THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole doctorale Ingénierie Chimique Biologique Géologique

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

****

Présentée par

Martin WEISSMANN

Modification de supports carbonés pour catalyseurs de pile à combustible par greffage de molécules à propriétés spécifiques

Directeur de thèse : Christophe COUTANCEAU, Professeur

Codirecteur de thèse : Stève BARANTON, Maître de conférences

Date prévue de soutenance : le 3 décembre 2009 devant la Commission d'Examen

Jury :

Rapporteurs :

Daniel BÉLANGER	Professeur, Université du Québec à Montréal (UQAM)
Jean PINSON	Professeur, ESPCI/LECA Paris, UMR 7121

Examinateurs :

Yann BULTEL (Président)	Professeur, Grenoble INP/LEPMI, UMR 5631
Stève BARANTON	Maître de conférences, Université de Poitiers/LACCO UMR 6503
Christophe COUTANCEAU	Professeur, Université de Poitiers/LACCO UMR 6503
Claude LAMY	Professeur, Université de Poitiers/LACCO UMR 6503

Sommaire

Contexte.....6

Chapitre I : Bibliographie.....9

1) Introduction sur la pile à combustible.....9
1.1) Problématiques et enjeux de la pile à combustible.....9
1.2) Historique.....9
1.3) Les piles à combustible à membrane.....11
1.3.1) Principe de fonctionnement.....11
1.3.2) Les composants de la PAC.....13
1.3.2.1) Les électrodes.....13
1.3.2.2) La Membrane.....13
1.3.2.3) L'assemblage membrane électrode.....14
1.3.2.4) Les plaques bipolaires.....15
1.3.3) Calcul du rendement.....16
2) Le carbone dans les systèmes électrochimique.....17
2.1) historique.....17
2.2) Le carbone dans les PEMFC.....19
2.2.1) Les plaques bipolaires.....19
2.2.2) La Couche de diffusion.....20
2.2.3) Support pour catalyseur.....21
2.3) Le noir de carbone.....22
2.3.1) Le traitement « oil furnace ».....22
2.3.2) Taille des particules et structure.....23
2.3.3) Le carbone Vulcan XC72.....24
3) Modification des supports carbonés pour électrocatalyseurs de piles a combustible.....24
3.1) modification du support par oxydation directe.....24
3.1.1) Principes et méthodes.....24
3.1.2) Influence sur la dispersion de catalyseurs synthétisés par la méthode imprégnation-réduction.....25
3.1.3) influence sur la dispersion de nanoparticules déposées sur support.....25
3.1.4) Conclusions.....26
3.2) Modification du support par greffage à partir de sels de diazonium.....26
3.2.1) Généralités sur les sels de diazonium.....26
3.2.2) Les principes du greffage par voie diazonium.....28
3.2.2.1) la synthèse d'ion diazonium.....28
3.2.2.2) mécanisme réactionnel.....28
3.2.2.2.1) synthèse en milieu organique.....28
3.2.2.2.2) synthèse en milieu aqueux.....29
3.2.3) Réaction de dédiazotation.....29
3.2.3.1) réduction par voie électrochimique.....30
3.2.3.2) réduction par voie spontanée.....31

3.2.3.3) Réduction par ajout d'agent réducteur.....34
3.2.4) nature de la couche greffé.....34
3.3) Modification du support par greffage à partir de sels de iodonium.....36
3.3.1) Généralités sur les sels de iodoniums.....36
3.3.2) Les principes du greffage par voie iodonium.....36
3.3.2.1) la synthèse d'ion iodonium.....36
3.3.2.2) mécanisme réactionnel.....37
3.3.2.3) décomposition d'ions iodonium.....39
3.3.2.3.1) études générales de la décomposition d'ions iodonium.....39
3.3.2.3.2) décomposition lors d'un greffage électrochimique.....41
3.3.2.4) Caractérisation des couches greffée.....41
4) Conclusions.....42

Chapitre II : Partie expérimentale.....45

1) Méthodes de caractérisation.....45
1.1) La voltammétrie cyclique.....45
1.1.1) Principes.....45
1.1.2) La cellule électrochimique et l'appareillage.....45
1.1.3) Mesures effectuées.....46
1.2) Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM).....47
1.2.1) Analyse thermogravimétrique.....47
1.2.2) Spectrométrie de masse.....47
1.2.3) Mesures effectuées.....48
1.3) spectroscopie de photoélectrons induit par rayon X.....48
1.3.1) Principe.....48
1.3.2) Mesures effectuées.....49
1.4) Le microscope électronique en transmission.....50
1.5) La diffraction de rayons X (DRX).....51
1.6) Analyses élémentaires.....51
1.7) Mesures d'angles de contact.....52
2) Préparation de carbones fonctionnalisés.....53
2.1) Synthèses de composés diazonium et iodonium.....53
2.1.1) Synthèses d'ions diazonium.....53
2.1.1.1) Méthode de synthèse in-situ.....53
2.1.1.2) Récupération d'ions diazonium.....53
2.1.2) Synthèse d'ions iodonium par méthode de condensation.....54
2.1.2.1) Synthèse de iodosobenzene.....54
2.1.2.2) Synthèse de iodoxybenzène.....55
2.1.2.3) Réaction de condensation.....55
2.1.3) Synthèse de iodonium par l'intermédiaire d'un complexe de diiode.....56
2.1.4) Synthèse d'alkynileiodoniums.....56
2.2) Fonctionnalisation de carbones.....57
2.2.1) greffage sur carbone vitreux par voie électrochimique.....57
2.2.2) greffage sur carbone vulcan XC72 par voie spontanée.....57
3) Synthèse et dépôt de nanoparticules de platine sur carbone.....58
3.1) Principes.....58
3.2) mise en œuvre de la synthèse.....59

Chapitre III : Etude de couches greffées sur carbone.....62

1) Motivations.....62
2) Étude de couches greffées par réduction d'ions diazonium.....62
2.1) Étude de couches greffées par voie électrochimique sur électrode de carbone vitreux 62
2.2) Réalisation de couches greffées de groupements nitrophényle sur poudre de carbone vulcan XC72.....66
2.2.1) Facteurs influençant la réaction de greffage sur carbone Vulcan XC72.....66
2.2.1.1) Influence du temps de réaction.....67
2.2.1.2) Influence de la concentration en ions diazonium.....68
2.2.2) Étude électrochimique de couches greffées sur carbone Vulcan XC72 69
2.2.3) Etude de couches greffées par ATG-SM.....73
2.2.3.1) Analyses thermogravimétrique réalisées sous air.....73
2.2.3.2) Informations relatives à la spectrométrie de masse.....74
2.2.4) Étude de couches greffées au moyen d'analyse XPS.....76
3) Étude des couches greffées par voie iodonium.....78
3.1) Étude des couches greffées par des moyen électrochimiques.....78
3.1.1) Greffage de groupements bromobenzène sur électrode de carbone vitreux.....78
3.1.2) Réduction de groupements bromobenzène greffés sur électrodes de carbone 80
3.2) Greffage de groupements fonctionnel sur carbone Vulcan XC72 en utilisant des ions iodonium.....82
3.2.1) Etablissement d'un protocole de greffage par l'intermédiaire d'ions iodonium.....82
3.2.1.1) Expériences préliminaires.....82
3.2.1.2) Influence de l'ajout en réactifs.....83
3.2.1.3) Influence de la concentration en ions iodonium.....84
3.2.2) Réductions de groupements bromobenzène greffés sur électrode de carbone Vulcan.....85
3.2.3) Étude de couches greffées de groupements fluorobenzène au moyen de l'ATG-SM 85
3.2.4) Étude de couches greffées au moyen d'analyse XPS.....87
4) Conclusions.....90

Chapitre IV : Etude de couches greffées de groupements thiophénol.....92

1) Problématique.....92
1.1) Migration et fusion.....92
1.2) Redissolution du platine et "mûrissement d'Ostwald".....93
1.3) Corrosion du support.....94
1.4) Objectifs.....95
2) Fonctionnalisation du carbone.....96
2.1) Greffage électrochimique sur carbone vitreux.....96
2.2) Greffage sur poudre de carbone.....97
2.2.1) Préparation de supports fonctionnalisés.....97
2.2.2) Analyse élémentaire.....98
2.2.2) Analyse ATG-SM.....99
2.2.3) Analyses des poudres de carbone fonctionnalisées par XPS.....102
2.3) Préparation de nanoparticules de platine dispersées sur supports modifiés.....105
2.3.1) Préparation des poudres catalytiques.....105

2.3.2) Vérification du taux de charge en platine par ATG-SM.....105
2.3.3) Microscopie électronique.....107
3) Caractérisation de la modification de l'interaction platine/support induite par le carbone fonctionnalisé thiophenol.....109
3.1) Caractérisation par voltammetrie cyclique.....109
3.1.1) Préparation de l'expérience.....109
3.1.2) Description de l'expérience et mesures effectuées.....109
3.1.3) Mesures réalisées avec une variation de potentiel allant de 50 à 800 mV/ERH. 111
3.1.4) Mesures réalisés pour une variation de potentiel allant de 50 à 1000 mV/ERH. 112
3.1.5) Mesures réalisés pour une variation de potentiel allant de 50 à 1200 mV/ERH. 114
3.2) Caractérisation par DRX sous contrôle de température.....115
3.2.1) Description des mesures effectuées.....115
3.2.2) Analyse des échantillons.....117
4) Conclusions.....119

Chapitre V : Amélioration de la gestion de l'eau au sein des piles à combustible par modification du support carboné.....121

1) Problématique.....121
1.1) La gestion de l'eau aux électrodes.....121
1.2) La gestion de l'eau au niveau de la membrane.....123
1.3) Objectifs.....124
2) Fonctionnalisation de carbone vitreux.....124
2.1) Greffage par voie électrochimique sur carbone vitreux.....124
2.1.1) Greffage de groupements acide 4-phénylesulfonique.....125
2.1.2) Greffage de groupements 4-(trifluorométhyle)phényle.....128
2.2) Caractérisation de plaques de carbone vitreux modifiées : analyse d'angle de goutte129
2.2.1) Préparation des plaques de carbone vitreux.....129
2.2.2) Analyses des échantillons par mesures d'angle de goutte.....130
3) Fonctionnalisation et caractérisation de poudres de carbone Vulcan.....132
3.1) Fonctionnalisation des échantillons.....132
3.2) Analyse élémentaire.....133
3.3) Analyses effectués au moyen de l'ATG-SM.....134
3.3.1) Mesures ATG-DTG.....134
3.3.2) Analyse ATG-SM réalisée sur l'échantillon CV-TFMP.....135
3.3.3) Analyse ATG-SM réalisée sur l'échantillon CV-APS.....137
3.4) Étude des poudres de carbone fonctionnalisées par XPS.....139
3.4.1) Analyse XPS réalisée sur l'échantillon CV-TFMP.....139
3.4.2) Analyse XPS réalisée sur l'échantillon CV-APS.....140
3.5) Comportement des poudres de carbone modifié vis-à-vis de l'eau.....141
3.5.1) Dispersion de poudres de carbones modifiés en phase aqueuse.....141
3.5.2) Renforcement du caractère hydrophile/hydrophobe d'électrodes de piles à combustible.....142
3.6) Etude des caracteristiques acido-basique conféré par les groupements acide 4-phénylesulfonique.....143
4) Préparation de couches actives hydrophile/hydrophobe pour piles à combustible.....146
4.1) Dépôt de nanoparticules de platine sur les carbones fonctionnalisés.....146
4.2) Caractérisation des poudres catalytiques par ATG-SM.....147
4.3) Calcul des tailles moyennes des nanoparticules par microscopie électronique.....148

4.4) Mesures de l'influence des couches greffées par voltammétrie cyclique.....150
5) Conclusions.....153

Chapitre 6 : Etude prospective du greffage de chaînes alkynyles par l'intermédiaire d'ions iodonium.....156

1) Problématique.....156
1.1) La conduction ionique au sein des couches actives.....156
1.2) Objectif.....157
2) Modification de surfaces carbonées par des groupements non-aromatiques.....158
2.1) Synthèse des composés alkynyleiodonium.....158
2.2) réalisation de couches greffées sur carbone vitreux.....158
2.3) réalisation de couches greffées sur carbone Vulcan.....161
3) Analyses des différents échantillons.....161
3.1) Analyses ATG-SM réalisées sur les échantillons CV6Cl et CV4Br.....162
3.2) Analyses XPS réalisées sur les différents échantillons.....165
3.3) Bilan du greffage de chaines alkynyles sur poudres de carbone.....166
4) Conclusions.....167

Conclusion et perspectives.....170

Contexte

La pile à combustible, générateur électrochimique qui permet la production d'énergie « propre », apparaît comme une des solutions potentielles pour l'avenir énergétique. Pourtant, il faut bien reconnaître que le marché de la pile à combustible n'est toujours pas ouvert au grand public. Les obstacles techniques et économiques sont nombreux et des efforts de recherche restent à fournir. Selon les applications visées, différents types de piles sont envisagés : pour les applications nomades et la microélectronique se sont les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui sont privilégiées, bien que des développements récents sur des polymères à conduction anionique permettent d'envisager l'utilisation de piles à membrane échangeuse d'ions hydroxyles (SAMFC) dans ce domaine; pour les applications stationnaires, les piles à oxydes solides et les piles à membrane échangeuse de protons apparaissent comme des technologies prometteuses; les application dans les domaine de l'exploration spatiale utilisent, à l'heure actuelle, des piles alcalines. L'utilisation de différents types de piles dans des domaines séparés accroit la variété de difficultés rencontrées.

Ce travail s'inscrit dans le domaine des piles à combustible à membrane échangeuse d'ions. Pour ce type de piles à combustible, les applications vont du domaine du mW à la centaine de kW, la température d'utilisation va quant à elle de la température ambiante à plus de 150°C et les combustibles privilégiés sont l'hydrogène ou un alcool tel que le méthanol ou l'éthanol.

Les efforts à fournir pour le développement de ces systèmes concernent le cœur de pile. Jusqu'à présent les études visant à leur amélioration concernaient, d'une part les catalyseurs, et d'autre part les électrolytes solides. Un autre constituant des cœurs de pile à combustible fait maintenant l'objet d'études : le noir de carbone présent dans les couches actives.

Ces noirs de carbone assurent différentes fonctions au sein des électrodes :

- il sont les supports des catalyseurs;
- ils sont de bons conducteurs électronique et ils assurent donc la conduction électrique dans la couche active.

De plus, les différents produits et réactifs diffusent à travers la couche poreuse constituée de ces poudre de carbone pour atteindre les sites catalytiques. Pourtant, les noirs de carbone

utilisés ne sont pas, dans leur forme actuelle, pleinement optimisés pour de telles utilisations :

- les interactions catalyseur-support ne sont pas suffisamment forte pour maintenir le catalyseur en place;
- ces matériaux ne permettent pas de gérer efficacement l'eau au sein des couches actives.
- Il est nécessaire d'incorporer de l'électrolyte dans la couche active pour favoriser la conduction ionique au sein de cette dernière et permettre la réalisation du triple contact, lieu des réactions électrochimiques.

En dépit de ces obstacles, les avantages conférés par l'utilisation de supports carbonés, peu couteux, chimiquement inertes et thermiquement résistant, en font de très bons candidats pour les supports de catalyseurs dans les piles à combustible à électrolyte polymère.

Cette thèse porte donc sur l'optimisation des noirs de carbone employés dans les couches actives de piles à combustible et notamment sur l'attribution de nouvelles caractéristiques d'intérêt pour toutes les fonctions qu'elles remplissent au sein des couches actives.

Afin d'adapter ces noirs de carbone à des applications de type piles à combustible, une modification du support carboné a été réalisée au moyen d'un greffage de molécules spécifiques à la surface du carbone.Pour ce faire, la voie de modification du support choisie consiste en la réduction d'ions, de type diazonium ou iodonium, afin de former des radicaux qui vont ensuite réagir avec la surface de carbone pour former des couches de molécules greffées. Il est possible, selon les molécules greffées, d'attribuer au support des caractéristiques très différentes en fonctions des problématiques rencontrées.

Dans un premier temps notre intérêt s'est porté sur la réaction de greffage elle même, sur différents supports carbonés. Des expériences ont été réalisées afin d'optimiser le contrôle sur ces réactions de greffage en terme de quantités de groupements greffés.

Dans un second temps le greffage de molécules d'intérêt spécifique à la surface des poudres de carbone a été réalisé afin d'améliorer ses caractéristiques vis à vis du catalyseur ou bien encore pour améliorer la gestion de l'eau au sein des couches actives.

Enfin, la grande variété de molécules utilisables par cette méthode de modification des surfaces a permis d'envisager l'attribution de caractéristiques totalement nouvelles au supports. Des expériences ont été réalisées afin de donner aux supports carbonés des caractéristiques de conduction ionique qui présentent un grand intérêt pour un usage en pile à combustible.

Chapitre I : Bibliographie

1) Introduction sur la pile à combustible

1.1) Problématiques et enjeux de la pile à combustible

1.2) Historique

C'est en 1839 que Sir W. Grove [1] démontre le principe de ce qui sera appelé plus tard « pile à combustible » (PAC) ; il réalisa la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en plaçant des électrodes de platine dans des tubes remplis alternativement d'hydrogène et d'oxygène en milieu acide sulfurique, et reliés entre elles par un circuit électrique. Le système ainsi créé permettait de produire de l'énergie électrique, de la chaleur et de l'eau. Si le système était viable pour la production d'énergie, il n'a pas suscité un fort élan de recherches. En effet, à partir du milieu du XIX^{ème} siècle les recherches sur les dispositifs de productions d'énergie se sont focalisées sur les moteurs à explosion pour des raisons de facilité de productions et d'alimentations. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que les piles à combustible gagnèrent l'intérêt de la communauté scientifique grâce aux travaux de F.T Bacon[2]. Vers 1935, il réalisa la première pile hydrogène/oxygène en milieu hydroxyde de potassium. Cette pile alcaline à hydrogène fonctionnait avec des électrodes de nickel à l'anode et des électrodes de nickel dopé au lithium à la cathode. Ses recherches aboutiront en 1953 à la réalisation du premier prototype industriel de puissance notable (plusieurs kW).

Durant les années 1950, les premières applications concernèrent principalement le domaine spatial. Les programmes de vols habités Gemini et Appolo ont adopté les piles à combustible pour l'alimentation en énergie des modules spatiaux. Cette source d'énergie offre toutes les conditions exigées par la NASA telle que la fiabilité, de bonnes performances et aucun rejet toxique. Pour ces projets la NASA avait dans un premier temps sélectionné les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), à cause notamment de leur simplicité de construction (assemblage tout solide). Mais ces systèmes se sont révélés avoir une durée de vie beaucoup trop courte. La membrane échangeuse de protons de General Electric[3], était constitué de polystyrène-divynilbenzène sulfoné et subissait des dégradations chimiques dans les conditions de fonctionnement. A cause de ces défauts le développement des PEMFC fut abandonné au profit des Piles à

Combustible Alcalines (AFC pour Alkaline Fuel Cell) qui équipent aujourd'hui les navettes spatiales.

Par la suite (1965-1980), grâce à la course vers l'espace et pour faire face au premier choc pétrolier de 1973, différents programmes de recherches seront lancés à travers le monde pour développer les systèmes de piles à combustible. De ces recherches ont émergé 5 familles de piles à combustible classées selon la nature de l'électrolyte utilisé : les piles alcalines (AFC), les piles a membrane échangeuse de protons (PEMFC), les piles à acides phosphorique (PAFC), les piles à oxyde solide (SOFC) et les piles à carbonates fondus (MCFC). Ces différents types de piles permettent de travailler sur de larges gammes de puissance et à cette époque déjà on envisage la possibilité de faire fonctionner des automobiles électriques ayant pour alimentation des piles à combustible. Pour ce type d'applications les PEMFC sont les plus adaptées et les recherches sur ces piles seront reprisent au début des années 1970 quand DuPont de Nemours met au point la membrane Nafion® [4]. Cette membrane polymère, conçu à l'origine comme séparateur dans les procédés chlore-soude, va permettre d'améliorer considérablement leurs performances. Ce matériau a en effet des propriétés très intéressantes :

- il est solide et présente de bonnes résistances mécanique et thermique
- il est conducteur ionique protonique et est isolant électronique.

Ces percées dans le domaine ont très tôt intéressé les industriels, Ford et General Motors ont conçu, dès 1973, des véhicules prototypes équipés de piles hydrogène/air. Cependant les problèmes techniques liés à la pile (durée de vie, production des piles, stockage du combustible et coût de l'ensemble) et les progrès technologiques améliorant les rendements des moteurs thermiques ralentirent les efforts de recherches.

Dans les années 1990, la prise de conscience des problèmes environnementaux et économiques, dû en grande partie à la dépendance aux combustibles fossiles, a donné un nouvel essor à la recherche dans le domaine de la PEMFC. D'autres voies de recherches ont alors été explorées : recherche d'autres polymères électrolytes, diminution de la quantité de platine aux électrodes voire remplacement de ce métal rare et cher par d'autres matériaux électrocatalytiques, optimisation des matériaux constituant les électrodes de piles à combustible de type PEMFC (couches de diffusion à base de carbone et de téflon, couches actives de platine dispersé sur du charbon).

Le travail présenté ici s'inscrit dans cette dernière voie de recherches : l'optimisation d'un des matériaux constituant les électrodes, i.e. le support de couche active. Il s'agira d'effectuer des modifications du carbone servant de support aux catalyseurs pour lui conférer des propriétés spécifiques qui permettront d'améliorer *in fine* les performances électriques de ces systèmes.

1.3) Les piles à combustible à membrane

Parmi les différentes catégories de piles à combustible, les piles à membrane (PEMFCs et SAMFCs - Solid Alkaline Membrane Fuel Cells -) font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs potentiels dans le domaine de la production d'énergie pour des applications nomades, stationnaires et automobile. Si l'on ne considère que la production d'énergie sans tenir compte des contraintes liées au combustible, les piles à combustible H_2/O_2, ont comme avantage évident leur haut rendement énergétique comparé au moteur thermique. L'utilisation de combustibles liquides de types méthanol ou éthanol amène également la pile à combustible au rang de concurrent sérieux.

1.3.1) Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui permet de convertir directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. Par conséquent le rendement des piles n'est pas limité par le théorème de Carnot. Ce système est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, sur lesquelles les réactifs renouvelés en permanence sont transformés en produits de réaction évacués en permanence (figure 1). Il y a donc théoriquement production d'énergie électrique aussi longtemps que le système est alimenté en réactifs (combustible et comburant). Deux réactions se produisent simultanément aux électrodes. A l'anode se produit la réaction d'oxydation du combustible (par exemple hydrogène ou méthanol). A la cathode, c'est une réaction de réduction du comburant qui a lieu. La membrane électrolytique, placée entre les deux électrodes, assure à la fois la séparation des réactifs, le passage du courant par transport ionique et la résistance électronique entre ces électrodes. Le transport électronique est assuré par le circuit extérieur à la pile produisant ainsi un travail électrique. Les réactifs sont issus de réservoirs extérieurs au système, qui alimentent en continu les électrodes. Les électrodes ne sont pas consommées pour produire le courant mais ont un rôle catalytique pour activer les réactions électrochimiques. La figure 1 montre une représentation schématique d'une pile à combustion d'hydrogène à membrane échangeuse de proton.

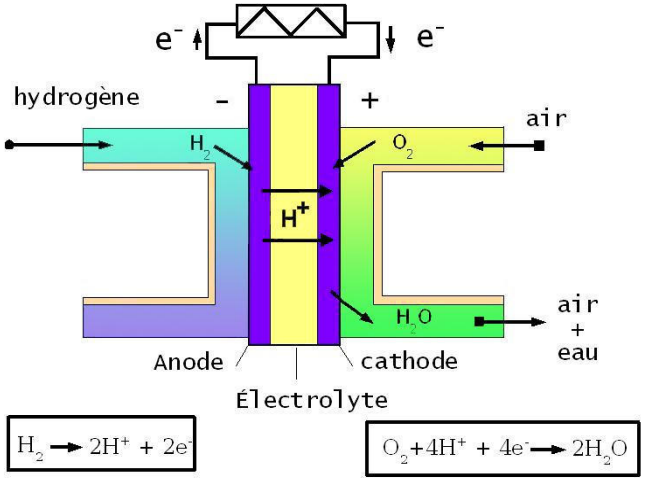


Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible hydrogène/air à membrane conductrice de protons.

Dans le cas d'une pile hydrogène-oxygène, l'oxydation de l'hydrogène se produit à l'anode suivant les demi réactions électrochimiques suivantes:

en milieu acide dans les conditions normales,

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad E_1^0 = 0{,}0\ V/ENH \qquad (1)$$

en milieu basique à pH 14, les autres conditions étant normales,

$$H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2H_2O + 2\,e^- \qquad E_1' = -0{,}840\ V/ENH \qquad (2)$$

Les deux électrons libérés lors de la réaction d'oxydation de l'hydrogène circulent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode pour participer à la réduction cathodique de l'oxygène selon les demi réactions électrochimiques suivantes:

en milieu acide dans les conditions normales,

$$1/2\,O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad E_2^0 = 1{,}229\ V/ENH \qquad (3)$$

en milieu basique à pH 14, les autres conditions étant normales,

$$1/2\,O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,OH^- \qquad E_2' = 0{,}389\ V/ENH \qquad (4)$$

La réaction bilan est donc la suivante:

$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O + \text{chaleur} \qquad E_{eq}^0 = E_2^0 - E_1^0 = 1{,}229\ V \qquad (5)$$

1.3.2) Les composants de la PAC

1.3.2.1) Les électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques qui se produisent au sein de la pile, elles ont donc une importance cruciale pour son bon fonctionnement. Ces réactions impliquent différentes espèces (des ions, des molécules et des électrons) qui doivent disposer d'une mobilité suffisante dans les matériaux qui constituent l'électrode. Les électrodes sont constituées de deux couches : une couche active et une couche de diffusion.

La couche de diffusion assure la distribution des réactifs (hydrogène ou oxygène) vers la couche active et l'évacuation des produits de réaction. Elle doit aussi permettre la conduction des électrons qui interviennent lors du processus. La couche active est le siège des réactions électrochimiques, cette zone est donc soumise à des conditions de fonctionnement extrêmes (environnements oxydant ou réducteur, forte acidité locale, apparition de points chauds liée à l'activité électrocatalytique, cycles d'assèchement et de noyage). Elle est composée d'une poudre de catalyseurs supportés sur du carbone, dont la cohésion est assurée par un électrolyte polymère. Ce dernier assure dans le même temps une continuité en terme de conductivité ionique au sein de la couche active.

La couche active fait l'objet de nombreuses recherches, en ce qui concerne l'amélioration de l'activité intrinsèque des catalyseurs (notamment afin de limiter la surtension cathodique), la dispersion de ces catalyseurs dans la couche active (en limitant au maximum l'épaisseur de cette couche), ou encore l'amélioration des caractéristiques des matériaux d'électrodes en leur conférant des propriétés spécifiques (amélioration des interactions platine/support et support/polymère électrolytique, variation des propriétés hydrophobe/hydrophile, augmentation de la conductivité ionique, etc).

1.3.2.2) La Membrane

Au sein de la pile, la membrane assure plusieurs fonctions, sa conception est donc relativement complexe. Le cahier des charges concernant ses propriétés se divise en quatre grands axes :

- le matériau doit assurer la conduction ionique entre les électrodes (10^{-2} à 10^{-1} $S.cm^{-1}$ à température ambiante sous 100% d'humidité relative [5]);
- le polymère doit être isolant électronique afin de forcer les électrons à circuler au travers du circuit extérieur et éviter le court-circuit;
- la membrane doit être imperméable aux réactifs afin d'éviter leur traversée et la création de potentiels mixtes aux électrodes [6][7];

- elle doit de surcroît être mécaniquement, thermiquement et chimiquement stable afin de résister aux conditions de pression, température et d'environnement chimique auxquelles elle est soumise lors du fonctionnement de la pile.

Évidement, la réponse à l'ensemble de ces contraintes crée des difficultés liées à l'interdépendance de ces propriétés, et le meilleur compromis doit toujours être trouvé. A l'heure actuelle, les membranes de référence, qui réalisent ce compromis, se trouvent être les membranes Nafion® de chez Dupont de Nemours [4]. Cependant, cette position de monopole et l'inexistence d'un marché à grande échelle ajoutent des contraintes de coût à ce matériau électrolytique, lequel avoisine actuellement les 400€ / m^2 [8].

De nombreuses études sont consacrées à la recherche de nouveaux matériaux pour améliorer ou remplacer les membranes perfluorées[7]. Les performances de ces membranes doivent être comparables à celle des membranes nafion® en termes de conductivité, de stabilité chimique-électrochimique (exposition à un milieu acide et oxydant), de vieillissement et de stabilité mécanique. Elles doivent également pouvoir être utilisées à des températures plus élevées[9] (ce qui favoriserait la cinétique des réactions sur les catalyseurs et améliorerait leur résistance à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone) et être moins sensibles à la déshydratation.

1.3.2.3) L'assemblage membrane électrode

Les réactions s'effectuent dans la couche active de l'électrode lorsque les réactifs sont au contact du catalyseur. Néanmoins, pour être actif, le site catalytique doit être en contact avec l'électrolyte et être accessible au gaz. Ce triple contact simultané entre conducteur protonique, catalyseur et réactif est indispensable pour que la réaction ait lieu. Si le transfert d'électrons et le transport de gaz (dans le cas d'une pile H_2/O_2) semblent faciles à réaliser, le catalyseur étant supporté par un matériau conducteur électronique poreux, il n'est pas toujours simple de faire parvenir les espèces ioniques jusqu'aux sites actifs. Pour remédier à cela il est courant d'ajouter un conducteur ionique dans la formulation des couches actives. La figure 2 représente schématiquement la structure de la couche active située entre la couche de diffusion et la membrane électrolytique (Nafion®) dans le cas d'une cathode de PEMFC[10].

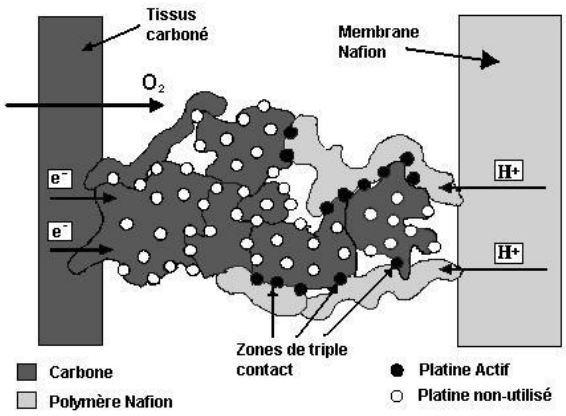


Figure 2 : Représentation schématique de la structure de la couche active située entre la couche de diffusion et la membrane électrolytique (Nafion) dans le cas d'une cathode de PEMFC[10].

Ce composé va permettre d'assurer une certaine continuité ionique entre la membrane électrolytique et l'électrode. Malheureusement cela n'est possible que si le polymère qui constitue la membrane existe sous la forme d'une dispersion de ionomère dans un solvant volatile (cela permet ensuite de l'ajouter à la couche active), ce qui est rarement le cas compte tenu des nombreuses propriétés que doit avoir la membrane pour assurer ses fonctions. Le Nafion® existe sous la forme d'une dispersion au sein d'alcools aliphatiques volatiles, ce qui lui confère un avantage supplémentaire par rapport à d'autres types de membranes conductrices de protons. Malgré cela, ce procédé ne possède pas que des avantages comme l'indique la figure 2 :

- la couche de ionomère supplémentaire provoque une augmentation de l'épaisseur de l'électrolyte, ce qui induit une diminution de la conductivité ionique et la formation d'une barrière qui gène la diffusion des espèces électroactives vers les sites actifs ;
- une partie importante du catalyseur n'est pas en contact avec le conducteur ionique et ne sera donc pas utilisé lors de la réaction électrochimique ;
- il est possible qu'une partie du catalyseur soit totalement enrobée par le polymère ce qui l'isole soit du conducteur électronique, soit des réactifs et le rend donc inactif.

Il a été estimé que seul 20 à 30% de la surface du platine de la couche active était effectivement utilisé lors des réactions électrochimiques ayant lieu sur des électrodes de PEMFC fabriquées de cette manière[11].

1.3.2.4) Les plaques bipolaires

Ces composantes de la pile assurent l'alimentation en réactifs, les interfaces électroniques entre électrodes et circuit extérieur, et l'évacuation des produits de réaction et de la chaleur. Le

matériau le plus utilisé pour ces plaques est le graphite en raison de sa bonne résistance à la corrosion électrochimique[12]. En effet les réactions électrochimiques sont réalisées dans des milieux très agressifs en présence à la fois de gaz fortement oxydant d'un coté de la plaque et réducteur de l'autre. Cependant, le coût de l'usinage des canaux distribuant le gaz dans la plaque de graphite massif est prohibitif pour une commercialisation de la pile à grande échelle.

1.3.3) Calcul du rendement

Dans un moteur thermique, l'énergie provient de la combustion d'un carburant. L'énergie thermique libérée en ensuite convertie en énergie mécanique. En utilisant la seconde loi de la Thermodynamique (dQ = TdS), Te et Ts étant les températures d'entrée et de sortie du système et Qe, Qs les chaleurs d'entrée et de sortie du système, respectivement, le rendement de ce système s'écrit :

$$E_{th} = Qs + \frac{Qe}{Qs} = 1 - \frac{Te}{Ts} \qquad (6)$$

En pratique, les températures de travail de ces systèmes permettent rarement de dépasser des rendements de 40%[13].

Dans le cas d'une pile à combustible le rendement est calculé de la manière suivante : dans les condition normales, l'enthalpie libre de la réaction de combustion de l'hydrogène (ΔG_r^0) est de -237 kJ mol^{-1}; tandis que l'enthalpie de combustion (ΔH_r^0) vaut -285 kJ.mol^{-1} (ΔS_r^0 = -161 J mol^{-1}K^{-1}); or, le rendement réversible ($\varepsilon_{rev.}$) de la pile H_2/O_2 s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_{rev} = \frac{We}{-\Delta H_r^\circ} = \frac{\Delta G_r^\circ}{\Delta H_r^\circ} = 1 - \frac{T \Delta S_r^\circ}{\Delta H_r^\circ} = \frac{nFE_{eq}^\circ}{-\Delta H_r^\circ} = 0{,}83 \qquad (7)$$

Ce rendement est calculé pour une pile H_2/O_2 avec formation d'eau liquide où W_e est le travail électrique fourni par la pile, n est le nombre d'électrons impliqués, E_{eq}^0 la force électromotrice de la pile à l'équilibre dans les conditions normales et F le faraday (96487 C mol^{-1}).

Cependant, lorsqu'elle débite une densité de courant électrique j dans un circuit extérieur, les potentiels d'électrodes s'écartent de leur valeur à l'équilibre.

$$E(j) = E_2^0(j) - E_1^0(j) = E_{eq}^0 - (\eta_a(j) - \eta_C(j)) - R_i j \qquad (8)$$

où $\eta_a(j)$ et $\eta_c(j)$ sont respectivement les surtensions anodique et cathodique à la densité de courant j ($\eta_a > 0$ pour une réaction anodique et $\eta_c < 0$ pour une réaction cathodique) et R_i est la résistance interne de la pile (principalement celle de l'électrolyte et des interfaces électrodes : électrolyte).

Un rendement en potentiel apparaît donc. Par exemple, dans le cas d'une pile fonctionnant dans les conditions normales et produisant un courant de 0,5 A à 0,85 V, le rendement en potentiel s'écrit :

$$E_E = \frac{E(j)}{E^{\circ}_{Eq}} = \frac{0,85}{1,23} = 0,69 \qquad (9)$$

où E(j) est la force électromotrice de la pile lorsqu'elle débite une densité de courant électrique de 0,5 A.

De plus les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu aux électrodes peuvent être incomplètes (exemple : oxydation partielle du méthanol en acide méthanoïque dans une DMFC, ce qui induit l'échange de 4 électrons au lieu de 6 pour l'oxydation complète en CO_2). Le nombre d'électrons échangés ($n_{exp.}$) étant alors moins élevé que celui théoriquement récupérable ($n_{th.}$), il est possible de définir un rendement faradique :

$$\varepsilon_F = \frac{n_{exp.}}{n_{th.}} \qquad (10)$$

Or, dans un système H_2/O_2, le rendement faradique par rapport à la réaction d'oxydation de l'hydrogène est forcément de 1, donc :

$$\varepsilon_F = 1 \qquad (11)$$

En supposant que la totalité de l'hydrogène injecté dans la pile est consommé à l'anode, le rendement global de la pile devient :

$$\varepsilon_{pile} = \varepsilon_{rev.} \times \varepsilon_E \times \varepsilon_F = 0,57 \qquad (12)$$

Les piles à combustible permettent d'atteindre des rendements proches de 60% pour la pile H_2/O_2. Cette propriété rend donc particulièrement attrayante la pile à combustible.

2) Le carbone dans les systèmes électrochimique

2.1) historique

L'usage à grande échelle de carbone dans les systèmes électrochimiques commence au XIX^{ème} siècle (en 1863, le carbone a été utilisé à la cathode des piles Leclanché), puis son utilisation s'est généralisée depuis. Le carbone a pu trouver sa place au sein des systèmes électrochimiques car il réunit des caractéristiques appréciables, notamment :

- de bonnes conductions électronique et thermique;
- de faibles densités, dilatations thermiques et élasticités;
- une bonne résistance aux corrosions chimique et électrochimique;
- un faible coût (comparé au coût des systèmes dans lesquels ils sont utilisés) puisque ces carbones sont pratiquement tous des sous produits de procédés industriels. Par

exemple, certains noirs de carbone très utilisés en électrochimie (support de catalyseurs pour pile à combustible) sont produits par la pyrolyse d'hydrocarbures (gaz naturel, fraction d'essence) lors du raffinage[14]. Le coke de pétrole (qui sert à la fabrication d'électrodes, et comme composé réfractaire dans les fours à haute température) est obtenu le plus souvent par craquage thermique lors du raffinage du pétrole[15];

- il peut être conditionné sous une multitude de formats et de conformations. On peut en effet le produire sous formes de poudre, de fibre, bloc compact, feuille, etc.

Actuellement, l'un des secteurs de l'électrochimie où le carbone est le plus utilisé est le domaine de l'aciérie. La faible résistivité du carbone et son inertie chimique vis à vis de l'aluminium liquide permettent d'en faire des électrodes utilisées pour l'électrolyse de l'aluminium. De même, les très bonnes conductivités thermique et électrique du graphite, son caractère réfractaire et son faible coefficient de dilatation en font un matériau intéressant pour la fabrication des électrodes des fours à arc en aciérie. Le graphite est également utilisé comme électrodes d'usinage par électroérosion notamment pour la confection de matériaux conducteurs très difficilement usinables par les méthodes classiques[16]. Le carbone est aussi utilisé dans la protection de matériaux contre la corrosion électrochimique. Les métaux enterrés dans le sol (tuyauteries, fondation métallique, forage) sont sujets à cette corrosion, le métal se comportant comme une anode. Cette corrosion peut rapidement les altérer et causer des dommages importants aux installations. Pour l'éviter, il faut transformer les métaux en cathode en mettant une électrode chargée plus positivement à proximité de l'élément d'installation à protéger. Cette transformation peut être réalisée en insérant régulièrement dans le sol, suffisamment près des conduites enterrées, des anodes de graphite maintenues à charge constante.

Les surfaces volumiques élevées obtenues avec certains noirs de carbone, rendent ce matériau idéal pour la fabrication d'électrodes poreuses pour les super condensateurs capables de stocker rapidement de l'énergie et de délivrer pendant un temps court une grande puissance électrique. Le noir de carbone joue un rôle majeur comme composant structurel, matériau conducteur et support de catalyseur dans les batteries et piles à combustible. Dans ces systèmes le carbone se trouve exposé à des potentiels élevés, des électrolytes superacides, des gaz réactifs et des températures élevées[17]. Le choix du type de carbone est primordial pour le bon fonctionnement du système.

2.2) Le carbone dans les PEMFC

Le carbone possède des propriétés structurales et électriques uniques qui en font un matériau idéal pour une utilisation dans les piles à combustible. Que ce soit dans les piles à acides phosphorique (PAFC) ou dans les piles à combustible à membrane acide ou alcaline (PEMFC et SAMFC), le carbone est utilisé dans la fabrication des plaques bipolaires, dans la couche de diffusion des gaz et comme support pour les catalyseurs dans les couches actives. Le carbone utilisé dans ces systèmes se présente sous diverses formes (graphite, noir de carbone, matériaux composites) selon la partie de la pile concernée.

2.2.1) Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont plusieurs rôles au sein de la pile. Elles assurent l'apport en réactifs sur la totalité de la surface de l'électrode et elles interviennent dans la régulation des flux thermiques et fluidiques à travers la pile. Le matériau utilisé pour réaliser ces plaques bipolaires doit donc satisfaire plusieurs exigences, à savoir :

- avoir une bonne conductivité électrique et thermique.
- être non poreux pour éviter les fuites de réactifs.
- avoir une résistance acceptable à la corrosion.
- être stable mécaniquement à faible épaisseur.
- avoir une faible densité, en particulier pour les applications mobiles.
- avoir un faible coût.

Le carbone réunit un grand nombre de ces qualités, son utilisation pour la fabrication des plaques bipolaires s'est donc faite naturellement. La conception des plaques est dépendante du type de pile, de l'architecture de la cellule et du type de refroidissement employé (à l'eau ou refroidissement à air). À ce jour, la plupart des piles à combustible sont réalisées sur un modèle d'empilement de cellules plates. Dans ce système les plaques bipolaires alimentent les électrodes en réactifs, elles intègrent donc des canaux usinés ou gravés sur la surface qui permettent de faire arriver ces réactifs de manière homogène ainsi que l'évacuation de l'eau produite par la pile.

Les plaques bipolaires de PEMFC sont réalisées par usinage de feuilles de graphite imprégné de résine polymère lors d'un processus très coûteux. Afin de réduire ces coûts, la recherche s'oriente vers des matériaux composites de carbone et de métaux. Les plaques métalliques ont un avantage puisqu'il est possible de les produire par emboutissage, qui est un processus peu

coûteux. De plus les caractéristiques mécaniques des métaux permettent généralement de produire des plaques de faible épaisseur. Une autre option à faible coût par rapport au graphite usiné consiste à produire les plaques par moulage de composites de carbone. Les composites de carbone sont utilisés dans l'industrie depuis plusieurs années et contiennent, en règle générale, des fibres de carbone pour renforcer un matériau organique polymère.

Le polymère ou la résine utilisé pour lier les composites de carbone est généralement thermoplastique ou thermodurcissable, ce qui implique que ces plaques peuvent être fabriquées soit par moulage soit par pressage à chaud. Pour répondre aux besoins spécifiques des piles à combustible en termes de conductivité électronique, les fabricants utilisent des matériaux composites très chargés en carbone, (typiquement 60-90% en volume). Malheureusement, cela rend les plaques fragiles, entraînant des taux élevés de perte lors de la fabrication et des difficultés pour réaliser des plaques minces pour les empilements de cellules de grande taille.

2.2.2) La Couche de diffusion

La couche de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer, GDL) est une composante essentielle des PAFC et des piles à membrane, car elle s'intercale entre les plaques bipolaires (qui apportent les réactifs) et la couche active (siège des réactions électrochimiques au sein de la pile). Sa fonction principale est de permettre la diffusion des réactifs et produits de réaction entre ces deux constituants. Cette composante de la pile doit donc être poreuse aux réactifs et être hydrophobe de sorte que l'eau ne vienne pas saturer la couche active, ce qui entrainerait une réduction de la perméabilité aux gaz.

L'une des faces de la GDL doit permettre d'optimiser le dépôt de la couche active. Sa surface doit être hydrophobe de sorte qu'en déposant l'encre catalytique elle n'imprègne pas l'intérieur de la couche de diffusion. En effet, étant donné le coût élevé des catalyseurs utilisés dans ces piles (platine ou alliage de platine), il est essentiel que le métal soit utilisé de façon aussi complète que possible. La couche active est donc supportée, sous la forme d'une couche mince (généralement moins de 10 µm d'épaisseur) à proximité de la membrane électrolyte polymère. Pour cette raison, la GDL est généralement constituée de deux couches :

- une couche de carbone graphitisé qui se présente sous la forme de papiers ou de tissus. Les macroporosités de ce matériau permettent le passage des gaz et la nature du matériau assure la conduction électronique;
- une fine couche de noir de carbone mélangé avec un polymère hydrophobe dispersé (généralement PTFE) qui va servir d'appui à la couche active. Cette couche permet

également de favoriser l'évacuation de l'eau mais elle peut aussi réduire la conductivité électronique de la GDL.

La structure poreuse de la GDL est régie par le type de carbone et par la résine hydrophobe qui est utilisée dans sa préparation. Celle-ci, à son tour, impacte sur les performances de la PEMFC. Le carbone le plus utilisé pour ces GDL est le carbone Vulcan XC72.

2.2.3) Support pour catalyseur

Le carbone a été utilisé pendant de nombreuses années comme support pour catalyseurs industriels. Les charbons actifs, le noir de carbone, le graphite et les matériaux graphitisés ont tous été utilisés dans divers procédés catalytiques. Par rapport à d'autres supports de catalyseurs largement utilisés, tels que l'alumine et les oxydes de magnésium, le carbone est chimiquement stable face aux acides et aux bases. Il peut également être brûlé pour permettre la récupération et le recyclage des catalyseurs précieux. Pour les piles à combustible, la bonne conductivité électronique du carbone par rapport aux autres supports en fait un matériau de choix pour l'obtention de bonnes performances.

Dans une pile à combustible, l'electrocatalyseur sert à réaliser la réduction de l'oxygène à la cathode, et l'oxydation du combustible à l'anode. Dans les PEMFC, SAMFC et PAFC, les couches catalytiques sont généralement à base de platine supporté sur un noir de carbone de grande surface spécifique. La couche active doit être relativement mince de manière à minimiser les pertes dues à la diffusion des protons à l'intérieur de la couche catalytique et à maximiser le taux de transfert de matière des réactifs chimiques et des produits vers et depuis les sites actifs. Ce dernier facteur peut contribuer à une surtension qui peut limiter le rendement de la pile, en particulier aux densités de courant élevées. Afin de minimiser l'épaisseur de la couche catalytique, la charge de métal dans des applications de piles à combustible est généralement 40% en masse ou plus[10]. L'intégration d'une quantité de catalyseur aussi importante impose l'usage d'un support ayant un surface spécifique élevée afin d'augmenter la dispersion des nanoparticules[18].

Dans les piles à membrane la zone de triple contact est étendue par l'intégration d'un ionomère conducteur de proton dans la couche active. Cela peut être fait en mélangeant une solution de l'électrolyte (par exemple le Nafion®) avec la poudre catalytique en suspension dans l'eau ou l'isopropanol. L'encre ainsi formée peut être peinte ou appliquée en spray sur la GDL. Le support idéal pour un electrocatalyseur de PEMFC est celui qui combine une bonne conductivité électrique, une surface spécifique élevée avec une structure de pores qui peut être comblée par le ionomère afin d'augmenter la zone de triple contact. Le noir de carbone Vulcan

XC72, très utilisé dans les piles à combustible, a une structure de pores de très faibles tailles qui ne peuvent pas être remplis de polymère, ce qui limite son intérêt pour une telle application. En revanche, les aérogels de carbone sont très mesoporeux, les microporosités et la grande surface spécifique en font des matériaux attrayant pour cette application[19].

2.3) Le noir de carbone

Le noir de carbone est une forme particulière de carbone élémentaire, semblable au graphite dans sa microstructure. Les noirs de carbone commerciaux peuvent être issus de différents procédés industriels[20], au cours desquels un hydrocarbure gazeux subit un traitement thermique avec un déficit en apport de comburants. Ces procédés aboutissent à la formation de particules primaires (15-300 nm) de carbone qui vont s'agréger en structures de tailles variables (100 à 600 nm) puis s'agglomérer pour aboutir à des grains de 1 à 100 micromètres de diamètre. Actuellement, la méthode de préparation la plus utilisée est la technique « oil furnace » [21][22].

Les noirs de carbone sont utilisés pour diverses applications, principalement dans les encres d'imprimerie et comme agent de renforcement pour pneumatiques. Ils trouvent, dans une moindre mesure, des applications pour les revêtements, les mastics d'étanchéité ou les plastiques. Ils ont également des propriétés de conduction électrique intéressantes pour les systèmes électrochimiques.

2.3.1) Le traitement « oil furnace »

Le noir de carbone est synthétisé dans un réacteur à surface réfractaire dans lequel une flamme est produite par combustion de gaz naturel. Le carbone est atomisé dans la flamme, et forme immédiatement des particules primaires de carbone. Ces particules sont ensuite entrainées par un flux de vapeur d'eau. Il est possible d'obtenir différentes qualités de noirs de carbone en influant sur des facteurs tel que la géométrie du réacteur, la modulation des apports en matières premières ou le délais de trempage à l'eau du matériau[22]. Le carbone est ensuite séparé de la vapeur d'eau par des filtres puis il est condensé et reconditionné sous forme de poudres ou de granulés. Il est possible à ce stade d'effectuer des post-traitements au carbone afin de modifier les propriétés du matériau[23][24].

2.3.2) Taille des particules et structure

Selon le type de noir de carbone le diamètre moyen des particules primaires varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres[25]. Dans le four, ces particules primaires de noir de carbone se combinent pour former des unités plus grandes. Cette agrégation des particules primaires peut être contrôlée dans le réacteur. L'ampleur de cette agrégation permet de différencier les noirs de carbone en « structures » :

- Un noir de carbone dans lequel les particules se regroupent en agrégats de grandes tailles est appelé carbone de haute « structure »[26].
- Un noir de carbone dans lequel les particules primaires sont peu agrégées est appelé carbone de basse « structure »[27].

Il est important de noter que les propriétés des noirs de carbone vont être déterminées à la fois par la taille des particules primaires et également par la taille des structures qui le composent. A taille de particules primaires égale, la structure a une influence sur les propriétés macroscopiques de ces carbones :

- La viscosité de solutions aqueuses fortement concentrées en noir de carbone augmente avec la taille de structure.
- Les hautes tailles de structure facilitent la dispersion du carbone en raison des plus faibles surfaces de contact entre les agrégats.
- les noirs de carbone à haute structure ont une conductivité électronique plus importante du fait de la bonne propagation électronique à l'intérieur des structures, tandis que la mauvaise conduction électronique au niveau des sites inter-agrégats, plus fréquent dans les carbone de basses structures, diminue la conductivité électronique.

Les tailles de particules primaires ont une influence sur les propriétés microscopique de ces carbones :

- La surface spécifique des noirs de carbone est très dépendante de la taille des particules primaires. Elle augmente avec des particules de faibles tailles.
- Le nombre de contacts est plus élevé entre les agrégats de petites particules qui sont alors plus difficiles à disperser en raison de ce nombre important de contacts entre les agrégats.

2.3.3) Le carbone Vulcan XC72

Le carbone Vulcan XC72 est produit à partir de gaz d'hydrocarbures au moyen du traitement « oil furnace » par Cabot Corporation. Ce carbone ayant des caractéristiques de conduction électronique suffisantes ainsi que de bonnes propriétés sur la dispersion des catalyseurs, il est couramment utilisé pour des applications en piles à combustible et de nombreuses recherches ont été réalisées pour obtenir de plus amples informations sur ces caractéristiques[28][29]. Quelques unes d'entre elles sont répertoriées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principales caractéristiques structurales et propriétés physicochimiques du carbone vulcan XC-72

Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	240-300
Taille des particules primaire (nm)	2–50
Nombre de particules par agrégats	80-500
Conductivité électronique ($S.cm^{-1}$)	5
Densité massique ($kg.m^3$)	96

3) Modification des supports carbonés pour électrocatalyseurs de piles a combustible

La modification des surfaces trouve des applications dans le domaine de la catalyse, notamment pour apporter de nouvelles propriétés macroscopiques au matériaux (protection contre la corrosion, amélioration de la dispersion, etc). Il existe différents moyens de fonctionnaliser le carbone, regroupés en deux grandes catégories : l'oxydation directe et la modification par greffage de molécules préalablement rendues très réactives. Le deuxième type de fonctionnalisation aboutit à la formation d'une liaison covalente entre le matériau et le groupe fonctionnel.

3.1) modification du support par oxydation directe

3.1.1) Principes et méthodes

Le pré-traitement du carbone par oxydation a une influence sur les interactions entre catalyseurs et support. Les fonctions oxydées présentes sur ces carbones sans post traitement (acide carboxylique, alcool, lactone, éther) déterminent le caractère acido-basique et les propriétés d'oxydo-réduction du matériau. Le traitement de ces carbones vise à mieux contrôler le type de fonctions présentes à leur surface. Si ce type de traitements n'offre pas une grande variété de fonctionnalisations, il est toutefois possible d'orienter le processus afin de favoriser la formation de certains groupements au détriment d'autres en sélectionnant le réactif utilisé pour oxyder le support[30]. En effet il a été démontré que l'utilisation d'acide nitrique en

tant qu'agent oxydant favorisait la formation de sites acides forts alors que d'autres réactifs (H_2O_2, O_3) engendraient une majorité de sites acides faibles.

3.1.2) Influence sur la dispersion de catalyseurs synthétisés par la méthode imprégnation-réduction

L'importance de ces fonctions de surface a fait l'objet de nombreux travaux, notamment sur les interactions carbone-ions qui ont une grande importance dans les procédés de synthèse de nanoparticules par voie imprégnation-réduction. Dans cette méthode le support est imprégné d'un sel métallique dissout en phase liquide, ce complexe va alors être réduit directement au sein de cette matrice solide. Néanmoins des études réalisées sur le sel de platine H_2PtCl_6 n'ont pas fourni des résultats concordants :

- Selon certaines[30][31], le sel de platine H_2PtCl_6 aurait montré une plus forte interaction avec les sites acides faibles du carbone (traités avec H_2O_2 ou O_3) qu'avec les sites acides forts (traités avec HNO_3). Le carbone fonctionnalisé par des oxydants faibles, développerait plus de sites acides de force modérée qui augmenteraient la dispersion en H_2PtCl_6 et par extension amélioreraient la dispersion des nanoparticules formées par la suite.
- Pour certains, l'oxydation du support n'aurait pas d'incidence[32], voire engendrerait même une baisse de la dispersion du catalyseur à cause de la diminution du nombre de sites basiques qui interagissent fortement avec les complexes $PtCl_6^{2-}$ [33].

3.1.3) influence sur la dispersion de nanoparticules déposées sur support

Les interactions carbone-métal ont également été étudiées, notamment la dispersion et l'accroche de nanoparticules déposées après la fonctionnalisation du carbone. Il a été montré que le traitement du carbone était susceptible d'augmenter la dispersion des nanoparticules et par extension l'activité du catalyseur. Une étude comparative (entre deux catalyseurs, l'un supporté par un carbone modifié par O_3 et l'autre supporté par un carbone non-modifié) a montré que l'activité du catalyseur déposé sur un support traité était plus élevée que celle du catalyseur déposé sur le support non traité[34] et cette amélioration des performances a été attribuée à l'augmentation de la dispersion sur le support oxydé.

Néanmoins, l'oxydation du support pose des problèmes au niveau des interactions catalyseur/support[35]. En effet, s'il est possible d'améliorer la dispersion des nanoparticules lors du dépôt, une trop faible interaction entre catalyseur et support risque de favoriser la migration des particules aboutissant au phénomène de frittage.

3.1.4) Conclusions

Si la modification par oxydation directe présente des avantages certains, notamment de part la simplicité de mise en œuvre, cette méthode pose tout de même des problèmes liés aux incompatibilités des effets qu'elle apporte (meilleure dispersion mais plus grande mobilité des nanoparticules) ainsi qu'à son caractère destructif pour le support lui-même (une nette diminution de la surface spécifique mesurée par BET a été mise en évidence[36]). Pour une utilisation dans des systèmes électrochimiques il serait préférable d'employer des méthodes plus « douces » afin de conserver les caractéristiques première du support.

3.2) Modification du support par greffage à partir de sels de diazonium

3.2.1) Généralités sur les sels de diazonium

Un sel de diazonium est un composé organique comportant un groupement N_2^+. Les ions diazonium sont le plus souvent formés par nitrosation d'amines primaires en milieu acide[37], cependant seuls les sels de diazonium aromatique sont stables à moyen terme (plusieurs heures). Ces composés, souvent des intermédiaires de synthèse, ont été découverts en 1858 par Peter Griess et ont rapidement trouvé des applications dans divers procédés industriels :

- Les diazoniums interviennent dans les processus de synthèse de composés azoïques dont les réactifs de base sont l'aniline ou les dérivés de l'aniline[37]. Les composés azoïques sont principalement utilisés dans le domaine des colorants. Les synthèses de ces composés ont débutées en 1860 en Angleterre et en Allemagne. Les industries chimiques de ces deux grandes puissances industrielles ont déposées de nombreux brevets dans la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle. La figure 3 présente une description de la réaction de couplage azoïque (a) ainsi que deux exemples de colorants obtenus par ce type de synthèse (b et c).

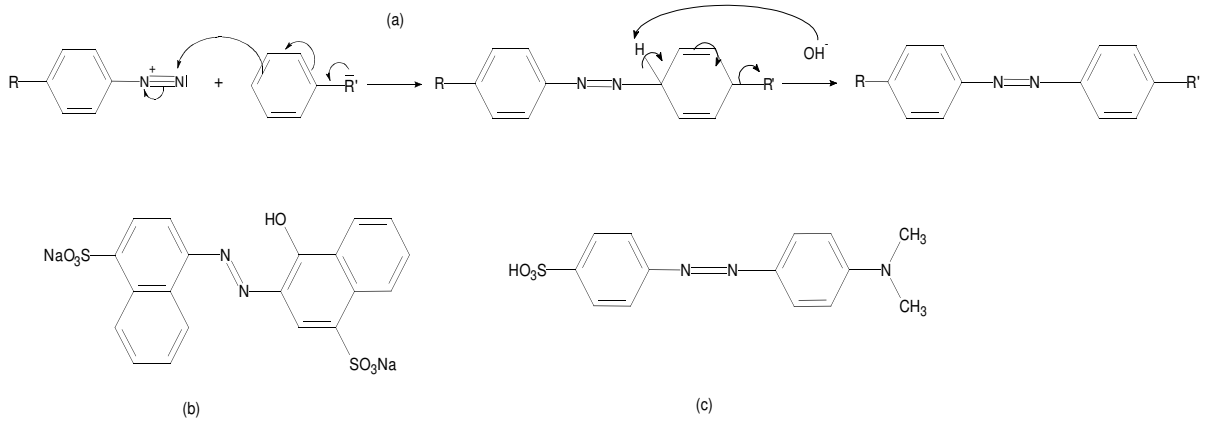


Figure 3 : description du chemin réactionnel de couplage azoïque (a), exemples dans le cas de l'azorubine (b) et de l'hélianthine (c).

– Les ions diazonium sont également utilisés pour la synthèse de composés organiques comprenant un pont azoïque hétérocyclique. Notamment pour la synthèse de la cinnoline[38] (synthèse de Widman-Stoermer, 1884) utilisée en pharmacologie, ainsi que pour la synthèse de la triazine (synthèse de Bamberger, 1892)[39] utilisée dans les processus d'extraction liquide-liquide, notamment pour la séparation de l'uranium. Ces deux synthèses sont décrites succinctement sur la figure 4.

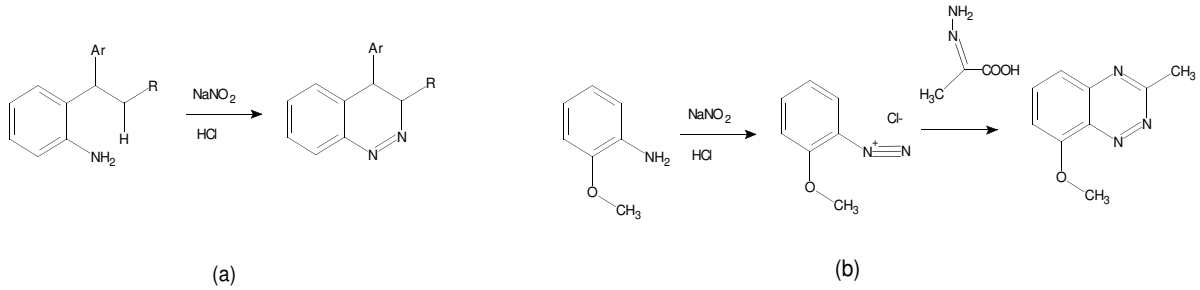


Figure 4 : schéma réactionnel de la synthèse de composés organiques comprenant un pont azoïque hétérocyclique (a) synthèse de Widman-Stoermer, (b) synthèse de Bamberger.

– le groupement N_2^+ est un excellent groupement partant, il intervient au cours de diverses réactions de substitutions nucléophiles telles que la réaction de Sandmeyer[40] (halogénation, 1884, figure 5), la réaction de Gomberg-Bachmann[41] (couplage benzylique, 1924) , la réaction de Schiemann[42] (fluoration, 1927) et la réaction de Meerwein[43] (arylation, 1939).

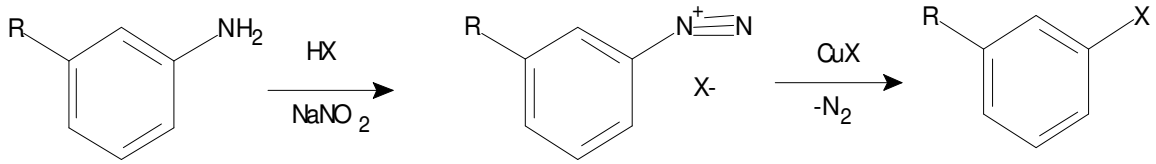


Figure 5 : réaction de sandmeyer.

– Les diazoniums sont utilisés dans le domaine de la modification de surface. En effet, la réduction de ces ions peut être réalisée sur un composé solide par voie chimique ou électrochimique (si le matériau utilisé est conducteur). La réduction de l'ion diazonium mène alors à la formation d'un radical qui va venir se greffer à la surface du matériau (figure 6). C'est en 1992 que Delamar & al[24] mettent au point la méthode de greffage électrochimique qui permettra de modifier une surface de carbone vitreux par des groupements nitrophényle par voie électrochimique. Ce procédé a ensuite été dérivé

pour la modification d'autres types de matériaux. Celle-ci a été utilisée notamment pour améliorer la dispersion de matériaux dans un solvant[44], lui donner des propriétés de conduction ionique[45] ou encore le protéger de la corrosion[46].

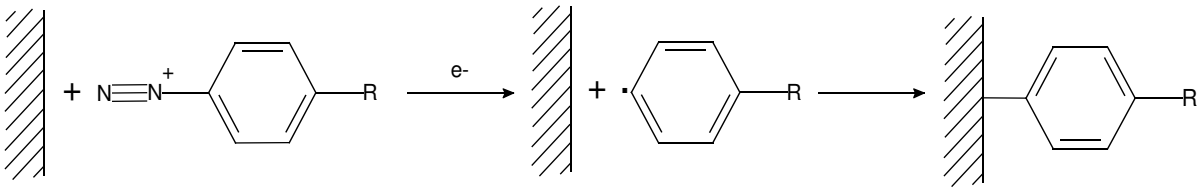


Figure 6 : principe générale d'une réaction de greffage de fonctions par réduction de diazonium.

3.2.2) Les principes du greffage par voie diazonium

3.2.2.1) la synthèse d'ion diazonium

La méthode la plus utilisée pour la préparation de sels de diazonium est le traitement des amines aromatiques telles que l'aniline ou ses dérivés avec des composés nitrites en milieu aqueux ou organiques. En solution aqueuse, ces sels sont instables à des températures supérieures à +5 ° C, les groupe N_2^+ tendent à former de l'azote sous forme gazeux. Il est possible de stabiliser les composés en leur adjoignant un contre-ion tétrafluoroborate, l'ion diazonium est alors stable à température ambiante, les ions ainsi formés peuvent être stockés pour une utilisation ultérieure. Il est également possible d'utiliser les ions diazonium directement après leurs synthèses, sans étapes de stabilisation, l'ion diazonium est alors un intermédiaire réactionnel pour une autre réaction.

3.2.2.2) mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel de formation de l'ion diazonium est connu, l'agent oxydant utilisé dépend principalement du solvant dans lequel on réalise la réaction. En milieu aqueux c'est le nitrite de sodium qui va être principalement utilisé alors qu'en milieu organique les agents oxydants privilégiés sont les iso-amyle nitrite.

3.2.2.2.1) synthèse en milieu organique

Lors de la réaction de synthèse en milieu organique il est classique d'utiliser l'acétonitrile, ce solvant ayant une fenêtre électrochimique suffisamment large pour mener les opérations successives d'oxydation de l'amine puis de réduction de l'ion diazonium[47]. La figure 7 rend compte du mécanisme de réaction qui prend place.

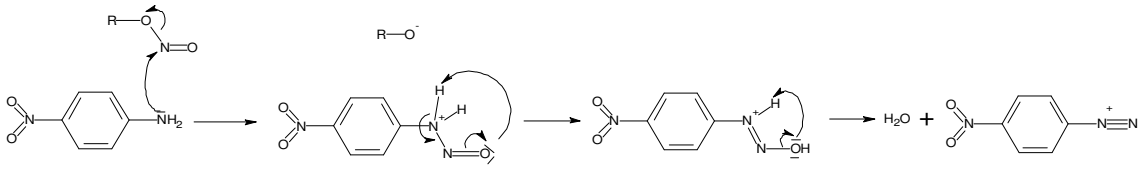


Figure 7 : schéma réactionnel de la synthèse de l'ion diazonium en milieu organique.

3.2.2.2.2) synthèse en milieu aqueux

Le travail en milieu aqueux nécessite d'évoluer à faible pH afin de former, à partir des ions nitrite, des ions nitrosonium qui sont des molécules plus réactives et améliorent donc grandement la cinétique de réaction[37][48]. Dans ce cas le mécanisme de réaction est présenté sur la figure 8.

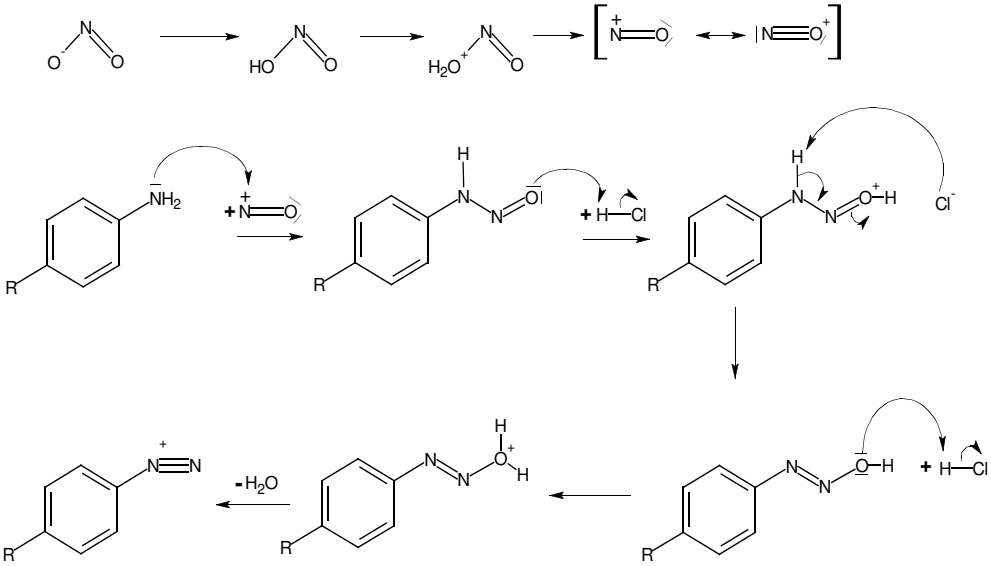


Figure 8 : schéma réactionnel (a) de la synthèse de l'ion nitrosonium et (b) de la synthèse de l'ions diazonium.

Les ions diazoniums ainsi formés peuvent être utilisés in-situ, c'est à dire directement après leurs synthèse en solution, où il peuvent être stockés et être utilisés ultérieurement.

3.2.3) Réaction de dédiazotation

Le groupe N_2^+ peut être cédé lors du processus appelé dédiazotation formant l'azote gazeux N_2 et un ion arenium ou un radical aryle. Pour cela, plusieurs méthodes existent:

- réduction de l'ion diazonium à une électrode par voie électrochimique[49][50][51][52][53][54];
- réduction chimique, un agent chimique réducteur est alors utilisé[55][56] (de type $NaBH_4$, H_3PO_2, sel cuivreux...);

- spontanément sur carbone ou sur des substrats métalliques, la surface jouant le rôle de réducteur[57][58][59][60];
- par photo-induction[61], les diazoniums étant des composés sensibles aux rayonnements ultraviolet;
- dédiazotation induite par un anion, typiquement l'iode, réalisant un transfert d'électron formant un radical aryle.

Les ions diazoniums sont les précurseurs de la réaction de greffage, la réduction du composé permet la formation d'un radical qui va ensuite pouvoir se greffer à la surface du support. Pour les modifications de matériaux, seules les trois premières techniques sont communément employées.

3.2.3.1) réduction par voie électrochimique

La réduction électrochimique des ions diazonium est couramment utilisée dans le cadre de la fonctionnalisation de surfaces[24][49][50][53]. Elle consiste à imposer au matériau d'électrode un potentiel susceptible de réduire l'ion diazonium, les électrons circulent dans le matériau d'électrode et sont capables de réduire les ions diazoniums présents à proximité de l'électrode. Cette proximité entre le lieu de préparation du radical et la surface à modifier va permettre de réaliser une couche greffée homogène et robuste. La figure 9 schématise le mécanisme de greffage électrochimique.

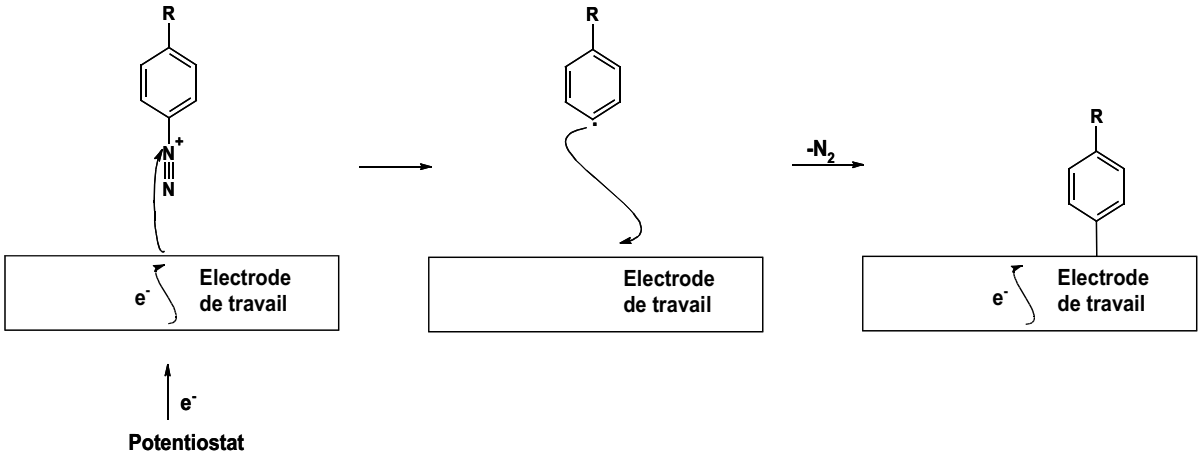


Figure 9 : schéma réactionnel de la réaction de réduction d'ions diazonium par voie électrochimiques.

Néanmoins, il a été montré lors de greffages électrochimiques sur des surfaces présentant de vastes domaines cristallins[51] (plusieurs µm²) que les radicaux une fois formés ne se greffent pas forcement sur le site de la réduction mais plutôt sur des sites préférentiels de greffage. Ce

point sera développé ultérieurement.

Les moyens mis en œuvre consistent généralement en un système électrochimique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat. Il est alors possible de réaliser le greffage par chronoampérométrie ou voltammétrie cyclique. La voltammétrie cyclique permet de suivre la réaction au cours de la variation linéaire de potentiel afin de connaître les spécificités de l'échange électronique. La réduction des ions diazoniums se traduit par un pic de courant lors du premier cycle électrochimique qui n'apparait pas, ou dans une faible mesure, lors des cycles suivants, signe que la surface est alors recouverte d'une couche organique. Cette disparition du pic de courant de réduction intervient lorsqu'une première couche de molécules est greffée, le transfert d'électron est rendu difficile, puisque la distance séparant le matériau conducteur d'électrons et l'électrolyte contenant les ions diazoniums augmente. Un apport continu en électrons permet de faire croitre la couche greffée en imposant par exemple, un potentiel inférieur à celui de la réduction du diazonium ou en augmentant la durée de la réduction[50] (figure 10).

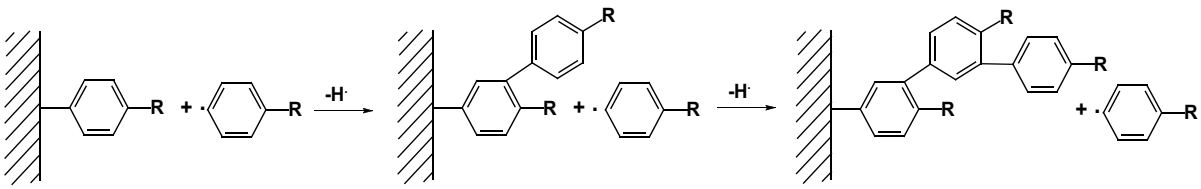


figure 10 : principe du sur-greffage lors d'une modification de surface par voie électrochimique[50].

3.2.3.2) réduction par voie spontanée

La réduction des sels de diazonium peut aussi avoir lieu spontanément à la surface des supports carbonés. Cette technique de modification de surface est très étudiée car elle est facile à appliquer (peu de moyens à mettre en œuvre) et permet de fonctionnaliser des matériaux conditionnés sous forme de poudres (auxquels il est souvent difficile d'appliquer un potentiel homogène). Les modifications spontanées peuvent être réalisées en milieu aqueux[56] [57], ou dans un solvant organique[62][63]. Les ions diazoniums ainsi formés réagissent avec le substrat. Le temps de réaction est relativement court[56] (1 heure), une prolongation du temps de réaction à 24 heures ne permettant pas d'augmenter le taux de greffage des espèces à la surface du matériau.

Cependant, le mécanisme correspondant au greffage spontané n'est pas encore bien défini. Des expériences réalisées sur le greffage de nitrobenzène sur des surfaces de carbone[56] et métalliques[62] ont permis de montrer que le mécanisme de greffage diffère selon l'état de la

surface. En effet, selon les différentes théories, la décomposition du diazonium en radical sur une surface carbonée peut se produire en milieu acide soit en utilisant les électrons du système-π du carbone, soit par l'intermédiaire des électrons libérés par oxydation des fonctions carboxyliques de surface.

Dans le premiers cas, l'apport en électron proviendrait des structures cristallines des matériaux, les systèmes-π joueraient donc un rôle majeur lors de la réaction. Les études de greffages « spontanés » ont longtemps portées sur la fonctionnalisation de nanotubes de carbone[58][64][65]. Ces matériaux comportent, du fait de leurs méthodes de synthèse, différentes structures dites « métalliques » et « semiconductrices ». Il a été possible de montrer que la fonctionnalisation avait lieu préférentiellement sur les structures « métalliques » et dans une moindre mesure sur les structures « semi-conductrices »[58]. Cette sélectivité peut être due à deux phénomènes différents :

- le premier implique une réduction sélective de l'ion diazonium par les électrons situés dans les structures métalliques des nanotubes de carbone. Cela ce traduit donc, par le greffage du radical sur le substrat le plus proche de la position de sa formation, c'est à dire sur le site qui transmet l'électron (figure 11). Cette « préférence » serait liée au niveau d'énergie des électrons intervenant lors de la réaction qui serait proche du niveau de Fermi. Dans les structures dites « semi-conductrices » ces niveaux d'énergie sont inoccupés par les électrons, la réaction serait alors très limité;

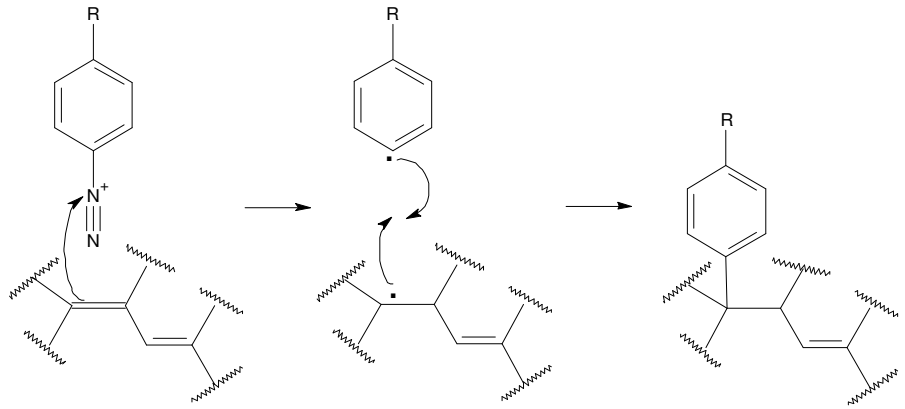


Figure 11 : schéma réactionnel de la réduction d'une espèce diazonium induite par les électrons du système-π en admettant que le greffage est favorisé au niveau des sites électrodonneurs.

- La deuxième explication donnée, est une sélectivité des radicaux nouvellement formé par rapport aux structures cristallines du substrat. Dans cette hypothèse, les électrons peuvent être apportés par n'importe quelle structure carbonée, mais la réaction de greffage est favorisée sur les nanotubes à caractère métallique[58] (figure 12).

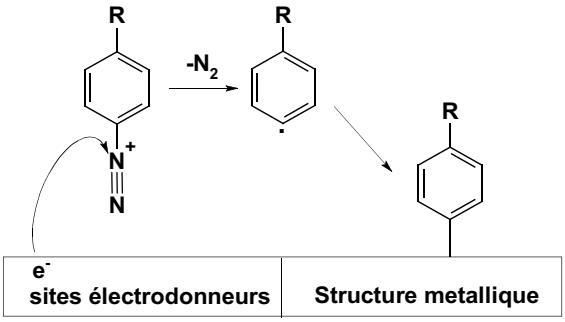


Figure 12 : schéma réactionnel de la réduction de l'ion diazonium par des électrons du système-π et greffage sur des sites préférentiels.

Dans le deuxième cas, les électrons seraient apportés par l'oxydation de fonctions carboxyliques présentes à la surface du matériau[56]. Dans le cas des noirs de carbone ces fonctions sont formées au moment même de la synthèse des particules de carbone, et sont présentes essentiellement sur les défauts des structures cristallines. Or, le greffage de l'ion diazonium a lieu sur ces mêmes sites[51], il est donc probable que ces groupements partent lors de la réaction de greffage voire même participent à cette réaction. Ils pourraient participer à une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle les fonctions carboxyliques sont oxydées et les ions diazonium sont réduits. Le radical ainsi formé va alors établir une liaison covalente à la place de la fonction oxydée (figure 13).

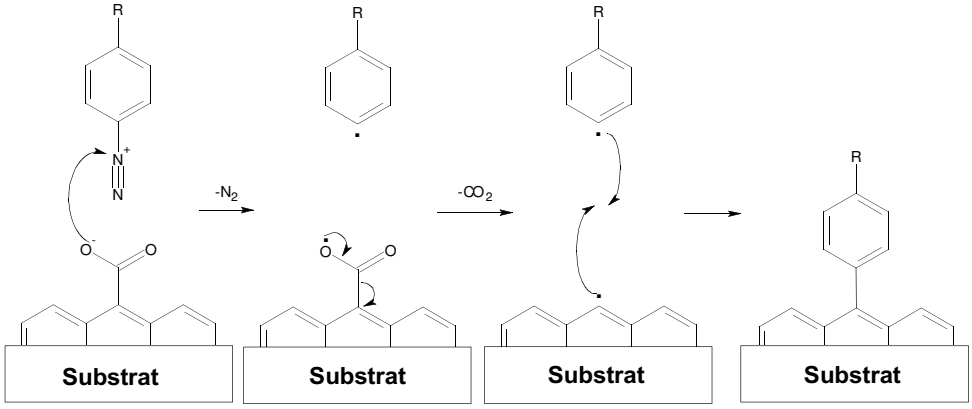


Figure 13 : mécanisme de la réaction de greffage à partir d'un ion diazonium par oxydation des fonctions carboxyliques[56].

Un autre mécanisme a été proposé pour ce greffage faisant appel à l'oxydation de groupements de surface oxydés. Il correspond à la réaction concertée de dédiazotation du diazonium et de décarboxylation du support qui entraîne la formation d'une liaison covalente entre le support et le phényle (figure 14).

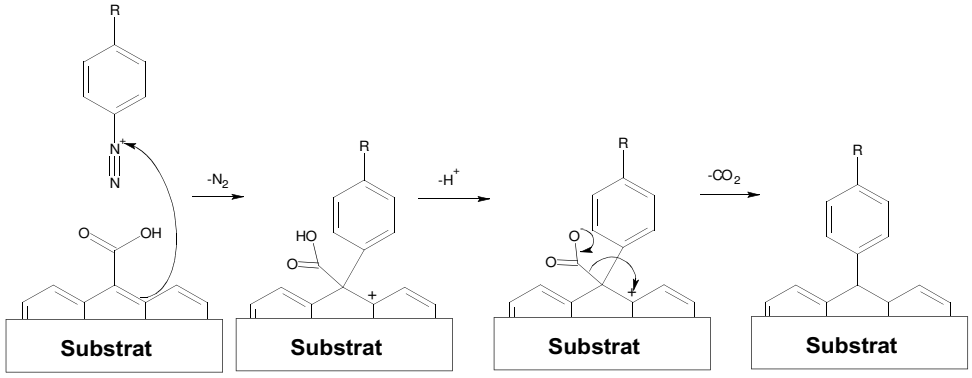


Figure 14 : mécanisme de greffage d'une molécule à partir d'un ion diazonium concertée avec le départ d'une fonction acide carboxylique[56].

Les mesures effectuées par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), par ATG-SM (Analyse Thermogravimetrique couplé à la Spectrométrie de Masse) et d'analyse élémentaire ont montré des taux de greffage plus faibles[56][57] que lors d'expériences de greffage assistée par une force électromotrice, correspondant selon les calculs au greffage d'une monocouche sur la surface modifiée. Néanmoins, les analyses AFM[62] (Atomic Force Microscopy) de couches réalisées par greffage spontané sur des surfaces de fer montrent que la couche n'est pas homogène. Certaines zones ne sont pas occupées, alors que d'autres zones sont fonctionnalisées par une, voire plusieurs couches d'espèces greffées.

3.2.3.3) Réduction par ajout d'agent réducteur

Il est aussi possible de produire le radical à partir du sel de diazonium par ajout d'un réducteur comme de l'acide hypophosphite[56][66]. Dans ce cas, l'ajout de réducteur n'a pas permis d'augmenter la quantité de molécules greffées. Dans le cas d'un substrat de carbone Vulcan XC72[57], l'utilisation d'un agent de réduction n'a pas conduit à une plus grande surface de couverture (mesuré par XPS).

3.2.4) nature de la couche greffée

La nature de l'interaction entre le support et les fonctions greffées a été largement étudiée dans la littérature[24][67][68][69][70]. Toutes ces études ont conclu à un fort attachement de la molécule greffée au substrat, qui ne peut être enlevée que par un polissage mécanique ou par corrosion de la surface. Les caractérisations successives des différentes couches greffées ont conduit à parler de liaison covalente et cette théorie a été corroborée par analyses XPS, FT-IRRAS (Fourier Transformed Infra-Red Reflection Adsorption Spectroscopy), Spectroscopie UV/visible/NIR (UltraViolet/visible/Near Infra-Red) et AFM.

- Les analyses XPS de surfaces de fer[52][71] modifiées ont démontré la présence de carbone sur la surface du matériau. Le signal relatif au carbone a pu être décomposé en quatre éléments affectés aux groupes CC, CH, CO, COOH. Boukerma et al. vont plus loin en assignant la composante du signal centré à 283,3 eV à un carbone sous forme carbure qui proviendrait de la formation d'une liaison covalente entre le fer et les groupes phényle[71];
- La technique FT-IRRAS a été utilisées afin d'apporter les preuves d'une liaison covalente entre le support et les fonctions greffées. Adenier et al.[62][71] ont établi le spectre FT-IRRAS d'un composé benzène substitué seul, puis le spectre du même benzène substitué greffé sur un support. Le premier échantillon montre une bande caractéristique d'un benzène monosubstitué et le second échantillon montre deux bandes d'absorption assignées à un benzène disubstitutué. Dans le même temps, la disparition de la bande associée à la vibration de la liaison N≡N à (2850 cm^{-1}) est observée, ce qui indique la disparition des ions diazonium;
- Bahr et al[55] ont étudié les couches greffées obtenues par réduction spontanée d'ions diazonium sur les nanotubes de carbone. Il a été observé que le greffage de molécules sur ces structures induit une perturbation des niveaux électroniques qui ne peut pas être causée par une simple adsorption de la molécule. Les analyses par spectroscopie Raman et par spectroscopie NIR réalisées sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés montrent une perte de la structure de carbone sp2 pour créer des carbones hybridés sp3, ce qui indique l'ouverture du nanotube pour former une liaison covalente entre le substrat et la couche greffée;
- Kariuki et al.[50] ont effectué des analyses par AFM de carbone présentant de vastes surfaces cristallines, le HOPG (Highly Oriented Pyrolitic Graphite). Cette étude montre que les espèces se regroupent préférentiellement sur les bords de plans cristallins. Seule une faible part des molécules vient se greffer sur les plans cristallins et ceci, selon les auteurs, à partir d'un noyau de base créé par un défaut de la surface (présence d'un carbone sp3). Cette étude met également en avant l'improbabilité d'un chimisorption de type « π-stacking ». L'empilement des ions diazonium sur les plans cristallins devrait en effet être favorisé sur de telles surfaces.

L'AFM a également permis de mesurer l'épaisseur de ces couches réalisées au cours d'un greffage électrochimique par chronoampérométrie[50]. Il a été déterminé que cette épaisseur variait selon la durée de l'imposition du potentiel, il est donc possible de contrôler

efficacement le greffage par cette méthode. L'épaisseur de cette couche a été estimée à quelques dizaines de nanomètres. Dans le cadre d'une réduction de l'ion diazonium par voie spontanée, il a été montré par Toupin et al.[56] que le phénomène de sur-greffage était très limité en l'absence d'une force électromotrice imposée.

3.3) Modification du support par greffage à partir de sels de iodonium

3.3.1) Généralités sur les sels de iodoniums

Les iodoniums sont des composés faisant partie de la famille des haloniums. Les ions formés à partir du fluor, du chlore, du brome et de l'iode sont appelés respectivement fluoronium, chloronium, bromonium, et iodonium. Un ion iodonium en chimie organique est un composé ionique, contenant un atome d'iode portant une charge positive. Ce cation a la structure générale $R\text{-}I^{+}\text{-}R$, ou R peut être un groupement aromatique (phényle ou phényle fonctionnalisé) ou une chaine carbonée (alkenyle, alkynyle). Ces composés ont été découverts à la fin du XIX^{ème} siècle par Hartmann et Meyer[72], en se basant sur les travaux de Willgerodt[73][74] sur les composés iodés hypervalents. A la fin du XIX^{ème} siècle et jusqu'au début du XX^{ème} siècle, les seuls composés de cette famille ont été les biphényleiodoniums. Les travaux successifs de Willgerodt, Masson et Beringer ont permis d'élargir considérablement le panel de molécules de cette famille. En 1945, de nouvelles familles de ces composés ont été isolées, les alkenyliodoniums[75] suivis des alkynyliodoniums[76][77][78], stables pour réaliser des réactions d'alkylations dans des procédés de synthèse organique.

Les méthodes de synthèse de ces composés et leurs applications dans d'autres synthèses ont été continuellement développées. A la fin des années 1950 la photolabilité des sels de iodonium a été étudiée, ce qui a conduit à leur utilisation dans les photorésistances, dans les synthèses de polymères où ils servent d'amorceurs[79][80], ainsi que dans des applications ayant trait à la photolithographie[81][82]. La dégradation des sels de diphényliodonium pour des applications industrielles a fait l'objet de nombreux brevets. Les applications industrielles ont stimulé les recherches sur le mécanisme de la photolyse de sels de diphényliodonium.

3.3.2) Les principes du greffage par voie iodonium

3.3.2.1) la synthèse d'ion iodonium

Au fil des différentes études, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises au jour :

- En 1894, Hartmann et Meyer[72] mettent au point la première méthode de synthèse à partir du iodosobenzène en milieu acide catalysée par l'oxyde d'argent. Cette technique a immédiatement été adaptée à d'autres iodosobenzènes fonctionnalisés pour élargir la

gamme de molécules accessibles (bichlorophényleiodonium et globalement dihalophényle iodonium)[83];

- En 1896, Willgerodt[84] établit une autre méthode de synthèse, utilisant cette fois un mélange de réactifs iodosobenzene et iodoxybenzene en milieu alcalin, cette méthode permet la synthèse de dinitrophényleiodonium;
- En 1937, Masson et al.[85] mettent au point une méthode de synthèse faisant intervenir le sulfate de iodyle;
- En 1958, Beringer et al. réalisent la synthèse d'iodonium en faisant réagir le diiode avec un acide afin de former un intermédiaire réagissant avec des groupements phényles pour aboutir à la formation d'un ion iodonium[86].

Les méthodes de synthèse d'alkenyliodoniums et d'alkynyliodoniums sont plus récentes et moins nombreuses.

- La première synthèse d'alkenyliodoniums est rapportée en 1945[75];
- Au début des années 1980[87][88][89], différentes équipes ont travaillé sur de nouvelles méthodes de synthèse, afin d'obtenir des alkynyliodoniums à partir d'iodosobenzene et de l'alkynyle correspondant;
- En 2002, Yoshida et al.[90] établissent une méthode simple de synthèse d'alkynyliodonium permettant de travailler avec de nombreuses molécules.

3.3.2.2) mécanisme réactionnel

Les différentes méthodes de synthèse d'ions iodonium font appel à des intermédiaires complexes. Il est possible de travailler par complexation, soit du diiode, soit de composés phényliques iodés (iodobenzène, iodosobenzène, iodoxybenzène). Cette substitution est décrite sur la figure 15, les ligands du composé intermédiaire sont alors substitués afin d'obtenir le composé iodonium[91][92].

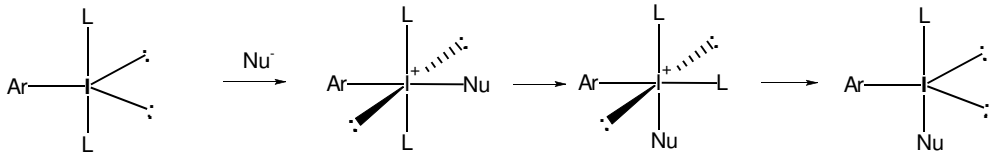


Figure 15 : mécanisme de substitution nucléophile de ligand sur un composé iodé hypervalent[91], Ar étant un composé aromatique substitué et Nu représentant le composé nucléophile.

Pour réaliser cette complexation le composé de départ est généralement un composé iodosobenzène

(de formule générale Ph-I-O) mis en contact avec un nucléophile suffisamment fort pour

former une fonction iodosylebenzene disubstitué[93](de formule générale Ph-I-X_2). La figure 16 présente l'une des voies de synthèse de ces composés, la dérivation peut être produite par simple exposition du iodosobenzène à un acide en milieu aqueux. Les dihalogénures de iodosobenzène sont des composés relativement stables, leur utilisation est donc d'autant moins envisagée pour la synthèse de composés iodoniums car les ligands doivent pouvoir être substitués. Les autres dérivés du iodosobenzène sont généralement très instables à température ambiante et sont également très sensibles à l'humidité.

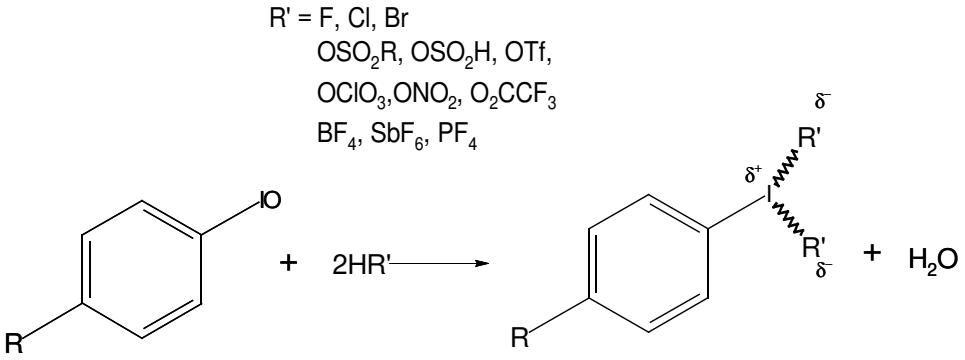
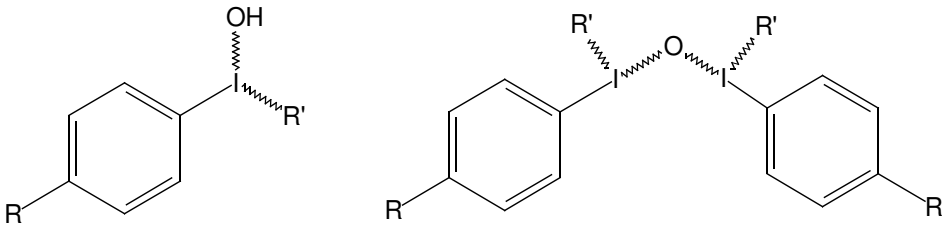


Figure 16 : mécanisme de dérivation de iodosylbenzene par ajout d'acide.

Leur synthèse en milieu aqueux aboutit généralement à la formation immédiate d'autres intermédiaires. Selon le nucléophile utilisé il est possible de former deux intermédiaires différents[94] (figure 17) :

- un derivé iodosyle substitué par un groupement hydroxyle[89];
- un dérivé ponté par un atome d'oxygène[95] (réactif de Zefirov).



(a)
R' = OSO_2R, $OP(O)(OR)_2$

(b)
R' = OSO_2OH, OTf, $OClO_3$, ONO_2, O_2CCF_3, BF_4, SbF_6, PF_6

Figure 17 : formules semi-développées (a) du composé hydroxyliodosylbenzène et (b) du réactif de zefirov [92].

Au contact de composés nucléophiles (benzène, benzène fonctionnalisé, alkenyle, alkynyle), les ligands du complexe vont être échangés pour aboutir à la formation de l'ion iodonium (figure 18).

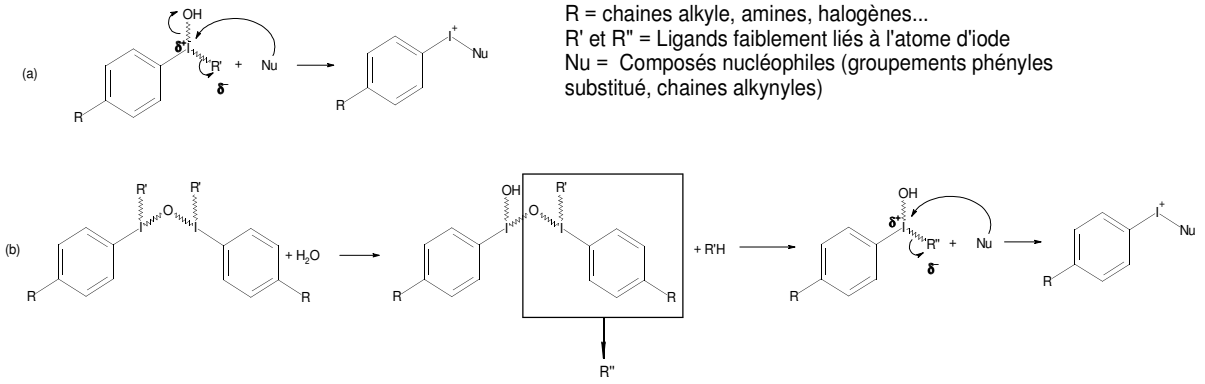


figure 18 : mécanisme de réaction de synthèse d'ion iodonium à partir (a) de complexes hydroxyiodosylbenzene et (b) du réactif de zefirov.

De manière analogue il est possible de produire un complexe à partir du diiode en milieu acide[86][96]. Le complexe formé va réagir de manière analogue au dérivé iodosobenzène pour échanger les ligands afin de former des biphényleiodoniums (figure 19).

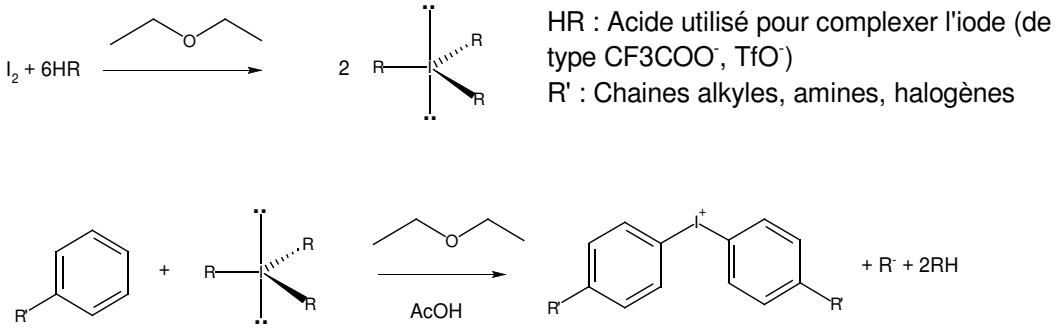


figure 19 : schéma de synthèse de l'ion iodonium par complexation du diiode.

3.3.2.3) décomposition d'ions iodonium

3.3.2.3.1) études générales de la décomposition d'ions iodonium

Dans le cadre de synthèses organiques, les ions iodonium sont utilisés pour réaliser des phénylations[97] ainsi que des alkylations[98]. Ces réactions sont initiées par la dégradation de ces composés qui fournit des espèces radicalaires. Les procédés d'addition ou de greffage sont similaires à ceux liés à la décomposition des ions diazonium. Cette décomposition a été étudiée par plusieurs équipes[99][100][101].

Les travaux de Lucas et al.[99] (figure 20) ont permis d'identifier le mécanisme général mis en jeu lors de cette dégradation.

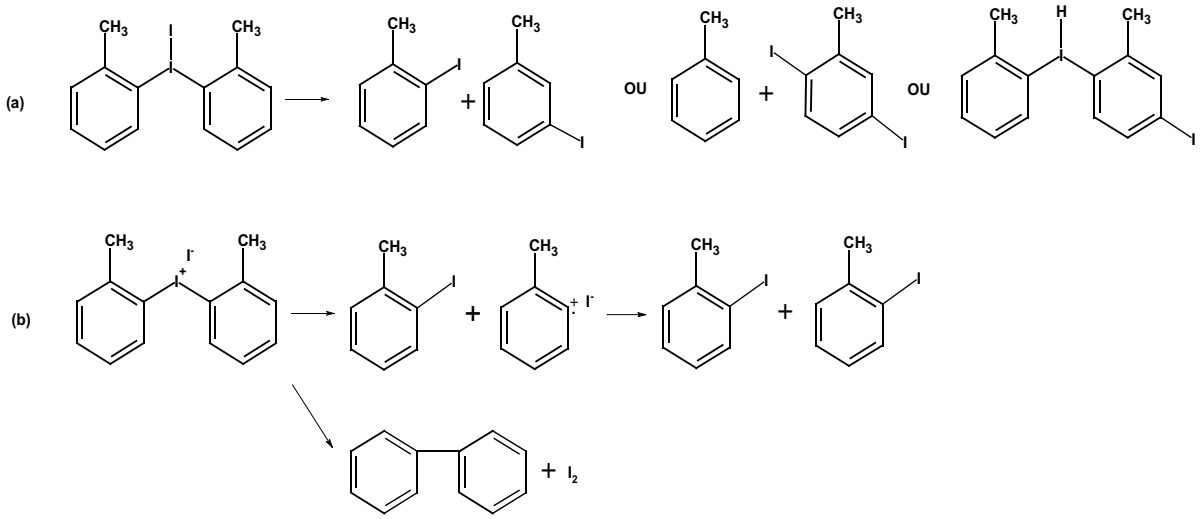


Figure 20 : mécanisme de décomposition de di-ortho-toluèneiodonium[99]
(a) par migration de ligands et (b) par scission .

La décomposition de l'iodure de di-ortho-toluèneiodonium a abouti à la formation quasi-exclusive d'orthoiodotoluène. Ce résultat exclut la théorie d'une migration du contre-ion précédant la scission du composé. Le composé se scinde en un ortho-iodotoluène et un radical qui réagit immédiatement avec le contre ion pour former un second ortho-iodotoluène.

L'étude de composés iodonium asymétriques a révélé une influence relative de chaque groupement sur sa décomposition[100]. Le composé Bromure de phényle-para-anisyliodonium, comportant un groupement électronégatif sur l'un de ses groupements phényle, a montré lors de sa décomposition une voie de scission préférentielle (figure 21). L'iode est maintenu sur le cycle portant la fonction ayant le caractère le plus électronegatif :

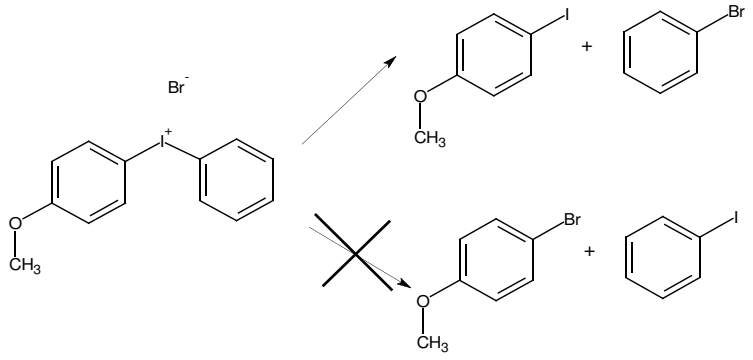


Figure 21 : mécanisme de décomposition d'un composé iodonium asymétrique.

3.3.2.3.2) décomposition lors d'un greffage électrochimique

A l'heure actuelle, la majorité des études menées sur la modification de surface par greffage de molécules portent principalement sur la réduction d'ions diazonium. Pourtant l'utilisation d'ions iodonium pour ce type d'applications pourrait se révéler très intéressante, notamment grâce à la possibilité de fonctionnaliser les matériaux par des fonctions alkynyle. Les recherches menées dans ce domaine montrent que les processus de greffage par réduction d'un ion iodonium sont en tous points semblables à ceux mis en œuvre pour le greffage par réduction d'un ion diazonium[102][103].

Étant donnés les bas potentiels de réduction des composés iodoniums (-0,8 à -1,2V/ECS en milieu acetonitrile), le greffage par voie spontanée est à exclure. Les méthodes les plus appropriées pour réaliser le greffage dans ces conditions sont donc le greffage par électroréduction et le greffage par ajout d'un agent réducteur.

Il est à noter que les bas potentiels de réduction des composés iodonium peuvent se révéler très utiles dans le cas ou la fonctionnalisation désirée doit être partielle[104] (si une fraction de monocouche greffée est souhaitée). Les ions diazonium ont tendance à se réduire spontanément à la surface des matériaux, de manière homogène, et il est alors impossible de réaliser un greffage ciblé sur cette surface. Il est possible en imposant localement un potentiel de réduction de fonctionnaliser une partie spécifique du matériau. Les radicaux vont alors venir se fixer à la surface du matériau à proximité de la zone de réduction. Les couches greffées obtenues sont très localisées et il est donc possible de donner des caractéristiques mixtes aux surfaces de matériaux conducteurs.

3.3.2.4) Caractérisation des couches greffée

Dans le cadre de leurs travaux sur le greffage de molécules par réduction d'ions ioniums, Datsenko et al.[105] ont été les premiers à utiliser les ions iodoniums à des fins de modification de surface, notamment sur carbone vitreux. Par la suite Vase et al.[102] ont réalisé des expériences de greffage sur une plus grande variété de molécules dont des groupements alkynyle. Les voltammogrammes obtenus sont tout à fait représentatifs d'une réaction de réduction suivie d'un greffage. L'allure générale de ces voltammogrammes est très proche de celle déjà observée lors de greffages par réduction électrochimique d'ions diazonium avec un pic de courant de réduction très prononcé lors du premier cycle qui disparaît progressivement au cour des cycles suivants. Néanmoins il a été noté que ce pic de courant disparaissait plus difficilement comparativement aux greffages par réduction d'ions diazonium : il faut réaliser plusieurs cycles électrochimiques pour recouvrir toute la surface de carbone vitreux.

Les mesures électrochimiques réalisées après greffage d'espèces phényle, nitrophényle et 5-chloropentyne en présence de molécules sondes montrent clairement un recouvrement de sites préférentiels de greffage.

Les analyses XPS de ces mêmes échantillons ont révélé une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène en surface pour un échantillon fonctionnalisé par un groupement nitrophényle. De même, l'analyse XPS réalisée après la fonctionnalisation par un groupement 5-chloropentyne montre l'apparition d'atomes de chlore en surface.

Des mesures AFM[103] sur une surface de platine modifiée par des groupements phényle montrent, comme pour les couches greffées à partir de diazoniums[50][51], un recouvrement conséquent de cette surface. S'il est moins aisé de pratiquer la modification par voie iodonium, l'imposition prolongée d'un fort potentiel de réduction permet d'obtenir un résultat analogue à celui obtenu avec les ions diazonium.

4) Conclusions

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur la modification de supports de catalyseurs de piles à combustible pour leur conférer des propriétés spécifiques. Les recherches dans ce domaine s'orientent vers deux types de procédés, la modification par oxydation directe du support, et la modification par greffage de groupements fonctionnels à la surface du support. Cette seconde méthode a été préférée en raison de la grande variété de molécules utilisables et de son caractère non destructif pour le support.

Dans ce chapitre nous avons vu que les ions diazonium ainsi que les ions iodonium trouvaient des applications dans divers domaines dont la modification de surfaces carbonées. Ces modifications sont réalisées par réduction de ces ions pour former des radicaux qui vont venir se greffer (formation de liaisons covalentes) à la surface d'un matériau présentant des sites compatibles. Il est possible par cette technique de greffer des groupements « benzène » substitués par l'intermédiaire d'ions diazonium. Il est également possible de procéder au greffage de chaines alkynyle en utilisant des ions iodonium.

Les différents travaux déjà réalisés sur ce sujet laissent entrevoir de larges possibilités en ce qui concerne l'optimisation des systèmes électrochimiques[44][45][46]. Il serait donc possible d'influer sur différents paramètres des couches actives d'électrodes de PEMFC, tels que leur caractère hydrophobe/hydrophile, les interactions platine/support et la conductivité ionique au sein de la couche active. Dans cette optique, des couches greffées de molécules ayant des propriétés ciblées ont été réalisées.

Différentes méthodes de caractérisation physicochimiques ont été utilisées pour vérifier la

réalisation du greffage (la voltammétrie cyclique, l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire, l'XPS, la mesure de la capacité d'échange ionique, les titrages acido-basiques). L'influence de certains de ces greffages sur le comportement électrocatalytique et la stabilité de poudres catalytiques Pt/C a également été étudiée.

Ces travaux s'inscrivent dans les thèmes de recherches du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers sur les systèmes électrochimiques. Ils ont été réalisés en complémentarité de ceux effectués au sein de l'équipe Electrocatalyse sur l'optimisation des catalyseurs pour piles à combustible.

Chapitre II : Partie expérimentale

1) Méthodes de caractérisation

1.1) La voltammétrie cyclique

1.1.1) Principes

La voltammétrie cyclique consiste à appliquer à un système électrochimique un signal triangulaire en potentiel et à mesurer la réponse en courant. Pour cela on utilise un montage composé d'une électrode de référence, d'une contre-électrode et d'une électrode de travail à la surface de laquelle les réactions électrochimiques sont observées. Le montage est contrôlé par un potentiostat qui impose le potentiel d'électrode, c'est à dire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en faisant circuler un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode[106]. L'emploi d'une troisième électrode se justifie par le fait que le passage d'un courant dans l'électrode de référence lui retire ses propriétés intrinsèques. La courbe représentant la réponse en courant en fonction du potentiel est appelé voltammogramme (figure 22). Ce voltammogramme permet de caractériser les espèces présentes au sein de l'électrolyte ou d'obtenir des informations sur le matériau d'électrode.

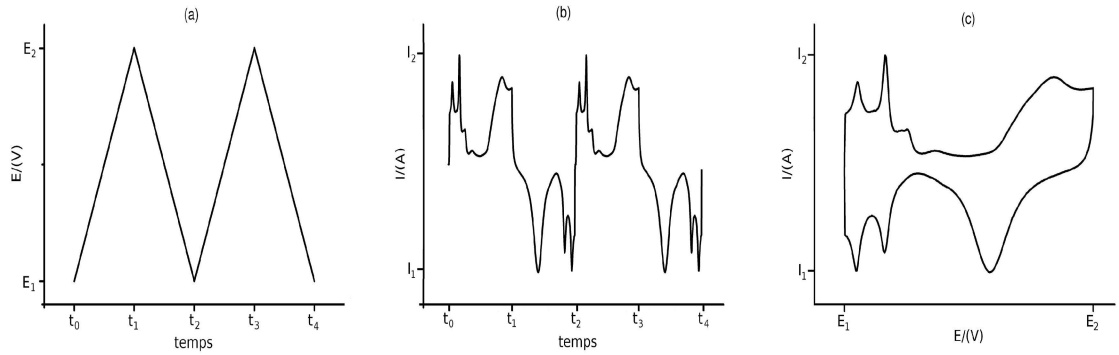


Figure 22 : (a) signal imposé à l'électrode de travail, (b) réponse en courant enregistrée en fonction du temps, et (c) voltammogramme enregistré.

1.1.2) La cellule électrochimique et l'appareillage

La figure 23 représente schématiquement la cellule électrochimique utilisée lors des mesures par voltammétrie cyclique. Cette cellule permet de travailler en milieu désaéré et offre un

placement optimum des trois électrodes. Elle est munie de 5 entrées permettant de placer :

- L'électrode de travail (a), constituée d'une tige de carbone vitreux de 3mm de diamètre sertie dans un embout en téflon;
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé, celle ci est est adaptée au différents tests réalisés (compatible avec les électrolytes utilisés et stable sur de longues durées d'utilisation). Elle est maintenue dans un milieu K_2SO_4 saturé (b) et est séparé du système par un pont de Luggin (c);
- Contre électrode (d) en carbone vitreux présentant une grande surface spécifique;
- le système de dégazage constitué d'un dégazeur (e) et d'un bulleur (f). Lors de tout les tests réalisés en voltammetrie cyclique le gaz utilisé pour la désaeration est le diazote (Qualité U, air liquide).

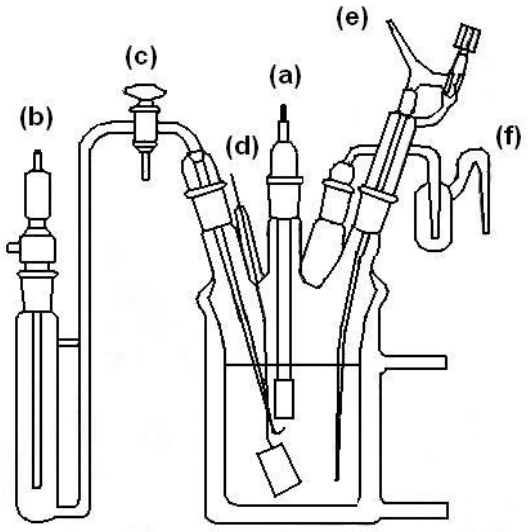


Figure 23 : schéma d'une cellule électrochimique utilisée pour réaliser les mesures de voltammétrie cyclique.

Ce montage est controlé par un potentiostat Voltalb de chez radiometer analytical (modèle PGZ 100 et PGZ 402).

1.1.3) Mesures effectuées

La voltammétrie cyclique a été utilisée au cours des expériences afin de réaliser des couches greffées sur carbone vitreux et d'obtenir des informations caractéristiques sur chaque type de molécules greffées. Cette méthode a également été utilisée pour caractériser ces couches greffées en les soumettant à de forts potentiels (de réduction ou d'oxydation) pour les dégrader. Cette dégradation libère ou nécessite des électrons et ces phénomènes sont donc mesurables électrochimiquement.

La voltammétrie cyclique est également un outil approprié pour caractériser les couches catalytiques employées dans les piles à combustible, d'une part pour avoir des informations sur les surfaces actives des catalyseurs déposés par mesure de la charge mise en jeu dans la zone d'adsorption et de désorption de l'hydrogène, et d'autre part pour visualiser l'influence du support sur ces catalyseurs.

1.2) Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM)

1.2.1) Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimrétrique (ATG) est une technique d'analyse au cours de laquelle la variation de masse d'un échantillon est mesurée en fonction de la température appliquée à cet échantillon. Ces variations de masse peuvent être relatives à l'évaporation de produits, à des phénomènes de désorption, ou la dégradation thermique de l'échantillon.

L'appareil est composé d'un système four/thermocouple permettant de réguler précisément la température de l'échantillon, d'un système d'alimentation en gaz afin de pouvoir travailler sous atmosphère contrôlée, de microbalances permettant la mesure de la masse de l'échantillon au cour de l'analyse, le tout étant piloté par ordinateur.

L'appareil utilisé pour les expérimentations est un modèle Q600 de TA instrument. Cet appareil permet de travailler à des températures allant de la température ambiante jusqu'à 1500°C et la température est régulée par un thermocouple de platine. Il est muni de deux microbalances horizontale d'une sensibilité de 0,1µg et fonctionne par comparaison de masse, l'une des microbalances servant de référence à la seconde. Enfin, l'appareil est doté d'un système de gestion d'alimentation des gaz en continu permettant l'évacuation des résidus de décomposition de l'échantillon au cours de l'expérimentation afin, si besoin est, de pouvoir analyser ces gaz en aval (par spectrométrie de masse, FTIR ou chromatographie par exemple)

1.2.2) Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse moléculaire permettant d'obtenir diverses informations sur l'échantillon testé en réalisant dans un premier temps sa dégradation par une source d'ionisation. Cette dégradation produit des fragments chargés, qui sont séparés sous l'action d'un champ magnétique. Un détecteur permet de sommer le nombre de fragments sortis en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les résultats de cette analyse peuvent donner des informations sur :

- l'identité de la molécule (obtention de la formule brute);
- La structure (obtention de la formule développé);

- Les quantités d'espèces mises en jeu.

L'appareil de spectrométrie de masse utilisé est un Balzers Prisma de Pfeiffer Vacuum disposant d'une source d'ionisation électronique et d'un analyseur quadripolaire. Les résultats obtenus par cette méthode d'analyse sont exprimés en terme d'intensité électrique par intégration du nombre de fragments passant dans le détecteur pour un rapport masse sur charge donné. Le signal obtenu doit être traité en prenant en compte la masse de l'échantillon analysé et la pression à l'intérieur de la chambre d'analyse (celle-ci peut varier au cours de l'expérience), le signal est alors exprimé en $A.g^{-1}.Pa^{-1}$. Néanmoins il apparaît que ces signaux sont extrêmement ténus (de l'ordre du $nA.g^{-1}.Pa^{-1}$) souvent accompagnés d'un bruit qui nécessite de retraiter le signal alors exprimé en unités arbitraires.

1.2.3) Mesures effectuées

Les mesures par ATG réalisées ont porté sur la décomposition des carbones fonctionnalisés (seul ou avec un catalyseur déposé) lors d'une rampe de température. Les pertes de masse ont été étudiées afin d'estimer les quantités de molécules greffées à la surface des matériaux. De plus, le couplage de l'appareil ATG avec un spectromètre de masse permet d'associer les pertes de masse avec le composé greffé, si celui ci présente des composés de dégradation spécifiques. Il est possible d'analyser les carbones modifiés en présence de nanoparticules de platine afin de contrôler la bonne tenue du support en température en présence de catalyseur. Les informations recueillies par ATG-SM, sur les températures de dégradation des diverses couches greffées, permettent de savoir si un carbone fonctionnalisé est utilisable dans une pile à combustible, dont la température de fonctionnement est actuellement situé entre 80 et 100°C.

1.3) spectroscopie de photoélectrons induit par rayon X

1.3.1) Principe

La spectroscopie de photoélectrons induit par rayon X (en anglais X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) est une méthode d'analyse de surface au cours de laquelle l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide poussé, puis irradié par des photons X provenant d'un source monochromatique. L'énergie de ce rayonnement est suffisante pour interagir par effet photoélectrique avec les électrons des niveaux de cœurs des atomes de surface. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie permet d'expulser l'électron de l'atome, l'énergie restante est transférée à l'électron sous la forme d'énergie cinétique (figure 24). En analysant le spectre relatif aux énergies cinétiques (E_C) des électrons récupérés, il est possible

de remonter aux énergies de liaison (E_L) des électrons à l'atome par l'intermédiaire de la relation d'Einstein :

$E_C = h\nu - E_L$

h étant la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation

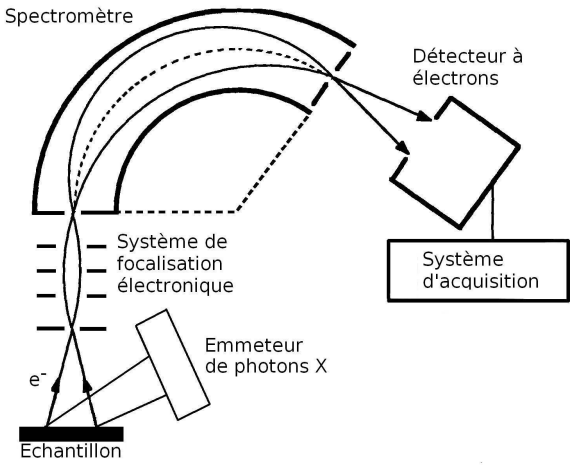


Figure 24 : principes de fonctionnement d'un appareil XPS.

Le spectre obtenu permet donc de rendre compte de la présence de certains éléments grâce aux énergies spécifiques de libération des électrons de niveaux de cœur. On a donc accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de quelques nanomètres. L'analyse XPS peut également donner des informations sur l'environnement des atomes en question, tel que le degré d'oxydation et les autres atomes auxquels il est lié. L'environnement chimique d'un atome influe sur la force avec laquelle les électrons sont liés au noyau de l'atome. Cela se traduit par une énergie de liaison des électrons plus ou moins élevée, et par extension à un déplacement du signal sur le spectre. Les échantillons ont été analysés sur un système Escalab MKII de VG à double anode magnésium et aluminium. La chambre d'analyse est maintenue sous une pression inférieure à 8 x 10^{-9} Torr. Seule, la radiation de magnésium d'une énergie de 1253,6 eV a été utilisée puisqu'elle permet une meilleure résolution des pics.

1.3.2) Mesures effectuées

Étant données les spécificités de la modification de surfaces par greffage de molécules organiques, l'utilisation de l'XPS comme méthode d'analyse est naturelle. En effet cette modification n'est effective qu'en surface (le cœur du matériau n'est pas affecté) et l'XPS est

une méthode d'analyse de l'extrême surface d'un matériau permettant de caractériser les faibles quantités de matière mises en jeu lors d'une modification de surface par greffage. L'analyse XPS débute par l'identification des différentes espèces présentes sur le spectre de survol. Ce survol est obtenu en balayant l'énergie de l'analyseur de 0 à 1200 eV en énergie de liaison avec un pas de 1.0 eV. À chaque pic correspond une énergie de liaison qui est propre à une espèce donnée. La somme des informations collectées (présence d'un élément caractéristique du greffage, et environnement de celui-ci) permet de conclure sur la réalisation ou non du greffage. La possibilité de connaître l'entourage d'un atome spécifique à la couche greffée est très importante dans le cas d'une étude sur le vieillissement des couches greffées ou dans le cas d'une exposition à un agent oxydant ou réducteur.

1.4) Le microscope électronique en transmission

Le Microscope Électronique en Transmission (MET) fonctionne sur le même principe que le microscope optique. Les électrons tiennent alors le rôle des photons et ils circulent à travers un jeu de lentilles magnétiques.

L'émission des électrons est généralement produite par chauffage d'un filament de tungstène ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane. Les électrons émis sont ensuite accélérés dans un canon à électrons sous l'effet d'un champ électrique puissant (de tension accélératrice allant de 100 à 1000 kV), le faisceau est ensuite focalisé au moyen de lentilles magnétiques (champs magnétiques de l'ordre du tesla). Puis le faisceau d'électrons traverse l'échantillon à analyser et selon l'épaisseur et la densité de l'échantillon, la transmission des électrons va être différente et va permettre de réaliser une projection en deux dimensions de l'échantillon.

Le laboratoire de catalyse en chimie organique dispose d'un appareil JEOL (200keV) modèle JEM-2100 LaB_6 Transmission Electron Microscope. Cet appareil est également équipé d'un filament LaB_6 et sa résolution maximale est de 0,18nm.

Le microscope électronique a été utilisé afin de caractériser les nanoparticules déposées sur des supports carbonés. Il est possible de recueillir des informations sur la taille par des méthodes de comptage de ces nanoparticules, sur leur morphologie ainsi que sur leur dispersion à la surface du support.

1.5) La diffraction de rayons X (DRX)

Cette technique permet, en exposant un échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique, d'obtenir des informations sur la structure de l'échantillon. En traversant l'échantillon, les rayons X diffractent sur les structures cristallines. Le diagramme de diffraction obtenu permet d'estimer la taille moyenne des domaines de cohérence des matériaux possédant une structure cristalline au sein de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un D8 Advance de Bruker AXS, cet appareil dispose d'une chambre haute température (Anton PAAR HTK 16) et permet de travailler sous atmosphère contrôlée. L'échantillon est placé sur une lame de kanthal puis est exposé au faisceau de rayon X sous un angle 2θ pouvant aller de 10° à 90°. La longueur d'onde du faisceau correspond à la raie d'émission Cu $K\alpha_1$ (λ=0,154056 nm).

Cette technique a été utilisée pour déterminer quelles étaient les tailles moyennes des structures cristallines au sein des différentes poudres catalytiques synthétisées. Elle a également été utilisée lors de mesures en température, sous atmosphère réductrice, pour déterminer quelle était l'influence des supports modifiés sur le catalyseur notamment sur les phénomènes de migration.

1.6) Analyses élémentaires

Afin de quantifier précisément les éléments présents dans les échantillons de carbones modifiés, différents appareils ont été utilisés selon les espèces recherchées.

Pour la détection des éléments azote et soufre un appareil NA2100 Protein de CE instruments a été utilisé. L'échantillon (quelques milligrammes) est placé dans un creuset en étain disposé sur une nacelle. Cette nacelle est introduite dans un four tubulaire et une combustion flash est réalisée (1020°C) afin de dégrader l'échantillon. Les produits de cette combustion se présentent sous la forme de gaz élémentaires et sont entrainés par un gaz vecteur (hélium) dans une colonne de quartz. Les différents éléments sont ensuite séparés dans la colonne selon un principe analogue à celui de la chromatographie.

Pour la détection d'éléments halogènes d'autres techniques ont été employées :

- les déterminations du taux de fluor sont réalisées par ionométrie à l'aide d'une électrode spécifique après combustion de l'échantillon par le méthode de Schöniger, soit après fusion alcaline;
- pour le chlore, le brome ou l'iode les analyses sont réalisées par argento-potentiométrie après combustion par la méthode de Schöniger.

1.7) Mesures d'angles de contact

La fonctionnalisation de matériaux par la méthode de greffage intervient en surface, ce sont donc les propriétés de surface des matériaux qui vont être modifiées. Dans certains cas, il est possible de quantifier l'effet de ces couches greffées en calculant les variations de l'énergie de surface du matériau, pour ce faire il est courant d'utiliser la mesure d'angle de contact[107].

La technique consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur un substrat (figure 25), avec la surface du substrat. La valeur recueillie rend compte de la mouillabilité d'une surface, c'est à dire son aptitude à favoriser ou défavoriser l'étalement d'un liquide à sa surface. Plus concrètement, cet angle permet de déduire le caractère hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) ou hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) d'une surface et de remonter à une valeur numérique de la tension de surface ainsi qu'à l'énergie de surface.

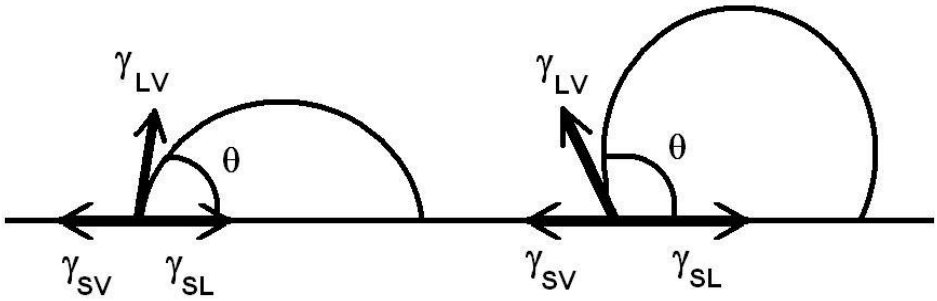


Figure 25 : représentation schématique des variables intervenant lors d'une mesure d'angle de contact.

Les variables sont relié par l'équation de Young :

$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta = 0$ (13)

γ_{SL} = La tension interfaciale solide-liquide

γ_{SV} = La tension interfaciale solide-vapeur

γ_{LV} = La tension interfaciale liquide-vapeur

θ = angle d

Lors d'un test réalisé en déposant une goutte d'eau sur la surface il n'est pas possible de déterminer la variable γ_{SV} permettant de remonter à l'énergie de surface. Pour connaître cette variable différents

modèles existent, notamment le modèle de *Good-van Oss-Chaudhury :*

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{d} + 2\times\sqrt{\gamma_{SV}^{+}\gamma_{SV}^{-}} \quad (14)$$

γ_{SV}^{d} : composante dispersive (interaction dipôle-dipôle)

$\gamma_{SV}^{+} et \gamma_{SV}^{-}$: composantes polaires

La relation entre les composantes de la tension de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit :

$$\gamma_{LV}(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_{SV}^{d}\gamma_{LV}^{d}} + \sqrt{\gamma_{LV}^{+}\gamma_{SV}^{-}} + \sqrt{\gamma_{LV}^{-}\gamma_{SV}^{+}}) \quad (15)$$

En déposant une goutte de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, à partir d'un système de trois équations à trois inconnues il est possible d'obtenir l'énergie de surface du solide.

2) Préparation de carbones fonctionnalisés

2.1) Synthèses de composés diazonium et iodonium

2.1.1) Synthèses d'ions diazonium

Nous avons vu dans le chapitre précèdent que les premières applications des ions diazonium datent du milieu du XIXème siècle, les différents travaux liés à ces molécules ont permis de développer différentes méthodes de synthèse. Dans le cadre de travaux portants sur la réalisation de couches greffées, deux méthodes de synthèse sont principalement employées. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend du milieu réactionnel ou du phénomène que l'on désire observer.

2.1.1.1) Méthode de synthèse in-situ

Au cours de cette méthode de synthèse[54] les ions diazonium ne sont ni isolés ni purifiés et sont utilisés pour la modification de surface directement dans le milieu de synthèse. Cette synthèse est réalisée à partir de l'aniline fonctionnalisée correspondant, de nitrite de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.l^{-1}. Le rapport molaire n($NaNO_2$)/n(amine) utilisé est de 2 ou de 1,2 dans certains cas particulier. Les ions ainsi produits vont être utilisés soit pour la réalisation de couches greffées par réduction électrochimique, soit par réduction spontanée au contact du matériau à modifier. Les ions diazonium formés ne sont stables que durant un temps limité et doivent être utilisés durant ce laps de temps.

2.1.1.2) Récupération d'ions diazonium

Il peut être utile de travailler en introduisant des ions diazonium préalablement synthétisés[54]. La synthèse est réalisée en milieu acide tétrafluoroborique (11,5 ml concentré à 50% en

masse), l'amine (17 mmol) est ajoutée à la solution, puis refroidie à -3°C. Dans le même temps 34 mmol de nitrite de sodium sont dissouts dans 5 ml d'eau ultra pure (milliQ 18,2 MΩ). Cette solution est ajoutée lentement à la solution acide contenant l'amine, la réaction étant très exothermique, afin de former les ions diazonium stabilisés par un contre-ion tétrafluoroborate. Le composé solide est ensuite filtré sous vide puis nettoyé à l'eau puis à l'éther et séché sous vide, enfin les ions diazonium sont stockés à basse température (-10°C) pour assurer leur bonne conservation.

2.1.2) Synthèse d'ions iodonium par méthode de condensation

2.1.2.1) Synthèse de iodosobenzene

Le iodosobenzène peut être facilement synthétisé à partir du iodobenzène[108] par addition d'acide péracétique. Le iodobenzène est un composé liquide incolore qui, au contact d'acide peracétique, forme un complexe diacétate de iodosobenzène (figure 26).

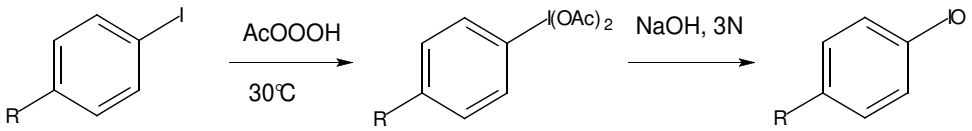


Figure 26 : schéma de synthèse du composé iodosobenzène par l'intermédiaire du composé diacétate de iodobenzène.

Pour cela une solution d'acide peracétique est ajoutée lentement (l'ajout se fait en 1 heure, la réaction étant très exothermique) en excès (rapport molaire n(acide péracétique)/n(iodosobenzène) = 2,4) dans un ballon thermostaté à 30°C contenant du iodobenzène. Le complexe diacétate de iodobenzène est un composé solide blanc, il est purifié par filtration et nettoyage à l'eau froide. Une fois séché, le complexe est mis au contact d'une solution de soude (3 $mol.l^{-1}$) ajoutée au goutte à goutte[109], puis maintenu sous agitation pendant 1 heure pour former le iodosobenzène. Le composé est d'abord récupéré par filtration pour être ensuite lavé abondamment à l'eau ultra pure et purifié avec une très faible quantité de chloroforme. Le iodosobenzène est ensuite séché à l'air pendant toute une nuit et se présente sous la forme d'une poudre jaune claire.

2.1.2.2) Synthèse de iodoxybenzène

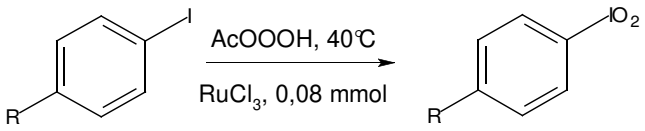


Figure 27 : schéma de synthèse de composé iodoxybenzène par une méthode directe catalysée par $RuCl_3$.

Le iodoxybenzène peut être obtenu à partir du iodosobenzène[110] en faisant circuler de la vapeur d'eau à travers la poudre de iodosobenzène pendant un temps suffisamment long. Mais cette méthode est difficile à mettre en œuvre et est peu contrôlable. Le solide récupéré est généralement un mélange de iodobenzène, iodosobenzène et iodoxybenzène difficiles à séparer. De plus cette synthèse peut se montrer relativement dangereuse étant donné la nature explosive du iodoxybenzène.

Une autre voie de synthèse a été utilisé[111], plus rapide à mettre en œuvre et permettant d'obtenir un composé plus pur (figure 27). Cette méthode utilise le iodobenzène comme réactif principal et est une prolongation de la méthode précédente. A la solution d'acide peracétique contenant le iodosobenzène dissous, un catalyseur $RuCl_3$ est ajouté qui va permettre la formation de iodoxybenzène. La solution est maintenue sous agitation durant 16 heures, puis elle est filtrée et lavée à l'éther. Le iodoxybenzène une fois séché est un composé solide blanc.

2.1.2.3) Réaction de condensation

Les deux réactifs (iodosobenzène et iodoxybenzène) sont ajoutés en proportion équimolaire[112] dans une solution aqueuse de $Ba(OH)_2$ (0,1 $mol.l^{-1}$) et de KI (1 $mol.l^{-1}$), le mélange est ensuite élevé à une température de 90°C pour réaliser la réaction de condensation (figure 28). Le mélange change de couleur au cours de la réaction (passe du blanc au jaune pale), puis la solution est filtrée et lavée à l'eau. Le rendement est très faible et cette synthèse n'a fonctionné que pour la synthèse de diphényliodonium non substitué. Ce composé étant peu intéressant pour des applications en greffage d'autres méthodes de synthèse ont été envisagées.

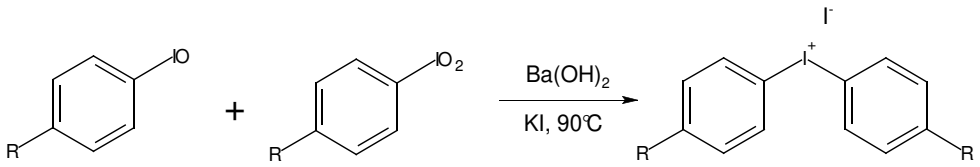


Figure 28 : mécanisme de réaction de condensation de composé iodosobenzène et iodoxybenzène.

2.1.3) Synthèse de iodonium par l'intermédiaire d'un complexe de diiode

Cette synthèse fait appel à la formation d'un complexe iodé dont on substitut les ligands afin de produire les ions iodonium[113] (figure 29). Du diiode (5 mmol) et un benzène fonctionnalisé (50 mmol) sont ajoutés à une solution d'acide trifluoroacetique (100 ml) et de dichloroethane (50 ml). Une fois le diiode dissout, du $K_2S_2O_8$ (50 mmol) est ajouté et la solution est laissée à réagir 72 heures. La phase organique est isolée et séchée par filtration à travers $MgSO_4$. Le composé est ensuite récupéré en entrainant le solvant à l'évaporateur rotatif. Une fois le composé récupéré, un échange des contre-ions trifluoroacétate par des ions trifluorométhanesulfonate est réalisé afin de stabiliser l'iodonium. L'échange se fait en plongeant le sel d'iodonium dans 100 ml d'une solution aqueuse concentrée de trifluorométhane sulfonate de sodium (1 $mol.l^{-1}$) pendant 12 heures, le composé est alors filtré puis rincé à l'eau. Cet échange est renouvelé afin d'assurer le remplacement total des contre-ions, il est ensuite stocké à température ambiante à l'abri de la lumière. Cette méthode permet la synthèse de composés diphényleiodonium ayant une fonction électrophile placée en para des groupements phényles.

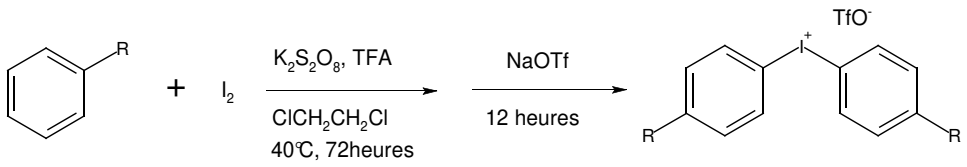


Figure 29 : mécanisme de réaction de synthèse directe d'ions iodonium par l'intermédiaire d'un complexe de diiode.

2.1.4) Synthèse d'alkynileiodoniums

Les ions alkynyleiodoniums peuvent être obtenus à partir du iodosobenzène et de l'alkynyle correspondant[90] (figure 30). Cette réaction est réalisée dans un mélange de dichlorométhane (10 ml) et d'une solution d'acide tétrafluoroborique (2,2 ml). L'iodosobenzène (4,5 mmol) est ajouté à la solution ainsi que l'oxyde mercureux (0,02 mmol) qui sert à catalyser la réaction. Enfin, l'alkynyle (3,75 mmol) est ajouté et la solution est maintenue sous agitation pendant deux heures. La récupération du produit de réaction est effectuée par isolation et séchage au $MgSO_4$ de la phase organique. Le solvant est entrainé par un évaporateur rotatif et l'iodonium est récupéré. Une étape de purification est nécessaire : à ce stade les composés récupérés pouvant être semi-liquide, cette purification est réalisée en entrainant les impuretés à l'éther.

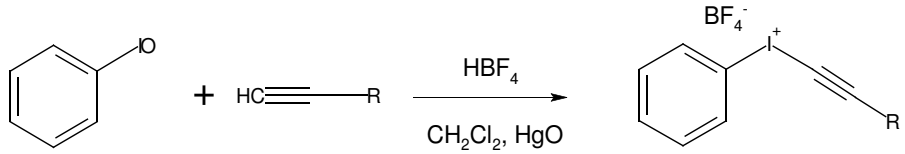


Figure 30 : schéma de synthèse directe d'ions alkynyliodonium à partir d'iodosobenzène et de l'alkynyle correspondant catalysée par l'oxyde mercureux.

2.2) Fonctionnalisation de carbones

2.2.1) greffage sur carbone vitreux par voie électrochimique

Le greffage par voie électrochimique est utilisé pour obtenir des informations relative aux différentes molécules greffées[68][54] (détermination du potentiel de réduction, comportement des couches greffées). La réduction des ions est réalisée à l'électrode de travail par voltammétrie cyclique avec une borne inférieure de potentiel inférieure au potentiel de réduction de l'ion mis en solution. La réduction de cet ion va entrainer la formation du radical qui va venir se greffer à la surface de l'électrode. Ces réactions de greffage ont été réalisées dans différents milieu (eau, acétonitrile, DMSO,...) selon les ions étudiés.

- Pour des expériences menées sur des composés diazonium, le milieu aqueux est privilégié. Une solution acide (acide chlorhydrique 0,5 mol.l^{-1}) est préparée, l'amine précurseur au diazonium est ajouté à une concentration de l'ordre de la millimole. Le nitrite de sodium, qui va permettre l'oxydation de l'amine, est ajouté avec un rapport $n(NaNO_2)/n(amine)=2$.
- Les bas potentiels de réduction des ions iodonium imposent l'utilisation de milieu ayant une fenêtre de stabilité électrochimique plus large. La réaction s'effectue donc en milieu acétonitrile, en présence de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (0,1 mol.l^{-1}) afin d'assurer la conduction ionique au sein de la solution.

2.2.2) greffage sur carbone vulcan XC72 par voie spontanée

A la différence des greffages assistés par un potentiostat, dans ce type d'expérimentation l'apport en électrons est assuré par des processus chimiques et non pas électrochimiques. Les électrons proviennent soit du matériau lui même, soit de l'ajout d'un agent réducteur susceptible de réduire les ions diazonium ou iodonium. Classiquement, lors de la réalisation de couche greffée à partir d'ions diazonium la réduction à lieu spontanément au contact du matériau[62]. Pour la réduction d'ions iodonium, les potentiels de réduction étant plus bas, l'usage d'un agent réducteur s'impose. Comme pour la réalisation de couches greffées par voie électrochimique, le milieu de réaction change selon l'ion précurseur au greffage :

- le greffage par réduction d'ions diazonium s'effectue en milieu acide chlorhydrique (0,5 mol.l^{-1}). Bien que les ions hydroniums et chlorures ne jouent plus de fonctions électrolytiques, un milieu acide favorise la dissolution des amines utilisées et permet la formation de l'ion nitrosonium. Le nitrite de sodium est alors ajouté avec un rapport molaire en excès vis à vis de l'amine (1,2 à 2). Cet ajout peut être réalisé directement ou progressivement au rythme de 0,15 à 0,25 équivalent molaire toutes les cinq minutes sur huit ajouts. La solution est ensuite maintenue sous agitation 24 heures puis filtrée à l'eau ainsi que par différents solvants organiques (éthanol, acétone). Les échantillons sont séchés dans un dessiccateur sous vide.
- Le greffage par voie iodonium s'effectue en milieu acétonitrile. Un agent réducteur ($NaBH_4$) est ajouté à la solution selon une méthode analogue à celle employée précédemment pour le nitrite de sodium (1,2 ou 2 équivalents molaire) afin de réduire les ions iodonium. La solution est ensuite maintenue sous agitation 24 heures puis filtrée et nettoyée à l'acétonitrile, au méthanol, à l'acétone puis à l'eau pour être ensuite séchée dans un dessiccateur sous vide.

La quantification du nombre de groupements greffés par les diverses méthodes d'analyses donne lieu à l'établissement d'un « taux de charges ». Celui-ci est calculé selon cette équation :

$$taux\,de\,charge = \frac{m(groupements\,greffés)}{m(carbone) + m(groupements\,greffés)} \times 100 \qquad (16)$$

Il résulte donc du rapport entre la masse de groupements greffés mesurée et la masse totale de l'échantillon et il est exprimé en pourcentage.

3) Synthèse et dépôt de nanoparticules de platine sur carbone

3.1) Principes

La synthèse de nanoparticules par microémulsion, aussi appelé « water in oil », est une méthode faisant appel aux particularités générées par une émulsion[114][115][116]. A savoir la formation de micelles inverses à partir d'un mélange d'eau, d'un composé non miscible avec l'eau, et d'un tensio-actif. Les composés utilisés pour cette synthèse sont l'eau ultra pure, l'heptane comme solvant non miscible à l'eau et le brij 30 comme tensio-actif.

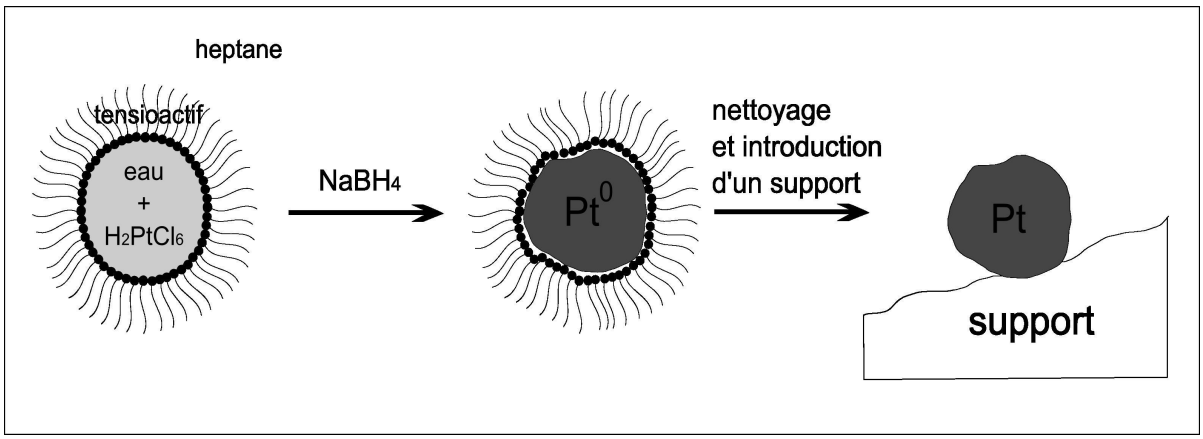


Figure 31 : schéma du principe de la synthèse « microémulsion » avec la formation de micelles inverses.

Le principe de la synthèse est de créer une émulsion renfermant des gouttes nanométriques d'une solution aqueuse, elle même contenant un sel de platine dissous. Un agent réducteur est ensuite introduit afin de réduire le platine alors qu'il est enfermé dans une sphère de diamètre fini (figure 31). Les nanoparticules ainsi formées vont être de taille nanométrique tout comme l'étaient les micelles. Le rapport n(eau)/n(tensio-actif) peut influer sur la taille des micelles. Si ce rapport augmente la taille moyenne des micelles augmente et inversement, il est alors possible de contrôler la taille des nanoparticules en modifiant ce rapport.

3.2) mise en œuvre de la synthèse

Un mélange d'heptane (27,35 ml) et de Brij 30 (5,60 ml) est introduit dans un réacteur préalablement nettoyé à l'eau régale (afin d'éliminer toutes traces de métaux). A ce mélange, une solution d'acide hexachloroplatinate hexahydrate (1 mL à 0,2M) est ajoutée. Pour ces trois composantes les quantités de matière ont été calculées de manière à satisfaire deux exigences :

- faire en sorte que les rapports massiques des différents liquides puissent former une microémulsion déterminée par le diagramme ternaire relatif à ces trois constituants.
- Le rapport n(eau)/n(Brij 30) doit être situé entre 2 et 6 selon les tailles de nanoparticule désirées. Dans le cadre de ces expériences, le rapport molaire utilisé est de 2 ou 3,8.

Une fois le mélange effectué, la microémulsion est laissée à reposer dans le réacteur pendant 30 minutes. Un agent réducteur ($NaBH_4$, 116mg) est versé dans le réacteur en large excès par rapport au sel de platine pour former les nanoparticules. La solution prend rapidement une teinte très sombre, signe que les nanoparticules sont formées et que la microémulsion est « cassée ». La solution est maintenue sous agitation pendant 1 heure afin d'être certain que la

réaction soit bien terminée. Il est ensuite possible, en introduisant un support carboné directement dans la solution, de déposer les nanoparticules sur un support. Le mélange est passé dans un bain ultrasons afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules sur le support carboné, puis il est filtré afin de récupérer la poudre catalytique. Le filtrat est rincé abondamment à l'eau et à l'acétone pour éliminer le tensio-actif toujours présent à la surface des nanoparticules.

Cette méthode a permis de préparer les catalyseurs à déposer sur les carbones fonctionnalisés, pour étudier leur influence sur l'activité electrocatalytique du platine ou des interactions platine/support. Cette méthode de synthèse a été préférée à d'autres méthodes connues essentiellement car elle ne nécessite pas de traitement thermique qui serait susceptible d'endommager les couches greffées.

Chapitre III : Étude de couches greffées sur carbone

1) Motivations

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour objectifs d'étudier et de comprendre les mécanismes de greffage ainsi que le comportement des couches greffées vis-à-vis de différents facteurs, tels que la tenue en température ou l'imposition de potentiels d'oxydation ou de réduction importants. Les expériences ont également porté sur l'optimisation du contrôle du recouvrement de surface des groupements greffés, à la fois en termes de rendement (taux de charge visé par rapport au taux de charge obtenu) et de quantité (obtention de poudres de carbone présentant des taux de charge élevés). Le mécanisme de greffage ainsi que les facteurs influençant la réaction ont déjà fait l'objet d'études dans plusieurs publications[49][51][57]. Pour les greffages effectués par l'intermédiaire d'ions diazonium, ces études ont été réalisées sur des couches greffées de fonctions nitrophényle car elles sont faciles à caractériser, et ceci par de nombreuses techniques telles que l'électrochimie, l'analyse élémentaire, l'ATG-SM ou encore l'XPS. Cette molécule présente également l'avantage de n'avoir que peu d'influence sur les propriétés physico-chimique du carbone après modification. En effet, les caractéristiques hydrophile/hydrophobe et acido-basique ne sont que faiblement modifiées, le comportement du matériau vis-à-vis du solvant du milieu réactionnel évolue donc peu lors du greffage des couches successives, ce qui facilite l'étude. Pour la caractérisation de couches greffées réalisées par un intermédiaire iodonium, d'autres fonctions greffées ont été étudiées telles que des groupements fluorobenzène et bromobenzène. Ces groupements sont faciles à caractériser et n'ont également que peu d'influence sur les propriétés du matériau.

2) Étude de couches greffées par réduction d'ions diazonium

2.1) Étude de couches greffées par voie électrochimique sur électrode de carbone vitreux

Dans un premier temps, les couches greffées de nitrophényle ont été réalisées par une méthode électrochimique, la voltammétrie cyclique, qui permet de visualiser facilement le potentiel de réduction des ions diazonium.

Les ions diazonium sont préparés par voie *in situ* dans une solution aqueuse d'acide

chlorhydrique (0,5 mol.L^{-1}) contenant de la 4-nitroaniline (2 mmol.L^{-1}). La réaction est réalisée dans 20 mL de cette solution, préalablement degazée sous flux d'azote, à laquelle une solution aqueuse de nitrite de sodium est ajoutée (400 µL de solution concentrée à 0,1 mol.L^{-1}) afin d'oxyder l'amine et de former les ions diazonium. Les trois électrodes du système électrochimique sont alors plongées dans le milieu réactionnel. L'électrode de travail utilisée est une électrode de carbone vitreux (Ø = 3 mm) sertie dans un embout de téflon.

La réduction des ions diazonium est réalisée au cours d'une variation linéaire négative de potentiel à la vitesse de 50mV par seconde, entre 0,6 et -0,15 V/ECS. Les expériences menées sur une électrode de carbone vitreux ont pour objectifs de vérifier l'effectivité du greffage et de déterminer le potentiel de greffage de cette espèce.

L'état de surface de l'électrode est caractérisé avant et après la réaction de greffage en traçant les voltammogrammes enregistrés sur l'électrode de carbone vitreux plongée dans une solution de KCl (0,1 mol.L^{-1}) en présence du couple redox de molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}). Lors des réactions électrochimiques mises en jeu par ces espèces sur une électrode de carbone, les sites actifs sont principalement les bords de plan cristallin[117]. Pour un carbone vitreux modifié, une grande partie de ces sites sont alors inaccessibles aux molécules de ferricyanure/ferrocyanure ce qui doit se traduire par une très forte diminution de l'activité électrochimique.

Le voltammogramme présente 2 pics de courant de réduction lors du premier cycle, dont les maxima se situent à environ 0,35 et 0,1 V/ECS (figure 32 (a)). Le premier pic de réduction est observé par d'autres auteurs mais n'a jamais été formellement expliqué[118]. Le second pic, correspond à la réduction des ions diazonium et à la formation du radical[54][118], c'est donc à ce potentiel que va se produire la réaction de greffage. Il est à noter qu'au delà de ce pic une nouvelle réaction de réduction se produit comme le montre la vague de réduction débutant vers -0,1 V/ECS sur le voltammogramme : un autre phénomène semble débuter. Il a été montré par Andrieux et al.[119] qu'une réaction correspondant à la réduction immédiate des radicaux formés en anions devenait prédominante lors de l'imposition d'un fort potentiel de réduction. L'efficacité d'une fonctionnalisation réalisée par voltammétrie cyclique n'est pas affectée par cette réduction radical/anion. En effet, à partir du moment où le potentiel optimum de greffage est atteint, la couche greffée se construit. Il n'en va pas de même pour une réaction effectuée par chronoampérométrie, technique très utilisée pour obtenir des couches greffées homogènes sur des matériaux solides massifs. Un potentiel de réduction fixé à une valeur trop basse favoriserait la réaction de réduction du radical en anion. Les anions formés n'ayant pas la possibilité de se greffer, il convient donc de ne pas appliquer un

potentiel de réduction trop négatif pour ne pas défavoriser la réaction de greffage. Les mesures effectuées sur l'électrode en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure sont réalisées en imposant une variation linéaire de potentiel de 50 $mV.s^{-1}$ entre -0,2 V/ECS et 0,6V/ECS à l'électrode avant et après le greffage.

Les résultats obtenus montrent un blocage de la surface de carbone après greffage vis à vis des échanges électronique mis en jeu par ces molécules sondes (figure 32 (b)) :

- Avant modification, le voltammogramme laisse apparaître les pics réversibles d'oxydo-réduction du couple ferrycyanure/ferrocyanure
- Après modification, une nette atténuation des pics réversibles d'oxydo-réduction est observée, au point de ne plus apparaître dans la gamme de potentiel considérée.

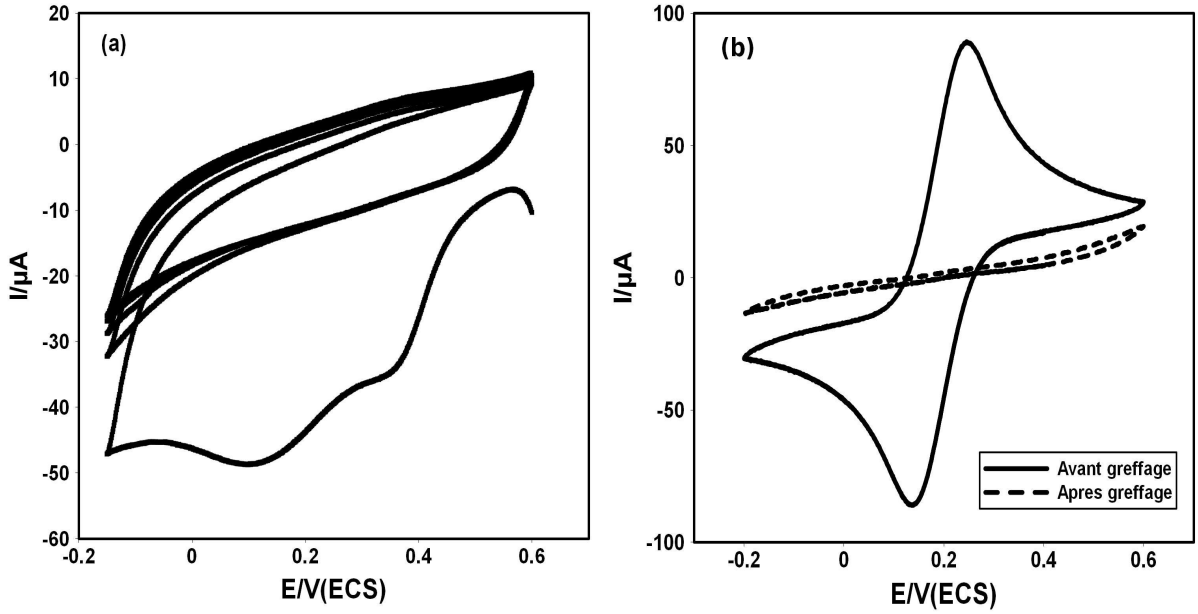


figure 32 : (a) voltammogramme enregistré, lors de la réaction de greffage de groupements nitrophényle par réduction d'ions diazonium sur une électrode de carbone vitreux ([HCl] = 0,5 $mol.L^{-1}$), (b) voltammogrammes enregistrés sur une électrode de carbone vitreux avant et après greffage de groupements nitrophényle en présence du couple ferricyanure/ferrocynure (5/5 $mmol.L^{-1}$) en milieu KCl 0,1 $mol.L^{-1}$ (T = 20°C; v = 50 $mV.s^{-1}$).

Les études réalisées par Saby et al.[49] par spectrométrie d'impédance électrochimique sur des surfaces de carbone vitreux modifiées par des groupements nitrophényle ont montré une forte augmentation de la résistance au transfert de charge pour le couple ferricyanure/ferrocyanure. Les fonctions greffées forment une couche inhomogène à la surface du carbone. La présence de ces groupements crée une barrière physique (qui restreint la mobilité des espèces électroréactives), voire électrostatique (dans le cas de greffage d'espèces portant une charge).

Les ions ferricyanure/ferrocyanure réagissant par transfert d'électron par effet tunnel, cette inaccessibilité des sites de transfert atténue fortement la réponse en courant.

Les fonctions greffées bloquent donc la plupart des sites, pourtant il reste un signal électrochimique, si les complexes $[FeCN_6]^{3+}/[FeCN_6]^{4+}$ réagissent préférentiellement sur les bords de plans cristallins, il leur est aussi possible de réagir (en plus faible proportion) sur les plans cristallins. Cette dernière réaction est elle même limitée par le fait que les espèces greffées en bordure de plan viennent se « coucher » sur les plans cristallins, phénomène d'ailleurs amplifié par le sur-greffage[50] (figure 33).

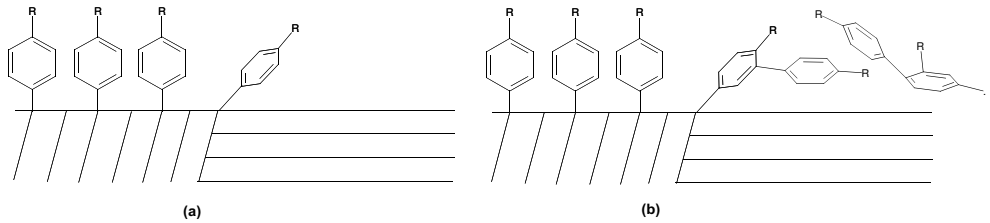


Figure 33 : représentation schématique (a) du recouvrement de la surface de carbone vitreux et (b) amplification potentiel de ce phénomène par le sur-greffage.

Des mesures réalisées par chronoampérométrie ont été effectuées afin d'observer le comportement de la surface de l'électrode en fonction du potentiel appliqué (-50 mV, 150 mV et 350 mV) et confirmer que la réduction des ions diazonium se produit bien au niveau du second pic de courant. Le protocole de synthèse des ions diazonium employé ici est le même que celui utilisé pour les expériences de greffage assisté par voltammétrie cyclique. Ces mesures montrent que s'il est possible d'obtenir une couche greffée au potentiel du pré-pic, celle ci n'est que partielle. L'obtention d'une couche greffée bloquant totalement la surface pour les molécules sondes nécessite de se placer au moins au potentiel du second pic de courant en réduction (figure 34 (a)). Il est donc possible d'attribuer le pic de courant situé à un potentiel de 0,1 V/ECS à la réduction de l'ion diazonium et de ce fait au greffage.

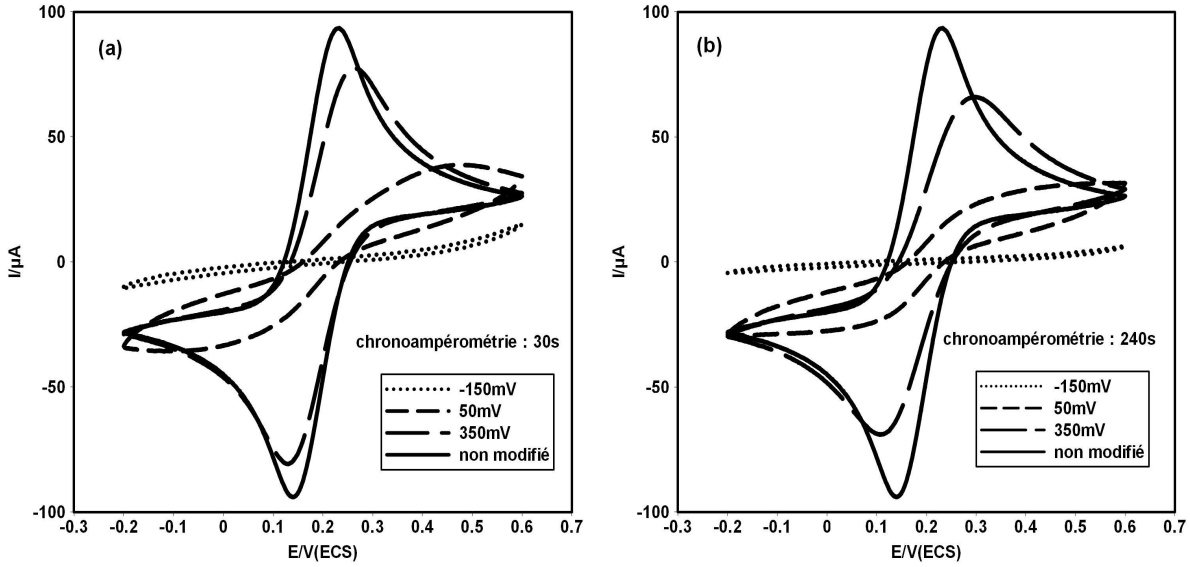


Figure 34 : voltammogrammes enregistrés en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}) en milieu aqueux KCl 0,1 mol.L^{-1} sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par greffage chronoamperometrique à différents potentiels et temps de greffage : (a) 30 secondes et (b) 240 secondes (T = 20°C; v = 50 mV.s^{-1}).

Les mesures réalisées en imposant un potentiel de réduction plus important (sans toutefois atteindre le potentiel de réduction des radicaux en anions évoqué plus haut) montrent un blocage plus efficace de la surface de carbone (figure 34 (b)), la réponse en densité de courant du couple ferricyanure/ferrocyanure étant très atténuée. Un potentiel de réduction plus important permet de compenser, de façon limitée, la résistance au transfert de charge imposé par la couche greffée en cours de formation[120].

Le temps de réaction influe également sur le recouvrement de la surface de l'électrode. En effet, le greffage d'une monocouche ou de plusieurs couches n'est pas instantané. Des expériences menées pour différents temps de réaction (30 s et 240 s) montrent que plus le temps d'imposition de potentiel est important, plus la surface présente un blocage important. Le recouvrement de l'électrode augmente donc avec le temps de réaction.

2.2) Réalisation de couches greffées de groupements nitrophényle sur poudre de carbone vulcan XC72

2.2.1) Facteurs influençant la réaction de greffage sur carbone Vulcan XC72

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, de contrôle et de coût, la synthèse d'ions diazonium a été privilégiée en milieu aqueux par méthode *in-situ*. La fonctionnalisation proprement dite de matériaux conditionnés sous forme de poudre impose de réaliser la réduction des ions diazonium sans l'assistance d'une force électromotrice. Ce type de

fonctionnalisation a déjà fait l'objet d'études détaillées[56][57][58]. Celles-ci démontrent clairement la possibilité de modifier des surfaces de carbone par réduction spontanée d'ions diazonium de manière reproductible. L'obtention de taux de charge élevés n'est pas une priorité dans le cadre de ces recherches, l'effet des couches greffées pouvant être discernable même à très faibles concentrations de surface[44]. Toutefois une optimisation du rendement de la réaction de greffage permet par la suite de mieux contrôler les taux de charge en groupements greffés atteints par les différents échantillons, permettant alors une bonne reproductibilité de la réaction.

2.2.1.1) Influence du temps de réaction

Dans le but d'obtenir le meilleur contrôle possible du taux de greffage, notamment sur les poudres de carbone pour une application particulière, il est important de connaître l'évolution du taux de charge en fonction du temps de réaction .

Pour avoir une idée de cette évolution l'expérience suivante a été réalisée. Un échantillon de 200 mg de carbone Vulcan XC72 est prélevé pour être fonctionnalisé par des groupements nitrophényle. Le carbone est placé dans 50 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,5 $mol.L^{-1}$) à laquelle sont ajoutés 100 mg de 4-nitroaniline puis 100 mg de nitrite de sodium. Des prélèvements dans le milieu réactionnel (2,5 mL, correspondant à environ 10 mg de poudre de carbone) sont effectués à différents temps de réaction. Ces échantillons sont filtrés et lavés afin de stopper la réaction. Ils sont alors caractérisés par analyse élémentaire. Les résultats sont consignés dans le tableau 2 :

Tableau 2 : récapitulatif des résultats obtenus lors de la mesure du taux de greffage en fonction du temps de réaction.

Temps de réaction (minutes)	0	2	5	30	60	240	480	1440
Taux de greffage (%)	0	8,9	9,3	13,2	12,2	14,1	15,1	15,6

Ces résultats montrent que la cinétique de greffage est très élevée lors des deux premières minutes: la quantité de fonctions greffées dépasse la moitié du taux de charge maximum, puis pour des durées plus longues de réaction, le taux de greffage augmente plus doucement . Pourtant, même après 1440 minutes, une valeur limite de taux de greffage n'est pas atteinte, cependant cette valeur devra atteindre un maximum à cause de la faible stabilité de la molécule de diazonium dans le milieu considéré conduisant à sa disparition.

2.2.1.2) Influence de la concentration en ions diazonium

Afin d'établir les limites de la réaction de greffage spontané, notamment un taux de charge limite, différents carbones fonctionnalisés ont été préparés en ajoutant des quantités différentes de 4-nitroaniline et en maintenant le mélange réactionnel sous agitation pendant 24 heures. Pour chaque échantillon, 200 mg de carbone Vulcan sont pesés et placés dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,5 mol.L^{-1}), la 4-nitroaniline est ajoutée en quantités variables selon l'échantillon de manière à obtenir un taux de charge théorique précis. Ce taux de charge théorique a été défini en estimant que toutes les molécules de 4-nitroaniline vont former des ions diazonium et que tous ces ions diazonium vont se greffer sur le carbone Vulcan, il est donc égal à :

$$taux\,de\,charge\,théorique = \frac{n(4-nitroaniline)\times M(nitrophényle)}{m(carbone)+n(4-nitroaniline)\times M(nitrophényle)}\times 100 \quad (17)$$

avec M(nitrophényle greffé) égal à 122 g.mol^{-1} et M(4-nitroaniline) égal à 138 g.mol^{-1}.

Enfin, le nitrite de sodium est ajouté au mélange avec un rapport molaire n($NaNO_2$)/n(4-nitroaniline) égal à 2. Les différents échantillons récupérés sont caractérisés par analyse élémentaire, un taux de réactif utile est calculé à partir du nombre de moles de groupements nitrophényle greffés (calculé à partir de l'analyse élémentaire) et du nombre de moles d'amine introduites en solution.

$$taux\,de\,réactif\ utile = \frac{n(nitrophényle\,greffé)_{mesuré}}{n(4-nitroanaline)_{introduit}}\times 100 \quad (18)$$

Les évolutions du taux de greffage et du taux de réactif utile en fonction du taux de charge théorique sont relatées sur la figure 35.

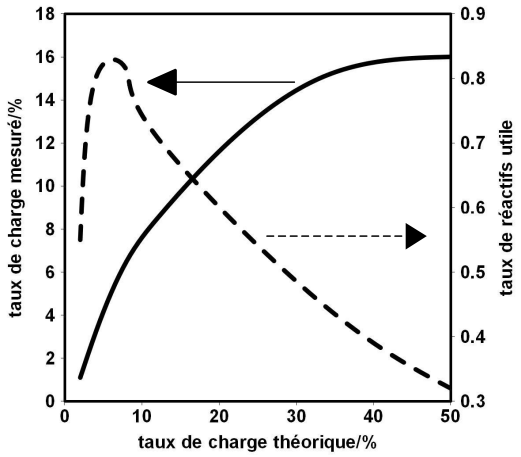


Figure 35 : courbes représentant l'évolution du taux de charge en groupements nitrophényle ainsi que la variation du taux de réactif utile en fonction du taux de charge théorique calculé.

La courbe représentant le taux de charge mesuré en fonction de la valeur théorique montre une inflexion à 7%. Cette valeur correspond au greffage d'un peu plus d'une couche de groupements nitrophényle à la surface d'un carbone Vulcan. L'inflexion observée se traduit par la décroissance rapide du taux de réactif utile. Cette observation peut être induite par deux facteurs :

- une diminution du rendement de la synthèse d'ions diazonium avec l'augmentation de la concentration en réactifs, la réaction serait alors limitée par le manque d'ions diazonium.
- La couche greffée grandissante limite l'apport en électrons nécessaire à la réduction des ions diazonium en solution. Cette barrière pour les électrons rend la formation de radicaux aux abords du support plus difficile et les ions diazonium étant peu stables, ils réagissent entre eux au cours de réactions parasites.

Après l'inflexion, le taux de charge mesuré en fonction du taux de charge théorique augmente plus lentement vers une valeur limite (approximativement 16%). Cette valeur limite correspond à un peu plus de trois couches de groupements greffés.

Les résultats figurant dans le tableau 3 indiquent qu'en dessous d'un taux de charge mesuré de 6,5%, le taux de réactif utile est supérieur à 80%, ce qui montre un bon contrôle de la réaction pour cette gamme de taux de charge. Au dessus de cette valeur, le contrôle du taux de charge semble plus difficile.

Tableau 3 : valeurs des taux de charge théoriques et des taux de charge mesurés pour les différents échantillons.

Numeros des échantillons	1	2	3	4	5	6
Quantité de 4-nitroaniline introduite (mg)	5	9	20	31	111	226
Taux de charge théorique (%)	2	4	8	12	33	50
Taux de charge mesuré (%)	1,1	3,2	6,5	8,5	15	16
Taux de réactif utile	0,55	0,8	0,81	0,71	0,3	0,16

2.2.2) Étude électrochimique de couches greffées sur carbone Vulcan XC72

Afin de caractériser les poudres de carbone fonctionnalisées par des groupements nitrophényle des techniques électrochimiques peuvent être employées. En effet, les fonctions nitrophényle peuvent être réduites en fonctions amine en appliquant un potentiel suffisamment bas. Le mécanisme de cette réduction est connu[121] et son application pour la

caractérisation de couches greffées par réduction d'ions diazonium a déjà été étudiée. Il a été déterminé que cette réaction faisait intervenir 6 électrons par groupement nitrophényle réduit (figure 36).

Cette réaction de réduction est observable par voltammétrie cyclique, le suivi de la charge mise en jeu lors de la réaction permettant de remonter au nombre d'électrons échangés et donc au nombre de groupements -NO_2 réduits.

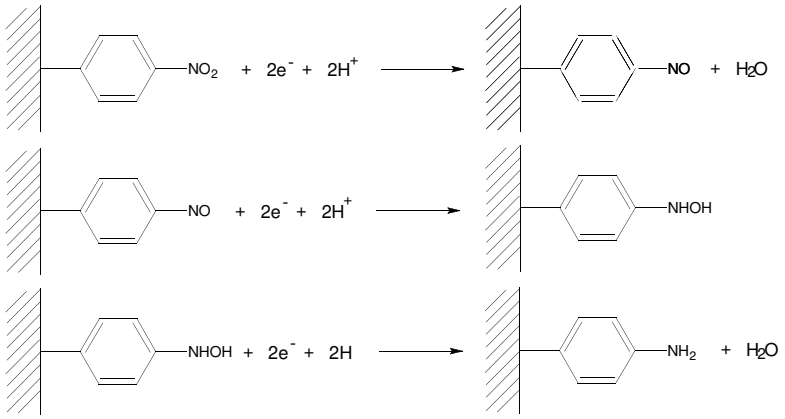


Figure 36 : mécanisme de réduction des fonctions nitrophényle greffées sur un embout de carbone vitreux[36].

Cette réaction de réduction peut être réalisée par voltammétrie cyclique et la charge électrique consommée par la réaction peut être mesurée. La possibilité de mesurer le taux de charge en groupements nitrophényle a été envisagée. En effet en mesurant la charge électrique relative à cette réaction pour une masse connue de carbone Vulcan fonctionnalisé, il est théoriquement possible de déterminer le nombre de groupements nitrophényle présent en surface. Ceci implique tout de même que toutes les fonctions soient réduites.

Les différentes poudres de carbone fonctionnalisées ont été préparées lors de l'expérience visant à étudier l'influence de la concentration en ions diazonium (synthèse *in situ* d'ions diazonium, réduction spontanéé). Les taux de charge obtenus pour ces échantillons ont été mesurés par analyse élémentaire (détection de l'azote).

Pour ce type d'expériences le bas potentiel de réduction des fonctions -NO_2 impose l'utilisation d'un électrolyte composé d'une solution aqueuse de KCl (0,1 mol.l^{-1}) et d'éthanol (mélange eau/éthanol = 90/10 en volume) afin d'élargir la fenêtre électrochimique. L'imposition d'une rampe de potentiel de 50mV.s^{-1} entre 0,5 et -1,7 V/ECS à un échantillon de carbone Vulcan XC72 fonctionnalisé par des groupements nitrophényle (taux de charge = 15%) permet d'obtenir le voltammogramme présenté sur la figure 37 (a).

Ce voltammogramme présente un pic de courant en réduction à -1,05 V/ECS qui n'apparait

pas lors de mesures effectuées dans les mêmes conditions avec un carbone Vulcan XC72 non modifié (figure 37 (b)) et qui peut donc être attribué à la réduction des fonctions -NO_2. Cette réduction n'apparait que lors du premier cycle (la transformation des fonctions -NO_2 greffées en fonctions -NH_2 est irréversible), les cycles suivants révèlent différents pics de courant (-0,3 V/ECS en oxydation, -0,5 V/ECS en réduction), peut-être liés à des impuretés générées par la réaction de réduction précédente (figure 37).

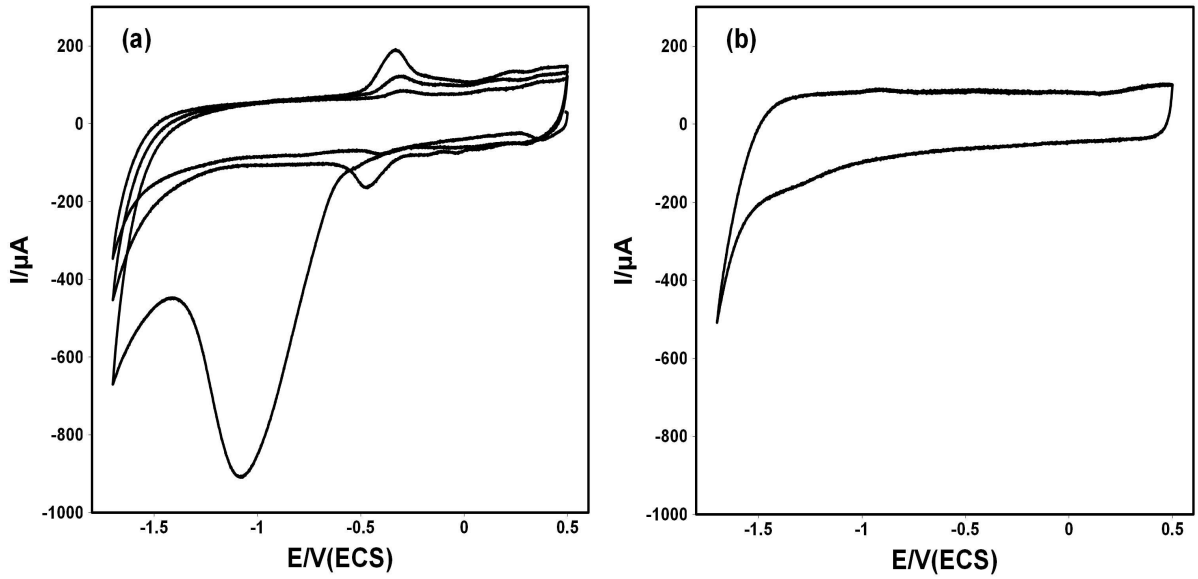


Figure 37 : voltammogrammes enregistrés en milieu eau/éthanol (90/10 en volume, [KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) lors d'une réaction de réduction de fonction -NO_2, (a) pour un carbone Vulcan XC72 fonctionnalisé, (b) un carbone Vulcan XC72 non modifié. (T = 20°C; v = 50 mV.s-1)

En calculant la charge correspondant à la réduction des fonctions -NO_2 il est théoriquement possible de retrouver la masse de composé greffé :

$$m_{\varphi-NO_2} = \frac{Q \times M_{\varphi-NO_2}}{m_{carbone} \times C \times 6} \quad (19)$$

$m_{\varphi\text{-}NO2}$: masse de composé greffé (en g/g de carbone)
Q : charge mesurée en coulombs
$M_{\varphi\text{-}NO2}$: masse molaire du nitrophényle greffé (122 g.mol^{-1})
$m_{carbone}$: masse de carbone déposé sur l'embout (2,5 x10^{-5} g)
C : charge d'une mole d'électron (96500 C)

Une série de mesures a été réalisée par voltammetrie cyclique (figure 38) sur des échantillons présentant différents taux de charge en groupements nitrophényle afin de vérifier s'il y a une corrélation entre le taux de charge mesuré en analyse élémentaire et la coulommetrie récupérée lors de la réaction de réduction (tableau 4).

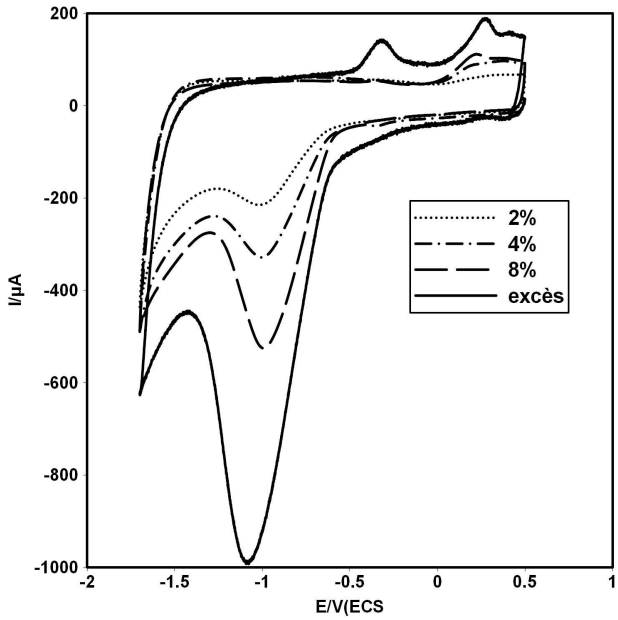


Figure 38 : voltammogrammes enregistrés sur des électrodes de Vulcan XC72 modifié présentant différents taux de charge en fonctions nitrophényle en milieu eau/éthanol (90/10) concentré à hauteur de 0,1 mol.L^{-1} en KCl. (T = 20°C; v = 50 mV.s^{-1})

A partir de chacun de ces voltammogrammes la quantité de groupements réduits est calculée et un taux de charge est estimé. Les résultats consignés dans le tableau 4 montrent que les valeurs de taux de charge obtenues par ces deux méthodes de mesure sont relativement éloignées quel que soit l'échantillon considéré. La méthode électrochimique donne des résultats systématiquement deux à trois fois inférieurs à ceux obtenus par analyse élémentaire. Il semble toutefois y avoir une certaine corrélation: les deux méthodes dévoilent la même tendance et le rapport entre leur valeur est relativement stable (variations entre 0,31 et 0,45).

Tableau 4 : comparaison des mesures du taux de charge de différents échantillons de carbone Vulcan XC72 fonctionnalisés : obtenus par analyse élémentaire de l'azote et par réduction électrochimique.

Taux de charge en groupements théorique (%)	0	2	4	8	Réactif en excès
Taux de charge estimé par analyse élémentaire (%)	0	1,1	3,2	6,6	14
Taux de charge estimé par réduction électrochimique (%)	0	0,5	1	2	5,4
Rapport entre les deux valeurs	-	0,45	0,31	0,31	0,39

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences :

- Le nafion, utilisé comme polymère liant pour maintenir le carbone sur l'électrode, englobe trop les grains de carbone Vulcan XC72 et certains sites ne sont pas accessibles à la réduction. Cependant, des mesures réalisées en abaissant la proportion de Nafion dans l'encre n'ont pas donné de résultats satisfaisants, la diminution ou l'absence de ce composé rend la couche de poudre de carbone déposée friable, une partie de l'échantillon ne reste pas accroché à l'électrode et de ce fait n'est pas prise en compte lors des mesures.
- Les groupements sur-greffés ne sont pas accessibles à la réduction, les groupements directement greffés sur le support (groupements se trouvant à la base des chaines de nitrophényle sur-greffés) augmenteraient notablement la résistance au transfert de charge. Les électrons nécessaires à la réaction ne parviendraient pas jusqu'aux fonctions terminales des groupements sur-greffés. Le taux de charge théorique équivalent au recouvrement d'une monocouche sur une poudre de carbone Vulcan a été évalué. Une approximation a été calculée à partir du nombre d'atomes de carbone en surface pour un carbone graphite (estimé à $7{,}3.10^{-9}$ mol.cm^{-2}) et du nombre d'atomes recouverts par un groupement nitrophényle (33 atomes de carbone recouverts par groupement)[57]. Ce calcul conduit à un taux de recouvrement maximum de $1{,}5.10^{-10}$ mol.cm^{-2}. Dans le cas d'un carbone Vulcan XC72 ayant une surface spécifique de 250 m^2.g^{-1}, le taux de charge pour une monocouche est de 4,6%. Le fait que le rapport entre les taux de charge calculés par les deux méthodes ne change que très peu pour les bas taux de charge laisse penser que le phénomène de sur-greffage intervient très tôt dans la formation des couches greffées (avant la formation d'une monocouche).

2.2.3) Etude de couches greffées par ATG-SM

2.2.3.1) Analyses thermogravimétrique réalisées sous air

Une poudre de carbone modifié par des fonctions nitrophényle (taux de charge = 14%) a été étudiée par analyses thermogravimétriques, sous débit d'air (50 mL.min^{-1}), avec une rampe de température de 10°C par minute entre 25°C et 950°C. Les résultats obtenus avec cette poudre ont été comparés avec ceux obtenus pour un échantillon étalon de carbone Vulcan XC72 non modifié (figure 39).

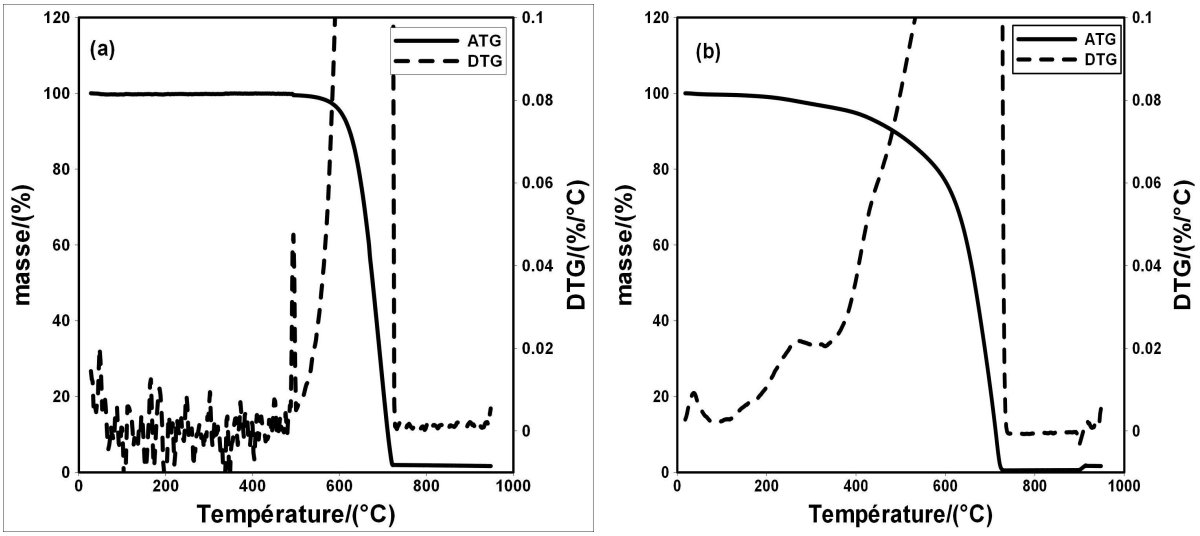


Figure 39 : Analyse thermogravimetrique (ATG) et dérivée (DTG), sous débit d'air (50 mL.min^{-1}), pour une rampe de température de 10°C.min^{-1} obtenue (a) sur une poudre de carbone Vulcan XC72 non modifié et (b) modifié par des fonctions nitrophényle avec un taux de charge de 14% .

La figure 39 (a) montre que pour un échantillon de carbone Vulcan XC72 non modifié la dégradation du support débute vers 500°C et se produit en une seule étape. Dans le cas d'un carbone Vulcan XC72 modifié par des groupements nitrophényle (figure 39 (b)) ces mêmes courbes montrent plusieurs étapes de dégradation à des températures plus basses. Cette destruction partielle est due à la dégradation des fonctions greffées, elle se produit à partir de 100°C jusqu'à 450° C en deux temps, puis elle est suivie de la combustion du support carboné à la même température que pour le support non modifié. Les deux phases de dégradation ont déjà été étudiées[57] et ont été attribuées aux phénomènes suivants :

- de 100 à 300°C, la première perte de masse à été expliquée par un réarrangement d'une partie des fonctions -NO_2 pour former de l'oxyde d'azote.
- De 350 à 500°C, un deuxième mode de dégradation apparaît correspondant à l'arrachement de la totalité des groupements nitrophényle.

2.2.3.2) Informations relatives à la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est utilisée pour recueillir des informations sur la dégradation des couches greffées, notamment pour l'identification des produits formés. Le couplage de cette technique avec l'analyse thermogravimetrique précédente fournit des informations sur les températures de formation de ces produits et par extension des informations sur les mécanismes de cette dégradation. Les groupements nitrophényle peuvent se dégrader selon différents modes, les composés issus de cette dégradation ne sont pas tous connus mais les

plus simples tels que l'oxyde d'azote et le dioxyde d'azote ont déjà été étudiés au cours d'expériences similaires[57]. Pour les différents échantillons, les rapports masses sur charge correspondant à l'eau (m/z = 18), à l'oxyde d'azote (m/z = 30), au dioxygène (m/z = 32), au dioxyde de carbone (m/z = 44) et au dioxyde d'azote (m/z = 46) ont été suivis (figure 40).

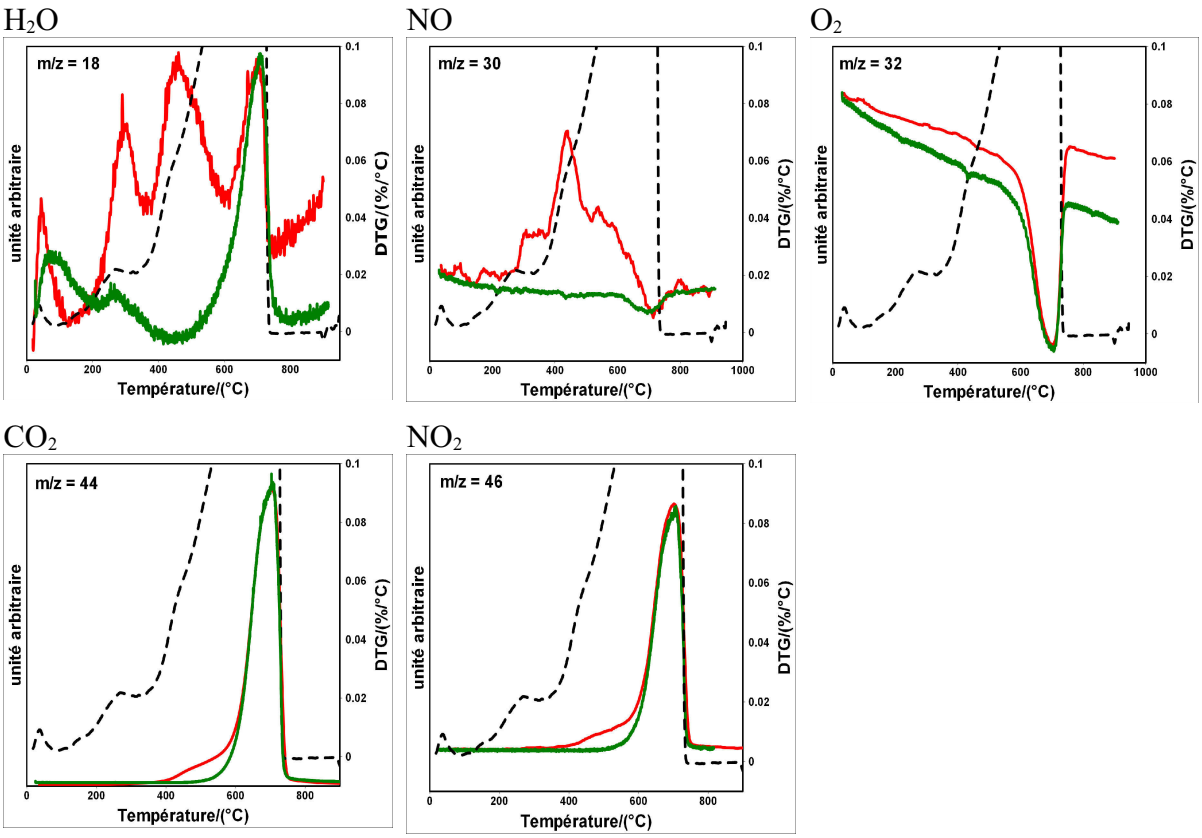


Figure 40 : courbes ATG-SM, réalisé sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1} relatives à la dégradation de carbone Vulcan XC-72 non fonctionnalisé (——), fonctionnalisé nitrophényle (——). DTG relative à la dégradation de carbone fonctionnalisé nitrophényle(- - - -).

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du carbone modifié implique l'apparition de signaux supplémentaires pour les rapports masse/charge correspondant à l'eau, à l'oxyde d'azote et au dioxyde d'azote qui étaient inexistants pour le carbone non modifié :

- Pour l'eau, en plus des pics à 50°C et 600°C observés sur les deux échantillons, deux pics apparaissent à 250°C et 450°C. Ces températures de formation indiquent que la présence d'eau est liée à la dégradation des fonctions greffées. Cette formation d'eau provient des atomes d'hydrogène présents sur les groupements nitrophényle, la destruction de la fonction permettant alors leur combinaison avec un atome d'oxygène;
- Pour le monoxyde d'azote certains composés ayant la même masse, tels que le formaldéhyde ou l'éthane, peuvent poser des problèmes d'identification. Néanmoins lors de la combustion du carbone non modifié, il n'a pas été observé de signal pour ce

rapport masse/charge. Les signaux observés à 300°C et 450°C sont bien liés à la dégradation des fonctions -NO_2 et non pas à d'autres produits de dégradation du carbone Vulcan XC72;

- De même, pour le dioxyde d'azote, d'autres composés ayant le même rapport masse/charge peuvent induire des erreurs tels que les molécules de dioxyde de carbone ayant un isotope 18 de l'oxygène. Seule la comparaison d'un échantillon de carbone modifié avec un carbone non modifié permet de conclure sur la présence ou non du dioxyde d'azote. Lors des mesures, sur les deux échantillons un pic très prononcé est observé à 550°C, lié à la combustion du carbone et donc à une formation de CO_2 disposant d'un isotope 18 de l'oxygène. Mais l'échantillon de carbone modifié montre un pré-pic à 450°C qui n'apparait pas pour l'autre échantillon. Ce pré-pic correspond clairement à une perte de masse observable en DTG, il est donc lié à la dégradation de la couche greffée.

Il est important de remarquer qu'il n'y a pas de formation significative à 250-300°C de dioxyde d'azote, la majeure partie des fonctions sont détruites à 450°C. Pourtant une partie des oxydes d'azote s'échappe pour des températures inférieures à 300°C, il est donc probable que la perte de masse observé en DTG entre 100°C et 300°C soit liée à un réarrangement de la fonction terminale comme il a été supposé par Toupin et al.[57].

2.2.4) Étude de couches greffées au moyen d'analyse XPS

Des échantillons de carbone Vulcan XC72 modifié ont été analysés par XPS pour, dans le cas de l'échantillon fonctionnalisé par des groupements nitrobenzène, déceler la présence d'azote. Pour ce faire les électrons de l'orbitale 1s de l'azote qui présentent une énergie de liaison comprise entre 398 et 408 eV ont été étudiés.

Tableau 5 : pourcentages atomiques des différents éléments présents à la surface des échantillons à partir des analyses XPS. A, B et C correspondent au signal des électrons de la couche 1s de l'azote mesurés à 401 eV, 406 eV et 408 eV, respectivement.

Éléments	Échantillon de carbone modifié nitrophényle (%.at)	Échantillon de carbone non modifié (%.at)
carbone	82,9	93,7
oxygène	12,7	5,8
azote	4,4	0,2
N1sA	0,5	x
N1sB	3,5	x
N1sC	0,4	x

Tout d'abord un échantillon de carbone non modifié est analysé, l'azote est trouvé sous forme de traces pour une énergie de liaison de 400 eV (figure 41). L'échantillon de carbone modifié montre quant à lui la présence d'azote en quantité significative, accompagnée d'une augmentation du pourcentage d'atome d'oxygène présent en surface.

Le spectre du niveau de cœur 1s de l'azote a été étudié en détail pour l'échantillon de carbone modifié. Celui-ci montre un signal déconvoluable en trois composantes, chacune relative à des atomes d'azote ayant un environnement atomique différent. La déconvolution montre donc un pic prononcé pour une énergie de liaison de 405,9 eV et deux autres pics moins intenses à 400,3 et 407,5 eV (figure 41). Les aires de ces pics ont permis d'établir les pourcentages d'azote relatifs à ces trois composantes et ceux-ci sont donnés dans le tableau 5 (N1sA, N1sB, N1sC).

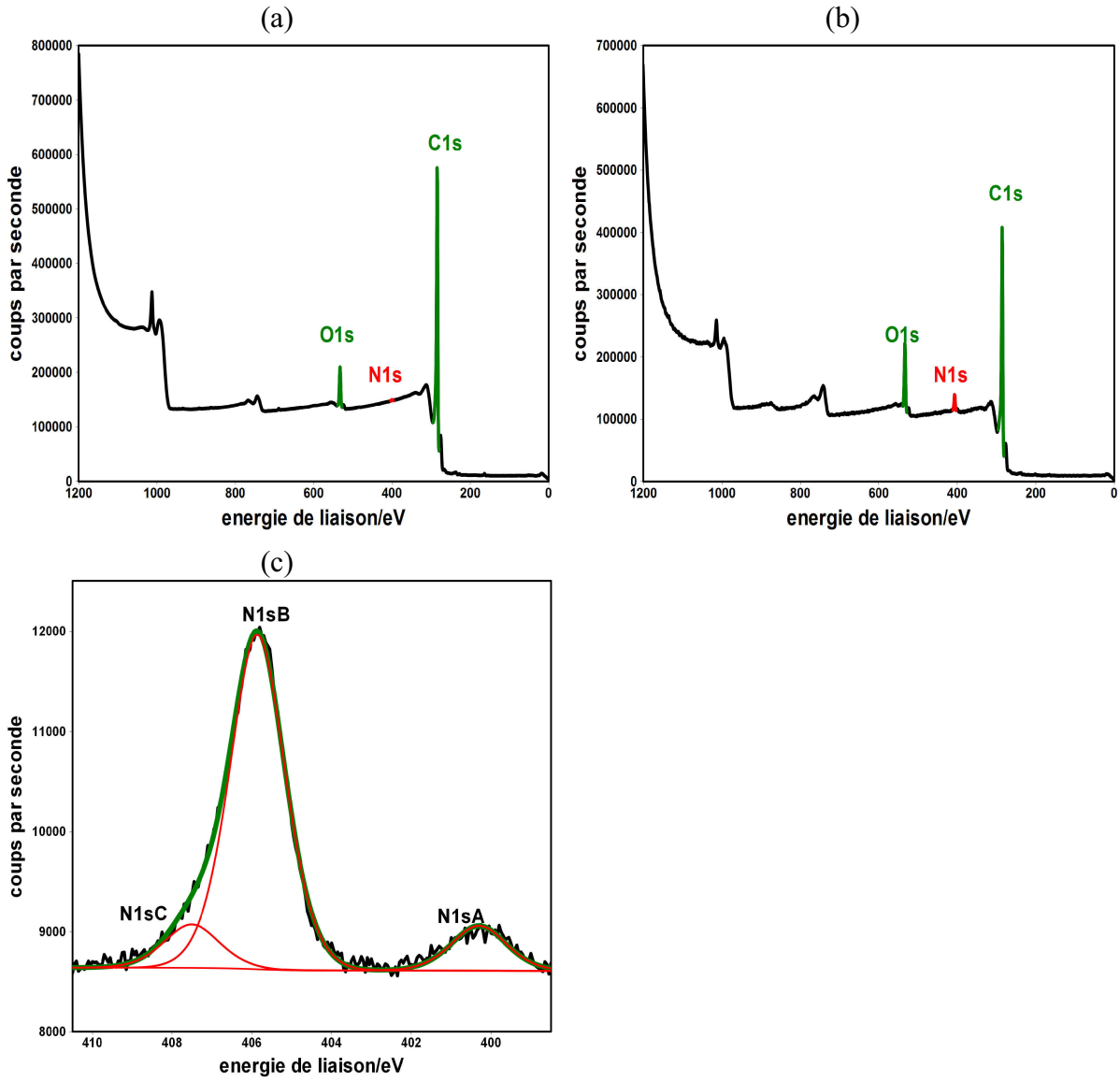


figure 41 : (a) spectre XPS de survol d'un échantillon de carbone non modifié (b) et d'un carbone modifié nitrophényle. (c) Spectre de niveau de cœur 1s de l'échantillon de carbone modifié nitrophényle.

Les tables d'XPS[122][123] peuvent fournir des informations sur le type de fonctions présentes :

- Le signal observé à 405,9 eV (N1sB) correspond à un atome d'azote au sein d'un groupement nitrophényle.
- Le signal observé à 400,3 eV (N1sA) peut provenir d'atomes d'azote au sein de ponts azoïque qui sont susceptibles d'être produits au cours d'une réaction parasite. Il pourrait également provenir de la fonction amine de composés 4-nitroaniline qui sont les réactifs de la synthèse des ions diazonium et qui seraient adsorbés sur le support.
- Le pic observé à 407,5 eV (N1sC) résulte de la présence de composés NO_3 qui peuvent provenir de la réaction de l'agent oxydant utilisé lors du greffage des ions diazonium avec la surface du carbone.

Les expériences menées par cette méthode démontrent la présence d'azote à la surface du matériau modifié. De plus, elles permettent de déterminer la configuration dans laquelle se trouvent ces atomes d'azote. Les fonctions $-NO_2$ ainsi que certains composés greffés issus de réactions parasites ont clairement été identifiés.

3) Étude des couches greffées par voie iodonium

3.1) Étude des couches greffées par des moyen électrochimiques

3.1.1) Greffage de groupements bromobenzène sur électrode de carbone vitreux

Les réactions de greffage réalisées par l'intermédiaire d'ions iodonium obéissent aux mêmes principes que celles d'un greffage par voie diazonium dans le sens où la réduction de ces ions produit des radicaux qui vont de la même façon venir se greffer à la surface du matériau (figure 42).

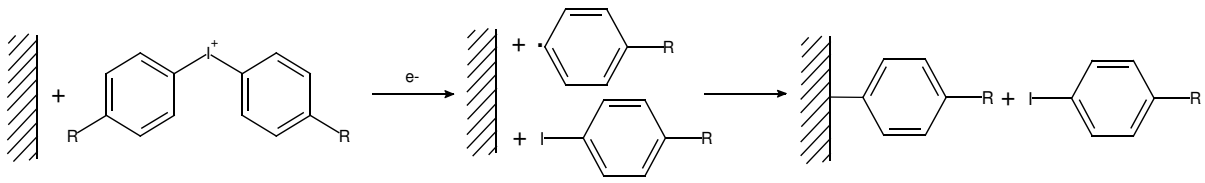


Figure 42 : Schéma relatif à la réalisation de couches greffées par l'intermédiaire d'ions iodonium.

Des couches de bromobenzène ont été greffées sur une électrode de carbone vitreux , par réduction d'ions iodonium mais également par réduction d'ions diazonium afin de comparer ces deux méthodes.

L'expérience de greffage utilisant des ions iodonium est réalisée en milieu acétonitrile désaéré (sous flux d'azote) contenant du tétrabutyleammonium tétrafluoroborate ($tBuNH_4^+$; BF_4^-) à

hauteur de 0,1 mol.l^{-1} afin d'assurer la conduction ionique. Une variation linéaire de potentiel (50 mV.s^{-1}) est appliquée à l'électrode de carbone vitreux entre 0,4 et -1,2 V/ECS. L'expérience de greffage par réduction de d'ions diazonium est réalisée dans des conditions analogues à celles utilisées lors du greffage de groupements nitrophényle par voltammetrie cyclique (p59).

Pour ces expériences, la concentration en ions iodonium est de 10 mmol.L^{-1} et la concentration en ions diazonium est de 2 mmol.L^{-1}.

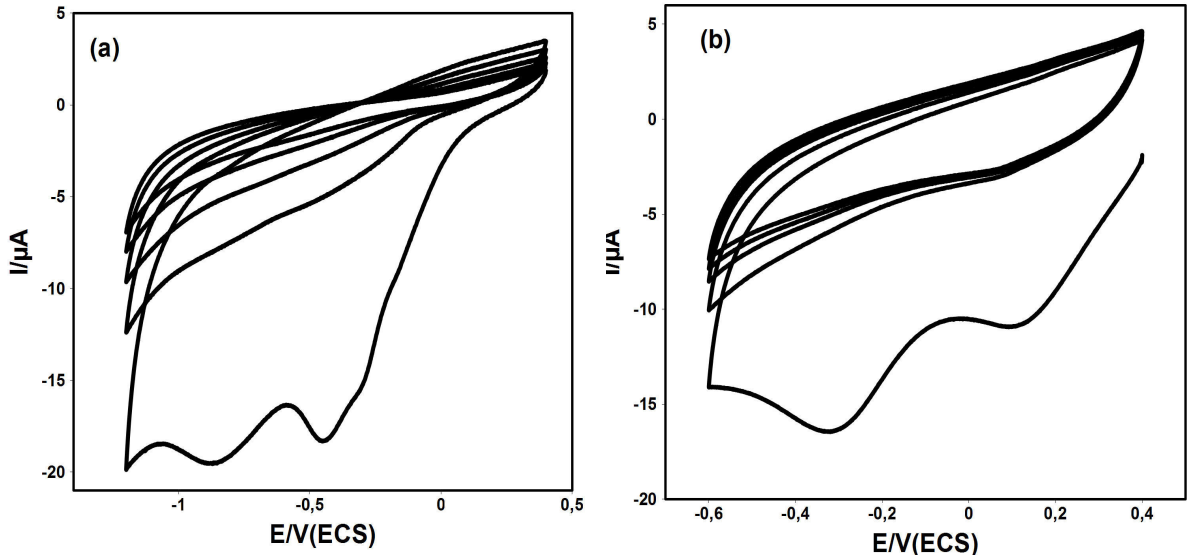


Figure 43 : voltammogrammes enregistrés lors du greffage de groupements bromobenzène (a) par l'intermediaire d'ions iodonium (10 mmol.l^{-1}) en milieu acetonitrile ([$tBuNH_4^+$; BF_4^-] = 0,1 mol.L^{-1}),(b) d'ions diazonium (2 mmol.l^{-1}) en milieu aqueux ([HCl] = 0,5 mol.L^{-1}). (T = 20°C; v = 50 mV.s^{-1})

Les voltammogrammes enregistrés lors de la réaction de greffage des groupements bromobenzène (figure 43) présentent tous les deux la même allure générale, un pré-pic de courant et un pic de courant relatif à la réductions des espèces étudiées sont présents au premier cycle et n'apparaissent pas lors des cycles suivants. Le pic de courant correspondant à la réduction des ions diazonium se situe à -300 mV/ECS, celui relatif à la réduction d'ions iodonium est centré à -850 mV/ECS.

Des mesures ont également été effectuées en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) en présence de molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}), avant et après la réaction de greffage sur les deux électrodes. Les voltammogrammes relatifs à ces expériences sont présentés sur la figure 44.

Ceux-ci montrent un état de la surface comparable pour les deux électrode modifiées, les réactions d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure sont totalement bloquées

dans la fenêtre de potentiel considérée. Il est à noter que les deux réactions ont été réalisées avec des concentrations différentes en ions précurseurs, l'obtention de voltammogrammes comparables étant délicate à plus faible concentration en ions iodonium. Les mécanismes mis en jeu sont similaires et aboutissent au greffage de la même espèce dans des proportions comparables, montrant ainsi que le greffage par voie iodonium peut être employé pour fonctionnaliser des surfaces.

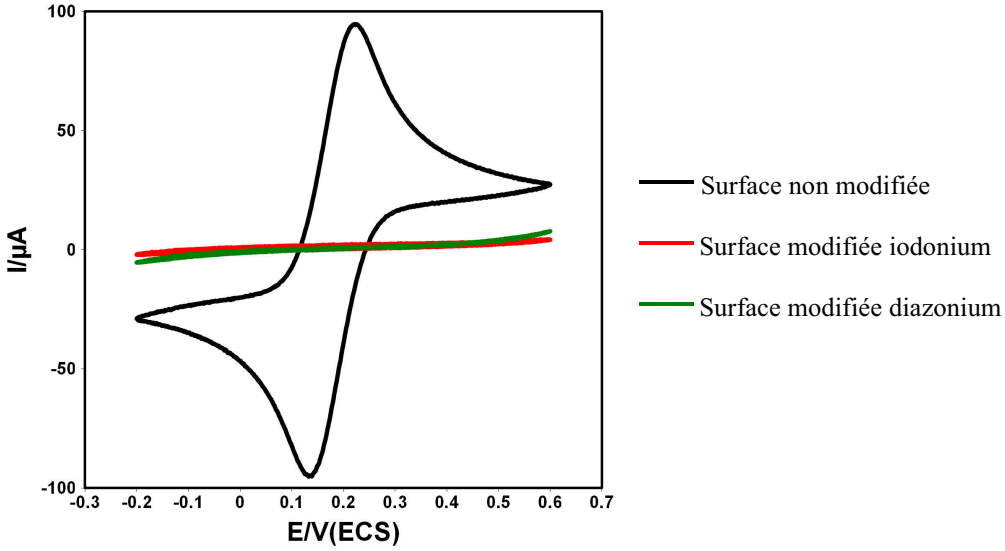


Figure 44 : voltammogrammes enregistrés avant et après la réaction de greffage de groupements bromobenzène en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}) en milieu aqueux KCl 0,1 mol.L^{-1}. (T = 20°C; v = 50 mV.s^{-1})

3.1.2) Réduction de groupements bromobenzène greffés sur électrodes de carbone

La présence de groupements bromobenzène en surface de l'électrode peut être quantifiée en imposant un fort potentiel de réduction à l'électrode modifiée. En effet les halogènes étant des éléments très électronégatifs, un apport en électrons va entrainer une réduction avec une libération de l'ion halogénure correspondant (figure 45).

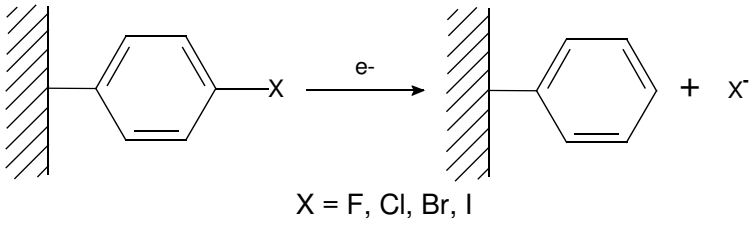


Figure 45 : schéma de réduction d'un groupement halogenobenzene

Pour ces mesures, la caractérisation de couches greffées de bromobenzènes a été privilégiée en raison de leur potentiel de réduction plus élevé que celui du chlorobenzène ou du fluorobenzène (dont les potentiels de réduction sont trop proches de la limite de stabilité de

l'électrolyte). En considérant qu'un seul électron est échangé lors de la réaction il est possible en mesurant la charge mise en jeu dans la réaction se déroulant sur l'électrode modifiée de retrouver le nombre de groupements fonctionnels réduits.

Une série d'expériences a été menée en procédant à la modification d'électrodes de carbone vitreux par des groupements bromobenzène (en utilisant le même protocole expérimental que lors du greffage de groupements bromobenzène p. 73). Une fois modifiées, ces électrodes sont soumises à un cyclage voltammetrique, réalisé avec une variation linéaire de potentiel de 50 $mV.s^{-1}$ entre 0,4 et -2,7 V/ECS, en mileu acetonitrile désaéré ($tBuNH_4^+$; BF_4^- = 0,1 $mol.L^{-1}$). Le voltammogramme présenté sur la figure 46 présente un pic à -2,3 V/ECS relatif à la réduction des fonctions bromobenzène, le calcul du nombre de groupements par unité de surface à été réalisé en appliquant la formule suivante:

$$d_{fonctions} = \frac{Q}{C \times S} = \frac{Q}{96500 \times \Pi \times 0{,}15^2} \qquad (20)$$

Les calculs effectués à partir de trois essais de greffage et de réduction réalisés dans les mêmes conditions donnent une valeur de concentration de surface en groupements bromobenzène sur l'électrode de carbone vitreux proche de $1{,}6.10^{-9}$ $mol.cm^{-2}$.

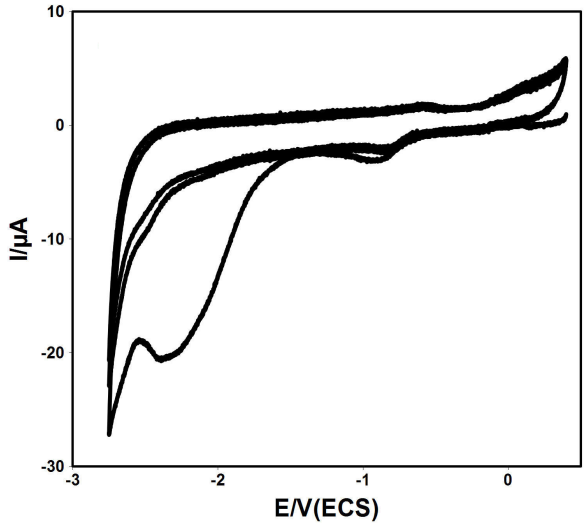


Figure 46 : voltammogrammes enregistrés en milieu acetonitrile + $tBuNH_4^+BF_4^-$ 0,1 $mol.L^{-1}$ lors de la réduction de groupements bromobenzène préalablement greffés sur l'électrode de carbone vitreux ($T = 20°C$; $v = 50\ mV.s^{-1}$).

Cette série d'expériences permet, tout d'abord, de montrer que la réaction de greffage a bien été réalisée; aucun pic de réduction n'apparaissait à -2,3 V lors de mesures électrochimiques réalisées sur une électrode de carbone vitreux non modifiée. En second lieu, l'estimation de

la concentration de surface permet de supposer que le greffage se réalise de manière satisfaisante par réaction de réduction assistée par une force électromotrice. Dans la suite de ce travail, la principale difficulté sera de réduire ces ions iodonium sans cette assistance électromotrice, par voie chimique en solution.

3.2) Greffage de groupements fonctionnel sur carbone Vulcan XC72 en utilisant des ions iodonium

3.2.1) Etablissement d'un protocole de greffage par l'intermédiaire d'ions iodonium

De part les spécificités des conditions expérimentales pour le greffage par voie iodonium (nouveau milieu de réaction et emploi d'un agent réducteur), une nouvelle série d'expériences a été réalisée afin de déterminer quelles étaient les conditions optimales de greffage sur un support de carbone Vulcan XC72. L'agent réducteur utilisé pour ces expériences est le borohydrure de sodium. Bien que ce composé soit très peu soluble dans l'acetonitrile, il est un agent réducteur moins fort que ceux, tel le $LiAlH_4$, qui sont mieux adaptés aux milieux organiques mais plus agressifs. Dans la série d'expériences présentée ci-après, l'espèce greffée est le fluorobenzène.

3.2.1.1) Expériences préliminaires

Les premières expériences de greffage sur carbone Vulcan XC72 à partir d'ions iodonium ont été réalisées en suivant un protocole simple. Lors de ces expériences les ions iodoniums utilisés sont les ions bi(fluorobenzène)iodonium, permettant l'obtention de couches greffées de groupements fluorobenzène.

Une quantité de 200 mg de poudre de carbone (Vucan XC72) est dispersée dans 50 mL d'acetonitrile. Puis 500 mg d'ions iodonium (correspondant à un taux de charge théorique maximal de 33%) et 40 mg de borohydrure de sodium sont ajoutés directement à la solution (le rapport molaire $n(NaBH_4)/n(\text{iodonium})$ est égal à deux). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique durant 24 heures, puis il est filtré et lavé trois fois par une fraction d'acétonitrile (30 mL), d'éthanol (30 mL), d'acétone (30 mL) puis d'eau (50 mL).

Les analyses élémentaires ont révélé un taux de charge maximum en groupements greffés de 3% en masse, ce qui indique que les résultats obtenus par ce procédé en termes de rendement de greffage ne sont pas satisfaisants. Les spécificités liées à la réaction de réduction des ions iodonium induisent certainement une baisse du rendement de la réaction de greffage. Cette baisse de rendement peut provenir du fait que la réaction de réduction peut aussi se produire en solution et non pas directement au contact du substrat carboné; cet éloignement entre le

lieu de réduction de l'ion iodonium et le site de greffage peut être responsable de la faible quantité de groupements greffés. En effet, la distance à parcourir entre ces deux sites (celui de réduction en solution et celui de greffage sur le substrat) augmente la probabilité de réaction parasite entre les radicaux formés. Afin d'augmenter les rendements en terme de taux de charge, la modalité d'ajout des réactifs a fait l'objet d'une étude particulière.

3.2.1.2) Influence de l'ajout en réactifs

Une nouvelle méthode a alors été testée dans laquelle les ajouts d'ions iodonium et de l'agent réducteur ont été fractionnés. Pour ces expériences, l'agent réducteur n'est plus ajouté sous forme solide, il est d'abord dissout dans de l'acétonitrile; cette solution sera ensuite utilisée pour réaliser la réaction de réduction des ions iodonium.

L'ajout contrôlé d'ions iodonium est effectué en quatre fois, à temps régulier (toute les 50, 90 ou 120 minutes). Entre chaque ajout d'ions iodonium, l'ajout d'agent réducteur est aussi réalisé en quatre fois à intervalles réguliers de 5, 10 ou 15 minutes. Pour toutes ces expériences le taux de charge maximum visé est de 10%. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6 : effets des temps d'ajout d'ion iodonium et d'agent réducteur $NaBH_4$ sur le taux de charge en groupements fluorobenzène sur carbone vulcan XC72.

N° échantillon	Temps entre chaque ajout d'ions iodonium	Temps entre chaque ajout de NaBH4	Taux de charge
1	50	5	1,95
2	50	10	1,1
3	50	15	2
4	90	5	1,4
5	90	10	1,5
6	90	15	1,3
7	120	5	3,1
8	120	10	3,3
9	120	15	3,4

Les résultats donnent plusieurs informations concernant la méthode de greffage :

- le temps séparant les ajouts d'agent réducteur n'a pas ou peu d'influence sur les taux de charge en groupements greffés.
- le temps séparant les ajouts en ions iodonium influence le taux de greffage. Pour

l'écart de temps entre les ajouts le plus élevé, le taux de greffage augmente de manière significative.

Un tel résultat peut s'expliquer de la manière suivante: la cinétique de la réaction de réduction des ions iodonium est faible dans les conditions de greffage par voie chimique à cause des bas potentiels de réduction de ces espèces. Ainsi, la concentration des ions en solution diminue lentement. Dans ces conditions, des ajouts trop rapprochés d'ions iodonium provoquent une augmentation de la concentration qui conduit à favoriser des réactions parasites: les ions iodonium réagissent entre eux ou avec des radicaux au sein de la solution et il ne participent pas à la réaction de greffage.

3.2.1.3) Influence de la concentration en ions iodonium

De la même manière que pour les réactions de greffage opérées par l'intermédiaire d'ions diazonium, l'influence de la concentration en ions iodonium a été étudiée afin d'améliorer les taux de charge en groupements fonctionnels greffés. Jusqu'à présent, les expériences ont été réalisées en introduisant une quantité de réactif suffisante pour atteindre un taux de charge de 10% en masse (100 mg de difluorophényle iodonium et 16 mg de $NaBH_4$). La série d'expériences décrite dans ce paragraphe est réalisée en ajoutant les réactifs en large excès afin d'obtenir un taux de charge maximum de 50% en masse, en considérant un rendement de la réaction de greffage de 100% (500 mg de difluorophényle iodonium et 80 mg de $NaBH_4$), en utilisant les conditions optimales déterminées précédemment (120 minutes entre chaque ajout d'ions iodonium en quatre temps). Les résultats obtenus lors de ces expériences sont consignés dans le tableau 7.

Tableau 7 : taux de charge en groupements fluorobenzène et taux de réactif utile lors du greffage sur carbone Vulcan pour différentes quantités de réactifs ajoutées et différents temps entre les ajouts de $NaBH_4$.

	Temps entre chaque ajout de $NaBH_4$	5 minutes	10 minutes	15 minutes
10%	Taux de charge en groupements mesuré	3,1	3,3	3,4
	Taux de réactif utile	0,31	0,33	0,34
Large excès (50%)	Taux de charge en groupements mesuré	10,4	12,7	6
	Taux de réactif utile	0,21	0,25	0,12

Ces expériences montrent que l'augmentation des quantités de réactif aboutit à une augmentation significative du taux de charge. Ces résultats montrent qu'il est possible de

contrôler la réaction de greffage de groupements fonctionnels par l'intermédiaire d'ions iodonium. Le taux de réactif utile reste relativement bas pour les différentes réactions, mais les taux de charge maximaux atteints deviennent suffisamment élevés pour que l'effet de groupements fonctionnels greffés soit discernable.

3.2.2) Réductions de groupements bromobenzène greffés sur électrode de carbone Vulcan

Des mesures ont été réalisées afin de déduire de la réaction de réduction des groupements bromobenzène greffés, les quantités de fonctions présentes sur un carbone vulcan XC72, par analogie avec les expériences réalisées pour le greffage de groupements nitrophényle. Des échantillons de carbone Vulcan ont été modifiés par des groupements bromobenzène en utilisant des ions iodonium comme précurseurs à la réaction de greffage, les radicaux sont alors formés par réduction chimique. Pour réaliser la réaction de greffage, la poudre de carbone est placée dans une solution d'acetonitrile à laquelle 400 mg de di(bromophényle)iodonium trifluoromethanesulfonate sont ajoutés. A ce mélange, 30 mg de borohydrure de sodium sont ajoutés afin de réduire les ions iodonium et ainsi former les radicaux nécessaires à la réaction de greffage. Il est à noter que, lors de la préparation de l'encre déposée sur l'électrode, des difficultés ont été rencontrées. Contrairement à ce qui a été réalisé lors des tests réalisés sur la réduction de fonction NO_2 où l'électrolyte utilisé était aqueux et le liant du Nafion®, dans cette nouvelle expérience l'électrolyte est organique et le liant est le Téflon (ce changement de polymère liant est lié à l'utilisation d'un électrolyte aprotique). Dans le premier cas, la formulation de l'encre (proportions de carbone, d'eau et de Nafion) a été préalablement optimisée au laboratoire pour d'autres applications, tandis que dans le second cas, aucune étude préalable n'était disponible quant à la meilleure formulation de l'encre. Ainsi, les quantités respectives de carbone, d'eau et de Téflon n'ont pas été pleinement optimisées et il n'a pas été possible d'obtenir de mesures quantitativement exploitables par la méthode électrochimique.

3.2.3) Étude de couches greffées de groupements fluorobenzène au moyen de l'ATG-SM

Les analyses thermogravimetriques ont été réalisées sur des échantillons de carbone Vulcan XC72 fonctionnalisés par des groupements fluorobenzène. Les mesures sont réalisées sous débit d'air (50 $mL.min^{-1}$) pour une rampe de température de $10°C.min^{-1}$ entre 25°C et 800°C. Dans le cadre de ces expériences le fragment suivi est le fluor (m/z = 19), ainsi que les signaux de l'eau (m/z = 18) et du dioxyde de carbone (m/z = 44).

La courbe ATG et sa dérivée montrent une dégradation précoce de l'échantillon fonctionnalisé entre 200°C et 500°C (figure 47). Une importante perte de masse (5%) est observable correspondant à la destruction des couches greffées. Les résultats de cette expérience présentent de grandes similitudes avec les résultats obtenus lors de la dégradation de couches greffées de groupements nitrophényle.

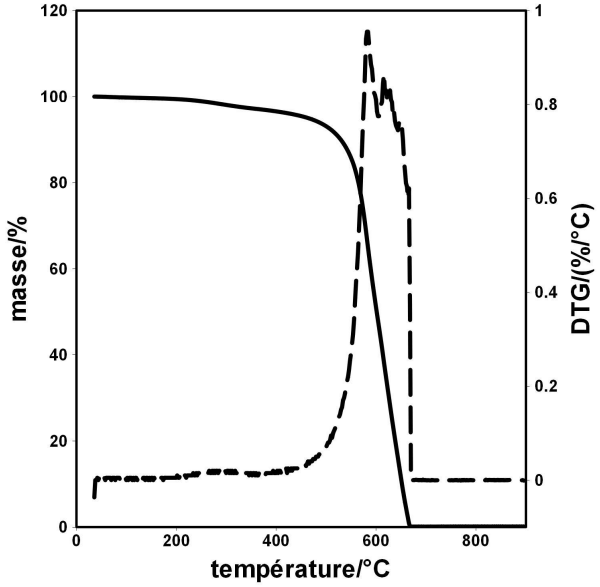


Figure 47 : courbes d'analyse thermogravimetrique (ATG) et sa dérivée (DTG) enregistrées sous débit d'air (50 mL.min^{-1}), pour une rampe de température de 10°C.min^{-1} sur une poudre de carbone Vulcan XC72 modifié par des fonctions fluorobenzène avec un taux de charge de 10% en masse.

Les résultats de spectrométrie de masse permettent d'attribuer ces pertes de masse à la dégradation des couches greffées (figure 48). Par exemple, en considérant la production de fluor (figure 48b), aucune détection de fragments fluor n'est mise évidence par l'analyse ATG-SM de la dégradation de l'échantillon de carbone non modifié, tandis que leur production est détectée dans le cas de l'échantillon du carbone modifié. Ces fragments sont formés entre 200°C et 700°C. La figure 48a relative à la production d'eau montre un pic de SM entre 200°C et 400°C uniquement lors de la dégradation de l'échantillon de carbone modifié. Celui-ci peut donc être relié à la dégradation des cycles phénylique des couches greffées. Le pic SM de production d'eau entre 500°C et 750°C, apparaissant pour les deux échantillons , provient de la combustion du support de carbone. La formation de dioxyde de carbone montre une légère différence entre les deux échantillons. La figure 48c montre que ce composé se forme pour l'échantillon de carbone modifié à des températures légèrement inférieures à celles pour lesquelles il commence a être détectée dans le cas du carbone non modifié. Cette production

anticipée de CO_2 correspond à la destruction des couches greffées. Ces mesures permettent de confirmer la présence de groupements fluorobenzène à la surface du carbone modifié par la voie iodonium.

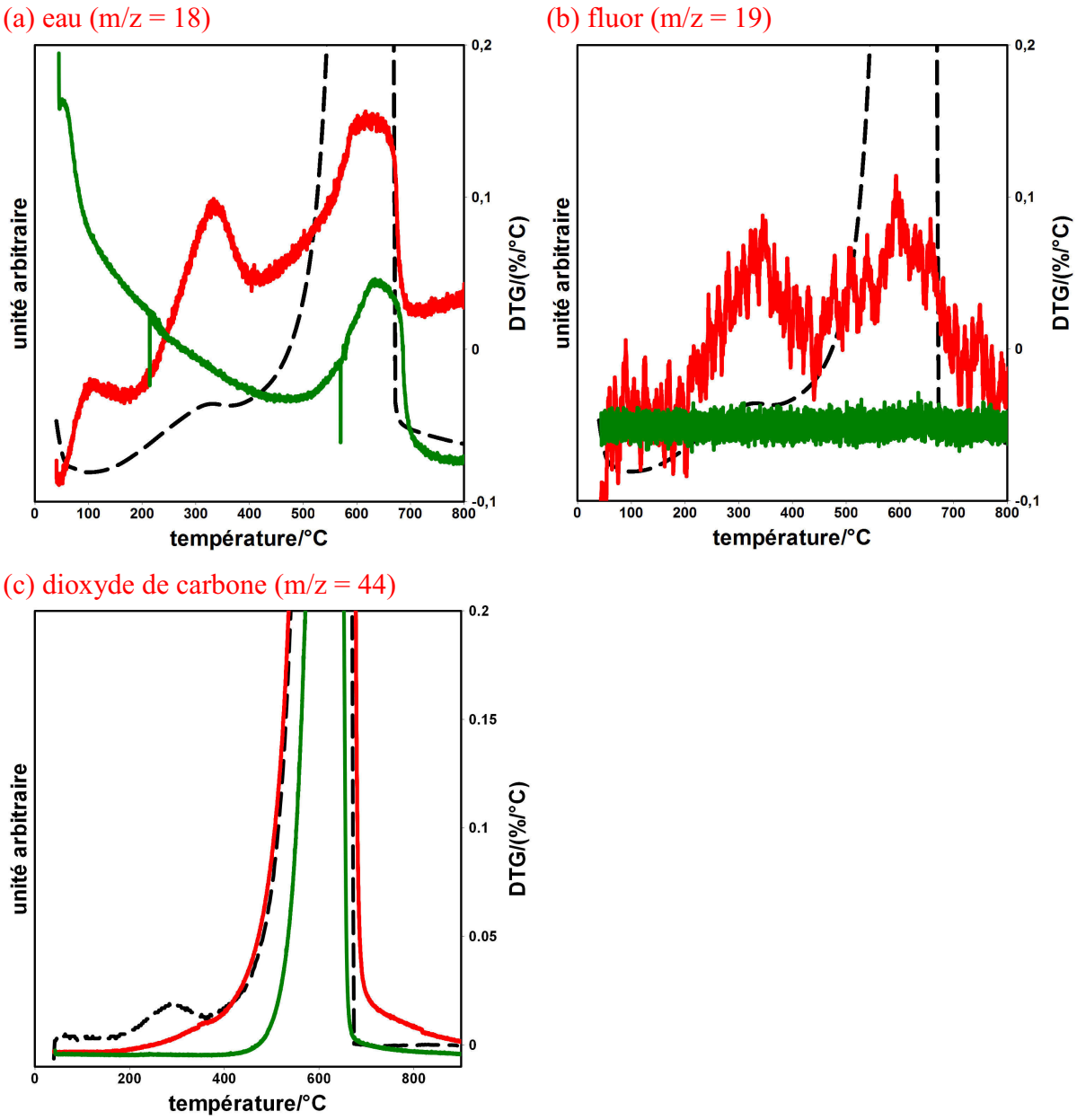


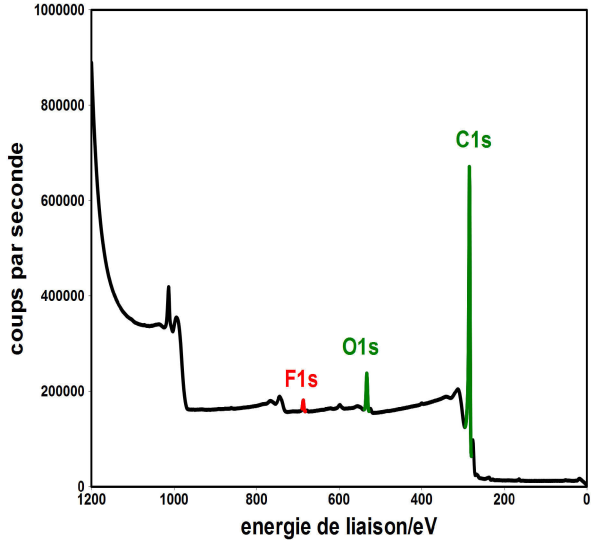
*Figure 48 : courbes ATG-SM enregistrées sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1} lors de la dégradation de carbone Vulcan XC72 non fonctionnalisé (**vert**), fonctionnalisé fluorobenzène (**rouge**). DTG relative à la dégradation de carbone fonctionnalisé fluorobenzène (- - - -).*

3.2.4) Étude de couches greffées au moyen d'analyse XPS

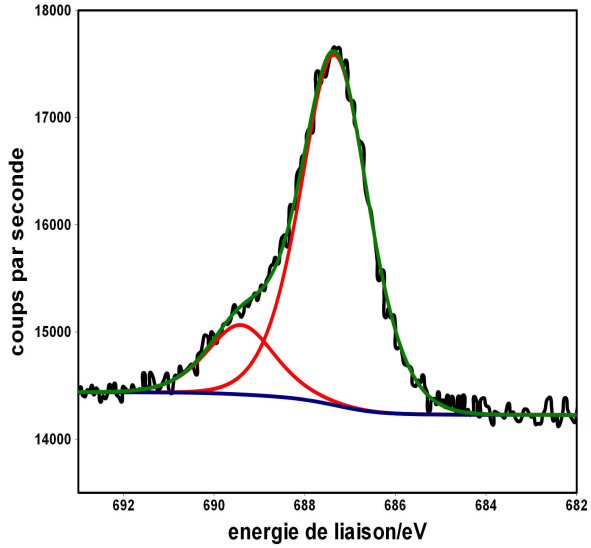
Les échantillons de carbone Vulcan fonctionnalisé par voie iodoniums par des groupements fluorobenzène et bromobenzène ont été analysés par XPS afin de connaître l'état de surface

des différents matériaux. Dans le cas du carbone Vulcan XC72 non modifié, les analyses XPS ne laissent apparaître les éléments fluor et brome que sous forme de traces (figure 49). En revanche, les analyses effectués sur les échantillons modifiés révèlent la présence de fluor et de brome caractéristique des fonctions greffées.

(a) spectre de survol d'un carbone fonctionnalisé fluorobenzène

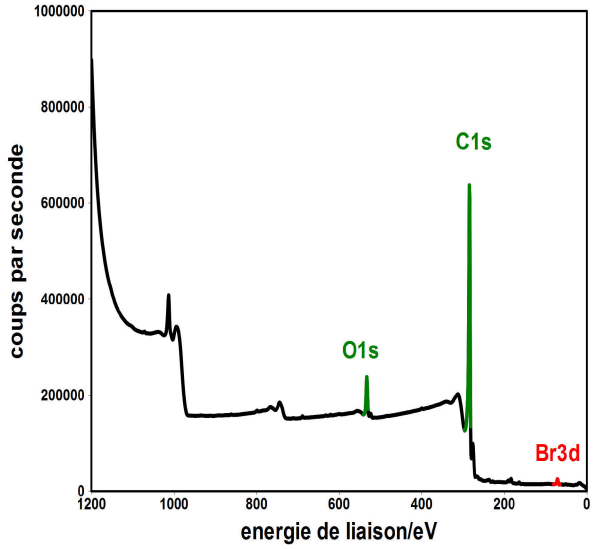


(b) spectre de niveau de coeur 1s du fluor pour l'échantillon de carbone fonctionnalisé fluorobenzène



(

c) spectre de survol d'un carbone fonctionnalisé bromobenzène



(b) spectre de niveau de cœur 3d du brome pour l'échantillon de carbone fonctionnalisé bromobenzène

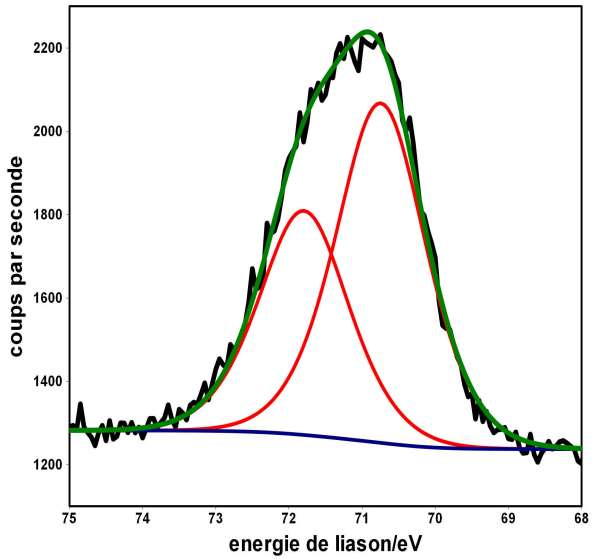


Figure 49 : spectres XPS relatifs aux survols et au niveaux de cœur 1s et 3d des échantillons de carbone fonctionnalisés fluorobenzène.

Dans le cas du carbone fonctionnalisé par des groupements fluorobenzène, les observations se sont focalisées sur les énergies de liaison relatives aux électrons de l'orbitale atomique 1s des

atomes de fluor (figure 49 (a)). La déconvolution du spectre de niveau de cœur 1s du fluor fait apparaître deux pics localisés à 687,4 et 689,6 eV. Ces pics correspondent à des atomes de fluor liés à un atome de carbone. Le pic aux alentours de 689 eV avait déjà été observé sur le carbone Vulcan non modifié, cependant sa présence n'est pas expliquée. D'un point de vue quantitatif, il est détecté 10 fois plus de fluor en surface du carbone modifié qu'en surface de l'échantillon de carbone non modifié.

Pour l'échantillon de carbone Vulcan modifié par des groupements bromobenzène le spectre de survol indique la présence de brome provenant clairement de la fonctionnalisation (figure 49 (c)), la surface de l'échantillon de carbone non modifié ne présentant pas de brome. Les énergies de liaison relatives au niveau de cœur 3d du brome ont été étudiées plus en détail, celles-ci peuvent être observée entre 68 et 78 eV (figure 49 (d)).

Outre les énergies de liaison permettant d'identifier les atomes de surface, cette analyse permet de quantifier la présence de l'élément considéré par rapport aux autres atomes présents. En effet, s'il n'est pas possible de calculer les taux de charge par XPS, il apparaît tout de même que les pourcentages atomiques des éléments fluor ou brome sont relativement faibles. Si l'on compare ces pourcentages à ceux des atomes d'azote mesurés pour un greffage de groupements nitrophényle par réduction d'ions diazonium ,il apparaît que le greffage est réalisé dans une quantité moindre. Les informations relatives aux pourcentages atomiques des élements de surface sont récapitulées dans le tableau 8.

Tableau 8 : pourcentage atomique des différentes espèces présentes en surface des différents échantillons étudiés, déterminés à partir des analyses XPS.

Éléments	Non-modifié (%.at)	Fluorobenzène (%.at)	Bromobenzène (%.at)	Nitrophényle (%.at)
C	93,7	93,2	93	82,9
O	5,8	5,4	5,9	12,7
N	0,2	0,2	0,2	4,4
F	0,1	1	0,2	x
Br	0	0	0,5	x
I	0	0,01	0,01	x
S	0,2	0,2	0,2	x

Cela donne donc des renseignements sur la relative difficulté de réalisation du greffage au moyens d'ions iodonium. Il est à noter qu'au cours de la fonctionnalisation il ne semble pas y avoir de greffage d'espèces issues de réactions parasites, comme par exemple un

réarrangement de l'iode lors de la dégradation d'ions iodonium. L'iode n'est trouvé qu'à l'état de traces. Or, les analyses XPS réalisées sur l'échantillon de carbone modifié par des groupements nitrophényle avaient clairement montré que des composés issus de réactions parasites apparaissaient (formation de ponts azoïque). En comparaison, les réactions de greffage initiées par des ions iodonium permettent un meilleur contrôle des espèces greffées sur le support.

4) Conclusions

Les différentes expériences présentées dans ce chapitre avaient pour objectif de montrer que les mécanismes de greffage, déjà bien connus pour les modifications de surface assistées par voie électrochimique, sont parfaitement transposables à des modifications de matériaux conditionnés sous forme de poudre sans apport extérieur d'électrons. Les différentes méthodes d'analyse (analyse élémentaire, XPS) prouvent la présence de ces groupements à la surface du matériau.

Les mesures réalisées par ATG-SM montrent que ces fonctions ont une bonne stabilité thermique (supérieure à 100°C), celle-ci seraient donc susceptible d'être utilisée dans des applications de type PEMFC.

Les différentes expériences avaient également pour objectif de montrer que ces fonctionnalisations pouvaient être effectuées avec un contrôle satisfaisant en terme de taux de charge. L'utilisation d'ions diazonium synthétisé par voie in-situ en milieu aqueux permet d'obtenir des poudres de carbone fonctionnalisées avec un bon contrôle sur le taux charge tout en étant très simple à mettre en œuvre. Les études de fonctionnalisation par un intermédiaire iodonium montrent clairement que ces ions peuvent être employés de la même façon que les diazonium, mais elles mettent également en avant les difficultés relatives à leur emploi.

Chapitre IV : Étude de couches greffées de groupements thiophénol

1) Problématique

L'un des problèmes majeurs posés par le fonctionnement des piles à combustible de type PEMFC est le vieillissement des couches actives. Des études menées sur ces systèmes montrent une diminution progressive de l'activité électrochimique tout au long de leur utilisation. Cette perte de performance électrocatalytique peut être causée par plusieurs phénomènes tels que la migration et la fusion des nanoparticules (frittage des particules), le mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening), la dissolution du catalyseur métallique ou encore la corrosion électrochimique du support.

1.1) Migration et fusion

La migration est un phénomène au cours duquel les nanoparticules se déplacent à la surface de leur support sous l'influence de la température ou d'un champ électrique[124][125][126]. Ce comportement est dû à la faible interaction entre les nanoparticules et la surface du support ainsi qu'à la relative instabilité des structures métalliques à l'échelle nanométrique (des énergies de surface élevées en regard de la masse et la taille de ces structures). Les nanoparticules tendent alors à former des agglomérats de plusieurs dizaines de nanoparticules. Ce type de structure présente une surface active moins élevée que la surface totale des nanoparticules de départ. Or, dans les systèmes électrochimiques tels que les PEMFC, seule la surface des nanoparticules est active pour la catalyse des réactions, l'agglomération entraine donc une perte de surface active.

Le phénomène de fusion correspond quant à lui à un réarrangement s'opérant au sein des nanoparticules polycristallines et des agglomérats formés lors du phénomène de migration.

Les nanoparticules polycristallines ont en leur sein plusieurs domaines de cohérence cristallins, séparés par des « joints de grains ». Lorsque celles-ci sont exposées à de hautes températures, un réarrangement au niveau de ces joints de grains se produit, induisant la croissance en taille des domaines cristallins les plus importants au détriment des plus petits.

Un phénomène similaire se produit dans les agglomérats de particules monocristallines liées entre elles.

L'agglomération des nanoparticules peut être observée sous gaz sec, cependant le phénomène est amplifié par différents facteurs, parmi lesquels la présence d'eau au sein de la couche active[126]. Il a été supposé que l'eau pénétrait dans la couche active et venait s'intercaler entre les particules et le support diminuant ainsi l'énergie de liaison Pt-C. Cette diminution d'énergie de liaison permettrait alors le déplacement des nanoparticules à la surface du support. L'eau étant un élément essentiel au fonctionnement du cœur de la pile à combustible (production d'eau à la cathode,nécessitée d'hydrater la membrane échangeuse de proton et l'anode), il semble donc difficile d'en limiter la présence.

Le chauffage sous atmosphère réductrice favorise également ce phénomène[124]. Un gaz tel que l'hydrogène s'adsorbe à la surface du platine et peut causer un réarrangement des nanoparticules, et ce dès 100°C seulement. L'augmentation de la taille des nanoparticules proviendrait alors d'une baisse de l'énergie de surface induite par l'adsorption de l'hydrogène qui faciliterait la fusion des nanoparticules.

Il est à noter que dans ces conditions, la migration des nanoparticules n'est pas influencée par le potentiel imposé et de ce fait peut ce produire aux deux électrodes. Le phénomène de migration est responsable d'une grande partie des pertes en surface active des catalyseurs utilisés dans les piles à combustible. Cependant, étant données les origines de ce phénomène, à savoir la relative instabilité des nanoparticules, celui-ci est auto-limitant : une fois que les nanoparticules sont stabilisées par accroissement de leur taille, le phénomène de migration/fusion n'est plus observé.

1.2) Redissolution du platine et "mûrissement d'Ostwald"

Le phénomène de dissolution du platine intervient lorsque il est exposé à de faibles pH ou à un potentiel élevé comme cela peut être le cas à la cathode d'une pile à combustible de type PEMFC[124][125][127][128]. Les études réalisées sur ce phénomène ont montré que les plus petites particules subissent principalement cette dissolution. En effet celles-ci présentent plus de défaut de surface que les plus grosses. Les atomes qui constituent ces défauts ont une plus faible coordination et sont plus faiblement liés à la structure du nanocristallite et vont donc pouvoir être oxydés plus facilement[125]. Cependant le processus de dissolution n'est pas à exclure pour les particules de grande taille car elles présentent également des défauts.

Le phénomène appelé "mûrissement d'Ostwald" est quant à lui une extension de ce phénomène de dissolution du platine. Il consiste en une dissolution de nanoparticule de faibles

tailles sous forme d'espèces ioniques et à la réduction des ions formés sur une nanoparticule de taille plus élevée située à proximité. Les conséquences sont alors équivalentes à celles de la migration/fusion des nanoparticules. Ceci entraîne la diminution de la surface active ainsi qu'un remaniement dans la répartition en taille des nanoparticules. Cela ce traduit par une diminution du nombre de particules de petites tailles (inférieure à 3 nm) et dans le même temps à une augmentation du nombre de particules de grandes taille[125]. De plus le platine redéposé crée de nouveaux défauts à la surface des nanoparticules, favorisant à leur tour la dissolution d'autres nanoparticules, ce qui expliquerait que ce phénomène ne soit pas auto-limité. En plus de diminuer la surface active du platine, le phénomène de redépôt entretient la dissolution.

Les mécanismes mis en jeu lors de la dissolution du platine ne sont pas clairement définis, mais de manière générale il est admis que le platine passe à l'état oxydé (fortement influencé par le potentiel imposé à l'électrode de la pile) en formant des oxydes ou des hydroxydes de platine qui à leur tour se dissolvent à cause du faible pH du milieu (utilisation d'un électrolyte acide) au sein des piles.

Les ions formés peuvent ensuite prendre différentes voies :

- Ces ions peuvent migrer à l'intérieur de la membrane polymère et être réduits par de l'hydrogène présent au sein de la membrane (conséquence du mécanisme de « crossover »);
- les ions peuvent se réduire sur d'autres particules de platine notamment lors du phénomène de « mûrissement d'Ostwald »;
- ils peuvent être entrainés par l'eau produite par la pile et évacué.

1.3) Corrosion du support

Le vieillissement de la couche active n'est pas limité au catalyseur, le support subit également des contraintes liées à l'imposition d'un potentiel d'oxydation[124][127][129][130] à la cathode, lesquelles sont amplifiées par les conditions rencontrées dans ces systèmes (présence d'eau, électrolyte acide...). La dégradation du support carboné libère les nanoparticules qui sont alors entrainées par le flux d'eau dans la pile à combustible. La dégradation du support trouve deux sources principales :

- Sous l'effet d'un potentiel d'oxydation le support se dégrade en CO_2 selon la réaction X[124].

$$C + 2\mathrm{H}_2O \rightarrow CO_2 + 4\mathrm{H}^+ + 4e^- \qquad (21)$$

Si cette réaction n'est en pratique observée qu'au delà de 0,8 V/ERH, des recherches effectué par Willsau et al. soutiennent que l'oxydation du support pourrait débuter à partir de 0,3 V/ERH[131] en formant, dans un premier temps, du monoxyde de carbone. Ce monoxyde de carbone étant formé à proximité des nanoparticules de platine, il s'adsorberait alors fortement à sa surface (CO_{surf}).

$$C + H_2O \rightarrow CO_{surf} + 2H^+ + 2e^- \quad (22)$$

Ce n'est que pour un potentiel compris entre 0,6 et 0,8V/ERH que ce monoxyde de carbone est oxydé en dioxyde de carbone.

$$CO_{surf} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (23)$$

- Une seconde voie de dégradation du support carboné à été observée, la réaction de gaz à l'eau. Celle ci est également catalysée par le platine présent au sein des couches actives.

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad (24)$$

Toutefois, cette réaction ce produit à plus faible échelle en regard de la réaction d'oxydation du support évoquée précédemment.

L'électrooxydation du support est surtout observée à la cathode car son potentiel de fonctionnement est proche du potentiel d'oxydation du carbone (800 mV/ERH). Mais cette réaction peut aussi avoir lieu à l'anode lorsqu'elle n'est pas assez alimentée en hydrogène[124]. Dans ce cas, dans les zones non alimentées, le potentiel de fonctionnement du catalyseur augmente jusqu'au potentiel d'oxydation du carbone.

1.4) Objectifs

Au vu de ces différents modes de dégradation il semble nécessaire de mettre au point des couches actives susceptibles de limiter ces phénomènes. La perte de surface active observée sur les catalyseurs de pile à combustible provient de plusieurs phénomènes, il semble donc difficile de trouver un traitement qui empêche à lui seul la dégradation des performances.

L'objectif choisi dans les travaux présentés dans ce chapitre consiste en la fonctionnalisation du support afin de limiter les phénomènes de migration et de frittage en renforçant les interactions entre le catalyseur métallique et le support carboné[132]. Pour cela des couches greffées de groupements thiophenol, réalisées sur carbone vitreux puis sur carbone Vulcan, ont été étudiées. La forte adsorption du soufre sur le platine devrait permettre de maintenir les nanoparticules de platine accrochées à ces supports modifiés, limitant ainsi la migration des nanoparticules et par extension leur fusion.

2) Fonctionnalisation du carbone

2.1) Greffage électrochimique sur carbone vitreux

La réaction de greffage a dans un premier temps été réalisée par voie électrochimique sur une électrode de carbone vitreux afin de déterminer le potentiel de réduction des ions 4-thiophenoldiazoniums. Le protocole est en tout point semblable à celui utilisé pour le greffage de groupements nitrobenzènes par réduction de l'ion diazonium correspondant. Le composé 4-aminethiophenol est introduit dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,5 $mol.L^{-1}$) avec une concentration de 1 $mmol.L^{-1}$. Deux équivalents molaires de nitrite de sodium sont ajoutés afin de former les ions 4-thiophenoldiazonium. La réduction des ions diazoniums est effectuée par voltammetrie cyclique en imposant une variation linéaire de potentiel de 50 $mV.s^{-1}$ entre 0,6 V/ECS à -0,2 V/ECS. Le voltammogramme obtenu est présenté sur la figure 50 (a).

Tout comme le voltammogramme enregistré lors du greffage de groupements nitrobenzène, celui-ci présente 2 pics de réduction, la réduction des ions diazoniums présente un pic de courant pour un potentiel de -0,2 V/ECS. Ce potentiel est nettement inférieur à celui mesuré lors de la réduction des ions nitrophényldiazonium (enregistré à 0,1 V/ECS). Ce bas potentiel de réduction pourrait être un handicap pour les futures réactions de greffage réalisées par voie spontanée. Le carbone Vulcan pourrait en effet ne pas être suffisamment réducteur vis à vis des ions 4-thiophenoldiazonium ce qui pourrait grandement défavoriser la réaction de greffage. Les expériences réalisées par Adenier et al.[133] montrent que l'obtention d'une couche greffée homogène par voie spontanée est favorisée par une augmentation de l'écart entre le potentiel de réduction de l'espèce diazonium et le potentiel de surface du matériau modifié. Nous verrons par la suite que si un potentiel de réduction plus bas limite le taux de charge maximal il est tout de même possible d'obtenir un recouvrement satisfaisant de la surface.

Les mesures effectuées en présence des molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure avant et après la modification de la surface l'électrode révèlent un fort blocage de la surface par les groupements thiophénol greffés (figure 50 (b)). Ces groupements induisent donc une forte résistance au transfert de charge sur les sites de réactions des molécules sondes. Ce résultat est similaire à celui déjà observés lors de la modification de la surface de carbone vitreux par des fonctions nitrophényle.

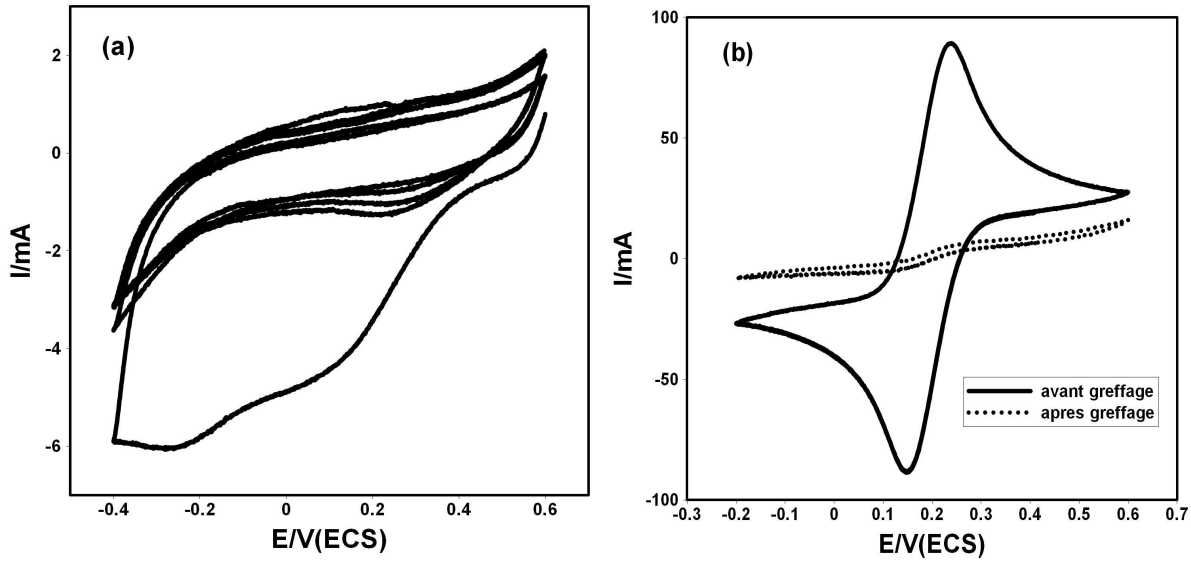


Figure 50 : voltammogrammes enregistrés (a) lors de la réaction de greffage électrochimique de groupements thiophenol sur une électrode de carbone vitreux en milieu acide chlorhydrique (0,5 mol.L^{-1}) et (b) en milieu aqueux (KCl, 0,1 mol.L^{-1}) sur une électrode de carbone vitreux avant et après greffage en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}). (T = 20°C, v = 50 mV.s^{-1})

Il à été montré que la résistance au transfert de charge induite par une couche greffée était très dépendante de la fonction terminale des groupements greffées[54]. La valeur de cette résistance est notamment influencée par le caractère acido-basique, hydrophile ou hydrophobe des fonctions terminales. Les fonctions -SH et -NO2 ayant des caractéristiques similaire dans ces domaines, le fort blocage de la surface dans les deux cas laisse penser que les concentrations de surface en groupements greffés sont proches. Le bas potentiel de réduction des ions 4-thiophenoldiazonium ne défavoriserait donc pas la réaction de greffage.

2.2) Greffage sur poudre de carbone

2.2.1) Préparation de supports fonctionnalisés

La fonctionnalisation du support est effectuée à partir du sel de 4-thiobenzenediazonium synthétisé *in situ*. Le greffage sur le support se produit dans la solution de synthèse, sans étapes de séparation ou de purification[54][57]. Le mode opératoire est le suivant :

Dans un bêcher, 100 mg de 4-aminothiophénol sont dissouts dans 50 millilitres d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,5 mol) à laquelle 200 mg de carbone Vulcan XC72 sont ensuite ajouté et mis en suspension dans la solution. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant l'ajout de 250 mg de nitrite de sodium afin de produire les ions 4-thiophénoldiazonium. La réaction de greffage est alors menée sous agitation pendant 24 heures. Une fois le greffage terminé, le support est filtré sous vide puis lavé par trois fractions

de 30 mL d'acétone et deux fractions de 50 ml d'eau avant d'être récupéré et séché dans une étuve à 75°C pendant 24 heures.

Ce mode opératoire permet la synthèse du supports avec le taux de charge en thiophénol maximal pour un greffage spontané car tous les réactifs sont en larges excès par rapport au carbone Vulcan XC72. Trois autres échantillons de carbone modifié ont également été réalisés en reprenant le même protocole de synthèse, mais en faisant varier les quantités de 4-aminothiophénol et de nitrite de sodium introduites dans le mélange réactionnel. Le but est cette fois de contrôler le taux de charge en groupements thiophénol greffés. L'effet du taux de charge sur le comportement des couches actives pourra ainsi être étudié.

Une solution mère concentrée (0,2 mol.L^{-1}) de 4-aminothiophénol est tout d'abord préparée. Un volume différent de cette solution, dépendant du taux de greffage visé, est prélevé pour chacun des trois échantillons de carbone. Ainsi, 187 µl, 382 µl et 585 µl de solution mère de 4-aminothiophénol sont ajoutés au mélange réactionnel afin d'obtenir des échantillons de carbone Vulcan XC72 présentant des taux de charge respectif de 2%, 4%, et 6%.

2.2.2) Analyse élémentaire

Les mesures réalisées par analyse élémentaire sur les différents supports permettent d'obtenir le pourcentage massique du soufre au sein de l'échantillon r et donc d'avoir une estimation de la quantité de groupements thiophénol greffés. Les résultats de ces analyses dans le cas d'un carbone XC72 non modifié et de supports modifiés présentant le taux maximum de greffage de groupements thiophénol (8% en masse) et présentant un taux de greffage intermédiaire (4 % en masse) sont consignés dans le tableau 9. Ils montrent qu'un échantillon de carbone vulcan XC72 non modifié ne contient pas de soufre ou dans des proportions inférieures au seuil de détection de l'appareil et que le taux de greffage peut être maîtrisé par le contrôle des conditions expérimentales. Il est à noter que la somme des pourcentages massiques n'est pas égale à 100, tout simplement à cause de la présence d'autres éléments au sein des échantillons (l'oxygène par exemple).

L' échantillon de carbone modifié présente un pourcentage atomique en soufre de 1,1% pour un taux de charge nominale en groupements thiophenols de 4%. cette valeur correspond à un taux de greffage massique de thiophénol de 3,5 % proche de la valeur nominale recherchée. Pour l'échantillon modifié en présence d'un large excès d'ions diazonium le pourcentage atomique en soufre de 2,3% correspond à un taux de greffage massique de thiophénol de 8 % (cet échantillon sera désigné comme présentant un taux de charge maximal en groupements thiophénol).

Tableau 9 : résultats des analyses élémentaires effectuées sur différents supports carbonés.

Echantillon	carbone (% massique)	souffre (% massique)	groupements thiophénol (% massique)
Carbone vulcan XC72 non modifié	95,2	0	0
Vulcan XC72 modifié avec des fonctions thiophenol (taux de charge nominal :4%)	95,1	1,1	3,5
Vulcan XC72 modifié thiophenol (large excès de 4-aminethiophénol)	88,8	2,3	7,8

Le taux de charge maximal s'élève donc à 8% en masse, ce qui est faible en regard du résultat obtenu lors de l'expérience de greffage de groupements nitrophényle pourtant réalisée dans des conditions identiques. Il semble donc bien que le potentiel de réductions des ions 4-thiophénoldiazonium ait une influence lors de la réaction de greffage spontané. La réduction de ces ions étant rendue plus difficile, les réactions parasites en sont d'autant plus favorisées. Toutefois, ce taux de charge correspond à une concentration de surface en espèces greffées de $2{,}4.10^{-10}$ mol.cm^{-2} (en considérant une surface spécifique du carbone Vulcan de 250 m^2.g^{-1}). Dans le cas de groupements nitrophényle une telle concentration de surface correspond à plus d'une monocouche de groupements greffés. Les taux de charge en groupements thiophénol sont donc raisonnable pour percevoir les effets des fonctions thiols sur les couches catalytiques.

2.2.2) Analyse ATG-SM

L'échantillon de carbone fonctionnalisé possédant un taux de charge maximum en groupements thiophénol (estimé à 8% par analyse élémentaire) a été étudié au moyen de l'analyse thermogravimetrique afin de connaître les températures de dégradation des couches greffées. L'analyse d'un échantillon de carbone non-fonctionnalisé servira de comparaison pour ces expériences. Les échantillons ont été analysés sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) en appliquant une rampe de température de 10°C.min^{-1} pour des températures allant de 25°C à 900°C. La courbe ATG représentée sur la figure 51 (a) montre plusieurs phases de dégradation. En se concentrant sur la courbe dérivée de l'analyse thermogravimétrique (DTG) dans la gamme de température de 0 à 400°C (figure 51 (b)), outre la perte d'eau enregistrée entre 50°C et 100°C, il est possible d'observer une première perte de masse à partir de 200°C-250°C. Cette perte de masse étant limitée (2% de la masse totale de l'échantillon), il ne s'agit pas d'une destruction totale de tous les groupements greffés. Cette première phase de dégradation est suivie d'une autre, plus importante à partir de 300°C, qui précède la

combustion complète du support carboné. Ces résultats sont donc très proches de ceux obtenus avec les groupements nitrophényle. Dans le cas des groupements nitrophényle, l'explication de ces deux phases considérait alors que la dégradation des groupements greffés avait lieu immédiatement après l'oxydation des fonctions terminales des groupements nitrophényle[57]. Dans le cas des groupements thiophénol greffés, il est possible que les fonctions thiols s'oxydent à différents degrés et soit rejetées dans les gaz de combustion indépendamment du reste du groupement.

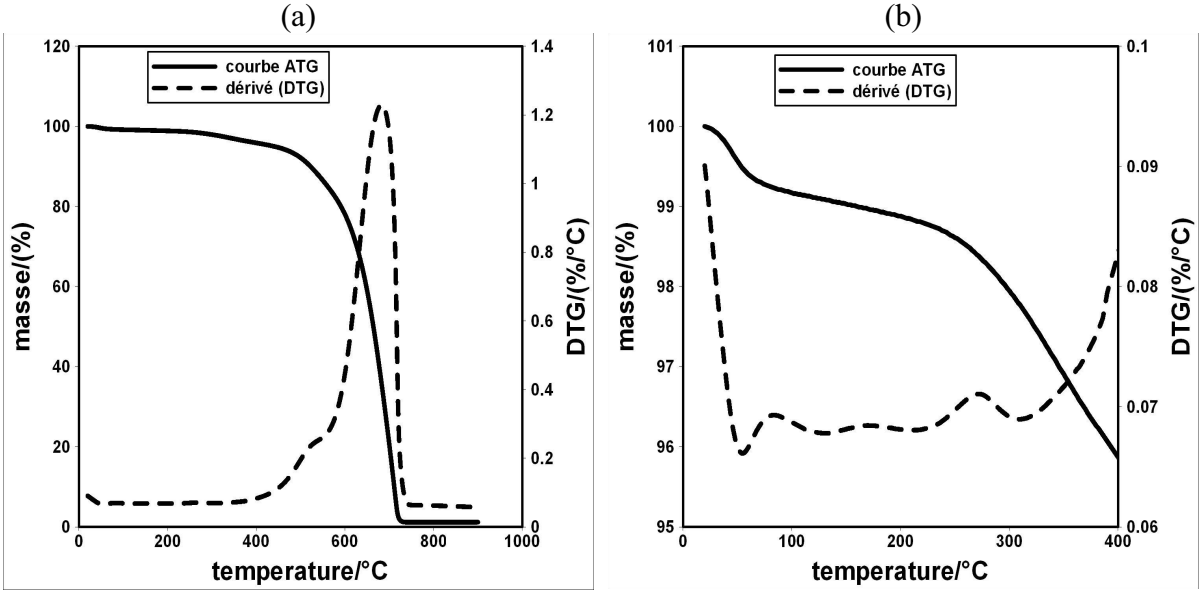


Figure 51 : analyses thermogravimétrique réalisées sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) (a) d'un échantillon de carbone vulcan fonctionnalisé par des groupements thiophenol présentant taux de charge estimé à 8% (10°C.min^{-1}), (b) agrandissement du graphe sur la gamme de température allant de 0 à 400°C.

Les données ATG-SM récoltées lors de l'analyse de ces mêmes échantillons permettent d'affecter les pertes de masses observées lors de la dégradation des couches greffées aux composés de dégradation. L'objectif de ces mesure est d'évaluer la viabilité des supports modifié par des groupements thiophénol pour un usage en pile à combustible. Ces mesures sont réalisées avec un suivit de différents rapports masse/charge, correspondant à l'eau (m/z = 18), au dioxygène (m/z = 32), au sulfure d'hydrogène (m/z = 34), au dioxyde de carbone (m/z = 44) et au dioxyde de soufre (m/z = 64). Les résultats des ces expériences sont consignés sur la figure 52.

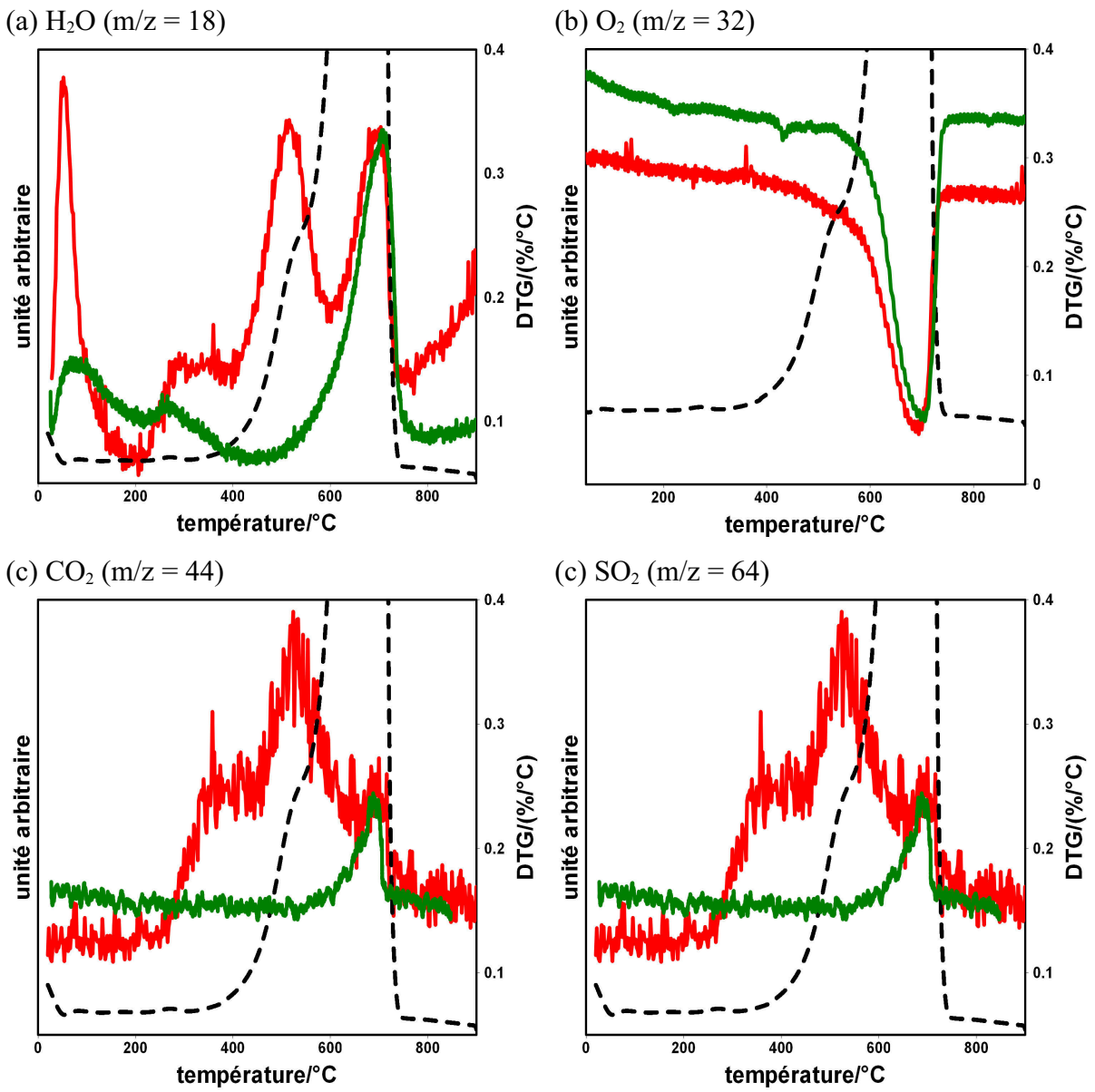


Figure 52 : analyse ATG-SM réalisée sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1}, pour des échantillons de carbone vulcan fonctionnalisés par des groupements thiophenol (——) et non fonctionnalisé (——) et courbe DTG relative à l'échantillon de carbone Vulcan modifié (- - -).

Le suivit de la formation de sulfure d'hydrogène en fonction de la température n'était pas concluant : si il est possible que les fonctions terminales du thiophénol se dégradent sous cette forme, le signal correspondant est parasité par des sorties en dioxygène possédant un isotope 18 de l'oxygène et ayant donc le même rapport masse sur charge.En revanche, l'étude des signaux relatifs à la production d'eau et de dioxyde de soufre renseignent sur les mécanismes de dégradation :

- Le produit de dégradation le plus intéressant est le dioxyde de soufre. Les analyses réalisées sur l'échantillon de carbone fonctionnalisé montrent trois vagues de

dégradation : la première débute peu après 200°C avec un maximum à 350°C, la seconde apparaît à 550°C et enfin une troisième vague est observée à 700°C, en même temps que la destruction du support carboné. L'échantillon de carbone Vulcan XC72 non fonctionnalisé ne montre quant à lui qu'un seul pic provenant de la formation de ce composé à 700°C.

Pour les deux échantillons, le dioxyde de soufre observé à 700°C peut provenir du procédé de fabrication du noir de carbone à partir d'hydrocarbures qui peuvent contenir des traces de soufre. Il est également possible que le signal observé soit un artefact lié à une surpression dans la chambre d'analyse du spectromètre de masse, due à la combustion rapide du support carboné

- Pour le suivi de la production d'eau, outre les pertes déjà observées à 50, 200 et 700°C pour un carbone non fonctionnalisé, un pic apparait à 500°C. Cette perte d'eau peut être liée à la combustion de l'hydrogène présent sur les groupements thiophenol, durant la dégradation des groupements cet hydrogène ce recombine avec l'oxygène pour former des molécules d'eau.

Le recoupement de ces informations laisse supposer que la dégradation des couches greffées s'effectue selon deux modes distincts. Le premiers mode serait une dégradation des fonctions terminales entre 200 et 350°C, le second entrainerait la perte intégrale des groupements thiophénol peu avant la combustion du support (550°C). Cette hypothèse est renforcée par l'absence de sortie d'eau entre 200 et 350°C, ceci indique que la fonction phényle du groupement thiophenol n'est détruite qu'à plus haute température.

Comme il à été supposé précédemment, Ces analyses montrent donc que les couches greffées sont stables pour des températures inférieures à 200°C et qu'elles sont donc utilisables dans des systèmes de pile à combustible de type PEMFC dont les températures de fonctionnement actuellement de l'ordre de 70°C-100°C devront être augmentées dans le futur vers 150°C-200°C.

2.2.3) Analyses des poudres de carbone fonctionnalisées par XPS

L'analyse XPS permet de connaitre l'état de surface d'un échantillon de carbone modifié par des groupements thiophenol. Les spectres de survol de deux échantillons de carbone ont été réalisés sur une poudre de carbone Vulcan XC72 non modifiée et sur une poudre de carbone Vulcan XC72 modifiée par un taux de charge maximal en groupements thiophenol (figure 53). L'analyse sur l'échantillon de carbone Vulcan XC72 non modifié n'a montré la présence de soufre que sous forme de traces, alors que l'analyse réalisée sur le Vulcan XC72

modifié par greffage de groupements thiophenol révèle la présence de soufre en quantité significative.

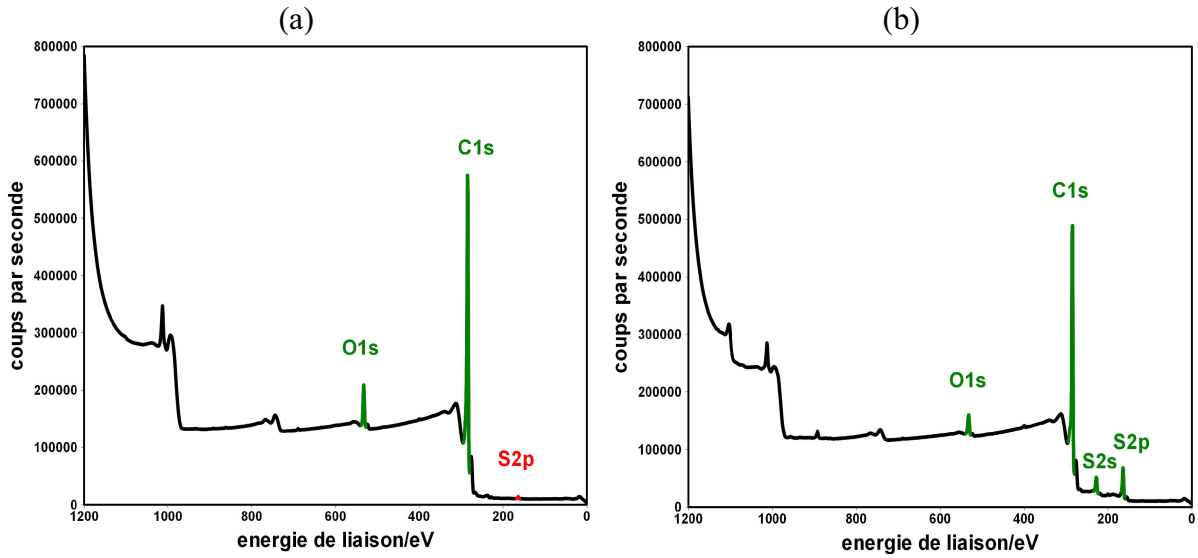


Figure 53 : spectres de survol de deux échantillons de poudre de carbone Vulcan (a) non modifiée, (b) modifiée par des fonctions thiophenol.

Afin d'obtenir davantage d'informations, le spectre du niveau de cœur 2p du soufre a été observé plus attentivement. Les premières analyses réalisées sur un échantillon de carbone fonctionnalisé avec un taux de charge maximum en fonctions thiophenol montrent deux pics très prononcés (figure 54 (a)) à 163 eV et 168 eV, correspondant respectivement au soufre sous forme de thiol et au soufre sous différentes formes oxydées. Les fonctions thiols et les fonctions oxydées sont présentes en proportions équivalentes, or les seuls réactifs soufrés introduits sont les composés 4-aminethiophenol, ces fonctions oxydées proviendraient donc d'une réaction parasite. Il à été envisagé que l'ajout de nitrite de sodium était responsable de l'oxydation partielle des fonctions thiol et un autre protocole de fonctionnalisation a donc été mis au point afin de vérifier cette hypothèse et de limiter ce phénomène. De nouveaux échantillons ont été préparés avec la même quantité d'amine par rapport à la masse de substrat Vulcan XC72 à fonctionnaliser mais avec une quantité moins élevée de nitrite de sodium (le rapport $n(NaNO_2)/n(amine)$ a été diminué de 2 à 1,2) et en fractionnant son introduction au sein du mélange réactionnel en plusieurs ajout sur une durée totale de 35 minutes (huit ajouts au rythme d'un ajout toutes les cinq minutes) afin de ne jamais avoir une concentration de nitrite trop importante dans le milieu réactionnel. Ce nouveau protocole de greffage à permis une nette augmentation du taux de charge en groupements thiophenol. Le taux de charge de ce nouvel échantillon, mesuré par analyse élémentaire, a été établi à 16,9%.

Cette élévation du taux de charge maximal est probablement liée à un meilleur contrôle de la production d'ions diazonium. Lors de l'expérience précédente, un excès de nitrite de sodium (2 équivalents molaire) a été ajouté directement au milieu réactionnel et l'intégralité du réactif 4-aminothiophénol a réagit très rapidement pour former les ions 4-thiophenoldiazonium. La concentration trop élevée en ions diazonium et la difficulté de réductions de ces ions auraient favorisé les réactions parasites se produisant au sein de la solution (oxydation des fonctions thiol). En procédant à des ajouts contrôlés de nitrite de sodium, on modère la concentration des ions diazonium présents en solution, limitant alors la cinétique des réactions parasites au profit la réaction de greffage. L'analyse XPS du niveau de coeur 2p du soufre est réalisée sur un échantillon de carbone Vulcan XC72 fonctionnalisé (taux de charge en groupements thiophenol = 17%) avec ce nouveau protocole. Le spectre XPS correspondant à cet échantillon est présentée sur la figure 54 (b). La déconvolution du spectre représentée sur la figure 54 (b) rend compte de la présence de fonctions soufrées sous différents états d'oxydation, tel que SO et SO_3 : une partie des fonctions thiols est donc toujours oxydée même avec ce nouveau protocole. Néanmoins la proportion de ces fonctions oxydées a nettement diminuée et 85% des groupements greffées sont des groupements thiophénol. La réaction de greffage à donc pu être optimisée aussi bien en terme de taux de charge qu'en terme de qualité de la couche greffée.

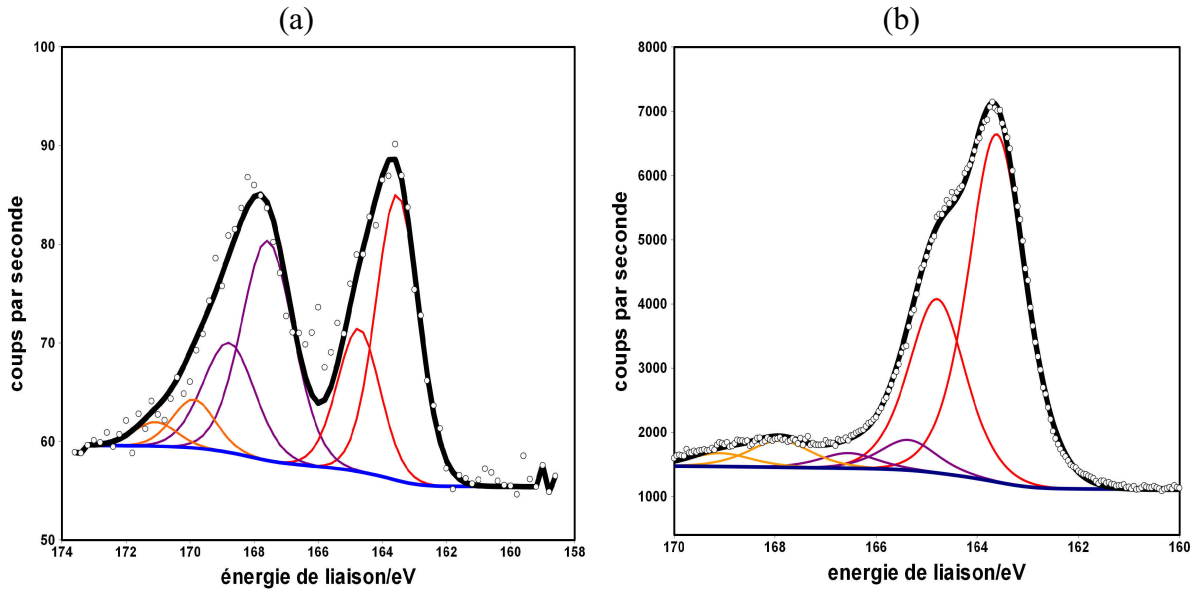


Figure 54 : spectre du niveau de cœur 2p du soufre pour des échantillons de carbone Vulcan fonctionnalisé thiophénol, (a) avec un ajout non contrôlé de $NaNO_2$ et (b) avec un ajout contrôlé de $NaNO_2$.

2.3) Préparation de nanoparticules de platine dispersées sur supports modifiés

2.3.1) Préparation des poudres catalytiques

Afin de mesurer l'influence des couches de thiophénol greffées, des poudres catalytiques ont été préparées à partir de supports de carbone Vulcan modifiés. Des nanoparticules de platine ont été préparées par la méthode de microémulsion « water in oil ». Ces catalyseurs sont déposés sur différents supports carbonés. Pour cette série de mesures, les supports utilisés sont une poudre de carbone Vulcan XC72 non modifiée et deux poudres de carbone modifiées par des groupements thiophenol avec des taux de charge de 4% et 8% en masse. Pour chacun de ces échantillons, la quantité de platine déposée est calculée afin de satisfaire à ce rapport :

$$\frac{m_{platine}}{m_{carbone}+m_{platine}}=0,4 \qquad (25)$$

Ce rapport est utilisé car il correspond à des conditions optimales entre activité électrochimique et dispersion du catalyseur pour une application directe en pile à combustible :

- pour un rapport moins élevé la quantité de platine est insuffisante et force l'utilisation d'une trop grande quantité de poudre catalytique. La couche active déposée sur l'électrode est de ce fait trop épaisse et l'activité catalytique chute à cause de la mauvaise diffusion des espèces électroréactives;
- pour un rapport plus élevé la quantité de platine en surface du carbone est trop importante et sa dispersion à la surface du support devient problématique.

Les poudres catalytiques vont être étudiées par différentes méthodes de caractérisation. Pour ces différentes mesures les échantillons étudiés sont nommés :

- Pt-CVNM pour l'échantillon de platine déposé sur un support de carbone Vulcan XC72 non-modifié;
- Pt-CVSH4 pour l'échantillon présentant un taux de charge en groupements thiophenol à 4% en masse;
- Pt-CVSH8 pour l'échantillon présentant un taux de charge en groupements thiophenol de 8% en masse.

2.3.2) Vérification du taux de charge en platine par ATG-SM

Les trois échantillons de platine supportés sur carbone sont caractérisés au moyen de l'ATG-

SM afin de vérifier si la quantité de platine est conforme à celle attendue et également afin de savoir si les groupements greffés sont encore stables en présence d'un catalyseur dans le domaine de température de fonctionnement d'une pile à combustible. En effet, les analyses thermogravimetrique sur des poudres catalytiques montrent que la réaction de combustion du support est catalysée par la présence de platine[134]. Le support se dégradant à une température inférieure en présence de platine, il est donc possible que les couches greffées se dégradent également à une température plus basse.

Tout d'abord, les taux de charge en platine des différents échantillons sont donnés dans le tableau 10, les résultats montrent qu'ils sont tous équivalents, et qu'il sont tous légèrement inférieurs à ceux attendus. Les nanoparticules de platine sont, lors de leurs formation, entourées par une couche de tensioactif qui rend le contact platine-carbone difficile et qui ne permet pas une bonne accroche des particules métalliques sur le support. Certaines de ces nanoparticules sont entrainées par le solvant lors de l'étape de filtration qui précède la phase de nettoyage et d'élimination de ce tensioactif, ce qui explique ces résultats.

Tableau 10 : taux de charges en platine pour les différents échantillons recueillit par ATG

échantillons	Charge massique de platine
Pt-CVNM	36,00%
Pt-CVSH4	35,50%
Pt-CVSH8	36,00%

Sur la figure 55 est représentée la courbe ATG, mesurée lors d'une variation linéaire de température (10°C.min^{-1}) entre 25°C et 800°C sous air (50 mL.min^{-1}), relative à une poudre catalytique dont le support est modifié. Elle montre la bonne tenue en température des groupements greffés, même en présence de platine. La dégradation des groupements intervient à une température équivalente à celle observée pour un échantillon sans platine. Le signal en spectrométrie de masse correspondant à la formation de SO_2 montre tout de même une accélération du phénomène de dégradation. Une perte de masse autour de 150°C peut également être observée, celle-ci correspond à la destruction de résidus de la synthèse microémulsion « water in oil » (essentiellement des traces du tensioactif).

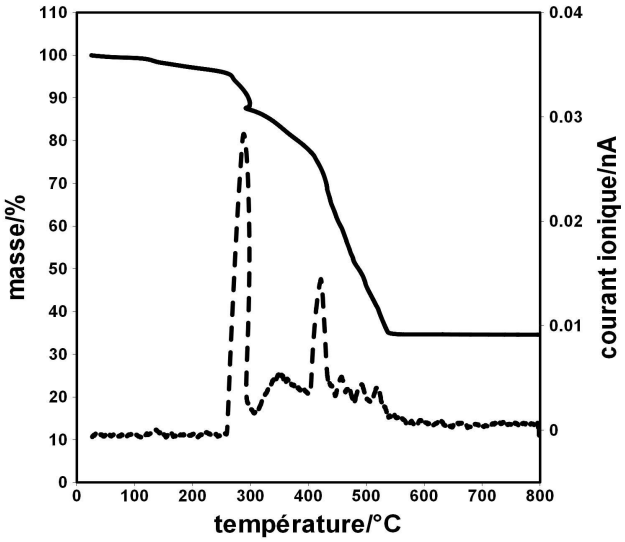


Figure 55 : courbe ATG-SM réalisée sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10 °C.min^{-1}, relative à l'échantillon Pt-CVSH4 avec suivi de la formation de dioxyde de soufre par spectrométrie de masse (m/z = 64).

2.3.3) Microscopie électronique

Afin de pouvoir comparer les poudres catalytiques entre elles, des analyses au microscope électronique en transmission ont été réalisées. Les données récoltées permettent d'obtenir une estimation de la taille moyenne des nanoparticules déposées sur chaque support et également de disposer d'informations sur leur dispersion. Ces informations sont importantes pour les analyses futures qui seront basées sur la comparaison des trois échantillons vis à vis des phénomènes de vieillissement. Ces phénomènes induisant une augmentation des tailles moyennes des particules ainsi qu'un regroupement de celle-ci, il est essentiel que les différents échantillons présentent au départ des caractéristiques similaires[124].

Les résultats présentés sur la figure 56 montrent des dispersions et des tailles de nanoparticules comparables pour les trois échantillons. La fonctionnalisation des support n'a donc pasd'influence sur la dispersion.

Les histogrammes représentant la fréquence d'occurrence des nanoparticules en fonction des tailles mesurées montrent que pour les trois échantillons 75% des nanoparticules ont des tailles comprises entre 1 et 5 nanomètres. De plus la plupart des particules mesurées ayant une taille supérieure à 5 nm sont en fait des agglomérats de nanoparticules, qui lors des comptages sur les images MET sont difficiles à séparer.

Le calcul des tailles moyennes des nanoparticules (en intégrant les agglomérats) aboutit à des valeurs très proches pour chacun des échantillons; les tailles moyennes sont comprises entre 3 et 4 nm.

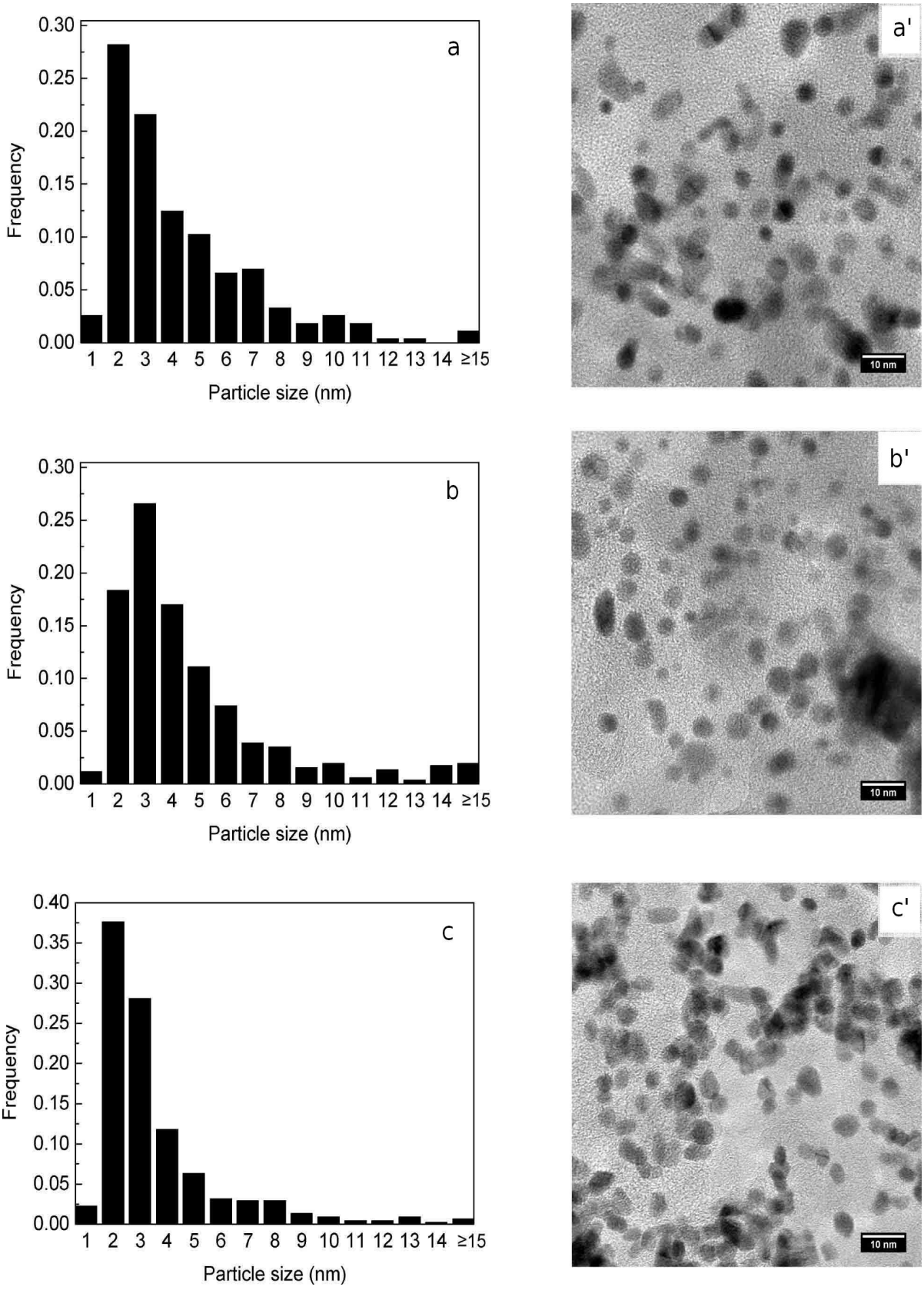


Figure 56 : distributions en taille des nanoparticules et images TEM représentatives pour les différents échantillons, (a) et (a') Pt-CVNM , (b) et (b') Pt-CVSH4 , (c) et (c') Pt-CVSH8.

3) Caractérisation de la modification de l'interaction platine/support induite par le carbone fonctionnalisé thiophenol

3.1) Caractérisation par voltammetrie cyclique

Le phénomène de vieillissement électrochimique est induit lors de l'imposition d'un potentiel à la la couche active (électrode) de la pile pendant son fonctionnement, ce vieillissement se déroule sur plusieurs centaines d'heure. Pour le simuler dans un temps relativement court une série d'expériences a été menée par voltammétrie cyclique en imposant à une électrode, sur laquelle une encre catalytique est déposée, un grand nombre de cycles électrochimiques (2000 cycles) entre deux potentiels.

3.1.1) Préparation de l'expérience

L'expérience a été menée au moyen d'un système électrochimique à trois électrodes. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'acide perchlorique (0,1 $mol.L^{-1}$) et l'électrode de référence est une ECS plongée dans une solution de KCl saturée (utilisation d'un pont de luggin pour séparer les deux électrolytes). Un embout de carbone vitreux est utilisé comme électrode de travail, celui-ci est préalablement poli et une quantité connue de catalyseur y est déposée sous forme d'encre avant d'être séchée sous flux d'azote.

Avant chaque expériences, un cyclage de nettoyage est imposé à l'échantillon afin d'éliminer toutes traces d'impuretés provenant de la synthèse des nanoparticules et de l'environnement ambiant lors du stockage. Notamment, le nettoyage des nanoparticules effectué par voie chimique directement après la synthèse, ne permet pas d'enlever la totalité de ce tensioactif et une partie de celui-ci reste en surface du catalyseur. Les quantités de Brij 30 restantes ne sont pas négligeables puisque les mesures ATG montrent que celui-ci représente 1 à 2% de la masse de la poudre catalytique. L'imposition d'un fort potentiel d'oxydation (supérieur à 1 V/ERH) entraine la formation d'oxydes à la surface du platine qui vont à leur tour oxyder les éléments organiques présent à la surface. Un prétraitement est donc réalisé par application de 20 cycles de voltammetrie cyclique à l'électrode entre 0,05 et 1,45 V/ERH à la vitesse de 50 $mV.s^{-1}$. Ces cycles de nettoyage ne seront pas pris en compte lors des expériences de vieillissement futures consistant à mesurer la surface actives des catalyseurs en fonction du temps.

3.1.2) Description de l'expérience et mesures effectuées

Le vieillissement est réalisé sur 2000 cycles électrochimiques entre deux limites de potentiels, avec une variation linéaire de potentiel de 50 $mV.s^{-1}$, la limite inférieure étant fixée à 50

mV/ERH pour toutes les mesures. Dans le cadre de cette série d'expérience c'est la limite supérieure de potentiel qui est déterminante et trois valeurs différentes ont été étudiées qui devrait en théorie induire trois comportements différents de vieillissement :

- tout d'abord, la limite supérieure de potentiel a été fixée à 800 mV/ERH afin d'éviter la formation d'oxydes sur la surface du catalyseur et de défavoriser le phénomène de dissolution du platine. Ainsi, cette mesure devrait permettre d'observer un vieillissement très limité induit uniquement par la fusion d'agglomérats de particules déjà présents avant les analyses;
- puis, la limite supérieure de potentiel a été fixée à 1200 mV/ERH, ce qui correspond à une forte oxydation au sein de la couche active, induisant une dissolution du catalyseur et donc un vieillissement prononcé;
- enfin, la limite supérieure de potentiel a été fixée à 1000 mV/ERH, lequel correspond plus au potentiel de cathode d'une PEMFC. Cette limite de potentiel, qui implique la formation d'oxydes en surface du platine, met en jeu un vieillissement auquel participent les phénomènes de dissolution, mais de façon moins prononcée que dans le cas précédent.

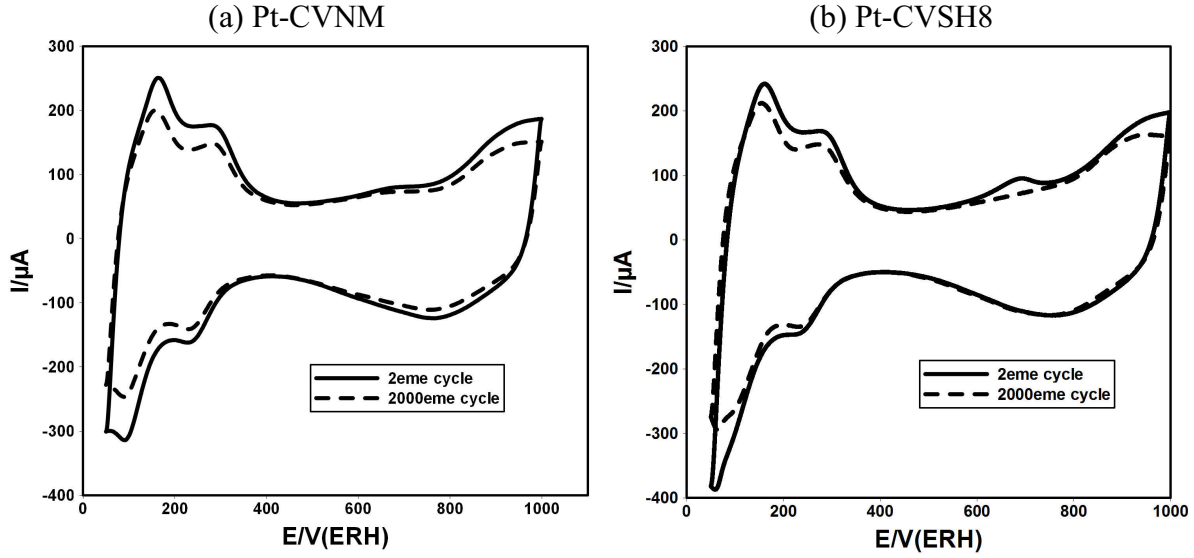


Figure 57 : superposition de deux cycles de voltammetrie cyclique enregistrés entre 0,05 et 1 V/ERH en milieu acide perchlorique (0,1 mol.L^{-1}) au 2eme cycle et au 2000eme cycle pour (a) un dépôt d'encre Pt-CVNM et (b) un dépôt d'encre Pt-CVSH8. (T = 20°C, v = 50 mV.s^{-1})

Les mesures effectuées à partir de ces voltammogrammes sont des calculs de surface active de platine. L'évolution de la surface active est suivie en intégrant la charge coulombienne mise en jeu lors de la réaction de désorption de l'hydrogène des site de platine de surface. La

charge électrique récupérée pour la réaction de désorption de l'hydrogène sur une électrode de platine polycristalline a été évaluée par d'autres auteurs[135][136] à 210 $\mu C.cm^{-2}$.

Il est donc possible d'estimer une surface active à partir des voltammogrammes tracés. A titre d'exemple, la figure 57 (a) présente le 1er et le 2000ème voltammogrammes relatifs à l'échantillon Pt-CVNM, enregistrés au cours de l'expérience de vieillissement réalisée entre 0,05 V/ERH et 1 V/ERH. Cet exemple illustre parfaitement l'évolution de la surface active observée en fonction du nombre de cycles voltammétriques.

A partir des mesures de surface active, l'évolution de cette dernière, exprimée en perte de surface active relative par rapport au cycle de départ, peut être représentée .

Dans un premier temps, les surfaces actives de chacun des échantillons étudiés ont été mesurées et comparée en début d'expérience afin de s'assurer que la présence de groupements thiophenol sur le support n'avait pas d'influence sur l'activité du catalyseur, laquelle pourrait provenir, notamment, d'un éventuel empoisonnement du platine par le soufre. Les résultats obtenus sont : $43 m^2.g^{-1}$ pour l'échantillon Pt-CVNM et $45 m^2.g^{-1}$ pour les échantillons Pt-CVSH4 et Pt-CVSH8. Ces valeurs, très proche pour les différents échantillons, montrent que les couches greffées de thiophénol n'affectent pas la surface active du catalyseur et le transfert électronique.

3.1.3) Mesures réalisées avec une variation de potentiel allant de 50 à 800 mV/ERH

Cette expérience à pour but de connaître l'influence des couches greffées sur le phénomène de migration des nanoparticules exclusivement. En effet à ce potentiel les autres phénomènes induisant un vieillissement prématuré de la couche active sont limités (dissolution du platine, Ostwald ripening, corrosion du support). Néanmoins, ce bas potentiel de fonctionnement pose certains problèmes, notamment à cause de la présence de polluants au sein de la couche active. Le carbone utilisé est un charbon actif et de ce fait est susceptible d'adsorber des substances : des résidus de synthèse peuvent subsister dans la poudre catalytique, le Nafion liquide rajouté à l'encre pour assurer la cohésion de la couche active est en suspension dans des alcools aliphatiques et enfin, même si elle est très élevée, la pureté du gaz de dégazage de l'électrolyte permettant d'y éviter la dissolution de dioxygène n'est pas de 100%.

Même après le nettoyage électrochimique effectué en début d'expérience, ces polluants (des composés organiques pour la plupart) pourraient s'adsorber sur le platine et provoquer une baisse de la surface active. Ce phénomène, observé pour tout les échantillons, sera d'autant plus important que le temps d'expérience sera long. En effet, pour oxyder ces polluants il est nécessaire d'appliquer un potentiel supérieur à 800 mV/ERH pour former des oxydes de

platine de surface; dans le cas contraire, même si la quantité de polluants est faible, elle sera toujours supérieure à ce que la surface de platine pourra adsorber (surtout en considérant qu'un apport continu d'impuretés a lieu), et la surface du platine sera de plus en plus bloquée. Cette baisse de surface active n'étant pas liée à la migration des nanoparticules elle représente une source d'erreur pour les résultats de l'expérience.

Pour ces raisons, une phase de nettoyage, telle que décrite dans le paragraphe précédent, a été réalisée en fin de vieillissement électrochimique afin de procéder à une mesure de surface active. Cette phase de nettoyage a conduit à obtenir une mesure de surface active supérieure à celle observée en fin d'expérience, confirmant les hypothèses précédentes concernant l'empoisonnement de la surface de platine.

Tableau 11 : perte relative de surface active du platine calculée après 2000 cycles de vieillissement électrochimique pour les différents catalyseurs.

Échantillons	Catalyseur
Pt-CVNM	14,00%
Pt-CVSH4	11,10%
Pt-CVSH8	4,80%

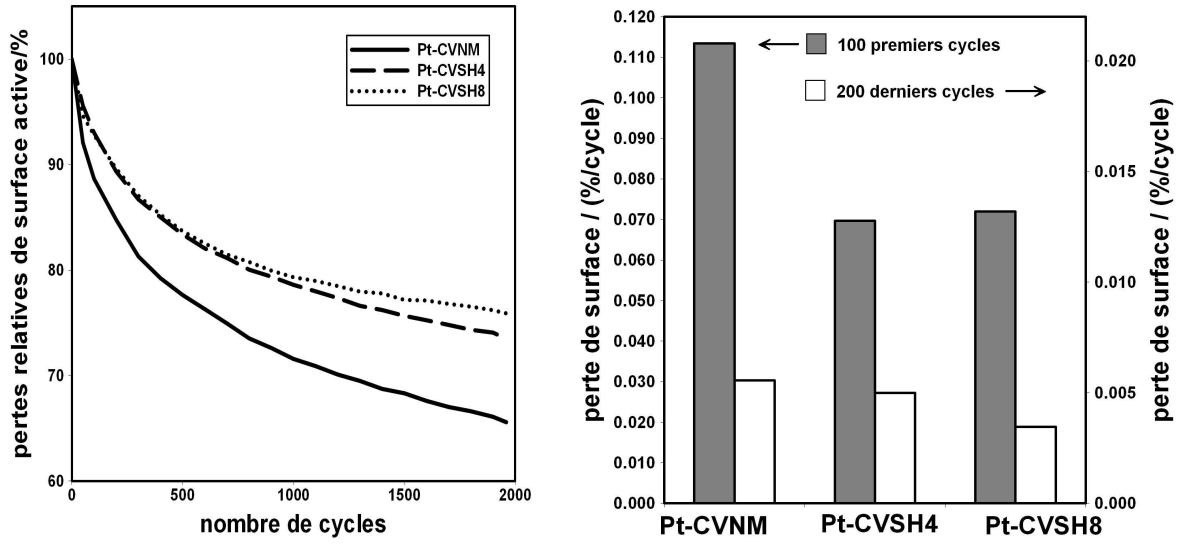
Les résultats consignés dans le tableau 11 rendent compte des pertes relatives de surface active calculées à partir du voltammogramme correspondant au 2000ème cycle pour les trois différentes couches actives. Ils indiquent que le frittage des nanoparticules de platine est limité par l'utilisation des supports traités par greffage de thiophénol. En effet, le catalyseur déposé sur le support non modifié a perdu 14% de sa surface active contre 11% pour le catalyseur Pt-CVSH4 et environ 5% pour le catalyseur Pt-CVSH8. Ceci montre donc à la fois que la fonctionnalisation a un effet notable sur le comportement des couches actives, notamment face au phénomène de migration des nanoparticules, et que cet effet est directement lié à la quantité d'espèces greffées sur le support.

3.1.4) Mesures réalisés pour une variation de potentiel allant de 50 à 1000 mV/ERH

La valeur limite de 1000 mV/ERH à été choisie car à ce potentiel les pertes en surface active liées au phénomène de dissolution et à la migration des nanoparticules sont du même ordre de grandeur.

L'évolution de la surface active relative en fonction du nombre de cycles pour les trois catalyseurs étudiés est présentée sur la figure 58. Comme lors de l'expérience précédente, c'est

le catalyseur déposé sur le support non modifié qui enregistre les pertes de surface active relative les plus importantes. La perte finale en surface relative est de 34% pour le catalyseur Pt-CVNM, contre 26% et 24% respectivement pour les catalyseurs Pt-CVSH4 et Pt-CVSH8. L'effet du taux de charge en groupements thiophénol, s'il est limité par rapport à l'expérience précédente reste tout de même visible, la perte en surface active est en effet moins importante pour l'échantillon Pt-CVSH8.



(a) (b)

Figure 58 : évolution de la surface active relative (a) au cours du cyclage en potentiel entre 50 et 1000 mV/ERH (milieu aqueux [$HClO_4$] = 0,1 mol.L^{-1}, v = 50 mV.s^{-1}); (b) vitesse de perte de surface active pour les 100 premiers et 200 derniers cycles.

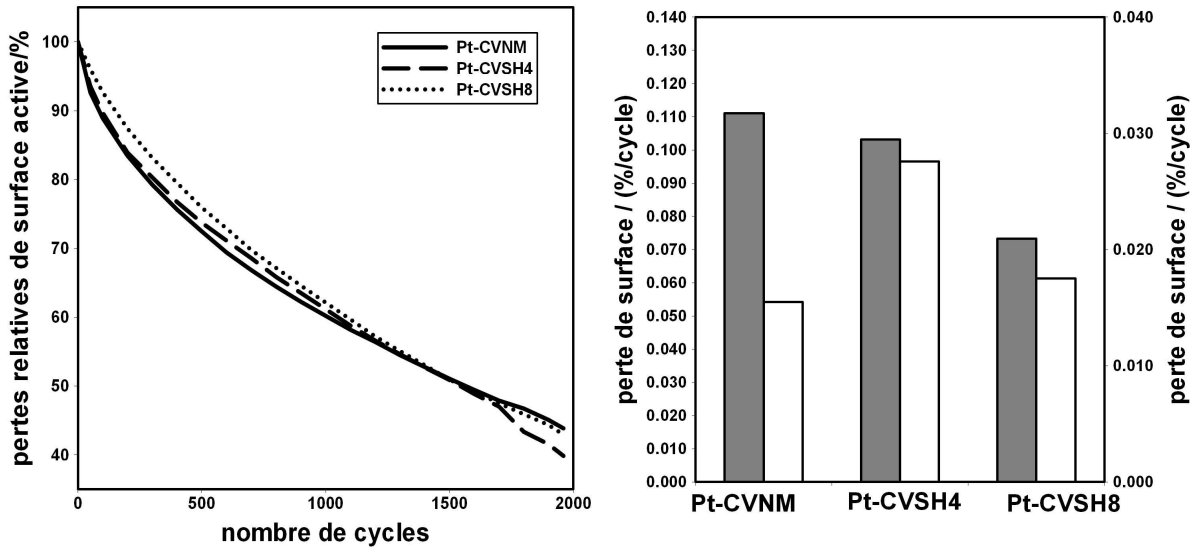
La figure 58 (b) rend compte de l'évolution des pertes de surface active au cours des 100 premiers cycles et des 200 derniers cycles pour les différents échantillons. La surface active diminue plus rapidement pour l'échantillon Pt-CVNM tant en début qu'en fin d'expérience. La comparaison des deux autres échantillons montre les résultats les plus intéressants. Les vitesses de pertes mesurées sur les 200 derniers cycles sont plus importante pour l'échantillon le moins chargé en groupements thiophenol. Il peut donc être supposé que l'échantillon Pt-CVSH4 va , si l'on continuait l'expérience de cyclage, subir des pertes en surfaces actives plus importante que celles subies par l'échantillon Pt-CVSH8, renforçant ainsi l'écart entre eux. Les mesures effectuées avec cette limite supérieure de potentiel montrent un effet considérable des groupements greffés sur l'évolution de la surface active au cours du vieillissement, et cela alors même que le phénomène de dissolution est important.

3.1.5) Mesures réalisés pour une variation de potentiel allant de 50 à 1200 mV/ERH

Pour ces mesures de vieillissement, les phénomènes de dissolution et de corrosion sont prépondérants vis à vis de la migration des nanoparticules. Comme il à été dit précédemment, la fonctionnalisation du support par les groupements thiophénol ne peut avoir d'influence que sur le phénomène de frittage. Toutefois, le fait d'imposer un potentiel élevé permet d'observer le comportement des supports modifiés vis a vis de la corrosion électrochimique.

Si la présence de groupements thiophénol en surface du carbone n'a pas, *a priori*, de raisons de favoriser la corrosion du carbone, une réaction d'oxydation est toutefois observée entre 0,6 et 0,7 V/ERH (Figure 57 (b)). Cette réaction correspond à la réaction d'oxydation de fonctions hydroquinone[29] qui est également observée dans le cas de l'échantillon Pt-CVNM, mais à une plus faible ampleur (Figure 57 (a)). La présence de fonctions participant à des réactions d'oxydo-réduction à la surface du support pourrait alors accélérer le processus de corrosion du support.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 59 (a). Le premier constat qui peut être fait est que les pertes de surface active finale sont équivalentes pour les trois échantillons (entre 55% et 60%).



(a) (b)

Figure 59 : (a) évolution de la surface active relative au cours du cyclage en potentiel entre 50 et 1200 mV/ERH (milieu $HClO_4$, v = 50 $mV.s^{-1}$) ; (b) vitesse de perte de surface active pour les 100 premiers et 200 derniers cycles.

La figure 59 (b) représente les vitesses de décroissance de la surface active moyenne pendant les 100 premiers cycles et les 200 derniers cycles. En début d'expérience, la présence de groupements thiophenol semble limiter très légèrement le vieillissement, peut-être grâce à une

limitation du frittage des nanoparticules. Par contre, en fin de mesure, la surface active décroit sensiblement plus rapidement que lors de l'expérience précédente réalisée entre 50 et 1000 mV / ERH. Les trois échantillons présentent cette fois-ci un comportement similaire en fin d'expérience. L'échantillon Pt-CVSH4 montre un vieillissement plus important avec une décroissance subite de la surface active après 1800 cycles qui peut être lié à la corrosion du support.

Globalement, ces résultats indiquent que la fonctionnalisation du support ne permet pas de réduire la vitesse de dissolution du platine. En terme de corrosion du support, l'échantillon présentant le taux de charge le plus important en groupements thiophenol ne semble pas subir plus de dégradations que l'échantillon Pt-CVNM. La comparaison de l'évolution de la double couche des différents voltammogrammes ne révèle pas de pertes majeures. La perte importante subit par l'échantillon Pt-CVSH4 après 1800 cycles ne serait pas déterminante pour conclure à une plus faible résistance face à la corrosion des support modifiés. Il est donc tout à fais possible que ces carbone modifiés conservent les mêmes propriétés vis à vis de la corrosion électrochimique que le carbone vulcan non modifié.

3.2) Caractérisation par DRX sous contrôle de température

Les études portant sur les anodes de piles à combustible ont montrées que la présence de dihydrogène et l'imposition de hautes températures (supérieure à 100°C) favorisent la mobilité des nanoparticules à la surface du support induisant un frittage accru des nanoparticules[137].

En effet, en favorisant le déplacement des nanoparticules, le regroupement de celles-ci est facilité et elles peuvent alors fusionner. Le fait de réduire la mobilité des nanoparticules va donc influer directement sur l'effet de leur fusion et donc par extension sur les tailles des domaines de cohérence cristallins observés par diffraction de rayons X. Afin de comparer au mieux le comportement des différentes couches actives vis à vis du phénomène de frittage, des analyses par DRX ont été réalisées dans un environnement simulant les conditions de fonctionnement d'une anode d'une PEMFC.

3.2.1) Description des mesures effectuées

La technique d'analyse de diffraction des rayons X est couramment utilisée dans l'étude de matériaux nanostructurés. Les diffractogrammes obtenus par cette méthode ne donnent d'informations que sur les matériaux présentant des domaines de cohérences cristallin à large échelle (de l'ordre du nanomètre). Ils permettent notamment de remonter aux tailles de domaines de cohérence cristallins des particules déposées sur les différents supports carbonés

en appliquant la formule de Debye-Scherrer[138] (equation 26).

Les tailles des domaines de cohérence cristallins (L_v) sont calculées au moyen des données récupérées sur les diffractogrammes de chaque échantillon, notamment les données relative au plan (111) du platine (diffractant les rayons X avec un angle $2\theta = 40°$). Les tailles mesurées par cette méthode ne peuvent pas être considérées comme étant les tailles des nanoparticules mais comme des tailles de cristallites présents au sein des nanoparticules.

$$L_v = \frac{k\lambda}{\beta_{2\theta}\cos(\theta)} \qquad (26)$$

L_v : taille moyenne des cristallites
k : facteur de forme, il varie en fonction de la méthode de détermination de la largeur du pic, ici il est égale à 0,94[129].
λ : longueur d'onde des rayons X émis, ici celle ci correspond à la raie d'émission Cu $K\alpha_1$ (1,54056 Å).
$\beta_{2\theta}$: largeur à mi-hauteur du pic de diffraction relative au plan cristallin (111) du platine.
θ : angle de déviation calculé

Cette méthode permet donc de quantifier le processus d'agglomeration-fusion des nanocristallites lors du phénomène de frittage, impliquant une augmentation des tailles des domaines de cohérences cristallins.

Les mesures sont effectuées dans une chambre sous atmosphère et à température contrôlées. Un échantillon de poudre catalytique (quelques milligrammes) est déposé dans l'anfractuosité usinée dans une lame de Kanthal. Cette lame est placée dans une chambre haute température (Anton PAAR HTK16) dont l'atmosphère est purgée avec un mélange H_2/He (3%/97%). La variation de la taille des nanocristallites en fonction du temps est étudiée à une température de 200°C sous la même atmosphère réductrice H_2/He sous un débit de 300 mL.min^{-1}.

Le choix de cette température se justifie par plusieurs aspects. Même si le processus de frittage peut être initié à plus basses températures (dès 50°C), une température plus élevée permet d'amplifier le phénomène et de le rendre plus visible. De plus, cela permet de se mettre dans des conditions de vieillissement accéléré tout en menant l'expérience à une température qui reste envisageable dans le cas du futur cahier des charges pour le fonctionnement des PEMFC (de 150°C à 200°C[139]). Enfin, Cette température reste suffisamment basse pour que les groupements greffés sur la surface carbonée soient suffisamment stables en présence de platine. Les différents échantillons sont placés durant 5 heures dans ces conditions et des mesures de diffraction des rayons X sont effectuées à intervalle régulier. Les profils de diffraction sont enregistrés sur une gamme 2θ de 30° à 60° et l'acquisition de tout le diffractogramme prend 183 s.

3.2.2) Analyse des échantillons

Les contributions des différents plans cristallins sont identifiées et isolées par déconvolution des diffractogrammes recupérés. Des fonctions Lorentziennes sont utilisées pour cette déconvolution (figure 60 (a)) et le calcul de la taille des cristallites est effectué à l'aide de la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant au plan cristallin (111) du platine. Il est donc possible de dégager une valeur moyenne des tailles des domaine de cohérence à intervalle régulier. L'augmentation de la taille moyenne des domaines de cohérence cristallin ce traduit par un resserrement de la largeur à mi-hauteur du pic (figure 60 (b)).

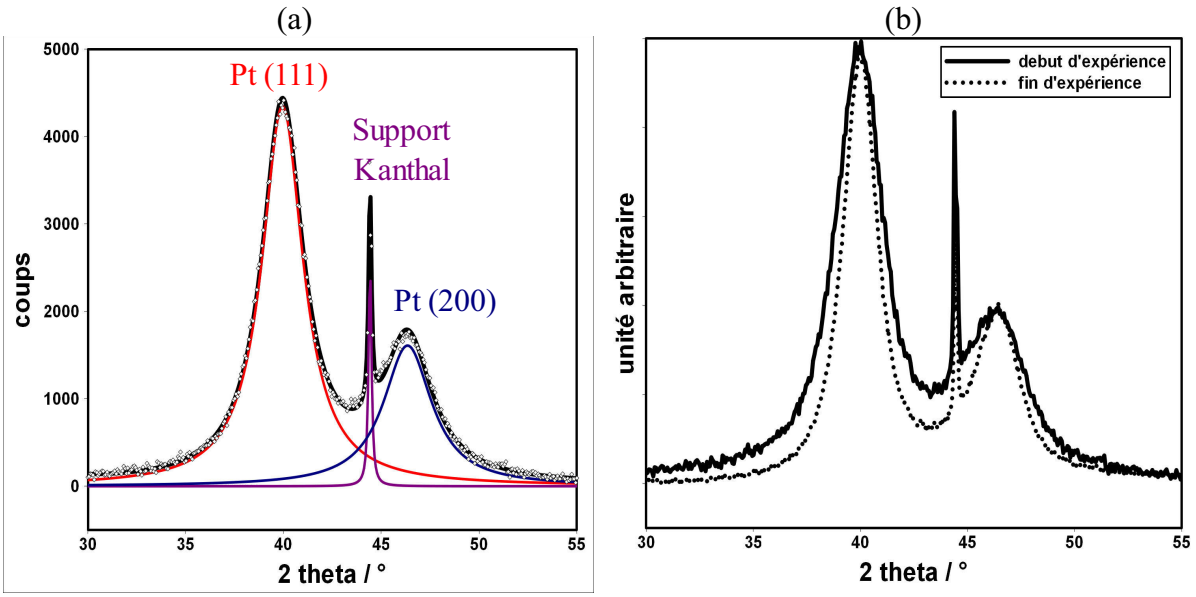


Figure 60 : (a) diffractogramme partiel et courbes de déconvolution relatifs à l'échantillon Pt-CVNM en début d'expérience. (b) Comparaison pour l'échantillon Pt-CVNM des diffractogrammes réalisée en début d'expérience et après 5 heure de traitement à 200°C sous atmosphère réductrice.

Les mesures effectuées avant l'imposition de température et de l'atmosphère réductrice montrent que les tailles des cristallites de départ sont comparables (3,1 nm pour Pt-CVNM et 3,5 pour Pt-CVSH4 et Pt-CVSH8). Par la suite, les tailles moyennes des cristallites calculées tout au long de l'expérience seront normées par rapport à la taille moyenne initiale, ceci permet de visualiser l'augmentation relative de leur taille sur les différents support étudiés (figure 61), que l'on peut dénommée le facteur de taille. Pour chacun des échantillons, la taille moyenne des particules est stable pendant environ 3000 secondes. Puis une seconde phase est observée durant laquelle ces tailles moyennes de cristallite augmentent de manière significative.

La première phase, durant laquelle les nanoparticules semblent stables pourrait provenir d'un

phénomène d'activation du mécanisme de frittage des nanoparticules de platine[128]. Il faut en effet fournir une certaine quantité d'énergie pour initier la migration des nanoparticules et ce n'est qu'une fois que celles-ci s'agglomèrent que les domaines de cohérence cristallins peuvent croître.

Les tailles des domaines de cohérence en fin d'expérience permettent de conclure sur l'influence de la fonctionnalisation. En effet pour l'échantillon Pt-CVNM le facteur de taille est égale à 1,35 indiquant que la taille des critallites a augmenté de 35%, tandis que cette taille n'a augmenté que de 26% et 17% pour les échantillons Pt-CVSH4 et Pt-CVSH8 respectivement.

Si la méthode utilisée ne rend compte que de la croissance des cristallites et pas de la diffusion des particules sur le support, il est tout de même possible d'émettre certaines conclusions de manière indirecte. Tout d'abord, le fait que les facteurs de taille finaux soient différents pour les trois catalyseurs, indique que la fusion des agglomérats préexistants de cristallites ou le réarrangement à l'intérieur de particules polycristallines dans les échantillons initiaux ne sont pas les seuls phénomènes observés ici. En effet, les analyses MET et DRX ont montré que les trois échantillons avaient des tailles de particules, une dispersion des particules et des tailles de cristallites équivalentes. Il semble donc que l'augmentation en taille des cristallites résulte de la fusion des agglomérats de cristallites ou de particules qui se forment eux même à partir de la migration des particules. Les différences observées en ce qui concerne l'évolution en taille des cristallites rendent donc bien compte de l'influence des groupements thiophénol sur les interactions platine-support. La fonctionnalisation permet bien de limiter la migration des nanoparticules intervenant lors du phénomène de frittage.

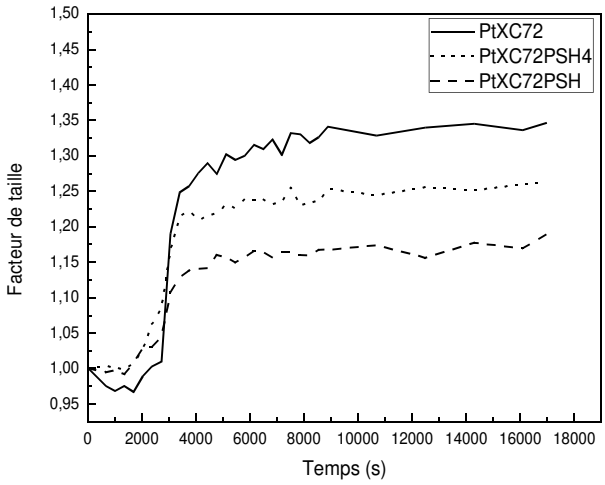


Figure 61 : analyse en DRX réalisée à 200°C sous atmosphère contrôlée H_2 (3%)/He (97°%) relatant l'évolution de la taille des particules pour les différents catalyseurs : Pt-CVNM; Pt-CVSH4; Pt-CVSH8.

4) Conclusions

Les expériences réalisées dans ce chapitre avaient pour objectif de renforcer les interactions platine-support par la modification de surface de carbone vulcan XC72. Pour cela, une modification du support carboné a été effectuée par greffage de groupements thiophénol par voie de réduction spontanée d'ions 4-thiophenoldiazonium. Ces groupements ont été choisi en raison de la forte interaction du soufre avec le platine afin d'immobiliser les nanoparticules sur le support.

Dans un premier temps, des mesures ont été réalisées afin de caractériser le support seul au moyen de l'analyse élémentaire, de l'ATG-SM et de l'XPS. Les résultats de ces analyses ont permis tout d'abord d'améliorer le protocole utilisé lors de la réaction de greffage par voie spontanée, puis de montrer que les taux de charge en groupements greffés étaient bien conformes à ceux attendus. Il en résulte que la proportion de groupements gréffés peut être contrôlée en maîtrisant les conditions expérimentales. Enfin, il a été montré que ces couches greffées étaient stables jusqu'à des températures d'au moins 200°C.

Dans un second temps, les analyses ont été réalisées sur les poudres catalytique en les soumettant à un environnement et à des conditions de température proche de celle que l'on rencontre dans les piles à combustible, ou qui correspondent au futur cahier des charges de fonctionnement. Pour cela des mesures ont été réalisées par voltammétrie cyclique et par DRX en température sous atmosphère contrôlée. Les catalyseurs déposés sur des supports modifiés par des groupements thiophénol ont montré une meilleure stabilité vis à vis des phénomènes de frittage électrochimiques et thermiques habituellement observés sur les poudres catalytiques classiques. Ces résultats s'expliquent par le renforcement de l'interaction platine-support *via* un pot moléculaire qui maintient les nanoparticules accrochées au support.

Chapitre V : Amélioration de la gestion de l'eau au sein des piles à combustible par modification du support carboné

1) Problématique

La gestion de l'eau au sein des couches actives est un aspect important à maîtriser dans le cadre de l'optimisation des performances électriques des piles à combustible à membrane polymère électrolyte. Dans ce type de système, l'eau est un produit des réactions se produisant aux électrodes et un élément essentiel pour assurer la bonne conduction ionique de l'électrolyte polymère. Suivant le point de fonctionnement de la pile et l'électrode considérée, il faut donc soit l'évacuer soit la conserver. Dans les deux cas les enjeux sont différents au sein du même système et ceci mène souvent à des problèmes complexes. L'eau doit être évacuée de la couche active pour éviter les phénomènes de noyage et être transférer vers la membrane électrolytique pour favoriser son hydratation, et ceci au sein de zones proches de quelques micromètres.

1.1) La gestion de l'eau aux électrodes

Si la production d'eau par la pile n'est pas un problème en soi, sa présence en trop grande quantité dans les électrodes rend l'approvisionnement de la couche active en réactifs délicat, notamment dans le cas où ces réactifs sont apportés sous forme gazeuse. Ce phénomène est appelé « flooding » ou encore inondation de la couche active. La cathode des piles à combustible à électrolyte acide est plus particulièrement touchée par ce phénomène, puisque cette électrode est le siège de la réduction de l'oxygène aboutissant à la formation d'eau. L'eau est également transportée de l'anode à la cathode sous l'effet d'entrainement électro-osmotique dû à la migration des protons solvatés, amplifiant ainsi le phénomène. Dans les faits, l'accumulation d'eau sous forme liquide est la principale cause de limitation au transport d'oxygène jusqu'aux catalyseurs de la cathode[140].

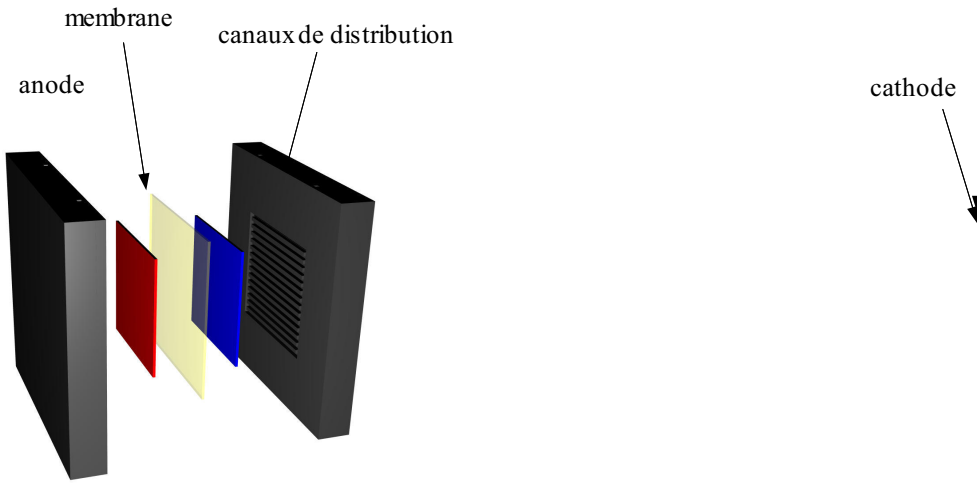


Figure 62 : représentation schématique (a) d'une pile à combustible, (b) d'un assemblage membrane électrode.

L'évacuation de l'eau en surplus se fait normalement au niveau des canaux de circulation des gaz[141] (figure 62), dans lesquels le flux d'oxygène qui circule à la cathode entraine l'eau vers l'extérieur de la pile. Différentes techniques sont employées pour optimiser l'évacuation de l'eau :

- le débit d'oxygène ou d'air alimentant la cathode peut être augmenté, de cette manière le plus grand volume de gaz emporte avec lui plus d'eau[140];
- la pression de gaz imposée au niveau des électrodes peut être augmentée. Cette surpression permet à l'eau d'être évacuée soit par les canaux d'évacuation des gaz, soit vers la membrane (celle-ci devant être hydratée pour fonctionner de manière optimale).
- l'optimisation de la quantité de téflon utilisée dans la fabrication de la couche de diffusion rend le matériau hydrophobe, favorisant ainsi l'expulsion de l'eau vers les canaux.

Le problème de l'inondation des électrodes a motivé un grand nombre de recherches. Ces études portent sur la modélisation du phénomène que ce soit au niveau de la couche de diffusion[142][143] ou de la membrane[144], ou bien encore sur la conception de nouveaux « designs » de piles à combustible[144]. Certaines s'intéressent plus particulièrement à la gestion de l'eau au niveau de la couche active[146][147]. Étant intercalée entre la couche de diffusion et la membrane échangeuse de proton, sa modification pourrait améliorer considérablement la gestion de l'eau au cœur de la pile.

1.2) La gestion de l'eau au niveau de la membrane

L'eau est nécessaire au fonctionnement des PEMFC en assurant l'hydratation de la membrane électrolyte. Ce besoin d'eau se pose notamment pour les membranes de type Nafion, membranes conductrices de cations très communément utilisées dans les systèmes de piles à combustible, afin d'assurer une bonne conductivité ionique à ce matériau. La membrane Nafion est produite à partir de monomères perfluorés de vinyléther possédant des fonctions terminales acide sulfonique[148]. Ce polymère possède la structure finale décrite sur la figure 63.

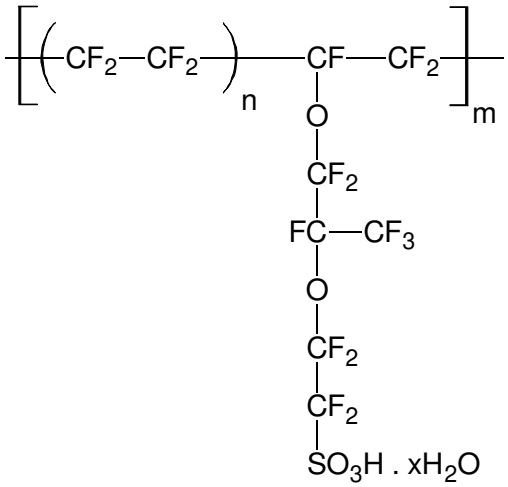


Figure 63 : formule développée de la membrane électrolyte polymère Nafion.

La structure interne de la membrane Nafion est peu connue, néanmoins des études réalisées par microscopie électronique et par diffusion aux petits angles de neutrons et de Rayons X ont permis de déterminer que la conduction ionique au sein de la membrane pouvait être réduite au modèle de Gierke[148] (figure 64).

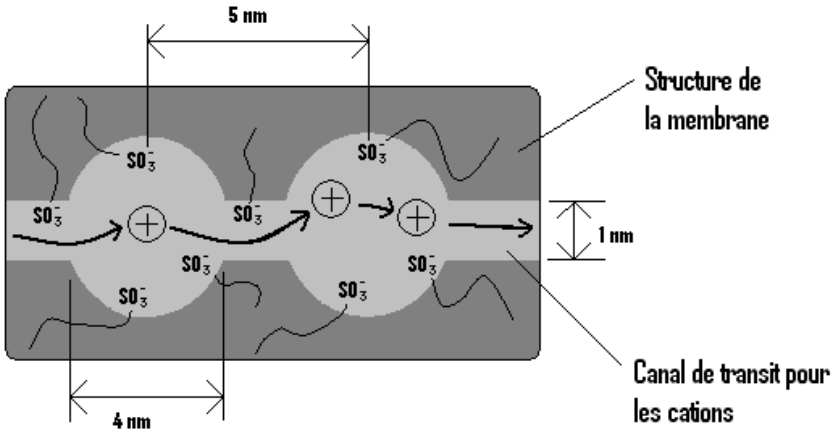


Figure 64 : représentation schématique du modèle de Gierke, disposition particulière des terminaisons ionique lors de l'hydratation du polymère.

Les charges ioniques sont agrégées dans des « clusters » qui communiquent entre eux par l'intermédiaire de canaux conducteurs ioniques lorsque la membrane est mise en présence d'un solvant polaire. Ces canaux permettent la diffusion des cations au sein de la membrane qui devient, dès lors, conductrice.

Pour obtenir une répartition homogène de l'eau au sein de la membrane, son apport doit être assuré au niveau des deux électrodes :

- à l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogène ne produit pas d'eau, l'hydrogène doit donc être humidifié avant son introduction dans le compartiment anodique. Cet apport est réalisé en faisant passer le dihydrogène à travers un humidificateur consistant généralement en un bain thermostaté au travers duquel le gaz circule, l'eau est alors entrainée par le gaz. La température du bain permet de moduler la quantité d'eau apportée vers la membrane.
- à la cathode, l'eau est produite par la réaction de réduction de l'oxygène. La proximité du site de réaction avec la membrane permet la diffusion de l'eau vers vers cette dernière.

1.3) Objectifs

Les problèmes de gestion de l'eau diffèrent selon l'électrode considérée. A l'anode, le manque d'eau peut engendrer un assèchement local de la membrane conductrice de proton. Au contraire, à la cathode, la production d'eau en continu liée à la réaction de réduction de l'oxygène peut « noyer » le catalyseur. La fonctionnalisation du support carboné peut permettre la régulation des apports ou des rejets d'eau au niveau de l'assemblage membrane/électrodes. Le greffage de groupements fonctionnels hydrophiles ou hydrophobes sur les supports de catalyseurs pourrait selon les cas augmenter ou au contraire diminuer la concentration en eau aux abords de la membrane ou des couches actives. Les fonctions sélectionnées pour la réalisation de ces supports modifiés sont les fonctions sulfonyle (hydrophiles) et trifluorométhyle (hydrophobes). Des poudres de carbone Vulcan XC72 ont été fonctionnalisées et caractérisées par différentes méthodes d'analyse, l'objectif étant de les utiliser au sein des piles à combustible.

2) Fonctionnalisation de carbone vitreux

2.1) Greffage par voie électrochimique sur carbone vitreux

Dans un premier temps, le greffage des molécules portant les groupements d'intérêt pour la gestion de l'eau a été réalisé par voie électrochimique sur une électrode de carbone vitreux,

afin de déterminer les potentiels de réduction des ions diazonium précurseurs. La modification des supports carbonés est réalisée par greffage de molécules en utilisant un intermédiaire diazonium. Les espèces greffées sont donc des groupements acide 4-phénylesulfonique et 4-(trifluorométhyle)phényle, appelés par la suite respectivement APS et TFMP. Les amines utilisées comme réactifs de départ sont l'acide sulfanilique et la 4-(trifluorométhyle)aniline.

2.1.1) Greffage de groupements acide 4-phénylesulfonique

La synthèse des ions diazonium est réalisée par méthode *in situ* en milieu aqueux acide ([HCl] = 0,5 mol.L^{-1}). L'acide sulfanilique (5 mmol.L^{-1}) ainsi que le nitrite de sodium (10 mmol.L^{-1}) sont ajoutés dans la solution préalablement désaérée sous flux d'azote. Le greffage des groupements acide-4-phénylesulfonique est réalisé au cours d'une variation linéaire de potentiel à la vitesse de 50 mV.s^{-1} entre 0,6 et -0,7 V/ECS pendant 5 cycles voltammétriques.

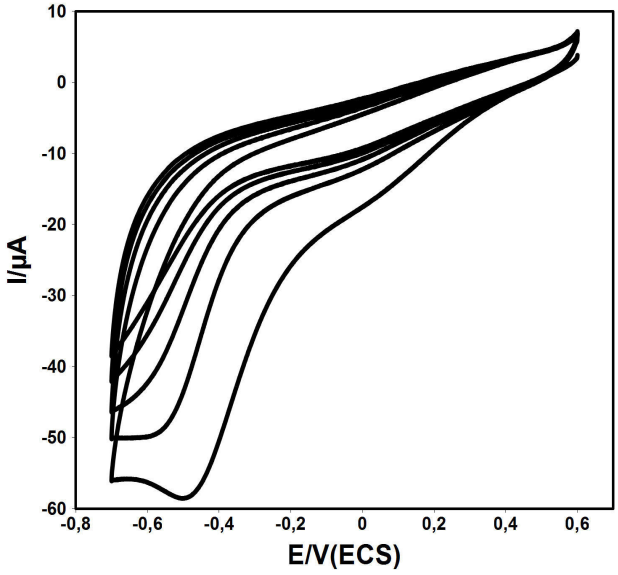


figure 65 : voltammogramme enregistré en milieu aqueux ([HCl] = 0,5 mol.L^{-1}) lors de la réaction de greffage électrochimique de groupements acide 4-phénylesulfonique sur une électrode de carbone vitreux. (T = 20°C, v = 50 mV.s^{-1})

Le voltammogramme présenté sur la figure 65 rend compte de la réaction de réduction des ions acide 4-phénylesulfoniquediazonium. La réaction s'effectue à un potentiel relativement bas (le pic de courant de réduction se situe à un potentiel de -0,5 V/ECS) comparé à celui observé lors du greffage des ions diazonium étudiés précédemment. Les voltammogrammes obtenus montrent certaines singularités pour cette réaction de greffage.

La première observation importante est l'intensité du pic de réduction qui est notablement plus élevée que lors de la réaction de greffage de groupements nitrophényle. Ceci a déjà fait l'objet d'études[54][149] dans lesquelles l'intensité du pic de réduction a été corrélée avec le potentiel de réduction des ions diazonium. Il apparaît que plus le potentiel de réduction de l'ion diazonium est bas, plus la charge électrique consommée par la réaction de réduction est importante[54] et plus le rendement faradique de la réaction de greffage diminue[149]. La réaction de réduction des ions acide 4-phénylesulfoniquediazonium est donc plus importante en terme de quantité de radicaux formés, mais la réaction de greffage impliquant ces radicaux est défavorisée à bas potentiels (au profit de réactions parasites entre ces radicaux ou avec les espèces présentes dans le milieu électrolytique).

La seconde observation notable concerne la persistance de la réaction sur plusieurs cycles électrochimiques. Ce comportement n'avait pas été observé lors de la réalisation de couches greffées de groupements nitrophényle dans ces mêmes conditions. Classiquement, la couche greffée en formation augmente la résistance au transfert de charges des électrons nécessaires à la réduction dès le premier cycle de voltammétrie, limitant fortement les courants de réduction dès le second cycle.

La persistance de la réaction de réduction observée lors du greffage de groupements APS trouve deux explications possibles :

- pour les raisons évoquées plus haut, le rendement de la réaction de greffage est faible et un cycle électrochimique ne suffit pas à atteindre une concentration de surface en groupements APS suffisante pour bloquer le transfert de charge. La réaction se poursuit alors sur plusieurs cycles, jusqu'à ce que la résistance au transfert de charge soit trop importante.
- les fonctions terminales acide sulfonique confèrent à la surface un caractère hydrophile. Les groupements APS induisent alors une meilleure interaction de la surface avec l'électrolyte[49] permettant l'approche de la surface par les ions diazoniums. L'effet de la couche greffée sur la résistance de transfert de charge est donc contré en partie par ce phénomène et la réaction peut continuer pour des taux de recouvrement plus élevés en comparaison à des couches formées par d'autres groupements (formées de groupements nitrophényle par exemple)

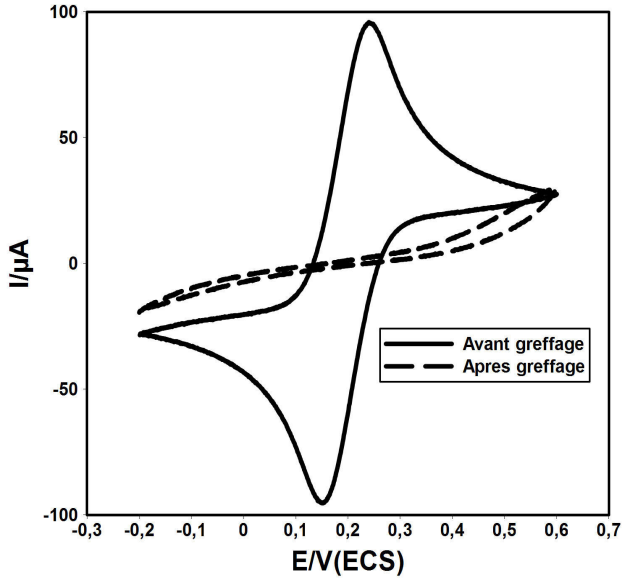


Figure 66 : voltammogrammes enregistrés milieu aqueux (0,1 mol.L^{-1}) sur une électrode de carbone vitreux avant et après greffage de groupements APS en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}). (T = 20°C, v = 50 mV.s^{-1})

Les mesures réalisées en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) en présence de molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}), montrent également un comportement singulier de la surface modifiée par des fonctions APS (figure 66). Une nette atténuation des pics réversibles d'oxydo-réduction est observée après greffage de groupements APS. Mais cette couche greffée semble toutefois induire une plus faible résistance au transfert de charge, par rapport à une électrode modifiée par des groupements nitrophényle greffés dans des conditions similaires (un blocage total de la surface était alors observé, figure 32, p. 59). Une réaction semble débuter en oxydation à partir de 0,4 V/ECS dans le cas d'une électrode modifiée par greffage d'acide-4-phénylesulfonique, cette réaction n'était pas observée sur une électrode modifiée par des groupements nitrophényle. Les phénomènes complexes se produisant à l'électrode rendent l'interprétation de cette réaction délicate.

Il a été montré qu'à concentrations de surface équivalentes en groupements greffés, l'intensité du blocage de la surface vis à vis de molécules sondes était variable selon la fonction terminale des groupements greffés[54]. Les propriétés hydrophiles, mais également la charge portée par les groupements des couches greffées peuvent expliquer ces différences.

Le pH de la solution d'ions ferricyanure/ferrocyanure est de 7. Or pour ce pH supérieur au pKa des fonctions acide sulfonique (sous forme de groupements greffés APS le pKa a été estimé à 0,5 par spectroscopie d'impédance électrochimique[54]), les protons sont totalement dissociés des groupements sulfonate, l'électrode présente alors des groupements -SO_3^- à sa

surface. Les charges devraient induire une répulsion électrostatique vis à vis des espèces ferricyanure/ferrocyanure et la résistance au transfert de charge devrait être plus élevée que lorsqu'une espèce neutre est présente à la surface de l'électrode. Or comparativement à une couche de groupements nitrophényle greffés dans des conditions similaires, l'effet de blocage au transfert de charge apparaît plus faible pour une couche de groupements acide-4-phénylesulfonique. Des mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré qu'en présence d'une quantité comparable de groupements nitrophényle et acide-4-phénylesulfonique non dissociés à la surface d'une électrode de carbone, la résistance de transfert de charge induite par les groupements nitrophényle était dix fois plus élevée que celle induite par les groupements APS[54]. Cet effet est probablement lié au caractère hydrophile des fonctions APS. Le blocage du transfert de charge entre l'électrode de carbone modifiée et les ions ferricyanure/ferrocyanure est donc lié à plusieurs phénomènes distincts ayant des contributions au transfert de charge opposées dans le cas d'une couche greffée d'APS : un accroissement de la résistance de transfert de charge dû à la présence d'une couche organique et de charges négatives à la surface de l'électrode en milieu aqueux à pH 7, et une diminution de la résistance de transfert de charge due à l'augmentation du caractère hydrophile de la surface.

Ainsi, le blocage partiel de la réaction des ions ferricyanure/ferrocyanure permet de mettre en évidence la présence des groupements acide-4-phénylesulfonique à la surface de l'électrode, mais il ne permet pas d'estimer la quantité de groupements greffés par comparaison avec les groupements nitrophényle ou thiophénol précédemment étudiés.

2.1.2) Greffage de groupements 4-(trifluorométhyle)phényle

Le greffage de groupements 4-(trifluorométhyle)phényle est réalisé dans des conditions identiques à celles utilisées lors du greffage de groupements APS**.**

Le voltammogramme enregistré lors de la réaction de réduction des ions 4-(trifluorométhyle)phénylediazonium (figure 67 (a)) présente cette fois-ci une allure très proche des voltammogrammes enregistrés lors de réaction de greffage de groupements nitrophényle et thiophénol. Le pic de réduction des ions diazonium est enregistré à -0,27 V/ECS et n'apparait qu'au cours du premier cycle électrochimique. Les cycles suivants ne présentent quant à eux aucun pic de réduction, signe d'un fort blocage de la surface dès la fin du premier cycle électrochimique.

Ce blocage est confirmé par la mesure réalisée pour cette électrode en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 $mol.L^{-1}$) en présence d'ions ferricyanure/ferrocyanure (5/5 $mmol.L^{-1}$)

(figure 67 (b)). Plus aucune activité électrochimique du couple ferricyanure/ferrocyanure n'est détectée entre -0,2 et 0,6 V/ECS. L'étude comparative de la résistance au transfert de charge engendrée par la présence de différents groupements greffés sur une électrode de carbone vitreux[54] a montré qu'à concentration de surface équivalente, les groupements TFMP induisaient une résistance au transfert de charge dix fois supérieure à celle d'une couche greffée de groupements nitrophényle. Cette différence peut être expliquée par le caractère hydrophobe des terminaisons $-CF_3$ qui limite l'accès à la surface de l'électrode pour les espèces électroréactives dissoutes dans l'électrolyte. Cette répulsion de la surface vis à vis de l'électrolyte défavorise le transfert d'électron par effet tunnel ayant lieu lors des réactions d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure. La terminaison hydrophobe des groupements greffés a donc une influence notable sur le comportement du matériau en milieu aqueux.

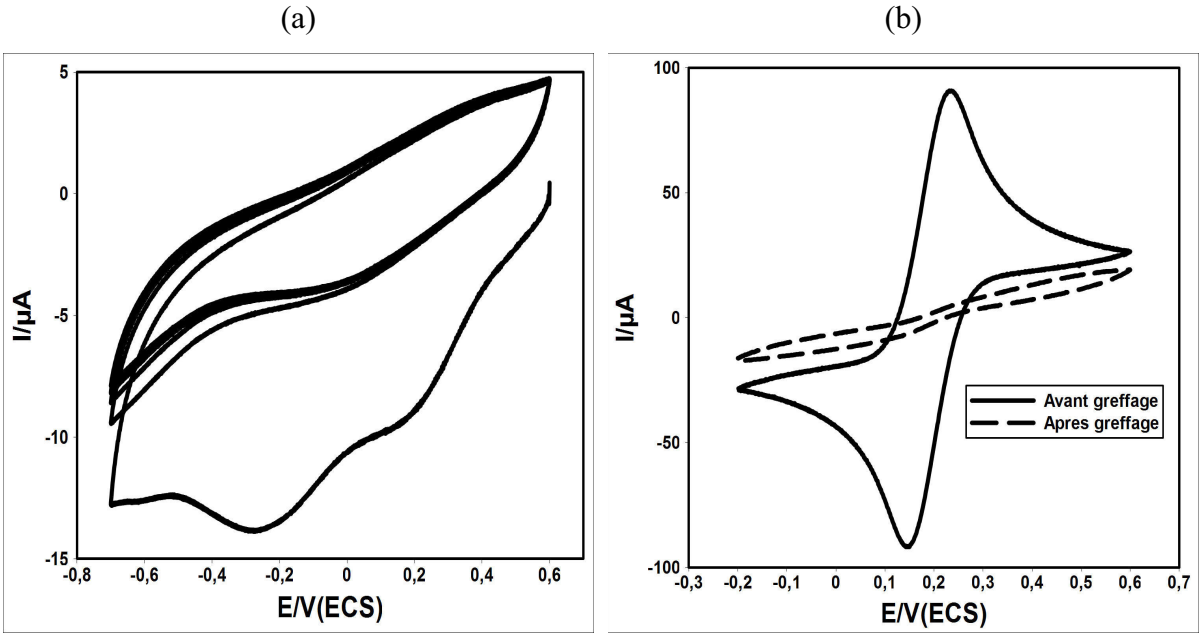


Figure 67 : (a) Voltammogramme enregistré en milieu aqueux ([HCl] = 0,5 mol.L^{-1}) lors de la réaction de greffage de groupements 4-(trifluorométhyle)phényle. (b) voltammogrammes enregistrés en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) sur une électrode de carbone vitreux avant et après greffage en présence du couple ferricyanure/ferrocynure (5/5 mmol.L^{-1}). (T = 20°C, v = 50 mV.s^{-1})

2.2) Caractérisation de plaques de carbone vitreux modifiées : analyse d'angle de goutte

2.2.1) Préparation des plaques de carbone vitreux

Les expériences effectuées au moyen de la voltammétrie cyclique ont montré de manière claire que la modification des surfaces carbonées par des fonctions APS et TFMP modifiait grandement le comportement de la surface en milieu aqueux. L'effet de ces groupements sur

le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface modifiée peut facilement être quantifié au moyen d'une analyse d'angle de goutte qui permet de remonter à l'énergie de surface du matériau. Ces analyses sont réalisées sur des plaques de carbone vitreux, ce matériau ayant l'avantage de pouvoir être poli et ainsi présenter une surface relativement lisse (une trop grande rugosité modifiant notablement les angles mesurés[107]).

Les échantillons de carbone vitreux sont tout d'abord polis puis fonctionnalisés par greffage spontané pour s'approcher le plus possible des conditions de fonctionnalisation des poudres de carbone. La plaque est immergée dans une solution aqueuse acide (HCl 0,5 mol.L^{-1}) contenant les ions diazonium avec une concentration de 10 mmol.L^{-1}. Le greffage est réalisé sur une durée de 24 heures, la plaque est ensuite rincée abondamment à l'eau ultrapure, puis placée 1 minute dans un bain ultrason dans l'eau ultrapure. Cette procédure à été utilisée pour réaliser le greffage de groupements APS et TFMP. Pour chacune des mesures les différentes plaques modifiées sont comparées avec une plaque de carbone vitreux non modifiée.

2.2.2) Analyses des échantillons par mesures d'angle de goutte

Dans un premier temps une goutte d'eau (5µl) est déposée sur les différentes plaques de carbone vitreux, les photographies réalisées sont présentées sur la figure 68.

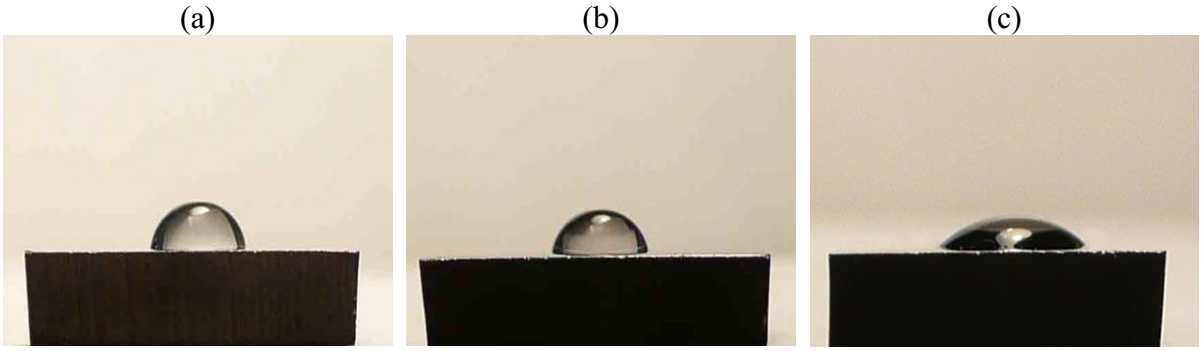


Figure 68 : photographies de gouttes d'eau déposées sur des plaques de carbone vitreux (a) modifié TFMP, (b) non modifié, (c) modifié APS.

L'effet de la fonctionnalisation par des groupements APS est clairement visible en comparant les figures 68 (b) et 68 (c). La diminution de l'angle de goutte révèle une augmentation du caractère hydrophile du matériau. La modification de la surface par des groupements TFMP amène un changement moins évident, seule une mesure plus précise permet de différencier cet échantillon de l'échantillon non modifié.

Afin de visualiser plus clairement l'influence de chaque modification sur les énergies de

surfaces, les différentes plaques sont placées dans des cuves remplies d'heptane, et une goutte d'eau (5µl) est déposée sur chaque plaque (la densité de l'eau est supérieure à celle de l'heptane). Les photographies présentées sur la figure 69 montrent des différences significatives, amplifiées par la présence d'un liquide non miscible à l'eau.

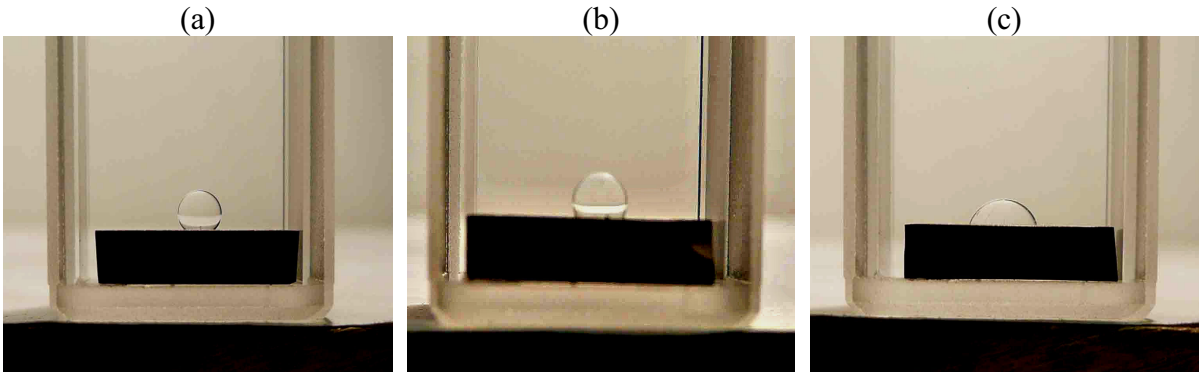


Figure 69 : photographies de gouttes d'eau déposées sur des plaques de carbone vitreux dans une cuve remplie d'heptane. (a) Échantillon modifié TFMP, (b) non modifié, (c) modifié APS.

pour mesurer la variation de l'énergie de surface avec le greffage de groupements fonctionnels, différentes expériences sont réalisées pour chaque plaque de carbone vitreux. Trois gouttes (5 µl) de trois différents liquides (eau, éthylène glycol et glycérol), dont les variables de tensions interfaciales sont connues (tableau 12), sont déposées sur chaque plaque et l'angle de contact est mesuré.

Tableau 12 : valeurs des tensions de surface et de leurs composantes polaire et dispersive pour l'eau, l'éthylène glycol et le glycérol.

Liquide	γ_{LV} (mj.m^{-2})	γ^{d}_{LV} (mj.m^{-2})	γ^{p}_{LV} (mj.m^{-2})	γ^{+}_{LV} (mj.m^{-2})	γ^{-}_{LV} (mj.m^{-2})
Eau	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Glycerol	63,4	37	26,4	3,92	57,4
Ethylène glycol	48,3	29,3	19	1,92	47

Où γ^{d}_{LV} est la composante dispersive (interaction dipôle-dipôle), γ^{+}_{SV} *et* γ^{-}_{SV} sont les composantes polaires de la tension de surface.

L'énergie de surface est déterminée à partir de la loi de *Good-van Oss-Chaudhury.*

$$\gamma_{LV}(1+\cos\theta)=2(\sqrt{\gamma^{d}_{SV}\gamma^{d}_{LV}}+\sqrt{\gamma^{+}_{LV}\gamma^{-}_{SV}}+\sqrt{\gamma^{-}_{LV}\gamma^{+}_{SV}}) \qquad (15)$$

Les différents angles mesurés ainsi que les énergies de surface calculées sont répertoriés dans le tableau 13.

Tableau 13 : mesures d'angle de gouttes réalisé sur des plaques de carbone vitreux modifié.

Échantillon	Modifié TFMP	Non modifié	Modifié APS
Goutte d'eau	82°	75°	37°
Goutte de glycerol	69°	61°	63°
Goutte d'éthylène glycol	59°	52°	37°
Énergie de surface ($mj.m^{-2}$)	1400	1800	52000

Les valeurs des énergies de surface calculées donnent une idée de l'ampleur de l'effet de la modification des surfaces de carbone par cette technique sur le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. L'échantillon de carbone modifié TFMP a vu son énergie de surface diminuer de plus de 20% par rapport à un échantillon de carbone non modifié. Cette variation traduit une augmentation du caractère hydrophobe du matériau.

A l'inverse, les surfaces de carbone modifiées par des groupements APS voient leur mouillabilité augmenter notablement (le caractère hydrophile augmente très nettement). Une augmentation importante de l'énergie de surface est observée puisque celle-ci est plus de 25 fois supérieure à celle d'une plaque de carbone vitreux non modifié.

La réaction de greffage ayant été réalisée par réduction spontanée des ions diazonium, ces mesures apportent des informations importantes pour les expériences futures qui seront menées sur des poudres de carbone. En effet, l'étude menée sur la fonctionnalisation de surface par voie spontanée montre que celle-ci aboutissait à des couches greffées moins compactes que celles obtenues lors de greffages réalisés sous contrôle de potentiel[56]. Ces variations de l'énergie de surface sont donc d'autant plus intéressantes qu'elles montrent qu'une quantité modérée de fonctions présentes en surface suffisent à modifier notablement les propriétés de celle-ci.

3) Fonctionnalisation et caractérisation de poudres de carbone Vulcan

3.1) Fonctionnalisation des échantillons

Le procédé de greffage est analogue à celui utilisé pour la modification de poudre de carbone par des groupements thiophénol. Les échantillons de carbone Vulcan XC72 ont été fonctionnalisés de manière à obtenir différents taux de charge en groupements greffés, et ceci pour les deux espèces considérées (APS et TFMP). La réaction de greffage est réalisée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (50 ml de solution à 0,5 $mol.L^{-1}$) à laquelle 300 mg de carbone Vulcan XC72 ainsi qu'une quantité variable d'amines sont ajoutés. Le nitrite de sodium est introduit en respectant un rapport molaire n(amine)/n($NaNO_2$) égal à 2,

et son introduction est répartie sur plusieurs ajouts (8 ajouts au total, au rythme d'un ajout de 0,25 équivalent molaire toutes les cinq minutes). La réaction de greffage est menée sous agitation magnétique pendant 24 heures avant de procéder à la filtration puis au nettoyage des échantillons. Les supports fonctionnalisés sont lavé trois fois par une fractions d'eau (30 mL), d'éthanol (30 mL), d'acétone (30 mL) puis d'eau (50 mL) avant d'être récupérés et séchés dans une étuve à 75°C pendant 12 heures.

3.2) Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires réalisées sur les différents échantillons permettent d'obtenir les pourcentages massiques des éléments caractéristiques des couches greffés (dans ce cas précis le soufre ou le fluor). Les taux de charge en groupements fonctionnels sont calculés (en pourcentage massique) et les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau 14.

Tableau 14 : pourcentage atomique des éléments fluor et soufre obtenus par analyses élémentaires pour les échantillons de carbone Vulcan fonctionnalisés TFMP et APS.

Modification par des groupements 4-(trifluorométhyle)phényle		
Taux de charge nominal visé (%)	fluor (%.at)	Taux de charge estimé en groupements greffés
0	0	0
5	1,3	3,4
10	3,2	8
excès	2,9	7,5
Modification par des groupements Acide 4-phénylesulfonique		
Taux de charge nominal visé (%)	soufre (%.at)	Taux de charge estimé en groupement greffés
0	0	0
2	0,34	1,7
4	0,64	3,2
8	1,29	6,5
excès	1,28	6,4

Les analyses élémentaires réalisées sur un échantillon de carbone non modifié n'ont révélé la présence de soufre que sous forme de traces, quant au fluor, celui-ci n'est pas détecté. Les échantillons de carbone modifiés présentent des taux de charge allant jusqu'à 8% pour les groupements TFMP et 6,5% pour les groupements APS.

Ces taux de charge sont relativement faibles comparés à ceux déjà observés pour le greffage d'espèces nitrophényle (18%) ou thiophénol (16%). Ces couches greffées de groupements APS et TFMP ont pourtant été réalisées en suivant des conditions expérimentales qui avaient permis d'augmenter grandement les taux de charge en groupements thiophénol (l'étude de ce mode opératoire est détaillée dans le chapitre IV). Ces taux de charge relativement faibles pourraient s'expliquer :

- par le potentiel de réduction relativement bas des ions acide 4-phénylesulfoniquediazonium. Celui-ci rend la réaction de réduction spontanée particulièrement difficile[133], le carbone n'étant pas un réducteur « puissant ».
- Dans le cas des couches greffées de groupements TFMP, une forte résistance au transfert de charge est induite par les terminaisons $-CF_3$[54]. Un faible nombre de groupements greffés suffirait alors à limiter la réaction de greffage (phénomène d'auto-limitation).

3.3) Analyses effectués au moyen de l'ATG-SM

3.3.1) Mesures ATG-DTG

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur les échantillons présentant les taux de charge maximaux pour ces deux types de fonctionnalisation. Ces échantillons seront utilisés pour toutes les autres analyses et seront appelés par la suite CV-TFMP et CV-APS.

Les courbes ATG et DTG obtenues pour ces deux échantillons sont présentées sur la figure 70.

Les courbes DTG montrent pour les deux échantillons des pertes de masse significatives à partir de 150°C. Les couches greffées de groupements APS et TFMP semblent donc être moins stables en température que les groupements thiophenol (pour lesquels la dégradation est observée à partir de 200°C) . Ces poudres de carbone fonctionnalisées peuvent toutefois être utilisées dans des piles à combustible de type PEMFC dont les températures de fonctionnement ne dépassent pas 150°C.

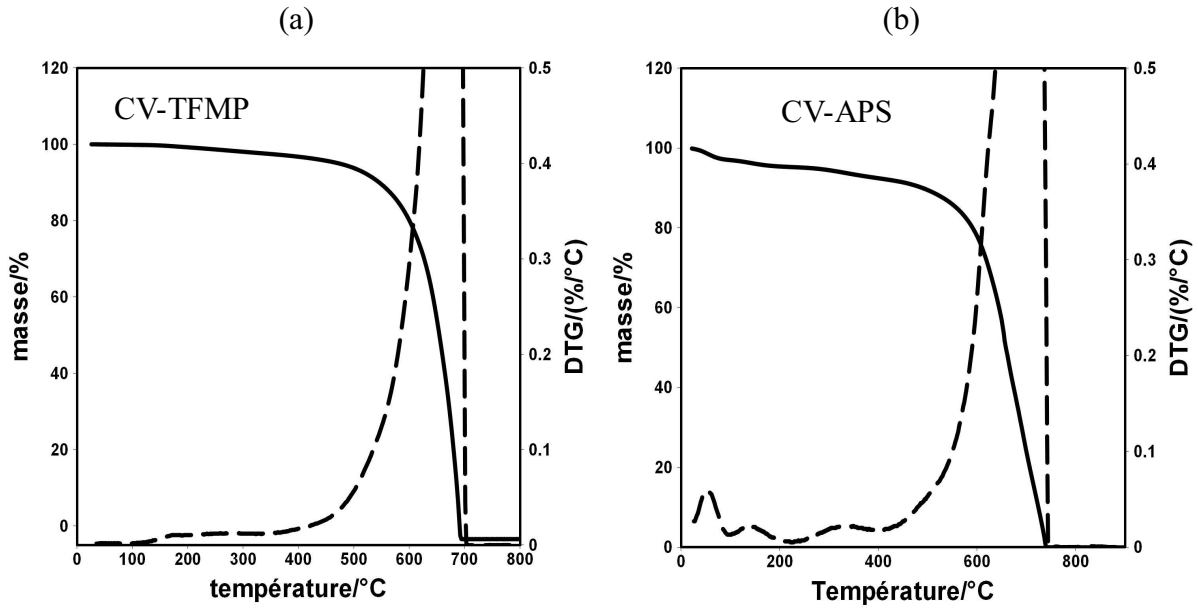


Figure 70 : courbes relatives aux analyses ATG (trait plein) et DTG (trait pointillé) d'échantillons de carbones fonctionnalisés par des groupements (a) 4-(trifluorométhyle)phényle et (b) acide 4-phénylesulfonique.

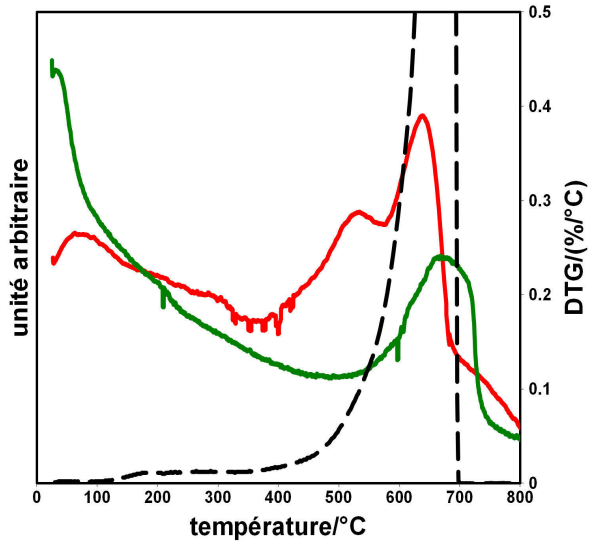
3.3.2) Analyse ATG-SM réalisée sur l'échantillon CV-TFMP

Pour cet échantillon, les produits de dégradation étudiés sont l'eau (m/z = 18), le dioxyde de carbone (m/z = 44), le fragment COF (m/z = 47) et le fragment trifluorométhyle (m/z = 69). Cette ATG-SM est réalisée sous air (50 $mL.min^{-1}$) avec une rampe de température de $10°C.min^{-1}$ (figure 71).

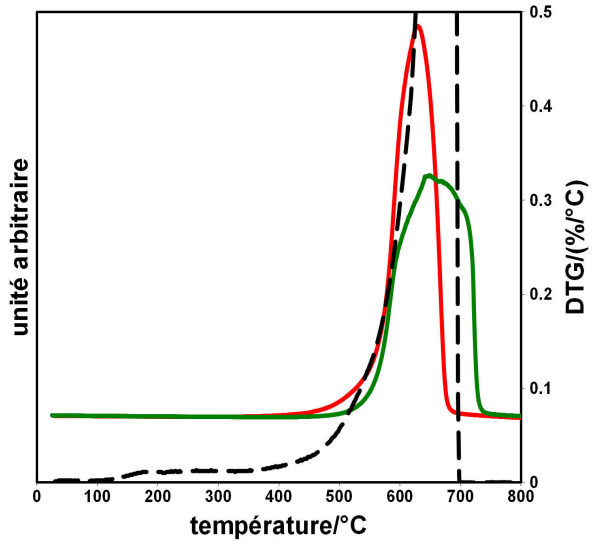
Les fragments COF et CF_3 (figure 71 (c) et (d)) fournissent des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation des groupement greffés. Notamment l'existence de deux modes de dégradation :

- le premier débutant à basse température (150°C) correspondrait à l'arrachement prématuré des fonctions terminales ($-CF_3$). Ce produit de dégradation est observé jusqu'à 500°C (figure 71 c);
- le second débute, quant à lui, à partir de 350°C et correspond à la destruction de l'intégralité du groupement TFMP. Des fragments COF, relatifs à cette dégradation, sont alors produits (figure 71 d).

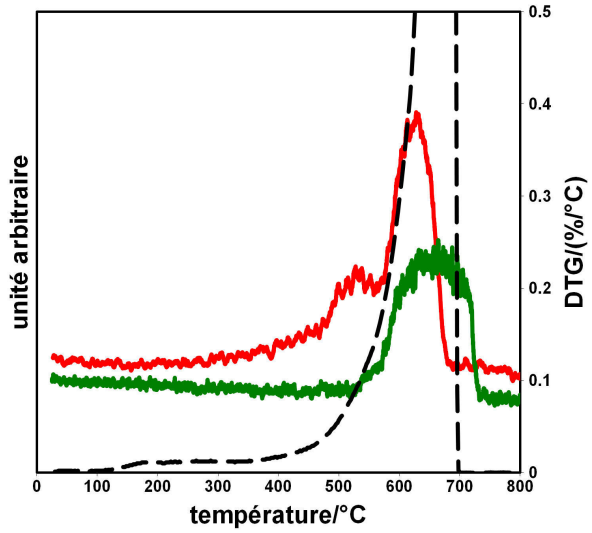
(a) H_2O (m/z = 18)



(b) CO_2 (m/z = 44)



(c) COF (m/z = 47)



(d) CF_3 (m/z = 69)

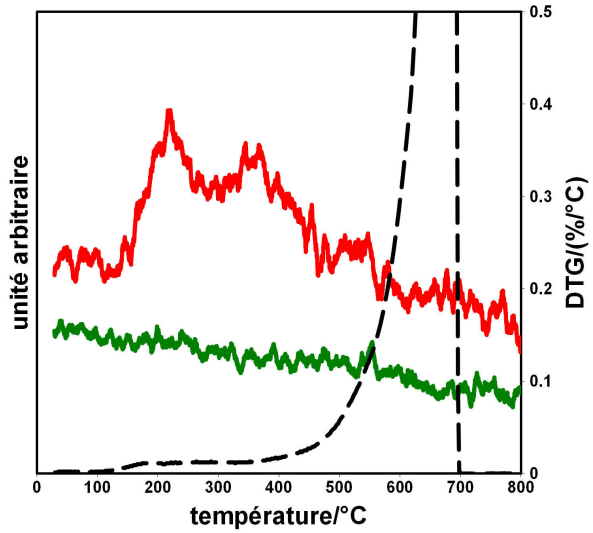


Figure 71 : analyse ATG-SM réalisée sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1}, pour des échantillons de carbone vulcan fonctionnalisés par des groupements TFMP (——) et non fonctionnalisé (——) et courbe DTG relative à l'échantillon de carbone Vulcan modifié TFMP (- - -).

La production de fragments COF semble continuer lors de la dégradation du support (un pic est observé à 600°C), il est également possible que ce second pic corresponde à la formation de dioxyde de carbone comprenant à la fois un isotope 13 du carbone et un isotope 18 de l'oxygène[150].

Comme les courbes ATG et DTG le laissaient supposer, les pertes en eau sont limitées à basse température (de 50°C à 150°C). Une première production d'eau est détectée à partir de 350°C avec un pic à 500°C (figure 71 (a)). Cette production d'eau ayant lieu en même temps que la dégradation menant à la production des fragments COF, elle correspondrait à la dégradation

des groupements TFMP. Cette eau est alors produite à partir des atomes d'hydrogène qui composent ces groupements.

Par la suite, lors de la combustion du support, une seconde vague de production d'eau est observée à 650°C, celle-ci peut provenir d'atomes d'hydrogène présents naturellement dans le carbone Vulcan XC72 (sur les bords des plans de graphène). Mais ce signal peut également provenir d'une surpression dans la chambre d'analyse du spectromètre de masse (surpression liée à la combustion du support)

3.3.3) Analyse ATG-SM réalisée sur l'échantillon CV-APS

L'échantillon de carbone fonctionnalisé CV-APS est également analysé au moyen de l'ATG-SM. La mesure est réalisée sous débit d'air (50 $mL.min^{-1}$), avec une rampe de température de $10°C.min^{-1}$ (figure 72). Les produits de dégradation suivis par spectrométrie de masse sont l'eau (m/z = 18), le dioxygène (m/z = 32), le dioxyde de carbone (m/z = 44), le dioxyde de soufre (m/z = 64), le fragment correspondant à la fonction acide sulfonique seule (m/z = 81) et l'acide sulfurique (m/z = 98).

Le suivi des rapports masse/charge de 81 et 98 ne montre aucun signal significatif, le groupement acide sulfonique et l'acide sulfurique ne sont donc pas des produits de dégradation des couches greffées.

L'analyse ATG de l'échantillon CV-APS (figure 70) montrait une perte de masse importante entre 50 et 100°C. Habituellement, les pertes de masse enregistrées pour ces températures sont liées à l'évaporation de l'eau contenue dans les échantillons et celle ci ne représente pas plus de 2% de la masse totale de l'échantillon. Or, pour l'échantillon CV-APS une perte de plus de 4% de la masse est observée, et l'analyse par spectrometrie de masse confirme une importante sortie d'eau de l'échantillon (figure 72 (a)). Ce carbone fonctionnalisé a pourtant subit le même traitement que les autres échantillons avec un séchage de 12 heures à l'étuve à 75°C. Cette observation étant récurrente, il semblerait que cet échantillon absorbe facilement l'humidité de l'air. C'est un signe révélateur de la modification du support carboné par des fonctions hydrophiles.

Les analyses réalisées concernant la production de dioxyde de soufre et de CO_2 (figure 72 (c) et (d)) montrent une dégradation précoce de la couche greffée à partir de 120°C.

En ce basant sur le signal obtenu en spectrométrie de masse enregistré pour le dioxyde de soufre, trois phases de dégradation du support sont observées :

- la première phase est observée entre 120°C et 230°C (avec un pic à 150°C). L'analyse relative à la production de CO_2 (figure 72 (c)) montre qu'une combustion à lieu

également à partir de 120°C, il est donc probable que les couches greffées se dégradent dès cette température;

- la seconde phase, entre 250°C et 550°C est nettement plus importante en terme d'intensité du signal. La production de dioxyde de soufre est, là encore, accompagnée d'une production de CO_2;
- le pic observé à 700°C apparaît également sur l'analyse de l'échantillon de carbone non-modifié. Ce signal avait déjà été observé lors d'analyses similaires dans le chapitre 3, il avait alors été attribué à une surpression dans la chambre d'analyse du spectromètre de masse.

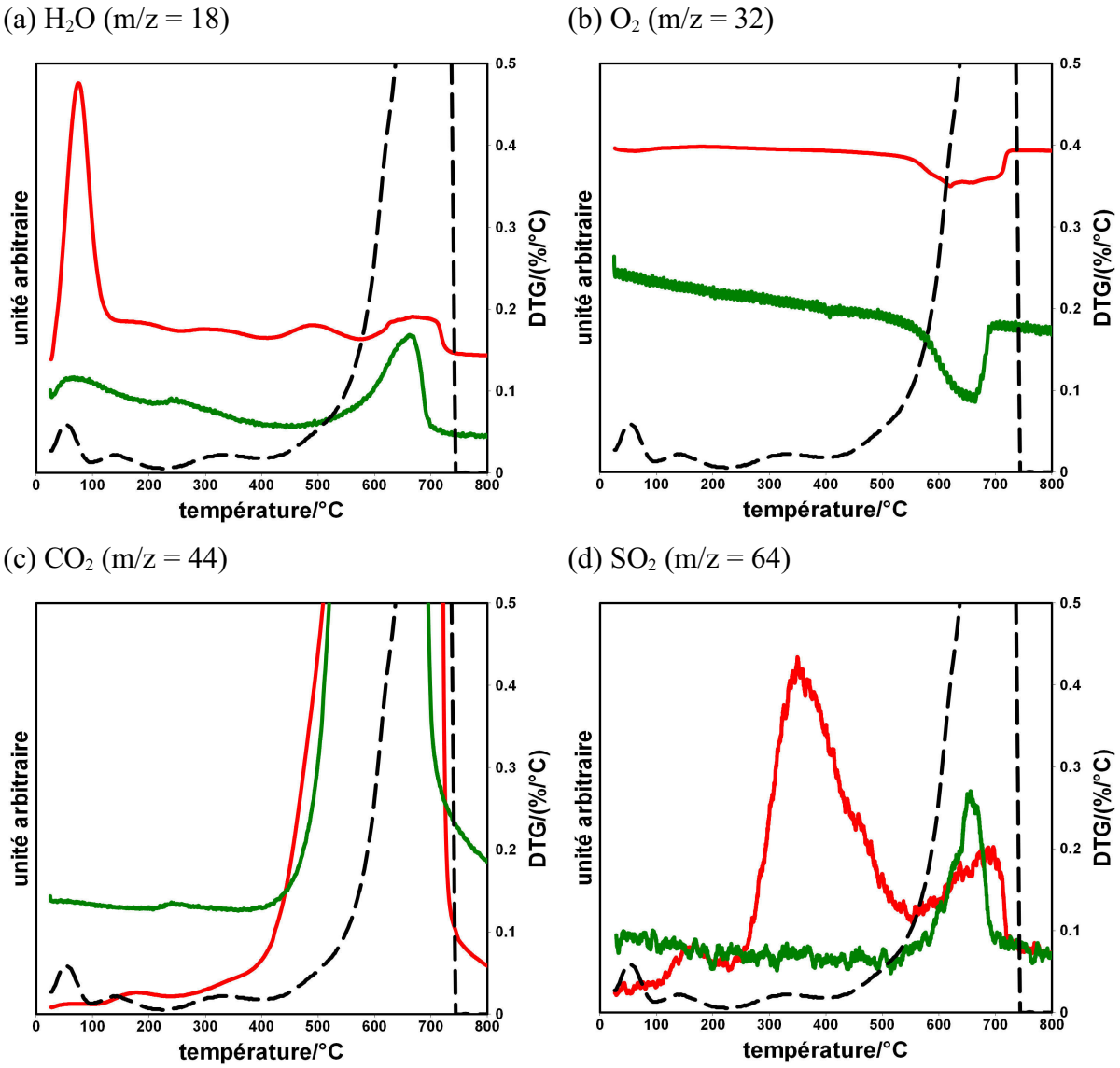


Figure 72 : analyse ATG-SM réalisée sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1}, pour des échantillons de carbone vulcan fonctionnalisés par des groupements APS (——) et non fonctionnalisé (——) et courbe DTG relative à l'échantillon de carbone Vulcan modifié APS (- - -).

La température de dégradation des couches greffées est plus basse que pour la plupart des autres carbones modifiés étudiés jusqu'à présent, toutefois cette température reste inférieure à la température classique d'utilisation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

3.4) Étude des poudres de carbone fonctionnalisées par XPS

3.4.1) Analyse XPS réalisée sur l'échantillon CV-TFMP

L'analyse XPS réalisée sur cet échantillon montre une présence significative de fluor. L'échantillon de carbone non modifié ne présentant que des traces de fluor en regard de l'intensité du signal obtenu pour l'échantillon CV-TFMP, celui-ci provient donc bien de la couche greffée. Les pourcentages atomiques relatifs aux élément étudiés sont consignés dans le tableau 15.

Tableau 15 : pourcentages atomiques des éléments présent à la surface de l'échantillon CV-TFMP

Éléments	C	O	F
Pourcentage atomique	87 %	4,2 %	8,8 %

Le spectre XPS relatif au niveau de cœur 1s du fluor (figure 73 (b)), montre un signal unique centré à 688,6 eV. Dans le cas de terminaisons trifluorométhyle, tous les atomes de fluor se trouvent dans la même configuration. Les énergies de liaison des électrons de niveau de cœur sont donc identiques et un seul signal est détecté.

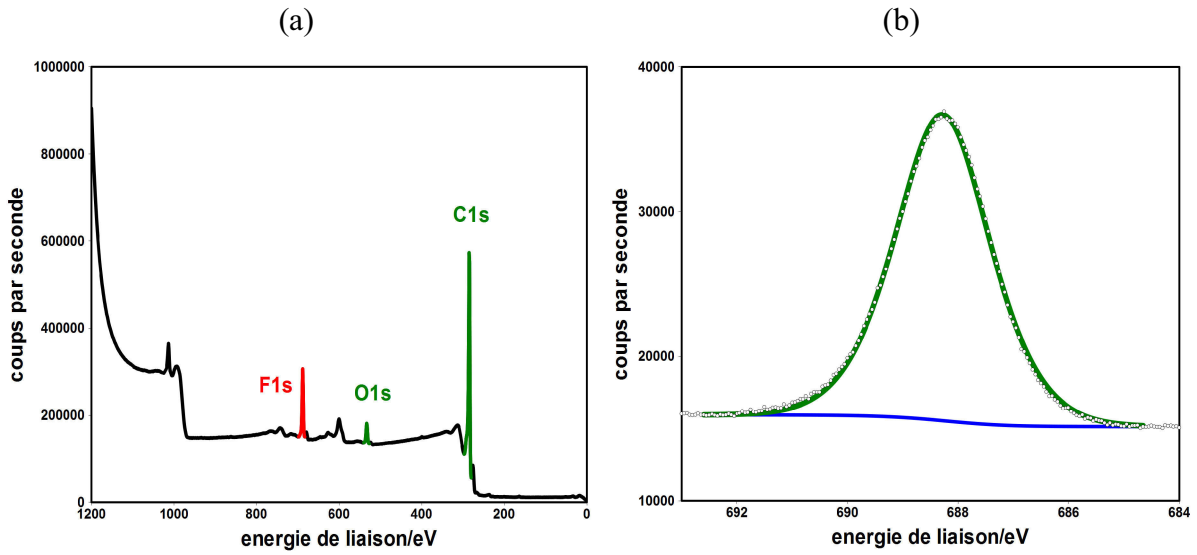


Figure 73 : (a) spectre de survol et (b) spectre de niveau de cœur 1s du fluor obtenu pour l'analyse XPS de l'échantillon CV-TFMP.

3.4.2) Analyse XPS réalisée sur l'échantillon CV-APS

Le spectre de survol de cet échantillon (figure 74 (a)) indique une présence de soufre en quantité relativement faible par rapport à un échantillon de carbone fonctionnalisé par des groupements thiophénol. Ceci confirme le faible taux de charge mesuré par analyse élémentaire. Les pourcentages atomiques relatifs à chaque élément sont mesurés et consignés dans le tableau 16.

Tableau 16 : pourcentages atomiques des éléments présent à la surface de l'échantillon CV-APS

Éléments	C	O	S
Pourcentage atomique	92,7 %	6,6 %	0,7 %

Le spectre de niveau de cœur relatif à la couche 2p du soufre indique la présence de cet élément soumis à deux environnements différents. Deux pics sont observés centrés à 163,8 eV et 168,6 eV, correspondant respectivement au soufre présent au sein de groupements thiophénol et au sein de groupements fortement oxydés (acide 4-phénylesulfonique). Chacun de ces signaux peuvent être déconvolués en deux contributions liées à la levée de dégénérescence des orbitales atomiques 2p du soufre.

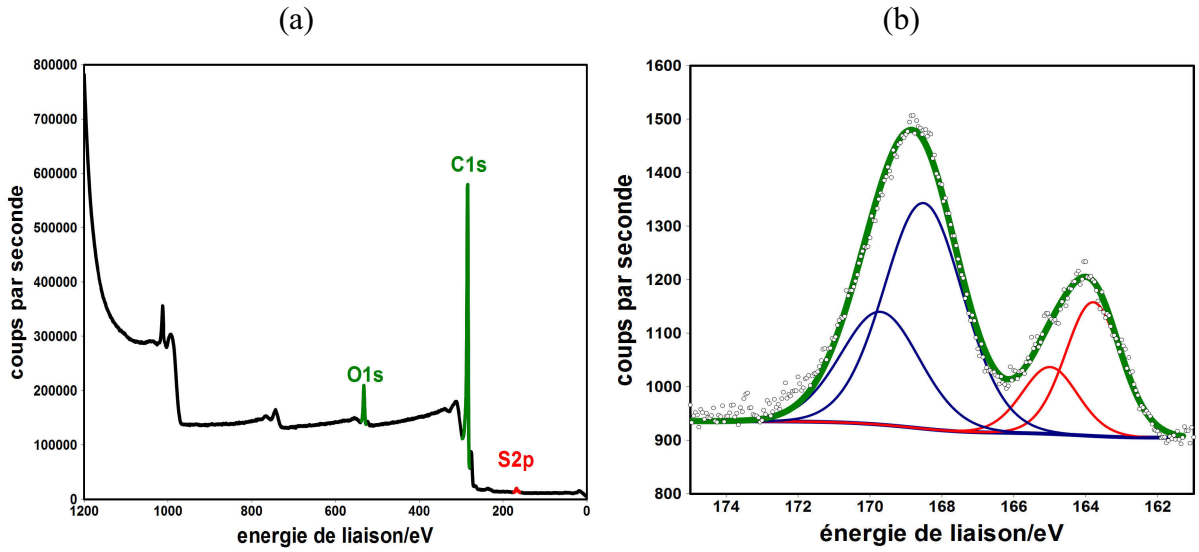


Figure 74 : (a) spectre de survol et (b) spectre de niveau de cœur 2p du soufre obtenus pour l'analyse XPS de l'échantillon CV-APS.

Si le soufre est présent à la surface de l'échantillon sous deux états d'oxydation différents, il apparaît tout de même qu'il se présente majoritairement sous une forme oxydée correspondant bien à des groupements acide 4-phénylesulfonique. La présence de soufre sous forme de

fonctions thiols dans ces proportions est difficilement explicable, ce comportement des couches greffées n'ayant pas été observé auparavant[151]. De plus la réduction chimique des fonctions acide sulfonique en fonctions thiol étant relativement difficile à réaliser[152][153], il semble peu probable que la réduction ait pu être effectuée lors de la synthèse des ions diazonium ou de la réaction de greffage.

3.5) Comportement des poudres de carbone modifié vis-à-vis de l'eau

Les modifications de surface de poudres de carbone par greffage de fonctions 4-(trifluorométhyle)phényle et acide-4-phénylesulfonique sont réalisées dans le but de leur conférer des caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes. Ces caractéristiques vont évidemment influencer le comportement de ces matériaux vis à vis de l'eau et, dans le cas de carbones conditionnés sous forme de poudre, avoir une influence sur la dispersion du matériau en phase aqueuse.

Afin de visualiser les effets de ces fonctionnalisations, différentes expériences ont été réalisées, la première en plongeant le matériau directement dans l'eau, la seconde en déposant une goutte d'eau sur un une couche active d'électrode de pile à combustible composée de carbone Vulcan XC72 modifié.

3.5.1) Dispersion de poudres de carbones modifiés en phase aqueuse

Des échantillons de poudres de carbone CV-TFMP (30mg), CV-APS (30mg) et de carbone Vulcan non modifié (30mg) ont été plongés dans 2 ml d'eau ultrapure puis dispersés par passage dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Les différents échantillons ont ensuite laissés à décanter pendant 48 heures et une photographie à été prise (figure 75). Pour rappel, la poudre de carbone CV-TFMP présente un taux de charge en groupements TFMP de 8% et l'échantillon CV-APS présente un taux de charge en groupements APS de 6,5%.

Les trois échantillons se comportent de manières totalement différentes en milieu aqueux :

- L'échantillon de carbone non modifié se disperse bien à court terme dans l'eau, mais après 48 heures de repos il finit par sédimenter.
- L'échantillon de carbone CV-TFMP se disperse également très bien à court terme, mais après 48 heures de repos les grains de carbone s'agglomèrent. De plus ces agglomérats surnagent de manière à restreindre leur contact avec l'eau.
- L'échantillon de carbone CV-APS se disperse durablement en milieu aqueux grâce à son caractère hydrophile très prononcé.

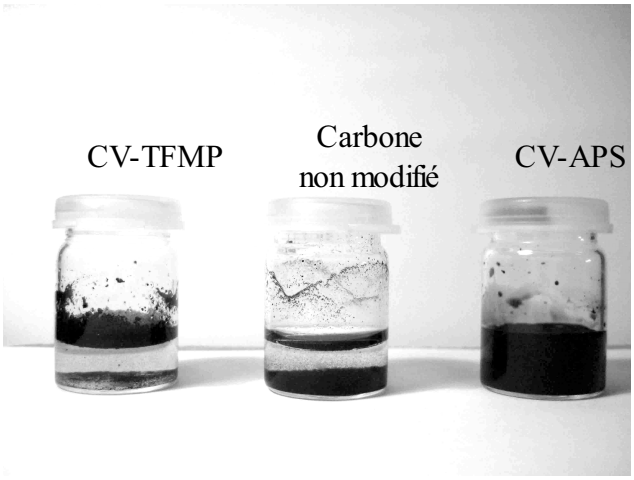


Figure 75 : photographie de différentes poudres de carbone fonctionnalisées plongées dans de l'eau après dispersion en bain ultrason et décantation pendant 48 heures ; de gauche à droite, CV-TFMP, carbone non modifié, CV-APS.

Pour l'échantillon CV-APS la bonne dispersion proviendrait donc de la solvatation des terminaisons sulfonate reparties sur la surface du support, l'eau peut alors s'infiltrer entre les grains de carbone. A l'opposé, les groupements TFMP repartis à la surface du carbone repoussent les molécules d'eau, ce qui favorise l'agglomération des grains de carbone entre eux.

Une expérience réalisée avec un échantillon de carbone modifié par des groupements APS présentant un taux de charge de 1,7% (mesuré par analyse élémentaire) confère au matériau des propriétés hydrophiles suffisante pour disperser durablement le carbone (aucune sédimentation n'est constatée après un mois). Ces expériences montrent que la fonctionnalisation de poudres de carbone par des groupements APS et TFMP a un effet sur le comportement du matériau vis à vis de l'eau et ceci pour des taux de charge modérés.

3.5.2) Renforcement du caractère hydrophile/hydrophobe d'électrodes de piles à combustible

D'autres expériences ont été réalisées, cette fois-ci en déposant une goutte d'eau sur une couche de diffusion enduite d'encre non catalytique de carbone Vulcan XC72 modifié. Ces encres sont préparées de manières à s'approcher le plus possible des conditions de préparation des couches actives des électrodes de piles à combustible. Elles sont préparées en ajoutant 15 mg de carbone Vulcan XC72 modifié (CV-TFMP ou CV-APS) à 2 ml d'eau ultrapure puis une solution liquide de Nafion est ajoutée (164 µl de solution de Nafion concentré à 5% en masse). L'encre est ensuite déposée et séchée sur une couche de diffusion (25 cm^2) composée

d'un tissu de carbone enduit d'un mélange carbone-téflon (le téflon représentant 20% de la masse du mélange). Des gouttes d'eau (0,5 ml) sont déposées sur ces couches de carbone et photographiées (figure 76).

Ces deux photographies illustrent bien le changement de comportement du matériau avec la fonctionnalisation imposée. La mesure d'angle de goutte ne peut rien révéler sur le caractère hydrophile ou hydrophobe de la couche ainsi produite, la surface est trop irrégulière et les angles mesurés sont équivalents pour tous les échantillons[107].

(a) (b)

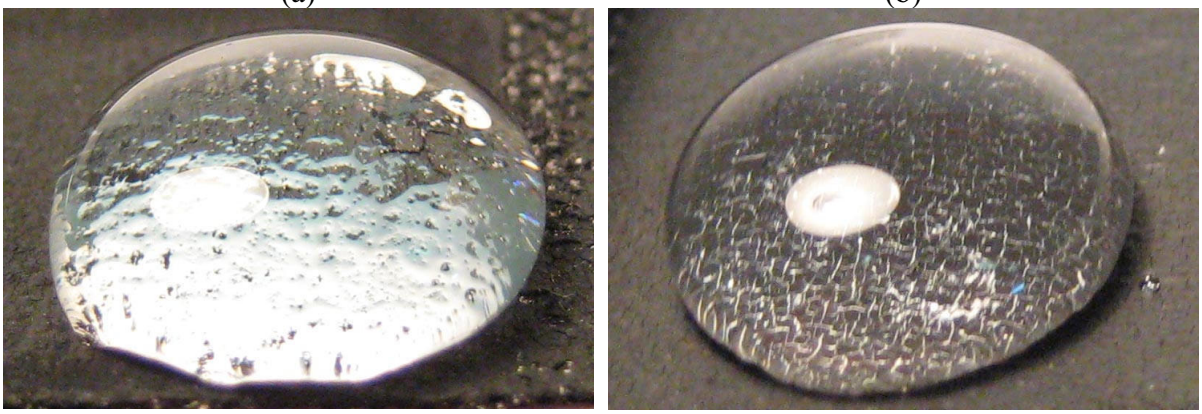


Figure 76 : photographies de gouttes d'eau déposées sur une couche de diffusion composée de carbone vulcan (80%) et de PTFE (20%), enduite d'une couche de carbone modifié (a) CV-TFMP et (b) CV-APS (0,6 mg.cm^{-2}) mélangée à du Nafion (0,16 mg.cm^{-2}).

Cependant, il apparaît tout de même clairement que pour la couche déposée de CV-TFMP le contact carbone-eau est très limité. En effet, une couche d'air est observée à l'interface entre l'eau et la couche de carbone fonctionnalisé, traduisant le comportement hydrophobe de cette électrode. Au contraire la couche contenant le carbone modifié CV-APS semble favoriser le contact entre l'eau et le carbone permettant à l'eau de pénétrer dans la couche active. Les changements opérés sur ces matériaux pourraient donc permettre de contrôler la rétention ou l'évacuation d'eau au sein des couches actives de piles à combustible de type PEMFC. Des poudres catalytiques composées de nanoparticules de platine dispersées sur ces carbones fonctionnalisés ont ainsi été préparées afin de déterminer l'influence de ces modifications lorsqu'elles sont intégrées à un système présentant une activité catalytique.

3.6) Étude des caractéristiques acido-basique conféré par les groupements acide 4-phénylesulfonique

Les fonctions terminales -SO_3H des groupements greffés apportent un grand nombre de fonctions acides en surface du matériau qu'il est possible de quantifier par des méthodes

simples de titrage acido-basique. La mesure du nombre de groupements acides permettra de déterminer si les fonctions conservent leur caractère acide une fois greffées et, dans ce cas, de savoir si l'intégralité des fonctions acides sont conservées lors de la réaction de greffage. De plus, la présence de fonctions acides en grand nombre pourrait conférer au matériau une capacité à conduire les espèces cationique à sa surface. Dans le cas d'une poudre de carbone modifiée par des groupements acide 4-phénylesulfonique, les sites acide sont les fonctions $-SO_3H$ et les fonctions -COOH présentes naturellement à la surface du carbone.

Une titrage par un dosage acido-basique en retour a été effectuée. La méthode consiste à plonger les échantillons (100 mg) dans 20 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (10^{-2} mol.L-^{1}), les protons des sites acides présents en surface sont neutralisés par les ions hydroxyde. Le mélange est ensuite filtré sous vide et la solution de soude est récupérée. Par la suite, 15 mL de cette solution sont dosés par une solution d'acide chlorhydrique (5.10^{-3} mol.L^{-1}).

La concentration des solutions utilisées est calculées à partir des estimations concernant la quantité de groupements greffés obtenus par analyse élémentaire, les concentrations en groupements greffés allant de 10^{-3} à 5.10^{-4} mol.g^{-1} de carbone. Des échantillons de 100 mg de poudres de carbone vont être utilisés, correspondant donc à des quantités de l'ordre de 10^{-4} mol, et le volume de solution de soude utilisé pour neutraliser les sites acide étant de 20 mL, les concentrations des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique optimales pour ce dosage sont donc respectivement de 10^{-2} mol.L^{-1} et 5.10^{-3} mol.L^{-1}. Différents échantillons ont été analysés par cette méthode :

- Un échantillon de carbone non modifié et un échantillon de carbone fonctionnalisé par des groupements nitrophényle (taux de charge 6,5% en masse) qui serviront d'échantillons de comparaison;
- Un échantillon de carbone modifié par des groupements acide 4-phénylesulfonique (taux de charge 6,5% en masse) ;
- Un échantillon de carbone modifié par des groupements acide 4-carboxyphényle (estimation du taux de charge à 10% en masse par pesé de la masse de carbone avant et après fonctionnalisation).

Les différentes courbes de dosage sont présentées sur la figure 77.

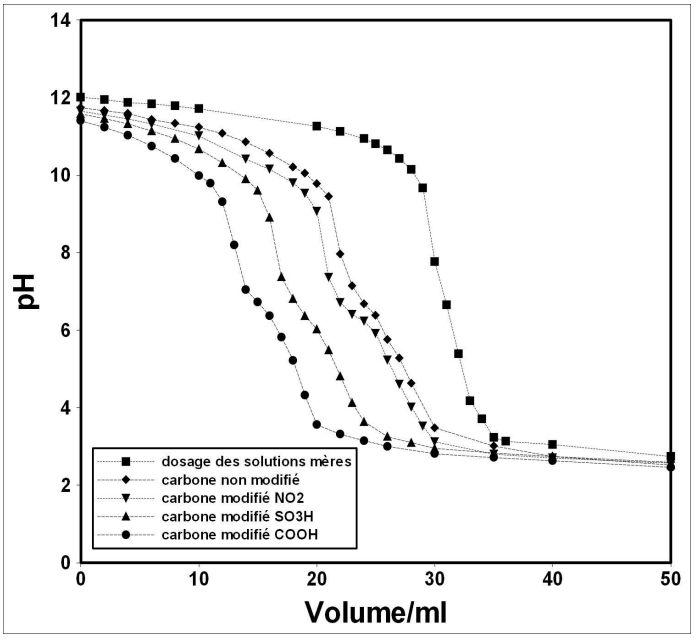


Figure 77 : courbes de titrages de 15 mL de solutions de soude ayant été mises en contact avec différentes poudres de carbone, modifié ou pas, par une solution d'acide chlorhydrique (10^{-2} mol.L^{-1}).

Les courbes de titrage illustrent bien les changements opérés à la surface du support carboné par le biais du greffage de molécules, et plusieurs faits notables apparaissent :

- les volumes d'équivalence montrent que le carbone Vulcan XC72 présente « naturellement » des sites acides à sa surface;
- la fonctionnalisation du carbone par des groupements acide 4-phénylesulfonique et acide 4-carboxyphényle augmente de manière significative ce caractère acide;
- le greffage de groupements nitrophényle n'induit que de faibles différences en terme de volume d'équivalence, les fonctions -NO_2 n'ayant pas de caractéristiques acido-basiques particulières. Il semblerait donc également que la réaction de fonctionnalisation elle même n'induise pas la formation de fonctions acides supplémentaires en surface du support;
- les titrages des solutions d'hydroxyde de sodium ayant été en contact avec des poudres de carbone (modifiées ou non) montrent toutes un second point d'inflexion (pour un pH proche de 4,5) qui peut correspondre au dosage de composés absorbés par les poudres de carbone qui se seraient alors dissouts dans la solution d'hydroxyde de sodium.

Les concentrations de surface en sites acides ont été calculées à partir des diffèrents volumes d'équivalence en considérant que le carbone Vulcan XC72 a une surface spécifique de 250 $m^2.g^{-1}$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 17.

Tableau 17 : récapitulatif des volumes d'équivalence mesurés pour le titrage de sites acides et des concentrations et taux de charge correspondants pour différents échantillons de carbones modifiés.

Échantillon de carbone	Solution mère	Vulcan non modifié	Vulcan modifié APS	Vulcan modifié nitrophényle	Vulcan modifié acide carboxyphényle
Volume d'équivalence (ml)	30	23,3	17,5	21,5	14
Concentration en sites acides (en mol pour 100 mg)	x	$4{,}4.10^{-5}$	$8{,}3.10^{-5}$	$5{,}6.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-4}$
Concentration de surface en sites acides ($mol.cm^{-2}$)	x	$1{,}76.10^{-10}$	$3{,}32.10^{-10}$	$2{,}24.10^{-10}$	$4{,}4.10^{-10}$
Taux de charge en groupements greffés (%)	x	0	6,2	x	7,9

Le greffage de groupements disposant de fonctions acides permet d'augmenter notablement le nombre de sites acides par unité de surface. Le taux de charge en groupements APS mesuré par dosage acido-basique est assez proche de celui calculé par analyse élémentaire, la concentration en groupements acide 4-phénylesulfonique greffés calculée à partir de ces données est de 6,2% contre 6,5% par analyse élémentaire. Les fonctions $-SO_3H$ ont donc toutes conservé leur caractère acide lorsqu'elle ont été greffées sur la surface carbonée. Le taux de charge en groupements acide 4-carboxyphényle est estimé à 7,9% ce qui est proche de la valeur estimé par pesée de l'échantillon. Il reste cependant impossible, sur la simple base de ces mesures, de se prononcer sur l'attribution de caractéristiques de conduction ionique au support carboné. Une mesure de la performance de poudres catalytiques, élaborées à partir de carbone modifié, et intégrées à des électrodes de pile à combustible pourrait apporter des éléments de réponse quant à leur conduction ionique de surface[45].

4) Préparation de couches actives hydrophile/hydrophobe pour piles à combustible

4.1) Dépôt de nanoparticules de platine sur les carbones fonctionnalisés

Les poudres catalytiques de platine supporté sur carbone sont préparées par la méthode microémulsion « water in oil » en suivant un protocole sensiblement différent de celui employé dans le chapitre précédent. L'ancien protocole permettait de synthétiser des nanoparticules de faible taille (de 3 à 4 nm, mesurée par microscopie électronique en transmission), cependant la quantité de tensioactif utilisée limitait l'adhérence des particules de platine sur les poudres de carbone modifié CV-TFMP et CV-APS. Une plus faible quantité de tensioactif permet une meilleure accroche des nanoparticules au support avant l'étape de nettoyage. Le rapport molaire n(eau)/n(brij 30) a ainsi été augmenté, passant de 2 à 3,8 afin de

palier à un problème d'adhérence des nanoparticules au support.

Pour ces expériences le taux de charge en platine visé est de 40% de la masse totale de la poudre catalytique. Les poudres de carbone utilisées pour ces expériences sont :

- un carbone modifié par des groupements 4-(trifluorométhyle)phényle avec un taux de charge de 8%, cet échantillon sera appelé par la suite Pt-TFMP.
- un carbone modifié par des groupements acide 4-phénylesulfonique avec un taux de charge de 6,5%, cet échantillon sera appelé par la suite Pt-APS.
- un carbone non modifié, cet échantillon sera appelé par la suit Pt-CVNM

4.2) Caractérisation des poudres catalytiques par ATG-SM

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les différents échantillons, sous air, en utilisant une rampe de température de 10°C.min^{-1} entre 25 et 800°C. Le but de ces analyses est de vérifier les taux de charge en platine de ces échantillons ainsi que la bonne tenue en température des couches greffées en présence d'un catalyseur (figure 78).

Les taux de charge en platine mesurés par ATG sont de 36% pour l'échantillon Pt-TFMP, 40% pour l'échantillon Pt-APS et 36% pour l'échantillon Pt-CVNM. Ces résultats sont proches du taux de charge visé, l'accroche du platine sur les supports modifiés a donc pu être réalisée.

L'analyse thermogravimétrique a été couplée à la spectrométrie de masse pour évaluer la stabilité thermique des groupements greffés en présence de nanoparticules de platine. En tenant compte des résultats obtenus précédemment lors de la mesure de la stabilité par ATG-SM de poudres de carbone modifié ne supportant pas de catalyseur, un rapport masse/charge a été choisi pour identifier la dégradation de la couche greffée sur chacun des deux supports modifiés : m/z=69 pour l'échantillon Pt-TFMP (caractérisant la présence de fragments CF_3) et m/z=64 pour l'échantillon Pt-APS (caractérisant la formation de SO_2). Pour l'échantillon Pt-TFMP, la formation de fragments CF_3 (rapport masse sur charge = 69) indique un début de dégradation des couches greffées à partir de 150°C. Cette température est identique à celle relevée précédemment lors de l'analyse ATG-SM effectuée sur l'échantillon CV-TFMP et la présence de platine n'abaisse donc pas la limite de stabilité du support modifié.

Pour l'échantillon Pt-APS, le suivi de la formation de dioxyde de soufre révèle une température de dégradation de la couche greffée à 400°C. Toutefois, la courbe ATG montre un début de dégradation de l'échantillon à partir de 220°C et il est donc probable que la couche greffée se dégrade à cette température en formant d'autres composés de dégradation qui n'ont pas été envisagés.

(a) Pt-TFMP (m/z = 69) (b) Pt-APS (m/z = 64)

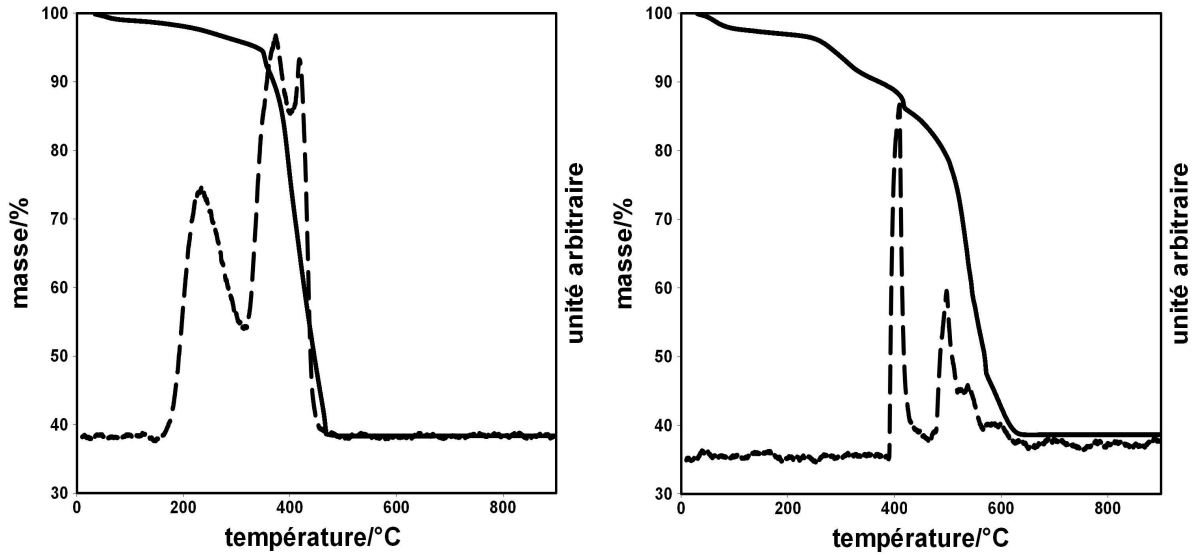


Figure 78 : analyses ATG réalisées sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) en imposant une rampe de température de 10°C.min^{-1} (trait plein) et signaux de spectrométrie de masse (trait pointillé) relatifs aux échantillons (a) Pt-TFMP et (b) Pt-APS.

4.3) Calcul des tailles moyennes des nanoparticules par microscopie électronique

Les analyses réalisées par microscopie électronique sur ces échantillons permettent d'estimer les tailles des particules déposées sur les différents supports ainsi que la dispersion des nanoparticules (figure 79). Les trois échantillons préparés présentent des tailles moyennes de particules de l'ordre de 6 nm. Ces tailles moyennes peuvent sembler relativement élevées (en comparaison avec les échantillons obtenus dans le chapitre IV). Elles peuvent être expliquées par la modification du protocole expérimental appliqué lors de la synthèse des nanoparticules. En relevant le rapport molaire n(eau)/n(brij 30) la taille des micelles formées dans la microémulsion a pu augmenter et par extension les tailles des nanoparticules formées augmentent également[114].

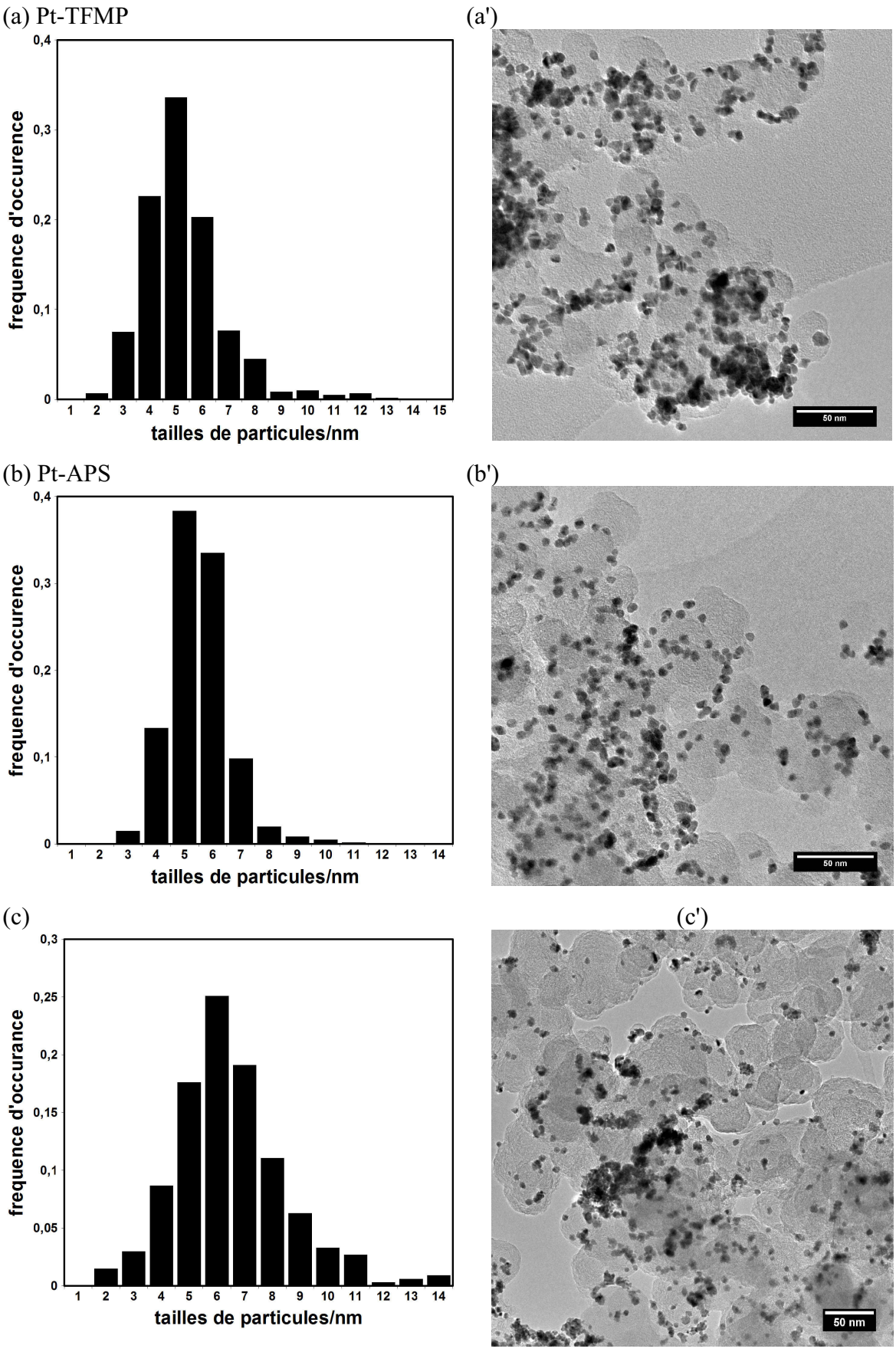


Figure 79 : distributions en taille des nanoparticules et images TEM représentatives pour les échantillons (a) et (a') Pt-TFMP , (b) et (b') Pt-APS , (c) et (c') Pt-CVNM.

La dispersion des nanoparticules ne semble pas être altérée par les caractéristiques, très différentes, attribuées aux supports, notamment en ce qui concerne la présence de fonctions chargées à la surface du matériau (tel que les fonctions $-SO_3^-$).

En effet dans une structure métallique de taille réduite, il existe un gradient de concentration en électrons entre le cœur et la surface du matériau : la structure cristalline est riche en électrons libres partagés par les atomes de platine; la surface des nanoparticules, du fait de la sous-coordination des atomes de platine voit sa densité électronique amoindrie, elle est donc est chargée positivement.

La présence de terminaisons chargées négativement, telles que les fonctions sulfonate, en surface du support aurait pu avoir une influence lors du dépôt des nanoparticules. Les zones riches en groupements sulfonate (chargées négativement) auraient alors été des sites préférentiels pour le dépôt des nanoparticules, ce qui dans le cas de couches greffées inhomogènes, aurait influé sur la répartition de celles-ci.

Dans le cas de la synthèse de nanoparticules par microémulsion « water in oil », après la réduction totale du platine, l'eau qui se trouvait dans le réacteur a été totalement consommée lors de l'hydrolyse du réducteur ($NaBH_4$) introduit en large excès. Le dépôt des nanoparticules sur leur support s'effectue donc en milieu aprotique et apolaire (le seul solvant prèsent est l'heptane) et les terminaisons $-SO_3H$ ne sont donc pas dissociées. La surface n'étant donc probablement pas chargée, le dépôt des nanoparticules n'est pas altéré par les fonctions greffées.

4.4) Mesures de l'influence des couches greffées par voltammétrie cyclique

Des mesures de surface active on été réalisées par voltammétrie cyclique afin de montrer que la présence de groupements hydrophiles ou hydrophobes en surface du support ne nuisait pas à l'activité électrochimique des poudres catalytiques.

L'expérience a été menée au moyen d'un dispositif de mesure électrochimique à trois électrodes. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'acide perchlorique (0,1 $mol.L^{-1}$) et l'électrode de référence est une ERH (électrode réversible à hydrogène). Un embout de carbone vitreux est utilisé comme électrode de travail. Celui-ci est préalablement poli (avec une poudre d'alumine A5 sur feutrine, d'une granulométrie de 0,05µm) puis 3µL d'une encre catalytique y sont déposés (correspondant à 10 µg de platine déposé) et enfin, l'électrode est séchée sous flux d'azote.

Les encres catalytiques utilisées pour le dépôt du catalyseur sur l'électrode de carbone vitreux sont composées de la poudre catalytique (25 mg), d'eau (2,5 ml) et d'une solution de Nafion

(0,5 ml de solution de Nafion à 5% dans un mélange eau – alcools aliphatiques). Ce type d'encre est fréquemment utilisé pour caractériser l'activité électrochimique des catalyseurs. Dans ce cas, l'électrolyte assure la conduction ionique dans la couche active et le Nafion introduit sert de polymère liant (afin d'assurer la cohésion et l'adhésion de la couche active déposée). Les poudres catalytiques étant obtenues par la méthode de microémulsion « water in oil », celles-ci nécessitent un nettoyage électrochimique entre 0,05 et 1,45 V/ERH en imposant une variation linéaire de potentiel de 50 $mV.s^{-1}$ pendant 20 cycles. Lors des mesures de surface active, les limites de potentiel sont fixées entre 0,05 et 1,2 V/ERH et une variation linéaire de potentiel de 20 $mV.s^{-1}$ est imposée. Pour chacun des échantillons, trois mesures de surfaces actives ont été réalisées. Les voltammogrammes de chaque échantillon sont présentés sur la figure 80.

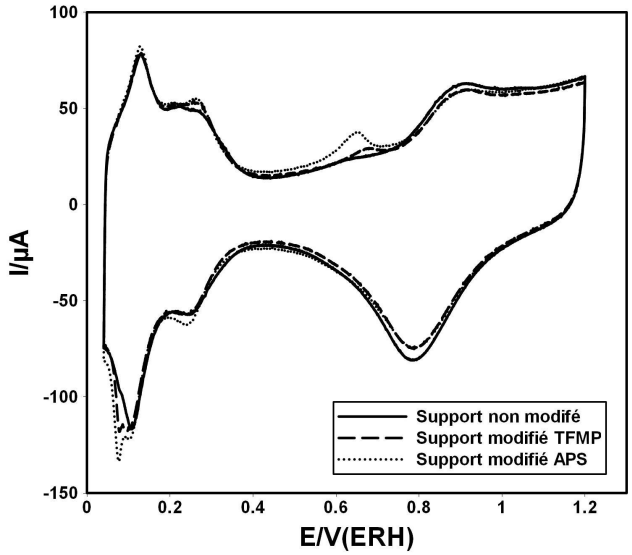


Figure 80 : voltammogrammes enregistrés en milieu acide perchlorique (0.1 $mol.L^{-1}$) désaéré, pour les différentes poudres catalytiques déposées à partir d'une encre contenant du Nafion. (T = 20°C, v = 20 $mV.s^{-1}$)

Les voltammogrammes présentent une allure générale commune et les mesures de surfaces actives (tableau 18) montrent que dans ces conditions les groupements greffés n'ont aucune influences sur le catalyseur.

Tableau 18 : mesures de surfaces actives réalisées à partir des voltammogrammes enregistrés pour les différentes encres catalytique incluant du Nafion.

	Surfaces actives récupérées ($m^2.g^{-1}$)		
	Pt-TFMP	Pt-CVNM	Pt-APS
Mesure n°1	27	29	31
Mesure n°2	30	32	30
Mesure n°3	30	28	27
Moyenne	29	30	29

La comparaison des voltammogrammes obtenus laisse cependant apparaître des différences notables dans le domaine de potentiels proche de 0,65 V/ERH. Un pic de courant d'oxydation correspondant à la réaction d'oxydation du couple quinone/hydroquinone[29] est observé pour les trois poudres catalytiques. Mais l'intensité de ce pic est accrue par la présence de groupements greffés à la surface du support (notamment en présence de groupements APS). Il est possible que les couches greffées (APS ou TFMP) interagissent avec le Nafion et que la présence de fonctions -SO_3H des groupements APS amplifie ce phénomène.

Afin de confirmer cette hypothèse, une série d'expériences à été réalisée, cette fois-ci en utilisant des encres catalytiques ne contenant pas de Nafion. De nouvelles encres sont préparées, composées de poudre catalytique (25 mg), d'eau (1,5 ml), d'isopropanol (1,5 ml). Le rôle de l'isopropanol au sein de ces encres est d'améliorer la dispersion de la poudre catalytique en solution (ce rôle était précédemment assuré par la solution de Nafion), l'homogénéité de l'encre étant indispensable à la reproductibilité des expériences. Ces mesures sont menées en déposant l'encre (3 µl) sur une plaque d'or servant de support, qui est ensuite séchée à l'air pendant 20 minutes. La plaque d'or est ensuite introduite en position horizontale dans la cellule (la couche catalytique est disposée sur la partie supérieure de la plaque) et les voltammogrammes enregistrés sont présentés sur la figure 81.

La réaction relative au couple quinone/hydroquinone est totalement invisible sur les voltammogrammes enregistrés dans cette configuration. Cette observation tend à montrer que ce pic de courant d'oxydation n'est pas dû à une dégradation de la couche greffée sous l'effet du potentiel imposé mais bien à un mécanisme complexe faisant intervenir la présence de Nafion dans une électrode de nanoparticules de platine dispersées sur un support carboné. Étant donné la complexité estimée du mécanisme lié au pic d'oxydo-réduction des quinones/hydroquinones de surface, son étude et l'élucidation des phénomènes présentés n'est pas possible à partir de l'étude des carbones modifiés.

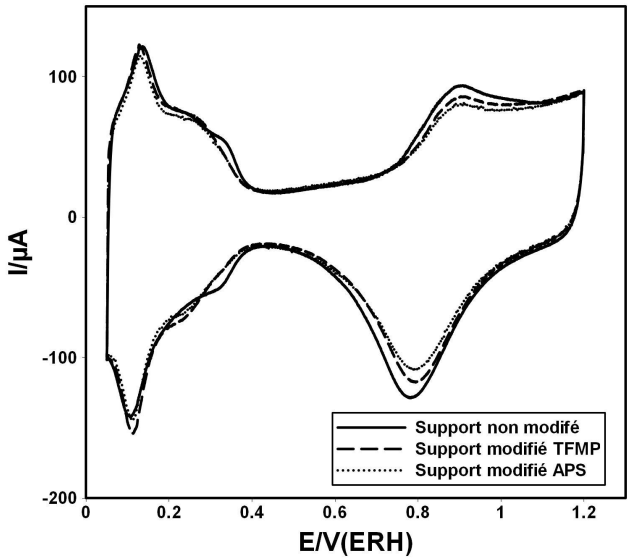


Figure 81 : voltammogrammes enregistrés en milieu acide perchlorique (0.1 mol.L^{-1}) désaéré, pour les différentes poudres catalytiques déposées à partir d'une encre catalytique ne contenant pas de Nafion. (T = 20°C, v = 20 mV.s^{-1})

Finalement, cette étude montre que dans les deux cas présentés, la fonctionnalisation des supports ne semble pas avoir d'influence sur l'activité électrochimique des couches actives en milieu électrolyte aqueux. Cependant, ces conditions expérimentales sont très éloignées des conditions rencontrées au cœur des piles à combustible (électrolyte solide, présence de réactifs gazeux,...). Mais, ces mesures indiquent que du point de vue de l'activité catalytique, la présence de groupements greffés n'est pas un facteur limitant.

Les mesures ne montrent pas non plus de différences significatives dans les domaines de potentiel pour lesquels un courant faradique apparaît sur l'électrode. Si les couches greffées induisaient une résistance significative vis à vis du transfert de charge, celle-ci serait clairement visible dans cette gamme de potentiel et l'allure des signaux électrochimiques d'adsorptions/désorption de l'hydrogène et de l'oxygène serait modifié.

5) Conclusions

Les travaux présentés dans ce chapitre montrent qu'il est possible de modifier de manière significative le comportement de poudre de carbone vis-à-vis de l'eau. Le greffage en surface de groupements fonctionnels adaptés permet d'augmenter ou de diminuer la mouillabilité du support, selon que la fonction terminale du groupement soit hydrophile ou hydrophobe et ceci pour des concentrations de surface relativement faibles (de l'ordre de 10^{-10} mol.cm^{-2}).

Ce type de matériaux peut être très utile dans les systèmes de piles à combustible notamment pour la fabrication de couches actives, la gestion de l'eau au sein de celles-ci étant très

différente selon l'électrode considérée. L'emploi de carbones modifiés par des groupements TFMP pourrait s'avérer utile pour des cathodes de piles à combustible, où l'eau produite par la réaction de réduction de l'oxygène doit être évacuée afin de limiter le phénomène d'inondation de la couche active. De même il serait intéressant d'utiliser des poudres de carbone modifiées par des groupements APS pour retenir l'eau au niveau de l'anode et ainsi favoriser l'hydratation de la membrane et permettre à la pile de fonctionner avec une alimentation en hydrogène non humidifié à l'anode.

Chapitre 6 : Étude prospective du greffage de chaînes alkynyles par l'intermédiaire d'ions iodonium

1) Problématique

1.1) La conduction ionique au sein des couches actives

Lors du fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC, différents réactifs circulent à l'intérieur des couches actives. Tous doivent parvenir aux zones de triple contact pour que les réactions d'oxydo-réduction puissent avoir lieu. Ces zones de triple contact sont les points de jonction entre catalyseur, conducteur électronique (support carboné) et conducteur ionique. Ce dernier est le plus souvent un polymère ramifié disposant de terminaisons ioniques capables de faire transiter les ions de la membrane jusqu'aux sites réactionnels. Dans le cas des PEMFC fonctionnant avec une membrane électrolyte de type Nafion, le polymère conducteur ionique utilisé dans les couches active est le Nafion lui même. L'introduction de Nafion dans les électrodes de pile permet, lors de la préparation des assemblages membrane-électrodes par pressage à chaud, d'améliorer les interfaces électrolyte-couches actives en assurant une certaine continuité de la conduction ionique à travers l'assemblage[154][155][156].

Cependant, cette méthode de préparation des assemblages possède un certain nombre de limites:

- elle ne permet pas d'assurer un taux d'utilisation du platine suffisamment élevé lorsque la rapport massique en Nafion dans l'électrode est faible[154][155]: seule une partie des particules métalliques sont en contact avec l'électrolyte et le triple contact n'est pas assurer dans la totalité de la couche active. Il a été estimé par différents auteurs que le taux d'utilisation du platine au sein des couches actives de PEMFC se situait entre 20% et 40%[157][11].
- elle conduit à diminuer la conduction électronique lorsque le taux de Nafion est plus élevé; les propriété de tensio-actif du Nafion conduisent à « englober » les grains de carbone et les particules de platine[154][155]. Le Nafion étant un isolant électronique, la conduction électronique ne peut plus être assurée, une partie du catalyseur n'est plus

utilisée et les performances de la pile diminuent.

- Elle ne peut être appliquée que lorsque la membrane électrolytique est elle même réalisée à partir du polymère Nafion, ce qui impose une position de monopole;
- Dans le cadre du développement des SAMFC, il n'existe pas à l'heure actuelle de matériaux équivalents ayant des propriétés de conduction des ions hydroxyles.

1.2) Objectif

La fonctionnalisation de surfaces de supports carbonés par des groupements susceptibles d'assurer cette conduction ionique pourrait être la solution aux problèmes posés par la formulation actuelle des couches actives. Une telle méthode de fonctionnalisation permet, sur une poudre de carbone, d'obtenir des couches greffées suffisamment homogènes pour assurer la circulation des espèces ioniques dans l'intégralité de la couche active. Cette fonctionnalisation permettrait, de réduire la quantité de ionomère intégrée dans la couche active, voire même de s'en affranchir.

Bien qu'une étude ait été préalablement effectué sur des carbones modifiés par des fonctions acide phénylsulfonique, le greffage de chaines alkynyles s'est imposé comme une meilleure solution pour plusieurs raisons :

- les chaines alkyles ont des propriétés mécaniques plus adaptées pour ce type d'application. En effet, pour assurer la conduction d'un ion d'une fonction à l'autre, une certaine flexibilité des chaîne portant les groupements ioniques est nécessaire (Figure 82). Or, les groupements phényles ont une flexibilité spatiale très réduite du fait de l'hybridation sp2 des atomes de carbone dans les cycles aromatiques. Au contraire, l'hybridation sp3 des atomes de carbone au sein des chaines alkyles confère à ces dernières une certaine souplesse;

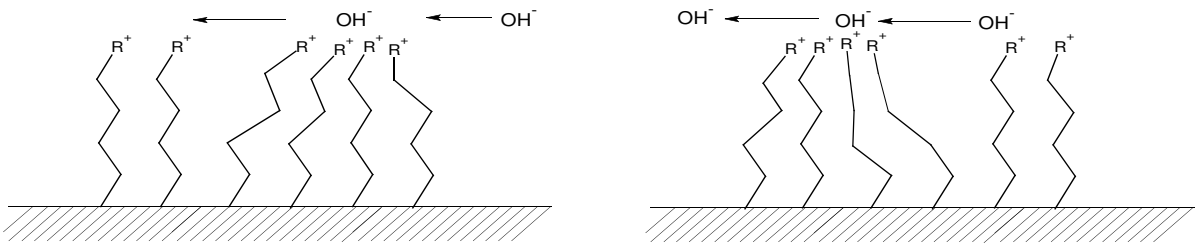


Figure 82 : schéma illustrant du transfert d'ions hydroxyles induit par la flexibilité de chaînes alkyles greffées sur une surface de carbone.

- Les groupements phényle interagissent avec la surface par l'intermédiaire des électrons délocalisés du cycle aromatique, et se « couchent » sur celle-ci, ce qui réduit également la mobilité des fonctions potentiellement conductrice[50].

Pour cette série d'expériences, des couches greffées de chaines alkynyle (6-chlorohex-1-yne et 4-bromobut-1-yne) ont été réalisées par l'intermédiaire d'ions iodonium (figure 83), la voie diazonium ne permettant pas le greffage de molécules aliphatiques.

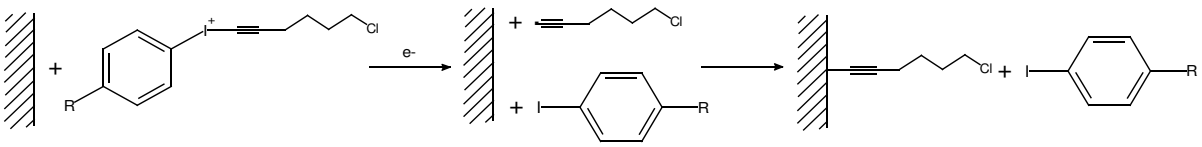


Figure 83 : Schéma relatif à la réalisation de couches greffées de groupements alkynyle par l'intermédiaire d'ions iodonium.

Elles ont ensuite été caractérisées par les différentes méthodes à notre disposition. Les atomes d'halogène terminaux permettront de fixer des fonctions chargées sur le support (fonctions acide sulfonique, amine quaternisée) par l'intermédiaire de réactions classiques de chimie organique.

2) Modification de surfaces carbonées par des groupements non-aromatiques

2.1) Synthèse des composés alkynyleiodonium

La méthode de Yoshida et al.[90], qui permet d'obtenir une grande variété d'ions alkynyle iodonium, a été utilisée pour la synthèse des 1-bromobut-4-yne phenyleiodonium et d'ions 1-chloro-n-hex-6-yne phenyleiodonium. Le protocole est décrit dans le chapitre II « partie expérimentale ».

Les produits de synthèse sont analysés par RMN afin de vérifier leur pureté.Les ions 1-bromobut-4-yne phenyleiodonium sont clairement identifiés par cette méthode.

Les ions 1-chloro-n-hex-6-yne phenyleiodonium sont plus difficile à identifier. La synthèse n'a pas aboutie à la formation d'un produit totalement pur, malgré plusieurs nettoyages au chloroforme, ce produit se présente alors comme un liquide ayant une viscosité élevée.

2.2) réalisation de couches greffées sur carbone vitreux

Le greffage de groupements 4-bromobutyne a été réalisé par voltammetrie cyclique. La réaction de réduction des ions iodonium est effectuée dans 20 mL d'acetonitrile auxquels ont été ajouté du tétrabutyleammonium tétrafluoroborate ([$tBuNH_4^+$; BF_4^-] = 0,1 mol.L^{-1}). Cette

solution est préalablement désaéré sous flux d'azote et les ions 1-bromobut-4-yne phenyleiodonium sont ajoutés (la concentration en solution est de 5 mmol.l^{-1}). Une variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} est imposée entre 0,4 V/ECS et 1,5 V/ECS. Le voltammogramme obtenu lors de la réaction de réduction est présenté sur la figure 84 (a).

L'allure générale de ce voltammogramme est comparable à celle des voltammogrammes enregistrés lors de la réaction de greffage de groupements phényliques[102]. Deux vagues de réduction sont observées lors du premier cycle qui n'apparaissent plus après 5 cycles voltammetriques. Le voltammogramme enregistré pour la réaction de réduction des ions 1-bromobut-4-yne phenyleiodonium montre que la réaction de greffage n'est pas total au premier cycle. Ce comportement a déjà été observé par Vase et al.[102] et avait été expliqué par la réduction des radicaux nouvellement formés en anions[119], provoquant ainsi une baisse du rendement de la réaction de greffage. Plusieurs cycles voltammétriques sont alors nécessaires pour atteindre la concentration de surface limite.

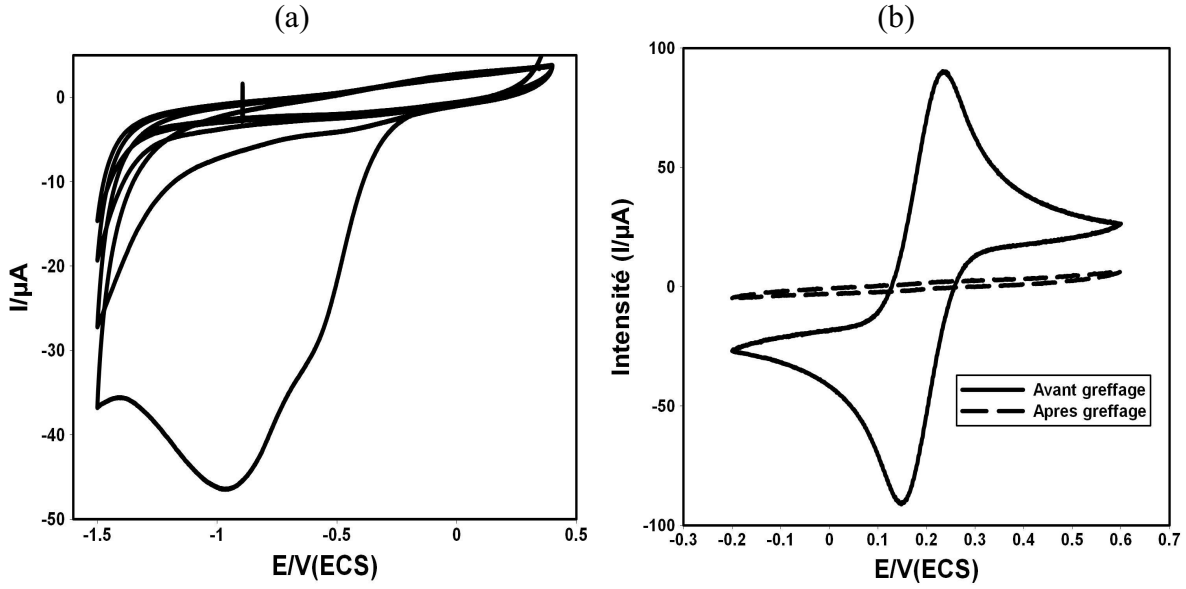


Figure 84 : (a) voltammogramme enregistré lors de la réaction de greffage par réduction d'ions iodonium en milieu acetonitrile ([$tBuNH_4^+$; BF_4^-] = 0,1 mol.L^{-1}) de groupements 4-bromobutyne. (b) voltammogrammes enregistrés sur une électrode de carbone vitreux avant et après greffage de groupements 4-bromobutyne en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) en présence de molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure à 5/5 mmol.L^{-1} (T = 20°C, v = 50 mV.s^{-1}).

Des expériences ont été effectuées sur ces électrodes avant et après modification, par des groupements 4-bromobutyne, en présence de molécules sonde ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}) en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}). Ces expériences montrent un blocage total de la surface de ces électrodes vis à vis des réactions d'oxydo-réduction du couple

ferricyanure/ferrocyanure, ce qui démontre une très forte résistance au transfert de charge induite par les groupements greffés.

Dans le cadre de ces expériences, deux facteurs peuvent amplifier le blocage de la surface vis à vis des molécules ferricyanure/ferrocyanure :

- Le protocole expérimentale de greffage des ions iodoniums utilise l'acétonitrile comme solvant; or il a déjà été montré dans le cas d'ions diazonium que le greffage était favorisé en milieu acetonitrile par rapport au milieu aqueux, et ceci que les ions diazonium soient générés *in situ* ou pas[159].
- le greffage de chaines alkyle doit, en théorie, induire une résistance au transfert de charge plus importante que celui de groupements phényle fonctionnalisés. Les électrons délocalisés du cycle aromatique permettent la circulation d'électrons, même si elle est limitée, dans les groupements phényle. Dans le cas d'une couche greffée de groupements phényle fonctionnalisés, ceci permet aux réactions d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure de subsister après une réaction de greffage réalisée soit par voltammetrie cyclique ou chronoampérométrie[54]. Les groupements alkynyle ne présentent pas de délocalisation d'électrons le long de la chaine alkyle, et le transferts d'électron est donc rendu plus difficile, d'où un signal électrochimique d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure réduit.

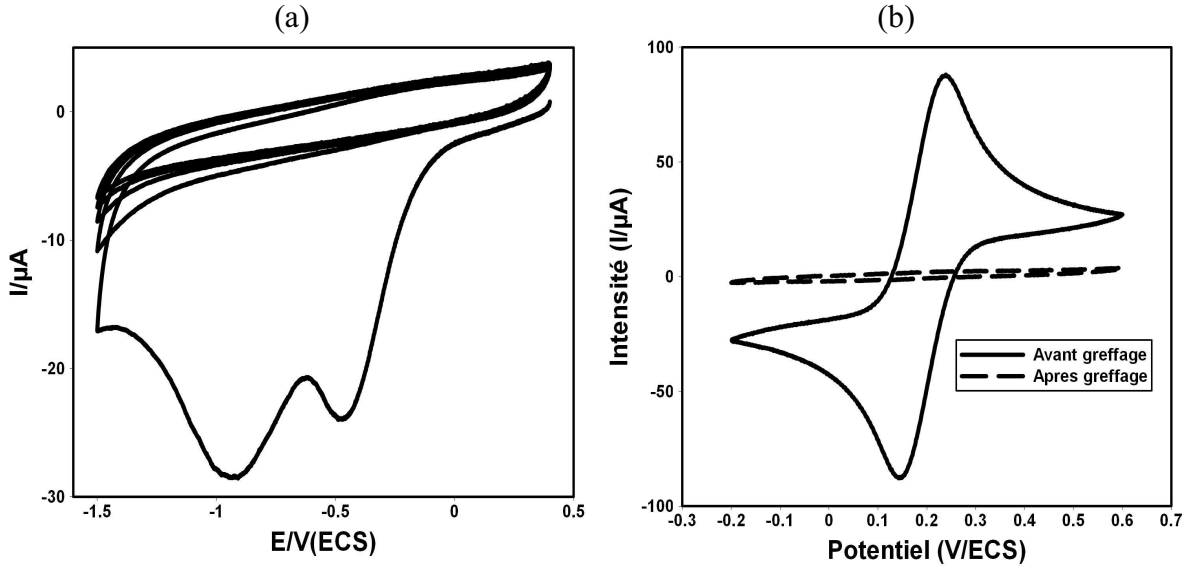


Figure 85 : (a) voltammogramme enregistré lors de la réaction de greffage par réduction d'ions iodonium en milieu acetonitrile ([$tBuNH_4^+$; BF_4^-] = 0,1 mol.L^{-1}) de groupements 6-chlorohexyne. (b) voltammogrammes enregistrés sur une électrode de carbone vitreux avant et après greffage de groupements 6-chlorohexyne en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) en présence de molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}). (v = 50 mV.s^{-1})

Des expériences identiques ont été réalisées sur le greffage de groupements 6-chlorohexyne par voltammetrie cyclique. La purification des ions 1-chloro-n-hex-6-yne phényleiodonium n'ayant pas été totale, une quantité importante du composé a été introduite (500 mg dans 20 ml de solution).

Le voltammogrammes présentés sur la figure 85 (a) est, tout comme lors de l'expérience de greffage de groupements 4-bromobutyne, caractéristique d'une réaction de greffage. La couche greffée semble être réalisée dès la fin du second cycle électrochimique. En l'absence de données fiables concernant la concentration en ions iodonium en solution, il semble difficile comparer les deux expériences.

Les expériences réalisées en milieu aqueux ([KCl] = 0,1 mol.L^{-1}) sur l'électrode de carbone vitreux avant et après greffage des groupements 6-chlorohexyne, en présence de molécules sondes ferricyanure/ferrocyanure (5/5 mmol.L^{-1}), montrent là encore un blocage totale de la surface: les sites de réaction des molécules sondes sont occupés par des groupements greffés.

2.3) réalisation de couches greffées sur carbone Vulcan

L'utilisation d'ions iodonium impose quelques modifications dans le protocole de greffage des groupements fonctionnalisés sur une poudre de carbone (cf chapitre III). Ce dernier est réalisée en milieu acétonitrile en utilisant un agent réducteur ($NaBH_4$). En effet, les potentiels de réduction des ions iodonium greffés est trop bas, le carbone n'est pas assez réducteur et la réduction spontanée des ions ne peut pas avoir lieu.

Deux échantillons ont été préparés, le premier fonctionnalisé par des groupements 6-chlorohexyne (appelé par la suite CV6Cl), le second fonctionnalisé par des groupements 4-bromobutyne (appelé par la suite CV4Br). Le protocole de greffage utilisé et les quantités de réactifs introduites visent à obtenir les taux de charge maximum en espèces greffées: 200 mg de carbone Vulcan XC72 et la quantité nécessaire d'ions iodonium pour un taux de greffage de 33% en masse en considérant un rendement de réaction de greffage de 100% (351 mg d'ions 1-chloro-n-hex-6-yne phényleiodonium et de 320 mg de 1-bromobut-4-yne phényleiodonium) sont mélangés dans 50 ml d'acetonitrile. L'agent réducteur en ensuite introduit en 10 ajout successifs espacés de 10 minutes chacun (60 mg de $NaBH_4$ sont introduits au total). La réaction est maintenue sous agitation magnétique durant 12 heures, puis le mélange est filtré et lavé avec différents solvants : acetonitrile (3 x 30 mL); éthanol (3 x 30 mL); acétone (3 X 30 mL); eau (3 x 50 mL).

3) Analyses des différents échantillons

Les analyses élémentaires (du chlore et du brome) réalisées sur les deux échantillons conduisent à une estimation relativement basse des taux de charge, 1% en masse pour le 6-chlorohexyne et 0,2 % en masse pour le 4-bromobutyne. Une des raisons de ces faible taux de charge pourrait être la faible ampleur du phénomène de surgreffage pour ce type de groupements, si l'on compare à des couches greffées de groupements phénylique. En effet, contrairement à ce qui peut se produire avec les groupement phényliques où la délocalisation des électrons au sein du cycle aromatique facilite grandement l'attaque de radicaux sur ces groupements, l'absence d'électron délocalisé et l'inertie chimique des chaînes aliphatiques empêche l'occurrence de ce phénomène de sur-greffage; il en résulte que le taux de charge maximal reste faible.

3.1) Analyses ATG-SM réalisées sur les échantillons CV6Cl et CV4Br

L'analyse thermogravimetrique couplée au spectromètre de masse est utilisée afin de confirmer la présence d'une couche greffée et pour connaître la température de dégradation de ces couches de groupements alkynyles par analyse des produits de dégradation. Une rampe de température de 10°C par minutes est appliquée aux échantillons entre 25°C et 900°C, sous débit d'air (50 mL.min^{-1}).

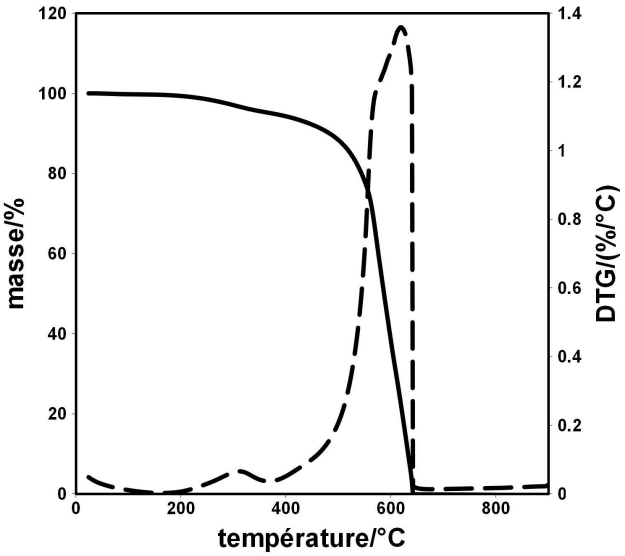


Figure 86 : analyse thermogravimetrique (trait plein) et dérivée de cette courbe (trait pointillé) réalisée sur un échantillon de carbone modifié par des groupements 6-chlorohexyne sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1}.

La courbe relative à l'analyse thermogravimétrique ainsi que sa dérivée, obtenues avec l'échantillon CV6Cl, sont présentées sur la figure 86. Celles-ci montrent un premier pic de

dégradation de l'échantillon de carbone modifié entre 200°C et 400°C. La perte de masse relevée représente environ 5% de la masse totale de l'échantillon. Jusqu'à présent, les pertes de masse enregistrées dans cette gamme de température correspondent généralement à des dégradations de couches greffées (cf greffage de groupements nitrophényle, thiophénol, etc.). Toutefois, dans le cas présent, les pertes de masses enregistrées laissent entrevoir un taux de charge plus élevé que celui estimé par analyse élémentaire du chlore réalisé sur ce même échantillon. La perte de masse observée pour des températures supérieures à 400°C est relative à la combustion du support carbonée.

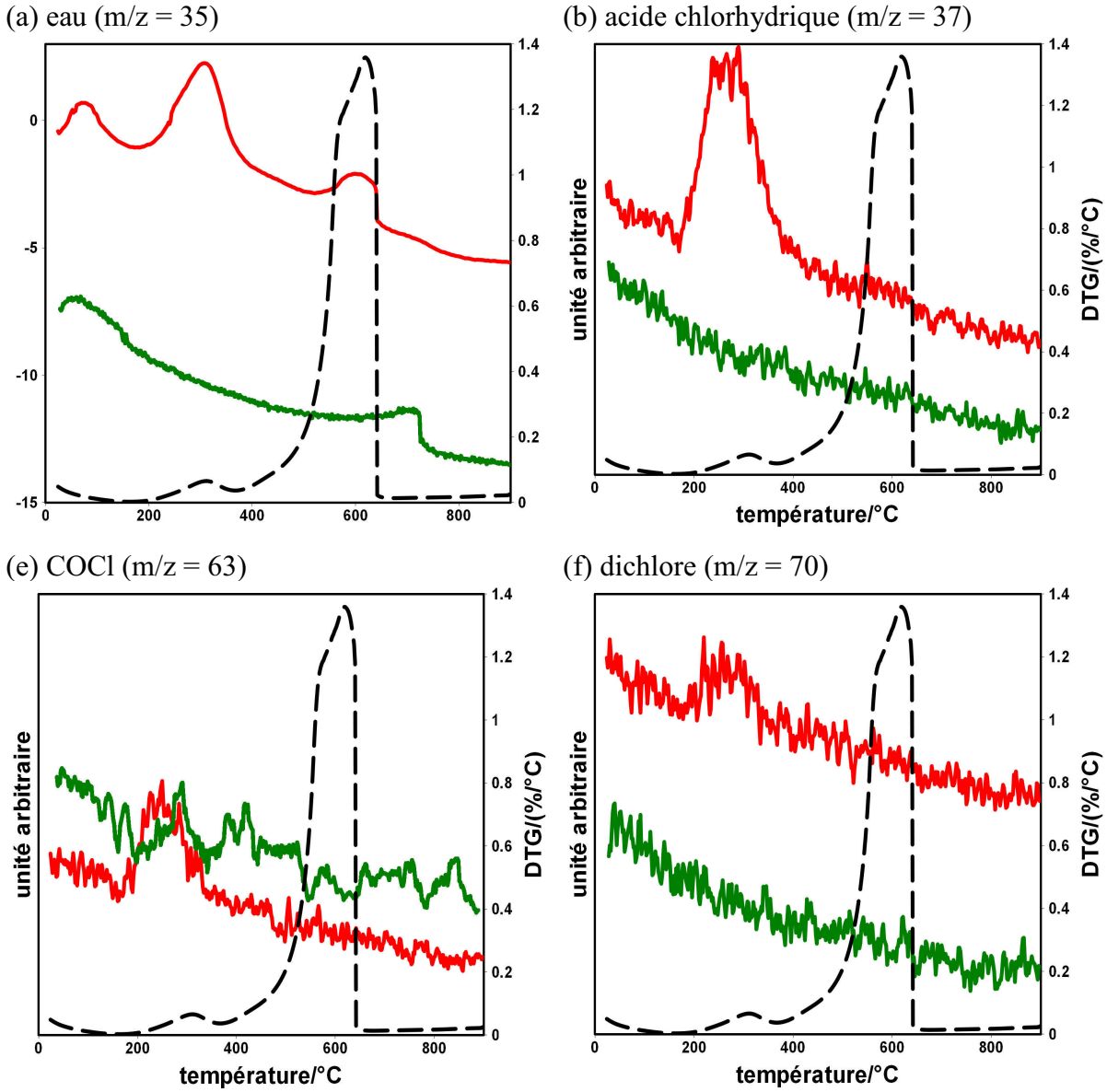


Figure 87 : courbes ATG-SM, réalisé sous débit d'air (50 mL.min^{-1}) avec une rampe de température de 10°C.min^{-1} relatives à la dégradation de carbone Vulcan XC-72 non fonctionnalisé (——), fonctionnalisé nitrophényle (——). DTG relative à la dégradation de carbone fonctionnalisé par des groupements 6-chlorohexyne(- - - -).

Les informations relatives à la spectrométrie de masse récoltées lors de cette analyse sont présentées sur la figure 87. Les composés de dégradation analysés sont : l'eau (m/z = 18), le chlore 35 (m/z = 35), l'acide chlorhydrique ayant un isotope 36 du chlore (m/z = 37), un fragment de combustion COCl (m/z = 63) et le dichlore 35-35 (m/z = 70).La production de différents composés de dégradation permet d'affecter la perte de masse observée entre 200 et 400°C, à la dégradation de couches greffées. En effet, mis à part l'eau, aucun des fragments étudiés n'est détectés lors de l'étude d'un échantillon de carbone Vulcan non modifié. L'analyse de l'échantillon de carbone modifié montre quant à elle la formation d'eau, d'acide chlorhydrique, COCl et de dichlore entre 200 et 400°C. Des groupements 6-chlorohexyne sont bien présents à la surface du carbone, cependant les données de spectrométrie de masse ne permettent pas de déterminer quantitativement le taux de charge. Il n'est donc pas possible de savoir si la perte de masse enregistrée par ATG entre 200° et 400°C est seulement imputable à la perte de ces groupements greffés.

Pour l'échantillon CV4Br seule l'analyse thermogravimétrique a été réalisée, sous débit d'air (50 $mL.min^{-1}$) avec une rampe de température de 10°$C.min^{-1}$. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 88. Là encore, des pertes de masse sont enregistrées entre 200°C et 500°C, correspondant à environ 4% de la masse de l'échantillon initiale. Par analogie avec l'étude précédente sur l'échantillon CV6Cl, ce résultat semble indiquer une dégradation de la couches greffées. Cette perte de masse est très élevée en comparaison avec le taux de charge estimé par analyse élémentaire.

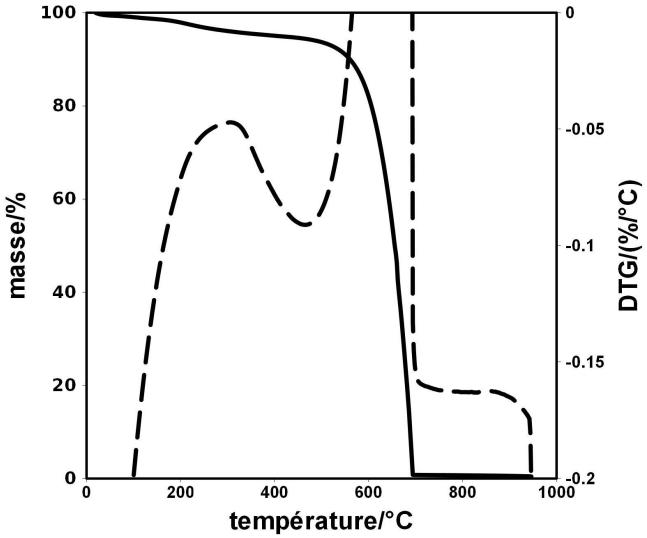


Figure 88 : analyse thermogravimetrique (trait plein) et dérivée de cette courbe (trait pointillé) réalisée sur un échantillon de carbone modifié par des groupements 6-chlorohexyne sous débit d'air (50 $mL.min^{-1}$) avec une rampe de température de 10°$C.min^{-1}$.

3.2) Analyses XPS réalisées sur les différents échantillons

L'analyse XPS réalisée sur l'échantillon de carbone fonctionnalisé par des groupements 6-chlorohexyne ne permet de déceler la présence de chlore que sous forme de traces. En effet, cet élément n'est pas détecté sur le spectre de survol de l'échantillon. Seul le spectre de niveau de cœur 2p du chlore permet de confirmer la présence de cet élément (figure 89 (a) et (b)). Le pourcentage atomique de surface représenté par l'élément chlore dans cet échantillon est de l'ordre de 0,1%.

Quant à l'échantillon de carbone fonctionnalisé par des groupements 4-bromobutyne, l'élément brome n'est pas détecté, que ce soit lors du spectre de survol de l'échantillon (figure 89 (c)) ou en ce focalisant sur l'énergie de liaison des électrons de la couche 3d du brome.

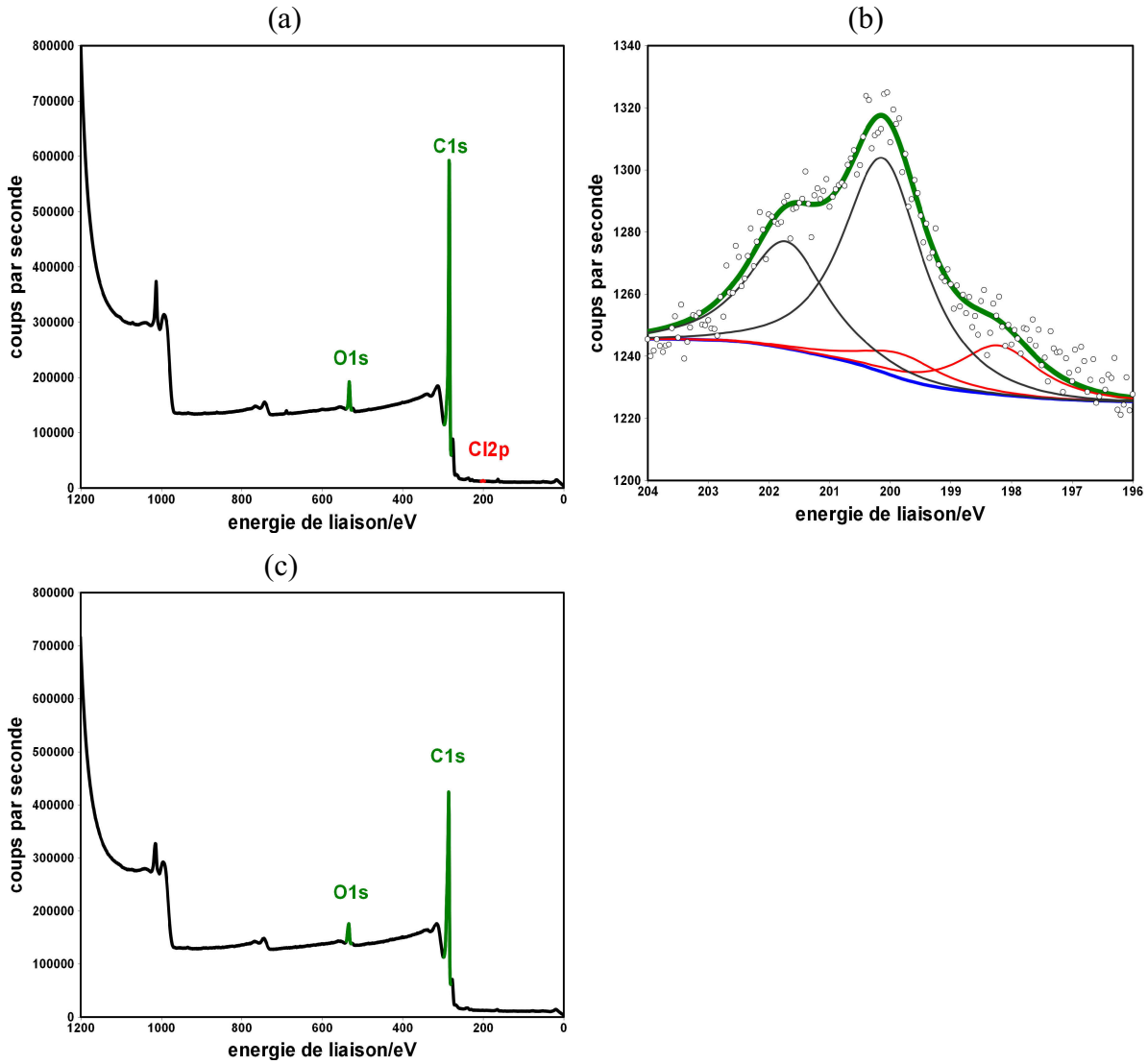
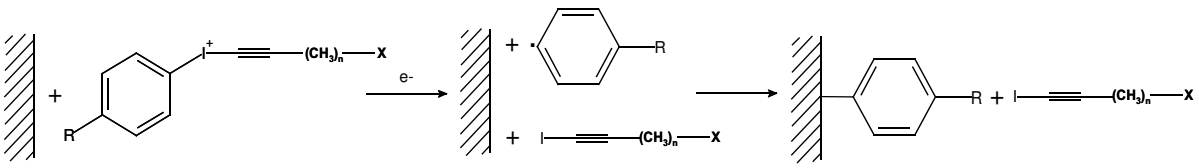


Figure 89 : (a) spectre de survol et (b) spectre de niveau de coeur Cl2p d'un échantillon de carbone fonctionnalisé par des groupements 6-chlorohexyne. (c) spectre de survol réalisé sur un échantillon de carbone fonctionnalisé par des groupements 4-bromobutyne.

3.3) Bilan du greffage de chaines alkynyles sur poudres de carbone

Les résultats de caractérisation confirment l'hypothèse d'un faibles taux de charge des groupements alkynyle qui avait été pressentie lors des analyses élémentaires. Les importantes pertes de masse enregistrées entre 200°C et 400°C par ATG-SM, en comparaison des résultats d'analyse élémentaire, ne seraient donc pas uniquement le fait de la dégradation des couches greffées de 6-chlorohexyne ou de 4-bromobutyne :

- Elles pourraient provenir d'impuretés apportées soit avec les ions iodonium (provenant de leur synthèse) soit produites par des réactions parasites lors de la réaction de réduction des ions iodonium et retenues dans la poudre de carbone. Or, dans le premier cas, la pureté du composé 1-bromobut-4-yne-phenyl-iodonium tétrafluoroborate a été vérifiée par analyses RMN et ATG et estimée à 99%. Dans le second cas, une grande partie de ces impuretés auraient dût être entrainées avec le solvant lors de la phase de filtration et de nettoyage des échantillons. De plus, ces pertes de masses sont trop importantes pour être le seul fait de la présence d'impuretés.
- Ces pertes de masse pourraient être issues de groupements greffées à la surface du carbone, mais dont seule une faible proportion serait effectivement des groupements alkynyle. Un grande partie des radicaux formés lors de la réaction des ions iodonium pourrait être des radicaux phényle et non pas alkynyle selon la schéma réactionnel proposé dans la figure 90. Toutefois, cette hypothèse induit la destruction de deux types de couches greffées de natures totalement différentes (groupements alkynyle et phényle) qui devrait provoquer deux pertes de masse successives lors de l'analyse thermogravimétrique. Or une seule perte de masse est observée (figure 87);



Figures 90 : réaction de greffage de groupements phényle à partir d'ions alkynyle iodonium

- Une autre explication possible à cette observation serait une dégradation d'une partie du substrat carboné initiée par la dégradation des couches greffées de groupements alkynyle. Une perte de masse unique serait alors observée au cours de l'analyse thermogravimétrique, ce qui est bien le cas ici.

Ces résultats concluent donc à de faibles taux de charge en groupements alkynyle greffés. Pourtant, l'étude de Vase et al.[102] montre clairement la présence de chlore sur un échantillon

de carbone vitreux fonctionnalisé par des groupements 5-chloropentyne avec une concentration de surface de 4.10^{-10} mol.L^{-1}. Cette valeur n'est pas négligeable en regard des concentrations de surface qu'il est possible d'obtenir avec des groupements nitrophényle par réduction d'ions diazonium[24] (de l'ordre de 14.10^{-10} mol.L^{-1}), lequel est un composé relativement facile à greffer. Ces couches greffées ont été obtenues à partir d'ions 5-chloropentyne-phényl-iodonium. Il est peut probable que l'ion 6-chlorohexyne-phényl-iodonium ait réagit de manière radicalement différentes.

Ces résultats poussent à remettre en question le protocole de greffage utilisé lors de l'utilisation d'ions alkynyl-iodonium car il est certain que le greffage de chaine alkynyle est possible sur des poudres de carbone. Il semblerait judicieux de réaliser ces réactions de réduction avec un agent réducteur plus adapté au milieux organiques. Celui ci serait susceptible d'améliorer la cinétique de réduction des ions iodonium, permettant de diminuer la proportion d'ions iodonium réagissant dans des réactions parasites.

4) Conclusions

Les expériences réalisées dans ce chapitre ont montré qu'il était possible de greffer des groupements alkynyle sur des surfaces de carbone vitreux en procédant à une réduction électro-induite des ions iodonium ainsi que sur poudre de carbone par réduction *in situ* d'ions iodonium. Cependant, le taux de greffage reste très en deçà de ce qui a été observé avec par la voie diazonium.

Il a été montré dans un chapitre précédent qu'un support de carbone modifié par des couches greffées de groupements acide 4-phenylesulfonique développait une importante capacité à échanger les protons présent sur les sites acide. Le greffage de chaines alkynyle constitue tout de même une voie prometteuse pour conférer au support de meilleures caractéristiques de conduction ionique. Leur flexibilité pourrait permettre une meilleure conduction ionique sur la surface des matériaux modifiés. Cette propriété permettrait alors d'augmenter la quantité de catalyseur réellement utilisée au sein des piles à combustible, et par suite les performances (à charge de platine égales).

La réalisation de couches greffées de groupements alkynyle possédant des terminaisons halogènés a pour ambition de permettre par la suite de remplacer ces dernières par des fonctions acide sulfonique ou des amines quaternisée susceptibles d'assurer une conduction ionique à la surface du support. La synthèse de de Williamson [ref] dont le schéma réactionnel est donné sur la figure 91 peut être utilisé pour arrivée a cette finalité.

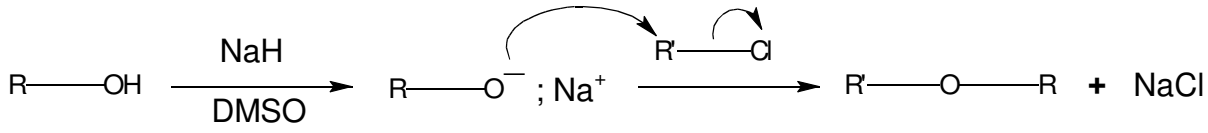


Figure 91 : synthèse de Williamson, où R est une chaîne aliphatique dont la fonction terminale peut être une amine ou une fonction acide (sulfonique phosphonique, carboxylique) et R' est un groupement alkynyle greffé.

Par ce moyen il serait alors possible d'obtenir des chaines alkynyles disposant des fonctions adéquates.

Ce travail préliminaire sur le greffage de chaînes aliphatiques sur une poudre de carbone ouvre donc des perspectives importantes pour une nouvelle étude plus complète et systématique :

- le premier objectif restera à améliorer le protocole de synthèse des ions alkynyle iodonium et celui de réduction de ces ions.
- le second objectif sera de transformer chimiquement la fonction terminale halogénée en fonctions ioniques de type $-COO^- H^+$, $-SO_3^- H^+$, $-[N(CH_3)_3]^+OH^-$ afin de conférer un caractère de conduction ionique au support carboné.
- le troisième objectif est de vérifier en situation réelle (dans des conditions de fonctionnement d'une PEMFC ou d'une SAMFC) le comportement de ces nouveaux support de catalyseurs.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux était d'optimiser le comportement des poudres de carbone utilisées dans les couches actives de piles à combustible de type PEMFC. Dans cette optique, la modification de différents matériaux carbonés par méthode de greffage de molécules spécifiques à été réalisée. Le processus implique l'utilisation d'ions diazonium ou iodonium qui, lors de leur réduction, forment des radicaux qui vont alors venir se greffer à la surface du matériau.

Le processus est le même pour les deux types d'ions, mais les conditions de réduction employées diffèrent. Afin de mieux comprendre les mécanismes de greffage et donc d'avoir un meilleur contrôle sur ce type de réaction, différentes expériences ont été réalisées.

Dans un premier temps, l'effet de ces couches greffées à été étudié sur des électrodes de carbone vitreux au moyen de la voltammétrie cyclique, menant à l'obtention de voltammogrammes relatifs à la réaction de greffage et à la présence de ces couches greffées. Les deux types d'ions utilisés ont montré des comportements similaires en réduction, et des couches greffées couvrant toute la surface de l'électrode ont pu être obtenues dans les deux cas. La réaction de greffage à alors été transposée sur des matériaux conditionnés sous forme de poudre, et des couches greffées de molécules ont été réalisées par le biais d'ions 4-nitrophényldiazonium et d'ions di(bromophényle)iodonium sur carbone Vulcan XC72. Pour ces deux types d'ions des protocoles de greffage visant à optimiser les taux de charge en groupements greffés ont été établis. L'établissement de taux de charge les plus élevés possibles permet, à terme, de contrôler efficacement la réaction de greffage pour des taux de charge intermédiaire. Les différentes expériences ont montré que le greffage de groupements fonctionnels à partir d'ions iodonium était possible et aboutissait à des taux de charge suffisamment élevés pour conférer au support carboné des caractéristiques spécifiques.

Afin d'optimiser les performances des PEMFC, des couches de molécules greffées ayant un intérêt pour l'optimisation du cœur de pile ont été réalisées afin d'améliorer les interactions platine/support, la gestion de l'eau au sein des couches actives et la conductivité ionique.

L'interaction platine/support a été augmentée par le greffage de groupements thiophénol, qui ont limité le phénomène de migration ayant lieu lors du fonctionnement d'une piles à

combustible. Les mesures réalisées au moyen de l'ATG-SM on montré la bonne stabilité thermique de ces groupements (les groupements résistent à des températures dépassant 220°C). Des expériences de vieillissement ont été réalisées sur différents échantillons de nanoparticules de platine déposées sur des poudres de carbone modifié ou non. Ces expériences ont montré un vieillissement limité pour les échantillons modifiés. La nature des expériences de vieillissement effectuées indique de manière indirecte que les couches greffées de groupements thiophenol limitent la migration des nanoparticules intervenant lors du phénomène de frittage des nanoparticules.

Dans le cadre de l'optimisation de la gestion de l'eau au sein des couches actives, des groupements acide 4-phénylsulfonique et de groupements 4-(trifluorométhyle)phényle ont été greffés. Il à été montré que ces fonctionnalisations modifiaient notablement les caractéristiques hydrophiles/hydrophobes du matériau. Outre l'augmentation du caractère hydrophile du support carboné, le greffage de groupements acide 4-phénylsulfonique conduit à améliorer sa capacité d'échange ionique et par suite sa conductivité ionique.

Une des principales perspectives de ces travaux est de réaliser des électrodes et des assemblages membrane/électrodes afin de procéder à des mesures en pile qui permettraient de juger plus efficacement de l'effet des groupements greffés.

L'attribution de caractéristiques de conduction ionique à la surface du support permettrait à terme de s'affranchir de l'utilisation de ionomères au sein des couches actives. De fait, dans le cas d'une PEMFC, la nouvelle architecture d'électrode rend possible la réduction de nafion tout en améliorant la quantité de points triples au sein de l'électrode. Dans le cas de piles de type SAMFC, pour lesquelles aucun ionomère n'existe pour faciliter la conduction anionique au sein des couches actives, la propriété de conduction anionique conférée au support représente la levée d'un verrou technologique. Pour cela le greffage de chaines alkynyle disposant de terminaisons ioniques semble idéale pour assurer la flexibilité nécessaire au transfert de charge de groupement en groupement. Des couches de chaines alkynyle ont été greffées au moyen de la voltammétrie cyclique par réduction d'ions iodonium. Il semble maintenant important de procéder à une prospection concernant les méthodes de synthèse d'ions alkynyleiodonium permettant d'accéder à un choix de groupements greffés plus large que ceux présentés dans ce travail. De même, le protocole de greffage de chaines alkynyles sur poudre de carbone doit être amélioré pour mieux maîtriser la fonctionnalisation du matériau.

[1] : W. R. Grove, Phil. Mag., 14 (1839) 127
[2] : F. T. Bacon, BEAMA Journal, 6 (1954) 61
[3] : K. Prater, J. Power Sources, 29 (1990) 239
[4] : D. J. Connolly, Longwood; W. F. Gresham, « Fluorocarbon Vinyl Ether Polymers », U.S. Patent (1966) 3,282,875
[5] : S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, F. C. Walsh, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A1556
[6] : D. Bessarabov, P. Kozak, Memb. Tech., 12 (2007) 6
[7] : C.-K. Lin, J.-F. Kuo, C.-Y. Chen, J. Power Sources, 187 (2009) 341
[8] : http://www.sigmaaldrich.com, http://fuelcell.com
[9] : D. J. Jones, J. Rozière, M. Marrony, C. Lamy, C. Coutanceau, J.-. Léger, H. Hutchinson, M. Dupont, Fuel Cells Bulletin, october 2005, p12
[10] : S. D. Thompson, L. R. Jordan, M. Forsyth, Electrochim. Acta, 46 (2001) 1657
[11] : S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko, A. J. Appleby, J. Power Sources, 36 (1991) 299
[12] : R. E. White, C. G. Vayenas, M. E. Gamboa-Aldeco, Modern Aspects of Electrochemistry, 40 (2007)
[13] : P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Techniques de l'Ingenieur : Traité Génie électrique, (1991), D3 340, 1
[14] : E. Antolini, Appl.Catal. B-Environ, 88 (2008) 1
[15] : E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, Pure Appl. Chem., 67 (1995) 473
[16] : D. Kremer, Techniques de l'ingenieur, BT2, (2000), BM7251.1
[17] : L. M. Roen, C. H. Paik, and T. D. Jarvi, Electrochem. Solid-State Lett., Volume 7, Issue 1, pp. A19-A22 (2004)
[18] : S. Basu, « Recent trends in fuel cell science and technology », Springer, (2007)
[19] : J. Marie, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, P. Achard, J. Appl. Electrochem., 37 (2007) 147
[20] : P. Morgan, Carbon fibers and their composites, CRC Press (ed) Boca Raton, (2005)
[21] : F. C. Lockwood, J. E. Van Nierkerk, Combust. Flamme., 103 (1995) 76
[22] : J. C. Krejci, « Carbon Black Process », US Patent Office, (1941) 2,375,795
[23] : E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, Carbon, 34 (1996) 1521
[24] : M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 5883
[25] : T. Ungar, J. Gubicza, G. Ribarik, C Pantea, T. W. Zerda, Carbon, 40 (2002) 929
[26] : J. C. Kercji, M. B. Howard, « Production of high structure furnace carbon black », United States patent office, (1964) 3.355.247
[27] : J. C. Kercji, « Apparatus for producing low structure carbon black », US Patent Office, (1961) 3.175.888
[28] : C. W. Walton, E. J. Ru, « Proceedings of the Symposium on Energy and Electrochemical Processing for a cleaner environment », The electrochemical Society, (1997),
[29] : K. Kinoshita, « Carbon : electrochemical and physicochemical properties », Wiley Interscience, 1988,
[30] : G. C. Torres, E. L. Jablonski, G. T. Baronetti, A. A. Castro, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. D. Blanco, M. A. Pena Jimenez, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. A-Gen, 161 (1997) 213
[31] : C. Prado-Burgette, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, C. Salinas-Martinez de Lecea, J. Catal., 115 (1989) 98
[32] : A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodriguez-Reinoso, Appl. Catal. A-Gen, 173 (1998) 247
[33] : M. A. Fraga, E. Jordao, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, J. catal, 209 (2002) 355
[34] : Z. B. Wang, G. P. Yin, P. F. Shi, Carbon, 44 (2006) 133.
[35] : A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. A-Gen, 173 (1998) 313.
[36] : C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J.-M. Léger, Electrochim. Acta, 53 (2008) 7157.
[37] : K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schore, « Traité de chimie organique, Edition 4 », De Boeck Université, (2004)
[38] : Widman, *Ber.,* 17 (1884) 722; R. Stoermer, H. Fincke, *Ber.* , 42 (1909) 3115
[39] : E.Bamberger, E.Wheelwright, Ber, 25, (1892), 3201
[40] : T. Sandmeyer, Ber., 17 (1884) 1633
[41] : M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 46 (1924) 2339
[42] : G. Balz, G. Schiemann, Ber., 60, (1927) 1186
[43] : H. Meerwein, E. Buchner, K. van Emsterk, J. Prakt. Chem., 152 (1939) 237.
[44] : C. A. Dyke and J. M. Tour, Chem. Eur. J., 10 (2004) 812
[45] : G. Selvarani, A.K. Sahu, N.A. Choudhury, P. Sridhar, S. Pitchumani, A.K. Shukla, Electrochimica Acta, 52 (2007) 4871
[46] : B. L. Hurley, R. L. McCreery, Journal of The Electrochemical Society, 151 ~5! B252-B259 ~2004!
[47] : P. D. Doyle, W. J. Bryker, J. Org. Chem., 44 (1979) 1572
[48] : M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 2308
[49] : C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Bélanger, Langmuir, 13 (1997) 6805
[50] : J. K. Kariuki, M. T. McDermott, Langmuir, 17 (2001) 5947
[51] : J. K. Kariuki, M. T. McDermott, Langmuir, 15 (1999) 6534
[52] : K. Boukerma, M. M. Chehimi, J. Pinson, C. Blomfield, Langmuir, 19 (2003) 6333
[53] : K. Morita, A. Yamaguchi, N. Teramae, J. Electroanal. Chem., 563 (2004) 249
[54] : S. Baranton, D. Bélanger, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 24401
[55] : J. L. Bahr, J. M. Tour, Chem. Mater., 13 (2001) 3823

[56] : M. Toupin, D. Bélanger, Langmuir, 24 (2008) 1910
[57] : M. Toupin, D. Belanger, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 5394
[58] : M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, Science, 301 (2003) 1519
[59] : C. A. Dyke, J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 1156
[60] : M. Pandurangappa, N. S. Lawrence, R. G. Compton, Analyst, 127 (2002) 1568
[61] : J. Chen, C. Zhao, R. Wang, S. Cao, W. Cao, J. Photoch. Photobio. A, 125,(1999) 73
[62] : A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C Vautrin-Ul, Chem. Mater., 17 (2005) 491
[63] : M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara, J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 370
[64] : C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, Synlett, 1 (2004) 155
[65] : C. A. Dyke and J. M. Tour, Chem. Eur. J., 10 (2004) 812
[66] : H. Zollinger, Accounts of Chemical Research, Vol. 6, (1973), 335
[67] : F. Barrière, A. J. Downard, J. Solid State Electr., 12 (2008) 1231
[68] : P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 201
[69] : S. Ranganathan, I. Steidel, F. Anariba, R. L. McCreery, Nano Lett., 1 (2001) 491
[70] : C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, Langmuir, 21 (2005) 280
[71] : A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 4541
[72] : C. Hartmann, V. Meyer, Ber., 27 (1894) 426
[73] : C. Willgerodt, J. Prakt. Chem., 33 (1886) 154
[74] : C. Willgerodt, Ber., 26 (1893) 357
[75] : R. Kh. Freidlina, E. M. Brainina, A. N. Nesmeyanov, Bull.Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. , 647 (1945)
[76] : F. M. Beringer, S. A. Galton, J. Org. Chem., 30 (1965) 1930
[77] : G. F. Koser, L. Rebrovic, R. H. Wettach, J. Org. Chem., 46 (1981) 4234
[78] : T. Kitamura, P. J. Stang, J. Org. Chem., 53 (1988) 4103
[79] : J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10 (1977) 1307
[80] : S. P. Pappas, B. C. Pappas, L. R. Gatechair, J. H. Jilek, Polym. Photochem., 5 (1984) 1
[81] : J. N. Helbert, Y. Daou, « Handbook of VLSI Microlithography », J. N. Helbert Ed., William Andrew Publishing LLC, Norwich, NY
[82] : S. Nonogaki, T. Ueno, T. Ito, « Microlithography fundamentals in semiconductor devices and fabrication technology », CRC Press (ed) Boca Raton, (1998)
[83] : I.. W. Wilkinson, Ber., 28 (1895) 99
[84] : C. Willgerodt, Ber., 29 (1896), 2008
[85] : I. Masson, Nature, 139 (1937) 150
[86] : F. M. Beringer, H. E. Bachofner, R. A . Falk, M. Leff, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 4279
[87] : P. J. Stang, B. W. Surber, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 1452
[88] : M.Ochiai, M. Kunishima, K. Sumi, Y. Nagao, E. Fujita, Tetrahedron Lett., 26 (1985) 4501
[89] : G. F. Koser, L. Rebrovic, R. H. Wettach, J. Org. Chem., 46 (1981) 4326
[90] : M. Yoshida, N. Nishimura, S. Hara, Chem. Commun., (2002) 1014
[91] : T. Wirth, Y. Kita, « Hypervalent Iodine Chemistry », springer (ed), (2003)
[92] : P. J. Stang, V. V. Zhdankin, Chem. Rev., 96 (**1996)** 1123
[93] : K. Akiba, « Chemistry of hypervalent compounds », publié par Wiley-VCH, (1998)
[94] : A. Varvoglis, Tetrahedron, *53* (1997) 1179
[95] : M. D. Bachi, J. N. Bar-Ner, C.M. Crittell, P. J. Stang,J, B. L. Williamson, J. Org. Chem., 56 (1991) 3913
[96] : Md. Delwar-Hossain, Y. Ikegami, T. Kitamura, J. Org. Chem., 71 (2006) 9903
[97] : F. M. Beringer, A. Brierley, M. Drexler, E. M. Gindler, C. C. Lumpkin, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) 2708
[98] : J. S. Lodaya, G.F. Koser, J. Org. Chem., 55 (1990) 1513
[99] : H. J. Lucas, E.R. Kennedy, *C.* A. Wilmot, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 157
[100] : R. B.Sandin, M.Kulka, R. McCready, J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 2014
[101] : H. E. Bachofner, F. M. Beringer, L. Meites, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 4269
[102] : K. H. Vase, A. H. Holm, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, Langmuir, 21 (2005) 8085
[103] : S. M. Dirk, S. Pylypenko, S. W. Howell, J. E. Fulghum, D. R. Wheeler, Langmuir, 21 (2005) 10900
[104] : T. Matrab, C. Combellas, F. Kanoufi, Electrochem. Comm., 10 (2008) 1230
[105] : S. Datsenko, N. Ignat'ev, P. Barthen, H.-J. Frohn, T. Scholten, T. Schroer, D.Welting, Z. anorg. allg. Chem., 624 (1998) 1669
[106]: H. H. Girault, « Electrochimie physique et analytique », Presses polytechniques et universitaire romandes, (2007), Lausanne
[107] : H. Y. Erbil, « Surface chemistry of solid and liquid interfaces », Blackwell publishing inc (2006), Oxford
[108] : J. G. Sharefkin and H. Saltzman Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.660 (1973); Vol. 43, p.62 (1963).

[109] : H. Saltzman and J. G. Sharefkin Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.658 (1973); Vol. 43, p.60 (1963).
[110] : J. G. Sharefkin and H. Saltzman Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.665 (1973); Vol. 43, p.65 (1963).
[111] : A. Y. Koposov, R. R. Karimov, A. A. Pronin, T. Skrupskaya, M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, J. Org. Chem., 71, (2006), 9912
[112] : C. Willgerodt, Ber., 29 (1896) 2008
[113] : Md. Delwar Hossain, Yasuyuki Ikegami, and Tsugio Kitamura, J. Org. Chem., 71 (2006) 9903
[114] : I. Capek, Advances in Colloid and Interface Science, 110 (2004) 49
[115] : S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas1, M. Boutonnet, Applied Catalysis A: General, 265 (2004) 207
[116] : C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.-M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, Electrochim. Acta, 53 (2008) 6865
[117] : R.J. Bowling, R. T. Packard, R. L. McCreery, J. Am. Chem. Soc., 111, (1989), 1217
[118] : P. A. Brooksby, A. J.Downard, Langmuir, 20 (2004) 5038.
[119] : C. P. Andrieux and J. Pinson, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 14801
[120] : M. D'Amours, D. Bélanger, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 4811
[121] : M. Delamar, G. Desarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, Carbon, 35 (1997) 801
[122] : C. D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, J. F. Moulder, « handbook of X-ray photoelectron spectroscopy », Perkin-Elmer Corporation, (1979)
[123] : http://srdata.nist.gov/xps/
[124] : Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, Journal of Power Sources 171 (2007) 558
[125] : T. Yoda, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5997
[126] : R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 76
[127] : Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top Catal*. 46 (2007) 285
[128] : S. Mitsushima, S. Kawahara, K.-I. Ota, N. Kamiya, *J. of the Electrochem. Soc*. 154 (2007) B153
[129] : C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J.-M. Leger, *Electrochimica Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta. 2008.05.014
[130] : J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 331
[131] : J. Willsau and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.,* 161 (1984) 93
[132] : J. A. Harnisch, A. D. Pris, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc*. 123 (2001) 5829
[133] : A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-Ul, Surface Science, 600 (2006) 4801
[134] : R. Sellin, « Etude de la dégradation de catalyseurs Pt/C en conditions mimant une PEMFC en fonctionnement », Ph.D. Thesis, Université de Poitiers (2009)
[135] : N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N Ross, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 5405
[136] : T. Biegler, D.A.J. Rand, R.Woods, J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 269
[137] : I. Sushumna, E. Ruckenstein, J. Catal., 109 (1988) 433
[138] : B. E. Warren, « X-Ray Diffraction »; Dover Publications: New York, 1990
[139] : J.O. Jensen, Q. Li, R. He, C. Pan, N.J. Bjerrum, Journal of Alloys and Compounds, 404 (2005) 653
[140] : H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, J. Power Sources, 178 (2008) 103
[141] : F-B. Weng , A. Su, C.-Y. Hsu, C.-Y. Lee, J.Power Sources, 157 (2006) 674
[142] : Mathieu Paquin, Luc G. Fréchette, Journal of Power Sources, 180 (2008) 440
[143] : P. K. Sinha, P. P. Mukherjee, C-Y. Wang, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3089
[144] : T. Okada, G. Xie, M. Meeg, Electrochimica Acta, 43 (1998) 2141
[144] : J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, J. M. Sergi, S. G. Kandlikar, T. A. Trabold, international journal of hydrogen energy, 34 (2009) 3436
[146] : A. Li, S. H. Chan, N. Nguyen, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 897
[147] : G. Selvarani, A.K. Sahu, N.A. Choudhury, P. Sridhar, S. Pitchumani, A.K. Shukla, Electrochimica Acta, 52 (2007) 4871
[148] : A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko and P. Colomban, Vibrational Spectroscopy, 26 (2001) 215
[149] : A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger, Langmuir, 21 (2005) 6855
[150] : H. P. Affek, X. Xu, J. M. Eiler, Geochimica et Cosmochimica Acta, 71 (2007) 5033
[151] : N. Vilà, M. Van Brussel, M. D'Amours, J. Marwan, C. Buess-Herman, D. Bélanger, J. Electroanal. Chem., 609 (2007) 85
[152] : T. Numata, H. Awano, S. Oae, Tetrahedron Letters, 21 (1980) 1235
[153] : S. Oae, H Togo, Tetrahedron Letters, 23 (1982) 4701
[154] : E. Passalacqua, L. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, Electrochimica Acta, 46 (2001) 799
[155] : D. Lee, S. Hwang, International journal of Hydrogen energy, 33 (2008) 2790
[156] : Q. Mao, G. Sun, S. Wang, H. Sun, Y. Tian, J. Tian, Q. Xin, J. Power Sources, 175 (2008) 826
[157] : G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, Electrochimica Acta, 50 (2004) 601
[159] : S. Baranton, D. Bélanger, Electrochimica Acta, 53 (2008) 6961

Modification de surfaces carbonées pour l'amélioration des couches catalytiques :

La modification de supports carbonés par des fonctions chimiques affecte notablement les propriétés de surface du matériau de départ. Celle ci peut être menée par différentes méthodes : oxydation du support, ou greffage par réduction d'un synthon. Cette dernière méthode permet de conserver l'intégrité du substrat carboné, et semble de ce fait plus attractive.
La réalisation de couches greffées de molécules sur une surface de carbone est effectuée par réduction d'ions diazonium ou iodonium. Cette réduction aboutie à la formation de radicaux, qui vont, au contact de surfaces carbonées, établir des liaisons covalentes avec le support. En sélectionnant judicieusement les fonctions terminales des groupements greffés, il est possible d'influer sur le comportement des couches actives de PEMFC, tel que le caractère hydrophile/hydrophobe, l'interaction platine/support ou encore l'attribution de caractéristiques de conduction ionique.
Dans ce contexte, des couches greffées de groupements thiophénol ont été réalisées afin de renforcer l'accroche des nanoparticules de platine au support ; une limitation du processus de migration des nanoparticules ayant lieu avant le phénomène de frittage a été observée. Des carbones fonctionnalisés par des groupements acide 4-benzènesulfonique et 4-(trifluorométhyle)phényle ont été utilisés dans le but d'augmenter ou de diminuer la mouillabilité des couches actives. Ceci permettra d'améliorer la gestion de l'eau dans les cœurs de pile à combustible. Enfin la possibilité greffer de chaînes alkynyle ouvre la voie à l'attribution de caractéristiques de conduction ionique (protonique ou anionique) dans le but d'optimiser l'utilisation du catalyseur au sein des couches actives.

Mots clés : carbone, modification de surface, ions diazonium, pile à combustible, nanoparticules

Modification of carbon surfaces for the improvement of Fuel Cell catalytic layers:

The modification of carbon substrates by chemical functions significantly affects the surface properties of the material. These changes can be carried out by different methods: oxidation of support, or grafting of molecules by reduction of a synthon. This last method seems more attractive because it helps to maintain the integrity of the support.

The realization of grafted layers on carbon surface is carried out by reduction of diazonium or iodonium ions. This reduction results in the formation of radicals, which react with carbon surface to form a covalent bond. This method allows grafting a large variety of molecules; by selecting appropriate terminal groups it is possible to change different characteristics of the active layer of PEMFC electrodes, as the hydrophobic / hydrophilic propetrties, platinum / support interactions and ionic conductivity.

In this context, thiophenol grafted layers were realized to strengthen the anchorage of platinum nanoparticles on carbon support, limiting the migration of nanoparticles in course of sintering process. Carbon functionalized with benzenesulfonic acid groups and trifluoromethylbenzene groups were used to adjust the wettability of active layers, in order to improve water management in fuel cells. Grafted layers of alkynyl groups with ionic end functions could also be performed to confer ionic conductivity (protons or hydroxyls) to the catalyst support, in order to improve the use of catalyst in fuel cell electrodes.

Keywords: carbon, surface modification, diazonium ions, fuel cell, nanoparticles