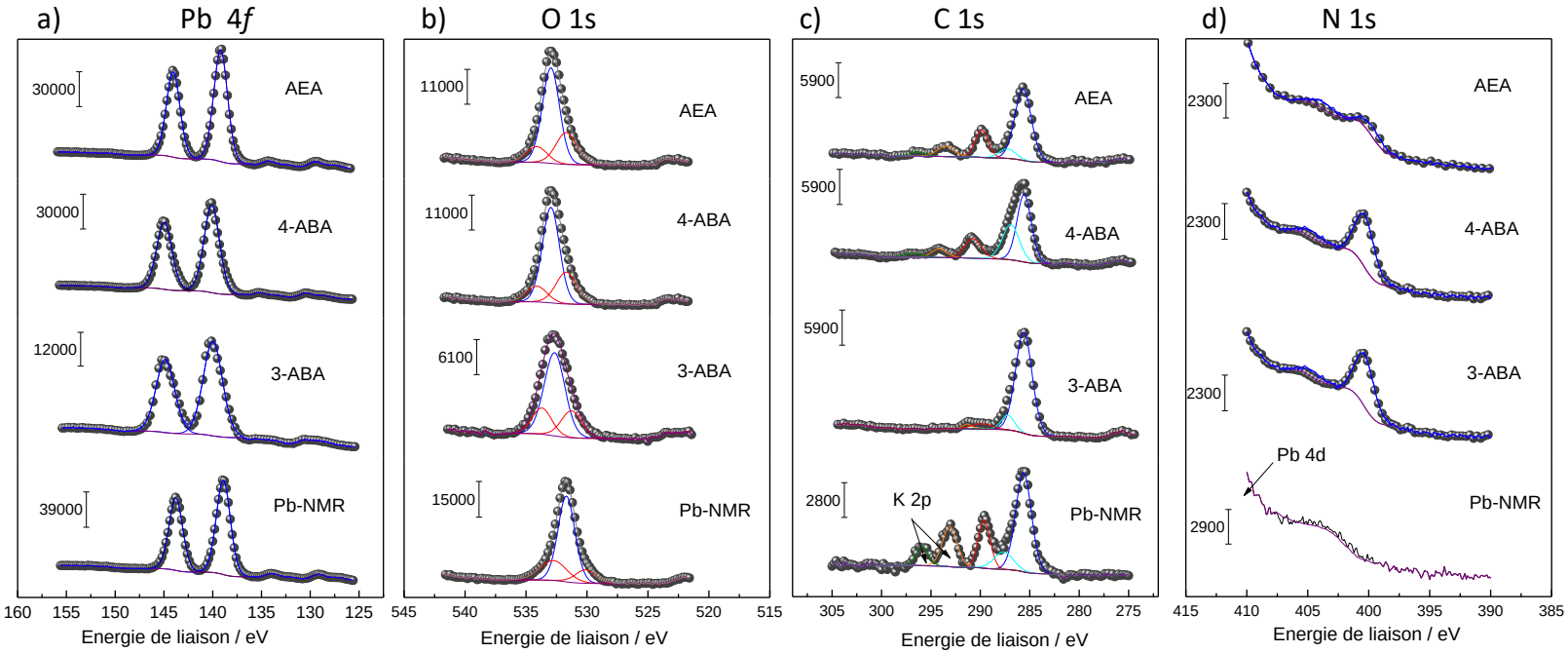

Figure 4.15 : Spectres à haute résolution de plomb (Pb 4f) (a), oxygène (O1s) (b), carbone(C1s) (c) et azote (N 1s) (d) pour une électrode de Pb-NMR et des électrodes de Pb modifiées par AEA, 4-ABA et 3-ABA. Tous les spectres ont été acquis sur des électrodes ayant été utilisées pour effectuer l'électrolyse du CO_2.

5 Conclusion

Le problème majeur qui limite l'implémentation de l'électroréduction du CO_2 à l'échelle industrielle est la performance des catalyseurs actuels en termes d'activité, de sélectivité et de durabilité. En réponse à cette problématique, une modification de la surface par une réaction de sels de diazonium avec des alkyles amines a créé un environnement local favorable pour la réaction de réduction du CO_2 en formate. En présence d'amines, cette réaction s'effectue de manière sélective et les courants de réduction sont stables dans le temps.

Dans un premier temps, une étude systématique du greffage électrochimique de trois molécules aromatiques a été effectuée sur le plomb: la 4-(2-aminoethyl) aniline (AEA); la 4-aminobenzylamine (4-ABA) et la 3-aminobenzylamine (3-ABA). Pour mener à bien cette étude, une étude en fonction du temps de greffage, du potentiel de greffage et de la concentration des sels de diazonium a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que le taux de recouvrement de la surface par les trois amines dépend principalement du temps de la réaction et de la concentration de la molécule. Cependant un potentiel appartenant au domaine d'immunité de plomb est requis pour obtenir un greffage plus homogène et plus couvrant.

Les résultats des taux de greffage ont révélé que les molécules étudiées se greffaient sur la surface du Plomb selon l'ordre suivant : 4-ABA = AEA> 3-ABA. Cet ordre s'explique par une différence de la réactivité des noyaux aromatiques. En effet, le greffage de 3-ABA étant défavorisé par l'encombrement stérique causé par l'occupation d'une position méta des groupements amines. La faible différence entre l'AEA et le 4-ABA étant principalement dû au remplacement d'un groupement méthyl para-substitué par un groupement éthyle qui n'enrichit que très légèrement les cations diazonium en électrons.

Les valeurs des taux de recouvrement montrent que la modification de surface par les trois amines a occasionné la formation de multicouches organiques à la surface du Plomb. La présence de ce film organique a été confirmée par les mesures des

angles de contact, les analyses SPX et les images MEB. En effet, ces dernières analyses ont montré qu'il y a formation d'une couche carbonée poreuse, et ce, quelle que soit les molécules utilisées lors du greffage électrochimique des sels aryles de diazonium.

Dans un second temps, les propriétés électrocatalytiques des électrodes modifiées ont été évaluées pour électroréduction du CO_2 en formate. La caractérisation électrochimique de ces électrodes par voltampérométrie cyclique en absence et en présence de CO_2 a montré l'effet des interactions s'établissant entre les molécules de CO_2 présentes dans la solution électrolyte et les groupements NH_2 greffés à la surface des électrodes. En absence de CO_2, une diminution du signal électrochimique associée au dégagement de l'hydrogène au fur et à mesure que le taux de greffage des amines augmente a été observée. En revanche, en présence de CO_2, une augmentation (12 fois dans le cas de 4-ABA) de la densité de courant partiel de formate et une réduction de la surtension (avec 110 mV) ont été signalées après modification de la surface par les amines.

Pour mieux étudier l'effet électrocatalytique des amines pour la réduction du CO_2, des électrolyses de longue durée et à un potentiel contrôlé ont été faites. À -1,09 V *vs* ERH, l'efficacité faradique passe de 23% pour une électrode de plomb non modifié à une valeur de 95%, de 93% et de 69,4% pour l'AEA, 4-ABA et 3-ABA respectivement. Aussi, une stabilisation de la densité de courant a été mise en évidence après modification de la surface de plomb par les alkyles amines et en présence du CO_2. Ces résultats illustrent clairement l'effet co-catalytique du revêtement aminé greffé sur l'électrode de plomb pour la réduction du CO_2.

Les analyses Tafel ont montré que l'étape limitante pour la réaction de réduction du CO_2 est la formation de l'intermédiaire radicalaire $CO_2^{\bullet -}$, que l'électrode soit modifiée ou non. La diminution de la surtension et l'augmentation de la densité de courant et de l'efficacité faradique pour la production de formate suggèrent une stabilisation de l'intermédiaire $CO_2^{\bullet -}$ par la formation d'une liaison hydrogène entre $CO_2^{\bullet -}$ et le groupement NH_2 des molécules greffées.

À la lumière de ce résultat, nous pouvons affirmer que la combinaison des propriétés absorbantes des groupements amine et catalytiques de plomb ouvre une nouvelle voie facile pour synthétiser des nouveaux catalyseurs prometteurs pour la réduction du CO_2 en formate et avec un coût réduit. Toutefois, notre attention devrait encore être tournée sur la nature de l'effet co-catalytique des amines. Une caractérisation physique plus poussée de la surface de ces catalyseurs permettrait sans aucun doute nous donner plus de détails sur la nature des couches greffées. Des calculs DFT peuvent aussi être effectués pour calculer les niveaux d'énergie des intermédiaires réactionnels afin de compléter l'étude actuelle et mieux comprendre l'interaction de la molécule de CO_2 avec le groupement amine.

En parallèle à ces études complémentaires, il serait intéressant de tester cette stratégie sur d'autres surfaces métalliques, par exemple l'étain qui souffre également d'une désactivation rapide pour la réaction de réduction du CO_2.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, "Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO_2 to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO_2," Chem. Rev., vol. 114, no. 3, pp. 1709–1742, 2014.

[2] "Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC)." [Online]. Available: http://cdiac.ornl.gov/. [Accessed: 09-Feb-2017].

[3] N. E. S. R. L. US Department of Commerce, "ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network."

[4] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 39, pp. 426–443, 2014.

[5] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide," Energy Environ. Sci., vol. 3, no. 1, pp. 43–81, 2010.

[6] X.-J. Hong, Q. Wei, Y.-P. Cai, S.-R. Zheng, Y. Yu, Y.-Z. Fan,. X.-Y. Xu and L.-P. Si, "2-Fold Interpenetrating Bifunctional Cd-Metal–Organic Frameworks: Highly Selective Adsorption for CO_2 and Sensitive Luminescent Sensing of Nitro Aromatic 2,4,6-Trinitrophenol," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 5, pp. 4701–4708, 2017.

[7] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials," Angew. Chemie Int. Ed., vol. 49, no. 35, pp. 6058–6082, 2010.

[8] G. Qi, L. Fu, and E. P. Giannelis, "Sponges with covalently tethered amines for high-efficiency carbon capture.," Nat. Commun., vol. 5, p. 5796, 2014.

[9] A. Goeppert, M. Czaun, R. B. May, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, and S. R.

Narayanan, “Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent,” J. Am. Chem. Soc., vol. 133, no. 50, pp. 20164–20167, Dec. 2011.

[10] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, “Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons,” ACS Nano, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1278, Mar. 2010.

[11] A, El Khamlichi and N, ThybaudEtat des lieux, “ Valorisation Chimique Du CO_2:Quantification Des Benifices Energetiques et Environnementaux et Evaluation Economique de trois Voies Chimiques ” 2014, p.148.

[12] M. Jitaru, “Electrochemical Carbon Dioxide Reduction - Fundamental and Applied Topics (Review),” J. Univ. Chem. Technol. Metall., vol. 42, pp. 333–344, 2007.

[13] N. Gupta, M. Gattrell, and B. MacDougall, “Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO_2 in $KHCO_3$ solutions,” J. Appl. Electrochem., vol. 36, no. 2, pp. 161–172, 2006.

[14] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, and J. Xuan, “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid,” ChemElectroChem Rev., vol. 1, pp. 836–849, 2014.

[15] K. J. P. Schouten, Y. Kwon, C. J. M. van der Ham, Z. Qin, and M. T. M. Koper, “A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes,” Chem. Sci., vol. 2, no. 10, p. 1902, 2011.

[16] Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G. S. Hutchings, Y. C. Kimmel1, J. G. Chen and F. Jiao, “A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction,” Nat. Commun., vol. 5, pp. 1–6, 2014

[17] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, vol. 43, no.

2. 2014.

[18] A. Dutta, M. Rahaman, N. C. Luedi, M. Mohos, and P. Broekmann, "Morphology Matters: Tuning the Product Distribution of CO_2 Electroreduction on Oxide-Derived Cu Foam Catalysts," ACS Catal., vol. 6, no. 6, pp. 3804–3814, 2016.

[19] S. Sen, D. Liu, and G. T. R. Palmore, "Electrochemical Reduction of CO_2 at Copper Nanofoams," ACS Catal., pp. 3091–3095, 2014.

[20] J. Lee and Y. Tak, "Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO_2," Electrochim. Acta, vol. 46, no. 19, pp. 3015–3022, 2001.

[21] C. W. Li, J. Ciston, and M. W. Kanan, "Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper.," Nature, vol. 508, no. 7497, pp. 504–7, 2014.

[22] C. Oloman and H. Li, "Electrochemical Processing of Carbon Dioxide," ChemSusChem, vol. 1, no. 5, pp. 385–391, 2008.

[23] M. Aresta and A. Dibenedetto, "Utilisation of CO_2 as a chemical feedstock: opportunities and challenges," Dalt. Trans., no. 28, p. 2975, 2007.

[24] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and T. Barnard, "Direct formic acid fuel cells," J. Power Sources, vol. 111, no. 1, pp. 83–89, Sep. 2002.

[25] F. Joó, "Breakthroughs in Hydrogen Storage-Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen," ChemSusChem, vol. 1, no. 10, pp. 805–808, Oct. 2008.

[26] M. Grasemann and G. Laurenczy, "Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends," Energy Environ. Sci., vol. 5, no. 8, p. 8171, 2012.

[27] F. Köleli, T. Atilan, N. Palamut, and A. Gizir, "Electrochemical reduction of CO_2 at Pb-and Sn-electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K_2CO_3 and $KHCO_3$ media," J. Appl., pp. 447–450, 2003.

[28] H. Zhang, Y. Ma, F. Quan, J. Huang, F. Jia, and L. Zhang, "Electrochemistry Communications Selective electro-reduction of CO_2 to formate on nanostructured Bi from reduction of BiOCl nanosheets," Electrochem. commun., vol. 46, pp. 63–66, 2014.

[29] C. H. Lee and M. W. Kanan, "Controlling H^+ vs CO_2 Reduction Selectivity on Pb Electrodes," ACS Catal., vol. 5, pp. 465–469, 2015.

[30] J. Qiao, M. Fan, Y. Fu, Z. Bai, C. Ma, Y. Liu and X. D. Zhou "Highly-active copper oxide/copper electrocatalysts induced from hierarchical copper oxide nanospheres for carbon dioxide reduction reaction," Electrochim. Acta, vol. 153, pp. 559–565, 2015.

[31] C. Costentin, M. Robert, and J.-M. Savéant, "Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide," Chem. Soc. Rev., vol. 42, no. 6, pp. 2423–2436, 2013.

[32] A. G. M. M. Hossain, T. Nagaoka, and K. Ogura, "Palladium and cobalt complexes of substituted quinoline , bipyridine and phenanthroline as catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide," Electrochim. Acta, vol. 42, no. 16, pp. 2577–2585, 1997.

[33] M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by nickel cyclam^{2+} in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process," J. Am. Chem. Soc., vol. 108, no. 24, pp. 7461–7467, Nov. 1986.

[34] J. Hawecker, J.-M. Lehn, and R. Ziessel, "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)$(CO)_3$ Cl (bipy = 2,2′-bipyridine)," J. Chem. Soc., Chem. Commun., vol. 0, no. 6, pp. 328–330, Jan. 1984.

[35] Y. Oh and X. Hu, “Organic molecules as mediators and catalysts for photocatalytic and electrocatalytic CO_2 reduction,” Chem. Soc. Rev., vol. 42, no. 6, pp. 2253–2261, 2013.

[36] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, “The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide,” Energy Environ. Sci., vol. 3, no. 1, pp. 43–81, 2010.

[37] M. S. Xie , B. Y. Xia, Y. Li, Y. Yan, Y. Yang, Q. Sun, S. H. Chan, A. Fishere and X. Wang, “Amino acid modified copper electrodes for the enhanced selective electroreduction of carbon dioxide towards hydrocarbons,” Energy Environ. Sci., vol. 9, no. 5, pp. 1687–1695, 2016.

[38] A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier, and M. M. Chehimi, “Functionalization of nanomaterials with aryldiazonium salts.,” Adv. Colloid Interface Sci., vol. 225, pp. 16–36, Aug. 2015.

[39] B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, and D. Bélanger, “Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media,” J. Electroanal. Chem., vol. 455, no. 1–2, pp. 75–81, 1998.

[40] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, and D. Bélanger, “Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups,” Langmuir, vol. 13, no. 25, pp. 6805–6813, 1997.

[41] G. Liu, J. Liu, T. Böcking, P. K. Eggers, and J. J. Gooding, “The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer,” Chem. Phys., vol. 319, no. 1–3, pp. 136–146, 2005.

[42] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, and J. M. Tour, “Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets,” J. Am. Chem. Soc., vol. 130, no. 48, pp. 16201–16206,

2008.

[43] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, “Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode,” J. Am. Chem. Soc., vol. 123, no. 27, pp. 6536–6542, 2001.

[44] C. Mangeney, Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J.P. Boudou, J. Pinson and M. M. Chehimi, “Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts,” Diam. Relat. Mater., vol. 17, pp. 1881–1887, 2008.

[45] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, “Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals,” J. Am. Chem. Soc., vol. 130, pp. 8576–8577, 2008.

[46] J. Pinson and F. Podvorica, “Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts,” Chem. Soc. Rev., vol. 34, no. 5, p. 429, 2005.

[47] B. Chen, A. K. Flatt, H. Jian, J. L. Hudson, and J. M. Tour, “Molecular grafting to silicon surfaces in air using organic triazenes as stable diazonium sources and HF as a constant hydride-passivation source,” Chem. Mater., vol. 17, no. 19, pp. 4832–4836, 2005.

[48] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A.Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, j. Pinson and C.Vautrin-Ul, “Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts,” Surf. Sci., vol. 600, no. 21, pp. 4801–4812, 2006.

[49] M. C. Bernard, A. Chausse , E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-U “Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts,” Chem. Mater., vol. 15, no. 18, pp. 3450–3462, 2003.

[50] K. Kikukawa, K. Nagira, F. Wada, and T. Matsuda, “Reaction of diazonium salts with transition metals—III,” Tetrahedron, vol. 37, no. 1, pp. 31–36, 1981.

[51] G. Liu, T. Böcking, and J. J. Gooding, “Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications,” J. Electroanal. Chem., vol. 600, no. 2, pp. 335–344, 2007.

[52] A.-E. Radi, X. Muñoz-Berbel, M. Cortina-Puig, and J.-L. Marty, “Novel Protocol for Covalent Immobilization of Horseradish Peroxidase on Gold Electrode Surface,” Electroanalysis, vol. 21, no. 6, pp. 696–700, 2009.

[53] A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, “Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts,” J. Am. Chem. Soc., vol. 123, no. 19, pp. 4541–4549, May 2001.

[54] C. Bureau and J. Pinson “Method for modifying insulating or semi-conductive surfaces, and resulting products.” 03-May-2007.

[55] C. Combellas, A. Fuchs, F. Kanoufi, D. Mazouzi, and S. Nunige, “Surface modification of halogenated polymers. 6. Graft copolymerization of poly(tetrafluoroethylene) surfaces by polyacrylic acid,” Polymer (Guildf)., vol. 45, no. 14, pp. 4669–4675, Jun. 2004.

[56] M. Busson, A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, and J. Pinson, “Photochemical grafting of diazonium salts on metals,” Chem. Commun., vol. 47, no. 47, p. 12631, 2011.

[57] M. Pandurangappa and T. Ramakrishnappa, “Microwave-assisted functionalization of glassy carbon spheres: electrochemical and mechanistic studies,” J. Solid State Electrochem., vol. 14, no. 4, pp. 687–695, Apr. 2009.

[58] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.M. Saveant, “Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals

Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts," J. Am. Chem. Soc., vol. 119, no. 1, pp. 201–207, Jan. 1997.

[59] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chausse , S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson,|and C. Vautrin-Ul , "Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction," Chem. Mater., vol. 17, no. 3, pp. 491–501, 2005.

[60] D. Bélanger and J. Pinson, "Electrografting: a powerful method for surface modification," Chem. Soc. Rev., vol. 40, no. 7, p. 3995, 2011.

[61] T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A. J. Downard, and T. Breton, "Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism," J. Phys. Chem. C, vol. 120, no. 8, pp. 4423–4429, 2016.

[62] C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. Podvorica, "Steric effects in the reaction of aryl radicals on surfaces.," Langmuir, vol. 25, no. 1, pp. 286–93, 2009.

[63] S. Griveau, D. Mercier, C. Vautrin-Ul, and A. Chausse, "Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt: Application to the immobilization of (bio)molecules," Electrochem. commun., vol. 9, no. 12, pp. 2768–2773, Dec. 2007.

[64] T. Breton and D. Bélanger, "Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations," Langmuir, vol. 24, no. 18, pp. 8711–8718, 2008.

[65] I. Bakas, Z. Salmi1, S. Gam-Derouich1, M. Jouini1, S. Lépinay, B. Carbonnier, A.Khlifi, R. Kalfat, F. Geneste, Y. Yagci, M. M. Chehimi,, "Molecularly imprinted polymeric sensings layers grafted from aryl diazonium-modified surfaces for electroanalytical applications. A mini review," Surf. Interface Anal., vol. 46, no. 10–11, pp. 1014–1020, Oct. 2014.

[66] J. Hernáez, A. Pardo, and M. I. Aja, “Improved metallographic preparation of lead by electropolishing,” Metallography, vol. 19, no. 1, pp. 5–17, 1986.

[67] “Microscope électronique à balayage.” [Online]. Available: http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage. [Accessed: 26-Oct-2017].

[68] Santé Canada, Direction générale des produits de santé, des aliments, “ICH Q2(R1) : Validation des méthodes d’analyse: Texte et méthodologie,” vol. 2, pp. 5–7, 2013.

[69] R. F. Lane and A. T. Hubbard, “Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents,” J. Phys. Chem., vol. 77, no. 11, pp. 1401–1409, 1972.

[70] A. Christophe, “Amélioration de l’électrode positive des systèmes PbC, in: thèse de doctorat, Universités de Nantes et du Québec.” p. 297, 2010.

[71] A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, “Formation of polyphenylene films on metal electrodes by electrochemical reduction of benzenediazonium salts,” Chem. Mater., vol. 18, no. 18, pp. 2021–2029, 2006.

[72] P. Viel , X. T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A. L. Goff, D. Alamarguy, S. Noel, L. Baraton and S. Palacin , “Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryldiazonium salt seed layers,” J. Mater. Chem., vol. 18, no. 48, p. 5913, 2008.

[73] A. G.MacDiarmid, “Synthetic metals: a novel role for organic polymers,” Synth. Met., vol. 125, no. 1, pp. 11–22, Nov. 2001.

[74] C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. Podvorica, “Steric effects in the reaction of aryl radicals on surfaces.,” Langmuir, vol. 25, no. 1, pp. 286–93, Jan. 2009.

[75] A. Grondein and D. Bélanger, “Chemical modification of carbon powders

with aminophenyl and aryl-aliphatic amine groups by reduction of in situ generated diazonium cations: Applicability of the grafted powder towards CO_2 capture," Fuel, vol. 90, no. 8, pp. 2684–2693, 2011.

[76] A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, and S. Palacin, "Spontaneous grafting of diazonium salts: Chemical mechanism on metallic surfaces," Langmuir, vol. 28, pp. 11767–11778, 2012.

[77] J. Pinson, O. Fagebaume, F. Podvorica "Electromechanical reduction of a diazonium salt to modify the surface of a metallic material." 29-Apr-2008.

[78] S. Kaneco, R. Iwao, K. Iiba, K. Ohta, and T. Mizuno, "Electrochemical conversion of carbon dioxide to formic acid on Pb in KOH methanol electrolyte at ambient temperature and pressure," Energy, vol. 23, no. 12, pp. 1107–1112, 1998.

[79] J. Wang, H. Wang, Z. Han, and J. Han, "Electrodeposited porous Pb electrode with improved electrocatalytic performance for the electroreduction of CO_2 to formic acid," Front. Chem. Sci. Eng., vol. 9, no. 1, pp. 57–63, Mar. 2015.

[80] Y. Kwon and J. Lee, "Formic Acid from Carbon Dioxide on Nanolayered Electrocatalyst," Electrocatalysis, vol. 1, no. 2–3, pp. 108–115, 2010.

[81] Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki, "Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate Solution," Chem. Lett., pp. 1695–1698, 1985.

[82] S. Back, J.-H. Kim, Y.-T. Kim, and Y. Jung, "On the mechanism of high product selectivity for HCOOH using Pb in CO_2 electroreduction," Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys, vol. 18, no. 18, pp. 9652–9657, 2016.

[83] S. Zhang, P. Kang, S. Ubnoske, M. K. Brennaman, N. Song, R. L. House, J. T. Glass and T. J. Meyer, "Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic

reduction of CO_2 to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials," J. Am. Chem. Soc., vol. 136, no. 22, pp. 7845–7848, 2014.