

# THESE

---

présentée par

**Dihourahouni TOUNTIAN**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG**

Spécialité : Electrochimie

**Hydrogénation Electrocatalytique : effet de la conductivité  
et de la fonctionnalisation du support des nanoagrégats  
métalliques,  
utilisation du dioxyde d'étain comme support.**

Soutenue le 19 février 2009 devant le jury :

---

Mme Elena Savinova, Professeur (Université de Strasbourg)	Rapporteur
Mr Jean-Claude Moutet, Professeur (Université Joseph Fourier)	Rapporteur
Mr Nicolas Alonso Vante, Professeur (Université de Poitiers)	Rapporteur
Mr. Gérard Poillerat, Professeur (Université de Strasbourg)	Directeur de thèse
Mr. Hugues Ménard, Professeur (Université de Sherbrooke)	Examineur
Mr Paul Nkeng, Docteur (Université de Strasbourg)	Examineur
Mme Anne-Cécile Roger, Docteur (Université de Strasbourg)	Membre invité

---

Thèse préparée au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide (UMR 7177 Institut de Chimie de Strasbourg / CNRS) et au Laboratoire Sciences de Matériaux d'Electrodes de l'Université de Sherbrooke.

**« I have a dream »**

Martin Luther King

**« Crois au Seigneur Jésus Christ, et tu seras sauvé, toi et ta famille »**

Actes 16:31 - La Bible

A mon Seigneur et Sauveur Jésus Christ

A mon père

A la mémoire de ma mère

A mon épouse, Dunia Julienne

## Résumé

La catalyse est un domaine de haute importance qui compte de nombreuses applications dans tous les domaines. Cette importance et implication dans la société requiert à la catalyse de répondre à des préoccupations (énergie, environnement, etc.), qui nécessitent son développement pour prendre en compte l'avancement des connaissances et le progrès technologique.

L'hydrogénation électrocatalytique (HEC) est un secteur de la catalyse qui consiste à réduire l'insaturation d'une molécule organique par apport d'hydrogène, cet hydrogène étant fourni sous forme atomique par la réduction électrochimique de l'eau. L'hydrogénation des molécules organiques est appliquée par exemple dans l'industrie pharmaceutique en particulier pour l'obtention des molécules chirales ou dans un intérêt environnemental pour l'élimination des déchets toxiques. L'utilisation récente de l'HEC pour la déchloration des polychlorophénols, de même que pour la production du nylon à partir du caprolactame, composé obtenu à partir des produits d'hydrogénation du phénol, sont des exemples qui montrent l'importance de ce procédé.

Les résultats d'HEC dépendent de la production de l'hydrogène chimisorbé, mais aussi de l'adsorption de la molécule insaturée et de la désorption de la molécule hydrogénée de la surface du matériau d'électrode, d'où l'explication des nombreux efforts de recherche dans le développement de matériaux d'électrodes.

L'originalité de ce travail consiste en l'élaboration de nouveaux électrocatalyseurs supportés pour prendre en compte la conductivité du support sur lequel sont déposées les particules métalliques. Ces électrocatalyseurs composites de nanoparticules de palladium sur du dioxyde d'étain ont été préparés par la méthode sol-gel, l'imprégnation et le dépôt physique de vapeurs métalliques. L'obtention d'un électrocatalyseur conducteur s'effectue par dopage du dioxyde d'étain par le fluor.

La comparaison entre l'HEC du phénol sur un électrocatalyseur conducteur et un non conducteur, réalisée dans un électrolyte acide acétique a montré que l'électrocatalyseur conducteur est plus performant que le non conducteur, ce qui a permis de déduire que la conductivité du support est très important dans le processus d'HEC. L'activité de l'électrocatalyseur conducteur (Pd/SnO<sub>2</sub>:F) s'explique par la polarisation simultanée de tous les nanoagrégats métalliques de Pd présents. Ceci offre une meilleure production d'hydrogène chimisorbé avec un grand nombre de points d'adiénation disponibles. Les points d'adiénation étant les lieux où sont réunis en même temps les deux réactants, à savoir la molécule insaturée adsorbée sur le support et l'hydrogène chimisorbé sur les particules de palladium, augmenter leur nombre contribue à l'augmentation de la cinétique de la réaction.

A travers l'HEC du phénol et de la cyclohexanone, nous avons montré que le pH du milieu réactionnel influence le processus. Cette influence se situe au niveau de l'adsorption de la molécule insaturée et de la forme moléculaire en solution. Dans un électrolyte acide acétique /acétate, l'hydrogénation du phénol conduit à la formation de la cyclohexanone avec deux tendances en fonction du pH de travail. Le processus d'hydrogénation est inefficace aux pH basiques; à partir de pH 6, plus le milieu est acide plus l'hydrogénation est efficace. Quant à la cyclohexanone, il n'y a aucune hydrogénation en milieu acide et en milieu basique, cependant, elle a lieu lorsqu'on fait un conditionnement en milieu acide pour ensuite faire l'hydrogénation en milieu basique. Le conditionnement est l'étape de production préalable d'atomes d'hydrogène chimisorbés par passage d'une certaine quantité de charge électrique avant le début du processus d'hydrogénation. Dans l'HEC de la cyclohexanone nous avons aussi montré que la cinétique d'hydrogénation est fortement liée à la charge de conditionnement. Contrairement à l'observation de la littérature, nous avons montré qu'il est possible de faire de l'hydrogénation catalytique de la cyclohexanone si la production d'hydrogène chimisorbé est systématique.

Dans l'optique de contrôler l'étape d'adsorption de la molécule organique insaturée nous avons montré par la spectroscopie infrarouge et la mesure d'angle de contact que les électrocatalyseurs de palladium sur le dioxyde d'étain ou sur l'alumine sont modifiables par des acides carboxyliques, qui se fixent sur les supports par l'intermédiaire des groupements carboxyle et carboxylate pour les fonctionnaliser. La mesure d'angle de contact nous a permis non seulement de démontrer la fonctionnalisation de la surface du support, mais également a donné le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface résultante. Avec les électrocatalyseurs fonctionnalisés, l'hydrogénation du phénol a mis en exergue une corrélation directe entre l'efficacité de l'HEC et l'adsorption de la molécule insaturée. Nous avons relevé que pour des électrocatalyseurs fonctionnalisés, le résultat dépend surtout de l'agent de fonctionnalisation (acide carboxylique) et moins du support ( $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ce résultat est très intéressant car il revient à conclure qu'il serait possible de modifier n'importe quel catalyseur (par exemple commercial) pour lui donner par fonctionnalisation *in situ* des affinités pour l'adsorption et l'HEC d'une molécule insaturée donnée. Comme l'adsorption est l'étape qui induit la sélectivité dans le processus de l'HEC, le contrôle de l'adsorption par fonctionnalisation est une avancée prometteuse pour l'obtention de molécules de choix en HEC.

## Remerciements

Quand je regarde quelque temps en arrière, je réalise combien j'ai bénéficié de l'expérience, de la disponibilité de mes encadreurs.

J'adresse ma profonde gratitude à mon directeur de thèse le professeur Gérard Poillierat pour m'avoir reçu au sein de son équipe et pour avoir su m'apprendre et initier à l'électrochimie et à la synthèse d'électrocatalyseurs.

Au professeur Hugues Ménard, je voudrais exprimer combien j'ai eu beaucoup de joie à apprendre avec vous. Vos critiques et votre expérience en électrocatalyse m'ont formé. Avec vous, j'apprends à valoriser mes arguments scientifiques et à devenir plus convainquant dans mes échanges. J'ai beaucoup d'admiration pour vous, pour votre sensibilité humaine.

J'adresse au Dr Paul Nkeng toute ma reconnaissance, il a su par ses conseils et par ses nombreux efforts me donner de voir autrement. J'ai toujours été encouragé par vos interpellations.

Au Dr Mme Brisach-Wittmeyer je voudrais dire que j'ai trouvé un grand plaisir à travailler avec vous. Votre dynamisme et votre expérience scientifique m'ont été d'un grand apport dans l'aboutissement de ce projet.

Je tiens à remercier les professionnels des techniques d'analyse, particulièrement Didier Burger (ECPM) et Stéphane Gutierrez (Université de Sherbrooke) pour leur aide précieuse et leur disponibilité.

Je remercie vivement les professeurs Elena Savinova (ECPM-Strasbourg), Anne-Cécile Roger (ECPM-Strasbourg), Jean-Claude Moutet (Université Joseph Fourier-Grenoble) et Nicolas Alonso Vante (Université de Poitiers) pour avoir accepté de faire partie du jury et juger ce travail.

A tous les membres du laboratoire d'électrochimie, recevez ici mes sincères remerciements. Merci pour la sympathie, la bonne humeur, votre disponibilité et également vos apports scientifiques. Merci à Jean-Paul Gisselbrecht, directeur du labo, à David Martel, à Antoine Bonnefont. Je voudrais exprimer ma gratitude à Christiane Moster et à Agnès Reiffsteck pour leur gentillesse, vous vous êtes toujours dérangé pour répondre à mes sollicitations. Un grand merci également à mes amis Matthieu, Gregory, Frédéric, Mamadou, Ruth et Dan-Cheng.

A tous les acteurs (Frédéric, Olivier, Esaie, Maxime, Annick, Emilie) de l'ambiance chaleureuse du labo Ménard, j'exprime ma joie d'avoir passé ces beaux moments avec vous.

Au Dr Ciprian Cirtiu, je dis un grand merci pour m'avoir initié à la pratique de l'HEC, merci à toi et ton épouse Claudia pour votre amitié.

Au professeur Mme Bonzi Ivonne (Université de Ouagadougou), j'adresse ma reconnaissance pour les nombreux conseils et encouragements.

Des remerciements tout particuliers à mon papa, à mes frères Joseph Kohiré, Pascal Tiébéléhiré, Bawoueli Joel et à toute ma famille pour leur soutien, leur présence et les encouragements. A mon épouse Dunia Julienne, je voudrais dire combien tu es formidable, malgré la distance, tu as su apporter la présence et l'amour qu'il me fallait pour avancer, merci chérie.

Merci à tous mes frères et sœurs en Christ pour leur soutien spirituel, vous avez été une véritable source d'encouragements et de motivations pour moi. Merci à mon frère et ami Alain Sawadogo.

Bien sûr je n'oublierai pas de remercier la coopération France-Burkina Faso et l'Université de Sherbrooke pour les financements qu'ils m'ont octroyés pour pouvoir mener ce travail.

# Table des matières

<b>Résumé</b> .....	i
<b>Remerciements</b> .....	iii
<b>Table des matières</b> .....	v
<b>Liste des figures</b> .....	ix
<b>Liste des tableaux</b> .....	xiii
<b>Liste des schémas</b> .....	xiv
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1</b> .....	3
<b>Généralités sur l'hydrogénation électrocatalytique et sur le dioxyde d'étain</b> .....	3
1 Généralités sur l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) .....	4
1.1 Historique .....	4
1.2 Mécanisme de l'HEC .....	7
1.3 Interactions métal-support .....	10
1.4 Electrodes fonctionnalisées .....	13
1.5 Rôle et utilisation du carbone vitreux réticulé dans la conception de l'électrode .....	15
1.6 Choix du palladium comme métal catalytique .....	18
2 Utilisation catalytique et électrocatalytique de SnO <sub>2</sub> .....	19
2.1 Propriétés physiques et chimiques de SnO <sub>2</sub> .....	19
2.2 Applications relatives à l'utilisation de l'oxyde d'étain .....	21
2.3 Préparations de SnO <sub>2</sub> ou des catalyseurs de SnO <sub>2</sub> .....	22
3 Mécanisme d'adsorption des acides carboxyliques sur le dioxyde d'étain et l'alumine .	23
3.1 Adsorption des acides carboxyliques sur SnO <sub>2</sub> .....	24
3.2 Adsorption de acides carboxyliques sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
4 Isothermes d'adsorption .....	29
4.1 Théorie .....	29
4.2 Isotherme statique .....	32
5 Notions de chromatographie en phase inverse .....	33
6 Choix des composés organiques insaturés .....	34
<b>Chapitre 2</b> .....	36
<b>Partie expérimentale</b> .....	36
1 Préparation des catalyseurs .....	37
1.1 Procédé sol-gel .....	37

1.2	Imprégnation de supports commerciaux .....	40
1.3	Dépôt physique de vapeurs métalliques (DPV).....	41
2	Techniques de caractérisation physicochimiques des catalyseurs .....	42
2.1	Diffraction des rayons-X.....	43
2.2	Analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).....	44
2.3	La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) par absorption, par réflexion diffuse ou réflexion totale atténuée .....	45
2.4	BET.....	46
2.5	Microscopie électronique à balayage(MEB) .....	46
2.6	Microscopie électronique en transmission (MET) .....	47
2.7	Spectrométrie d'absorption atomique .....	48
2.8	Mesure de la résistivité des électrocatalyseurs .....	48
2.9	Caractérisation électrochimique par voltampérométrie.....	50
2.10	Mesure des angles de contact.....	51
3	Description du protocole expérimentale de l'HEC .....	54
3.1	Nature et construction de la cathode.....	55
3.2	Produits chimiques .....	56
3.3	Protocole expérimental.....	58
3.4	Extraction des échantillons.....	59
3.5	Analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (GC).....	60
4	Mesure des isothermes d'adsorption .....	60
5	Test de piégeage ou « quenching » d'hydrogène atomique .....	61
	<b>Résultats</b> .....	63
	<b>Chapitre 3</b> .....	64
	<b>Caractérisation physicochimique des électrocatalyseurs</b> .....	64
1	Diffraction des rayons X .....	65
1.1	DRX des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel.....	66
1.2	Méthode d'imprégnation.....	70
1.3	Méthode de déposition physique par vaporisation .....	71
1.4	Stabilité cristallographique du support SnO <sub>2</sub> après réaction d'hydrogénation.....	72
2	Analyse thermogravimétrique .....	74
3	Spectroscopie infrarouge.....	77
4	Mesure de la surface spécifique par BET.....	83
5	Microscopie électronique à balayage .....	85

6	Microscopie électronique en transmission (TEM).....	92
7	Spectroscopie d'absorption atomique .....	94
8	Mesure de la résistivité.....	94
9	Mesure électrochimique .....	98
10	Mesure d'angle de contact.....	100
	<b>Chapitre 4.....</b>	<b>110</b>
	<b>Effet de la conductivité du support (SnO<sub>2</sub>) des nanoagrégats métalliques sur l'HEC ..</b>	<b>110</b>
	Introduction .....	111
1	HEC du phénol avec des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel .....	111
1.1	Effet de la conductivité, HEC sur Pd/SnO <sub>2</sub> et Pd/SnO <sub>2</sub> :F obtenus à 400 °C .....	111
1.2	HEC du phénol en fonction de la température de calcination de l'électrocatalyseur conducteur ...	116
1.3	HEC du phénol, influence du temps de calcination sur Pd/SnO <sub>2</sub> :F 350 °C .....	119
2	HEC du phénol sur des électrocatalyseurs obtenus par imprégnation .....	121
3	HEC du phénol sur des électrocatalyseurs obtenus par dépôt physique de vapeurs métalliques (DPV).....	123
4	Influence de la méthode de synthèse de l'électrocatalyseur .....	124
5	Influence de la surface spécifique du catalyseur et de la teneur en métal : impact du nombre de points d'aliénation .....	125
	Conclusion.....	127
	<b>Chapitre 5.....</b>	<b>129</b>
	<b>Influence du pH et de la charge de conditionnement sur l'HEC du phénol et de la cyclohexanone avec un électrocatalyseur conducteur.....</b>	<b>129</b>
	Introduction .....	130
1	Effet du pH sur l'HEC du phénol en cyclohexanone .....	130
2	Effet du pH sur l'HEC de la cyclohexanone .....	132
2.1	HEC de la cyclohexanone sans contrôle de pH .....	132
2.2	HEC avec maintien du pH de départ de l'électrolyte.....	134
2.3	HEC de la cyclohexanone en fonction du pH de conditionnement et d'hydrogénation. ....	134
3	HEC de la cyclohexanone, effet de la quantité de charge de conditionnement .....	138
4	Comparaison ECH et HC .....	140
	Conclusion.....	141
	<b>Chapitre 6.....</b>	<b>143</b>
	<b>Effet de la fonctionnalisation des électrocatalyseurs sur l'HEC du phénol.....</b>	<b>143</b>
	Introduction .....	144

1	Influence de l'acide groupement fonctionnel en surface .....	144
1.1	HEC du phénol avec 100% d'eau comme solvant .....	144
1.2	HEC du phénol avec 80/20 (v/v) H <sub>2</sub> O/MeOH comme solvant.....	147
2	Effet de la longueur de la chaîne de l'acide carboxylique fonctionnalisant.....	149
	Conclusion.....	151
	<b>Conclusion générale</b> .....	152
	<b>Bibliographie</b> .....	155

## Liste des figures

Figure 1. Courbe « Volcan » traduisant la différence d'activité catalytique des métaux pour la réaction de dégagement d'hydrogène ( $\eta =$ surtension d'hydrogène à densité de 10 mA cm <sup>-2</sup> ), Pd .....	8
Figure 2. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système étain-eau, stabilité de SnO <sub>2</sub> en milieu aqueux. ....	21
Figure 3. Tracés d'isothermes d'adsorption de Henry : 1- adsorption faible ; 2- adsorption modérée ; .....	30
Figure 4. Tracé d'isotherme d'adsorption de Langmuir.....	31
Figure 5. Système de dépôt métallique par vaporisation physique (Laboratoire Sherbrooke).....	42
Figure 6. Système (uni-axial) de mesure de résistivité électrique des poudres. ....	49
Figure 7. Influence du courant d'échange $i^\circ$ sur la forme de la courbe $i(E)$ . ....	50
Figure 8. Mesure des angles de contact d'une goutte d'eau au contact d'une surface, $\theta_G$ et $\theta_D$ sont respectivement les angles à gauche et à droite. ....	53
Figure 9. Appareillage de mesure d'angle de contact FTA 200 (Laboratoire Sherbrooke), 1-système de seringue, 2- caméra CCD, 3- ordinateur. ....	54
Figure 10. Système de cellule électrochimique dynamique à circulation. ....	55
Figure 11. Assemblage cathode (A) et image MEB d'un CVR 100 ppi. ....	56
Figure 12. Diagramme de dissociation de l'acide acétique en solution aqueuse en fonction du pH. ....	57
Figure 13. Vue en perspective de la cellule électrochimique dynamique utilisée []. ....	58
Figure 14. Diffractogramme de SnO <sub>2</sub> obtenu par sol-gel (calciné à 500 °C après 4 heures) avec indication des plans hkl. ....	65
Figure 15. Diffractogramme de Pd/SnO <sub>2</sub> :F obtenu après 4 h de calcination à 350, 400 et 600 °C, (●) Pd, (◆) PdO. ....	66
Figure 16. Comparaison de diffractogrammes de SnO <sub>2</sub> (4h) et SnO <sub>2</sub> :F (15h) obtenu à 500 °C.....	68
Figure 17. Diffractogrammes de Pd/SnO <sub>2</sub> :F (400 °C, 4h), avant et après le conditionnement de 50 C, (●) Pd, (◆) PdO. ....	69
Figure 18. Diffractogrammes de Pd/SnO <sub>2</sub> , et Pd/SnO <sub>2</sub> :F, obtenus par imprégnation après 4 h de calcination à 400 °C, (●) Pd, (◆) PdO. ....	70
Figure 19. Diffractogramme de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, obtenu par imprégnation après 12 h à 90 °C.....	70
Figure 20. Diffractogrammes comparés de SnO <sub>2</sub> et Pd/SnO <sub>2</sub> après 2 dépôts.....	71
Figure 21. Diffractogrammes comparés de SnO <sub>2</sub> :F et Pd/SnO <sub>2</sub> :F après 2 dépôts. ....	72
Figure 22. Diffractogrammes de Pd/SnO <sub>2</sub> :F obtenu par sol-gel après 12h de calcination à 350 °C, avant et après processus d'HEC, (●) Pd, (◆) PdO à pH = 5. ....	73
Figure 23. Diffractogrammes de Pd/SnO <sub>2</sub> :F obtenu par imprégnation après 12h à 90 °C, avant et après processus d'HEC à pH 3 et pH 12, (●) Pd.....	74
Figure 24. Courbes TGA (—) et ATD (---) d'une poudre d'acétate de palladium chauffée dans une atmosphère d'air à 5 °C min <sup>-1</sup> .....	75
Figure 25. Courbes TGA (—) et ATD (---) d'un xérogel de SnO <sub>2</sub> :F obtenu à 200 °C, chauffée dans une atmosphère d'air à 5 °C min <sup>-1</sup> . ....	76
Figure 26. Spectres IR d'une poudre de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, en fonction de la température de calcination. ....	77
Figure 27. Spectre IR de l'acide acétique en solution dans l'eau, en fonction du pH (par ATR). ....	79

Figure 28. Spectre IR de SnO <sub>2</sub> :F fonctionnalisé par l'acide acétique en fonction du pH de la solution de modification (par transmission).	80
Figure 29. Spectres IR des poudres SnO <sub>2</sub> :F fonctionnalisé par différents acides carboxyliques (par transmission).	81
Figure 30. Spectres de poudre de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fonctionnalisée par différents acides carboxyliques (par réflexion diffuse).	82
Figure 31. Évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, obtenu par sol-gel.	84
Figure 32. Micrographie MEB des poudres du support SnO <sub>2</sub> :F et des électrocatalyseurs Pd/SnO <sub>2</sub> :F en fonction de la température de calcination.	86
Figure 33. Spectre dispersif en énergie (EDS) de Pd/SnO <sub>2</sub> :F (sol-gel) obtenu après 4 h de calcination à 400 °C.	87
Figure 34. Cartographie MEB des éléments d'une poudre de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (sol-gel) 350 °C, 4h.	89
Figure 35. Micrographie MEB d'une poudre de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (imprégnation) 400 °C, 4h.	90
Figure 36. Spectre dispersif en énergie (EDS) de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (imprégnation) 400 °C, 4 h.	91
Figure 37. Cartographie MEB des éléments d'une poudre de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (imprégnation).	91
Figure 38. Micrographie TEM d'une poudre Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (sol-gel) 400 °C, 4h.	92
Figure 39. Micrographie TEM d'une poudre de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (imprégnation) 400 °C, 4h.	93
Figure 40. Micrographie TEM d'une poudre de Pd/SnO <sub>2</sub> :F, (imprégnation) 90 °C, 12 h.	93
Figure 41. Evolution de la résistivité de SnO <sub>2</sub> :Sb 0,5 Ωcm	95
Figure 42. Evolution de la résistivité de SnO <sub>2</sub> :F < 5 Ωcm	96
Figure 43. Evolution de la résistivité de SnO <sub>2</sub>	96
Figure 44. Courbes I(E) de la réaction de dégagement d'hydrogène, en fonction de la composition de l'électrode,	99
Figure 45. Courbes I(E) de la réaction de dégagement d'hydrogène, en fonction de la composition de l'électrode,	100
Figure 46. Image de l'angle de contact mesuré sur la colle adhésive : 80°	101
Figure 47. Images d'angles de contact mesurés sur des poudres commerciales de SiO <sub>2</sub> modifiées avec une amine3, un diol, un alkyl C <sub>4</sub> et C <sub>18</sub> .	102
Figure 48. Images d'angles de contact mesurés sur des poudres de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , fonctionnalisées avec différents acides carboxyliques.	104
Figure 49. Images d'angles de contact mesurés sur des poudres de SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> :F fonctionnalisées avec différents acides carboxyliques.	106
Figure 50. HEC du phénol, en fonction de la quantité de charge sur les poudres de SnO <sub>2</sub> 400 °C (■) et de Pd (●), tampon acide acétique 0.5 M, pH 5 ; I = 20 mA.	112
Figure 51. HEC du phénol sur (A) Pd/SnO <sub>2</sub> et sur (B) Pd/SnO <sub>2</sub> :F, en fonction de la quantité de charge : (▲) phénol, (■) cyclohexanone et (●) cyclohexanol ; tampon acide acétique 0.5 M, pH 5 ; I = 20 mA.	113
Figure 52. Diminution de la concentration (par GC) du phénol dans la solution due à l'adsorption de	114
Figure 53. HEC du phénol sur Pd/SnO <sub>2</sub> :F en fonction de la température de calcination (350, 400 et 600 °C, 4h) et de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.	117

Figure 54. Isothermes d'adsorption du phénol sur Pd/SnO <sub>2</sub> :F en fonction de la concentration initiale de phénol et de la température de calcination : (●) 350 °C, (■) 400 °C and (▲) 600 °C.....	118
Figure 55. HEC du phénol sur Pd/SnO <sub>2</sub> :F, en fonction du temps de calcination à 350 °C pendant 4, 12, 16, 20 et 32 h ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.....	120
Figure 56. HEC du phénol sur : (■) Pd/SnO <sub>2</sub> et (●) Pd/SnO <sub>2</sub> :F imprégnés à 400 °C, 4h, en fonction de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.....	121
Figure 57. HEC du phénol sur Pd/SnO <sub>2</sub> :F imprégné, en fonction de la température de calcination : (▲) 90 °C, 12h et (●) 400 °C, 4h et en fonction de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M,.....	122
Figure 58. HEC du phénol sur Pd/SnO <sub>2</sub> et Pd/SnO <sub>2</sub> :F (même résultat), en fonction de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA. ....	123
Figure 59. HEC du phénol sur Pd/SnO <sub>2</sub> :F, en fonction de la méthode de synthèse et de la quantité de charge:	124
Figure 60. HEC du phénol en fonction de la surface spécifique (A) et de la teneur en métal (B); tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA. ....	126
<a href="#">[Droits détenus par un éditeur commercial / Modification effectuée par le Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg]</a>	
Figure 69. HEC du phénol sur : (A) Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et (B) Pd/SnO <sub>2</sub> :F, en fonction de la quantité de charge dans différents électrolytes aqueux d'acides carboxyliques, pH = 4 ; I = 20 mA : (◆) acide acétique, (●) acide propionique, (▲) acide lactique, (x) acide malonique et (■) glycolique.....	145

Figure 70. Isothermes d'adsorption du phénol sur : (A) $\text{Al}_2\text{O}_3$ et (B) $\text{SnO}_2\text{:F}$ , en fonction de la concentration initiale de phénol et de la solution aqueuse d'acide carboxylique, pH = 4 : (■) glycolique, (x) malonique, (◆) acétique, (▲) lactique et (●) propionique.....	146
Figure 71. HEC du phénol sur : (A) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et (B) $\text{Pd}/\text{SnO}_2\text{:F}$ , en fonction de la quantité de charge dans différents électrolytes d'acides carboxyliques (préparés dans 80/20 (v/v) $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ), pH = 4 ; I = 20 mA : (◆) acide acétique, (●) acide propionique, (▲) acide lactique, (x) acide malonique et (■) acide glycolique. ....	148
Figure 72. HEC du phénol sur : (A) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et (B) $\text{Pd}/\text{SnO}_2\text{:F}$ , en fonction de la quantité de charge dans différents électrolytes d'acides carboxyliques (préparés dans 80/20 (v/v) $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ), pH 5 ; I = 20 mA : (◆) acide acétique, (●) acide propionique, (▲) acide butyrique. ....	150

## Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physiques du CVR comparées à celles du carbone vitreux .....	17
Tableau 2. Caractéristiques physiques des supports commerciaux de dioxyde d'étain. ....	40
Tableau 3. Paramètres d'analyses des diffractomètres.....	44
Tableau 4. Caractéristiques des acides carboxyliques utilisés. ....	57
Tableau 5. Conditions d'analyse sur les chromatographes utilisés. ....	60
Tableau 6. Position des pics relatifs au palladium. ....	66
Tableau 7. Formules semi-développées des différents acides carboxyliques utilisés pour la fonctionnalisation des supports. ....	79
Tableau 8. Surfaces spécifiques (BET) des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel, en fonction de la température de calcination. ....	83
Tableau 9. Surfaces spécifiques des supports commerciaux et de l'électrocatalyseur obtenu par imprégnation à 90 °C. ....	85
Tableau 10. Tailles de particules des électrocatalyseurs en fonction de la température de calcination, estimées par images MEB.....	87
Tableau 11. Composition en palladium des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel et par imprégnation.....	94
Tableau 12. Composition en palladium des électrocatalyseurs obtenus par dépôt de vapeur. ....	94
Tableau 13. Valeurs de résistivité mesurées par la .....	95
Tableau 14. Valeurs de résistivité mesurées par la .....	96
Tableau 15. Valeurs de résistivité mesurées par la .....	96
Tableau 16. Valeurs de résistivité des électrocatalyseurs, mesurées par la technique de moule uni axial. ....	97
Tableau 17. Valeurs des angles de contact mesurés sur SiO <sub>2</sub> modifiée avec différentes chaînes organiques. ....	103
Tableau 18. Tableau résumant les angles de contact mesurés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modifiée avec différents acides carboxyliques. ....	104
Tableau 19. Tableau résumant les angles de contact mesurés sur SnO <sub>2</sub> :F modifié avec différents acides carboxyliques. ....	107
Tableau 20. Récapitulatif des quantités de catalyseur à prendre pour l'étude de l'effet de la surface spécifique (cellule en gris clair) et l'effet de la teneur en métal (cellules en gris foncé).....	126

[Droits détenus par un éditeur commercial / Modification effectuée par le Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg]

## Liste des schémas

Schéma 1. Hypothèse mécanistique de réaction entre les composés organiques insaturés et les catalyseurs constitués de métaux déposés à la surface d'un support ; point d'adliénation. ....	12
Schéma 2. Produits formés par l'interaction de SnO <sub>2</sub> avec CO, types de liaisons établit en surface de SnO <sub>2</sub> .....	25
Schéma 3. Structure d'espèces d'acide acétique adsorbées à la surface de SnO <sub>2</sub> [165], M <sup>n+</sup> = Sn <sup>4+</sup> .....	26
Schéma 4. Types représentatifs de coordination du groupe carboxylate à l'ion Al <sup>3+</sup> .....	29
Schéma 5. Mécanisme simplifié d'hydrogénation du phénol.....	35
[Droits détenus par un éditeur commercial / Modification effectuée par le Service Commun de la Documentation de l'Université de Strasbourg]	
Schéma 8. Modèle d'une surface de support fonctionnalisée par des chaînes organiques.....	101
Schéma 9. Modèle de fixation des différents acides carboxyliques sur les supports Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> :F. ....	109
Schéma 10. Différence de polarisation entre un support conducteur et non conducteur lorsqu'un courant électrique est appliqué.....	115
Schéma 11. Structure du phénol en fonction du pH.....	131

## Introduction générale

L'hydrogénation électrocatalytique (HEC) est un procédé de catalyse hétérogène qui consiste à hydrogéner une molécule organique insaturée (MOI) en utilisant de l'hydrogène produit par la réduction électrochimique de l'eau. Ce procédé comporte quatre principales étapes qui sont la production de l'hydrogène chimisorbé sur une électrode, l'adsorption de la molécule organique sur l'électrode, l'hydrogénation et la désorption de la molécule hydrogénée. Toutes ces étapes sont très liées à la nature des matériaux d'électrode, en particulier, la production d'hydrogène chimisorbé est dépendante de la nature du métal catalytique et l'adsorption et la désorption sont gouvernées par la nature de la matrice sur laquelle est déposé le métal. Ces dernières années, un grand intérêt a été accordé à la conception de matériaux d'électrode pour prendre en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption, et aussi à l'amélioration des conditions expérimentales d'hydrogénation. Ces nouveaux matériaux sont des électrocatalyseurs composites constitués de nanoparticules métalliques déposées sur des supports inorganiques (surtout des oxydes non conducteurs). Il a été montré, dans les conditions d'HEC, que les nanoparticules métalliques dispersées dans ces poudres sont polarisées durant le processus et c'est cette polarisation qui conduit à la production de l'hydrogène chimisorbé. Ces atomes d'hydrogène chimisorbé produits vont réagir avec la molécule organique insaturée qui sera quant à elle adsorbée sur le support.

Un paramètre non considéré jusque là dans ce processus est la conductivité du support sur lequel on disperse les nanoparticules métalliques. En effet, étant donné que c'est la polarisation électrique de la particule métallique qui conduit à la production d'hydrogène chimisorbé, cette production d'hydrogène chimisorbé va dépendre de la conductivité du matériau d'électrode. En particulier, si le support est une poudre conductrice, celle-ci pourra être polarisée totalement, alors que si elle est isolante, seule une petite partie des grains de la poudre sera polarisée pour la chimisorption de l'hydrogène lors de l'application d'un courant.

Ce travail est axé sur la conception de nouveaux électrocatalyseurs qui prennent en compte la conductivité de l'oxyde qui sert de support pour les nanoparticules métalliques. Ces nouveaux matériaux ont été obtenus par trois différentes voies de synthèse qui sont : la méthode sol-gel, l'imprégnation et le dépôt physique de vapeurs métalliques. Par ces trois méthodes de synthèse deux types d'électrocatalyseurs basés sur le dioxyde d'étain et le palladium ont été élaborés : les électrocatalyseurs conducteurs et non conducteurs.

Plusieurs méthodes de caractérisations ont été utilisées pour mettre en évidence les propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrode avant et pendant le processus d'HEC. En

particulier ces caractérisations ont permis de déterminer la conductivité des poudres, leur capacité à produire de l'hydrogène chimisorbé, leur pouvoir d'adsorption vis-à-vis des molécules à hydrogéner.

Pour déterminer l'effet de la conductivité du support sur l'HEC, des études de comparaison entre des électrocatalyseurs conducteurs et non conducteurs ont été effectuées avec les électrocatalyseurs obtenus par les trois méthodes de préparation. La molécule cible utilisée pour cette étude est le phénol. Le phénol est une molécule dont le mécanisme d'hydrogénation est très bien connu dans la littérature, c'est aussi une molécule dont l'hydrogénation présente un intérêt industriel.

Après avoir déterminé l'effet de la conductivité, nous avons utilisé un électrocatalyseur conducteur pour étudier l'effet du pH sur l'HEC du phénol et de la cyclohexanone qui est un intermédiaire réactionnel dans l'hydrogénation du phénol. L'hydrogénation de la cyclohexanone est généralement qualifiée de très difficile sur le palladium.

En HEC et en hydrogénation catalytique (HC) la nature chimique du support influence l'activité du catalyseur à travers les étapes d'adsorption de la molécule insaturée et de désorption de la molécule hydrogénée ; cette influence serait même à l'origine de la sélectivité de l'hydrogénation. Ainsi, nous avons également étudié dans ce travail comment contrôler l'étape d'adsorption de la molécule à hydrogéner sur le support conducteur. Cette étude est effectuée par une fonctionnalisation *in situ* de l'électrocatalyseur par fixation de chaînes organiques à la surface du support. La fonctionnalisation est une modification de la surface du support conducteur par fixation d'acides carboxyliques. L'effet de cette fonctionnalisation du support sur l'HEC du phénol a été étudié en fonction de l'acide carboxylique utilisé pour modifier la surface du support (dioxyde d'étain conducteur ou alumine).

# **Chapitre 1**

**Généralités sur l'hydrogénation électrocatalytique et sur le  
dioxyde d'étain**

# 1 Généralités sur l'hydrogénation électrocatalytique (HEC)

## 1.1 Historique

Selon certains auteurs le procédé d'HEC a été étudié depuis 1897 [1]. Cependant, c'est surtout au début du XX<sup>ème</sup> siècle [2, 3, 4] que ce procédé a pris forme et que le terme hydrogénation électrocatalytique a été introduit. Le terme électrocatalyse, devenu populaire dans le contexte des piles à combustible, marque la différence d'avec la catalyse simple par l'utilisation d'un matériau d'électrode, et bien entendu de l'intervention de l'énergie électrique. On trouve plusieurs définitions pour ce terme. Selon Grubb [5], l'électrocatalyse est un procédé menant à l'amélioration de la vitesse d'une réaction électrochimique par une substance non consommée nommé électrocatalyseur. Selon Pletcher [6], l'électrocatalyse est le processus d'accélération d'une certaine réaction d'électrode par le choix approprié du matériau d'électrode. C'est un domaine scientifique dont l'objectif est de comprendre comment franchir, contourner ou tout au moins diminuer la barrière énergétique d'une réaction en jouant sur les propriétés des matériaux d'électrode.

Longtemps restée dans l'ombre au profit de l'hydrogénation catalytique à cause des limites dans la mise en forme des matériaux d'électrode, du manque d'appareillage adapté [7], elle connaît depuis lors un développement considérable avec les possibilités qu'offrent les nouvelles techniques et technologies. Au départ, les électrocatalyseurs provenaient de la mise en forme des catalyseurs utilisés en catalyse hétérogène avant que des considérations électrochimiques ne conduisent à des modifications particulières dans leur fabrication. Parmi les critères électrochimiques recherchés pour un bon électrocatalyseur, on peut citer (i) la stabilité physique et (ii) chimique, (iii) la géométrie souhaitée, (iv) la vitesse de réaction et la sélectivité des produits, (v) la conductivité électrique et (vi) le rapport coût/temps de vie.

- (i) Stabilité physique : le matériau d'électrode doit avoir une résistance mécanique adéquate, doit résister à l'érosion causée par l'électrolyte support, les réactants et les produits.
- (ii) Stabilité chimique : c'est une propriété essentielle d'un matériau d'électrode. la corrosion du matériau en régime de travail et/ou en circuit ouvert reste un problème répandu. Le matériau doit également résister à la formation de produits indésirables (oxydes ou hydrures, ...) ainsi qu'au dépôt de couches minces de films organiques inhibiteurs, dans toutes les conditions de travail (potentiel, température, ...).

- (iii) Le matériau d'électrode doit être fabriqué dans une forme qui épouse totalement la cellule ou réacteur, avec une utilisation et un remplacement facile.
- (iv) La vitesse de réaction est fondamentale en électrochimie, tout l'effort de cette science est d'accélérer la réaction qui est mise en jeu. Un matériau d'électrode se doit donc d'entrer dans cette logique. La sélectivité d'une réaction est l'obtention prépondérante d'un produit parmi plusieurs autres susceptibles de se former dans le même mécanisme de réaction. C'est un facteur de premier intérêt dans le domaine industriel car il conduit à de nombreuses applications, surtout pharmaceutiques, il évite également les pertes économiques liées à l'élimination des produits secondaires.
- (v) Etant donnée l'étape de transfert électronique qui intervient dans tout processus électrochimique, la conductivité du matériau d'électrode est très importante. Cette conductivité doit être de mise pour éviter les pertes énergétiques, étant donné que l'électrochimie connaît des applications industrielles à grande échelle.
- (vi) Un bon matériau d'électrode tire également sa force dans sa résistance à l'usure tout en conservant ses performances, il doit répondre également au souci économique pour conduire à des investissements rentables.

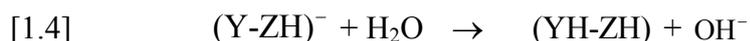
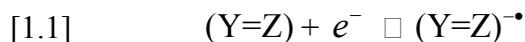
L'HEC est un procédé dont les applications industrielles sont nombreuses dans tous les domaines de la vie, comme la santé, l'environnement (traitement des eaux usées, élimination des déchets,..), etc. Dans toutes ces applications le résultat dépend en grande partie du matériau d'électrode. Il est donc impératif de poursuivre le développement de nouveaux matériaux d'électrode, pouvant conduire à une HEC effective.

Hydrogéner une molécule organique consiste à briser une liaison chimique insaturée (double ou triple) au sein de cette molécule, par une addition d'atomes d'hydrogène.

Dans la littérature trois sortes de méthodes d'hydrogénation sont connues : il s'agit de l'hydrogénation électrocatalytique (HEC), de l'hydrogénation catalytique (HC) et de l'électronation-protonation (EP). Les deux premières sont beaucoup plus proches dans leur mécanisme, même si elles correspondent à des conditions de travail très différentes, surtout dans l'apport d'hydrogène.

A la différence des deux autres méthodes d'hydrogénation, l'EP ne fait pas intervenir une source d'hydrogène. Elle implique un transfert direct d'électrons de la cathode vers la molécule organique. Elle est donc réalisée sur des cathodes possédant une surtension élevée pour le dégagement d'hydrogène, comme le mercure, le plomb et le carbone. L'EP nécessite des potentiels assez négatifs. Par exemple l'EP des molécules aromatiques comme le

phénanthrène, l'anthracène et le naphthalène se passe à des potentiels allant de -1,9 à -2,5 V, ce qui requiert 96 à 170 kJ d'énergie de plus que l'HEC [8]. Le schéma réactionnel de l'EP est décrit par les équations suivantes :



L'HC utilise une source externe d'hydrogène ainsi que des pressions élevées et des températures souvent très hautes pour pouvoir dissocier le dihydrogène, et adsorber l'hydrogène dissocié à la surface du catalyseur. Le procédé classique requiert souvent des pressions très hautes d'hydrogène pour réduire les molécules organiques insaturées [9,10]. Parmi les publications récentes, on peut citer l'exemple de Hada qui a utilisé une pression d'hydrogène de 20 bars pour hydrogéner un noyau pyrrole [11]. En effet, l'énergie requise pour la dissociation du dihydrogène est très grande (432 kJ mol<sup>-1</sup>), et ce gaz est aussi faiblement soluble dans les solvants usuels [12, 13, 8]. L'HC est réalisée en phase gazeuse [14, 15] ou en phase liquide [16, 17, 18].

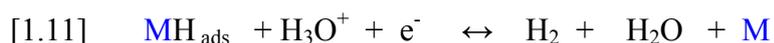
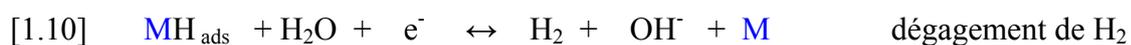
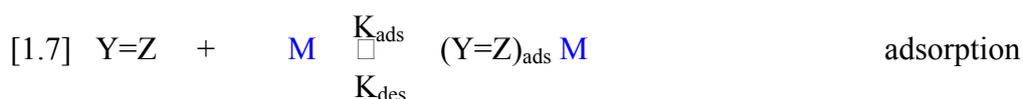
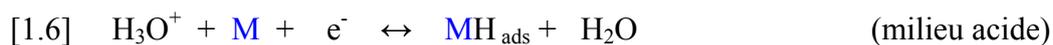
Le succès de l'HEC est dû à la combinaison de deux mécanismes : la génération électrochimique de l'hydrogène combinée à l'hydrogénation catalytique. L'HEC d'un composé organique insaturé en milieu aqueux ou organo-aqueux passe d'abord par la formation de l'hydrogène chimisorbé [19] sur une cathode à faible surtension d'hydrogène (les métaux du groupe platine, groupe VIIIA par exemple) par la réduction de l'eau ou des ions hydroniums en fonction du pH de l'électrolyte. L'avantage de cette méthode est qu'elle se passe dans des conditions douces, à pression atmosphérique et à température ambiante. D'une part elle évite le transport et le stockage de l'hydrogène qui est un gaz à risque ; d'autre part, sur le plan énergétique, elle évite la barrière de dissociation du dihydrogène. La formation de l'hydrogène chimisorbé par la réduction de l'eau se fait à des potentiels négatifs beaucoup moins cathodiques [20] que l'électronation-protonation. Compte tenu des conditions douces dans lesquelles se réalise l'HEC, on évite les réactions secondaires telles que la décomposition thermique, l'isomérisation ou la polymérisation de certains composés organiques, problèmes rencontrés en HC à cause des conditions sévères de travail (notons que les pressions et températures sont souvent supérieures à 500 bars et à 400°C) [21, 22, 23]. Le fait qu'un potentiel cathodique soit appliqué à l'électrode de travail dans l'HEC empêche ou

réduit largement dans certains cas l'adsorption des poisons sur le catalyseur et augmente donc sa durée de vie [24, 25]. Un autre avantage de cette méthode est que la quantité d'hydrogène chimisorbé peut être contrôlée en ajustant la densité de courant ou le potentiel d'électrode [26, 27].

L'essor de l'HEC remonte aux années 1980 avec le développement d'électrodes spécifiques variées, permettant l'hydrogénation sélective de plusieurs classes de composés organiques [28]. La découverte de l'influence d'autres paramètres comme l'électrolyte support, le solvant, le surfactant, etc. a été importante pour le développement de cette technique d'hydrogénation.

## 1.2 Mécanisme de l'HEC

Le mécanisme de l'HEC tout comme celui de l'HC est décrit en quatre étapes : la production d'hydrogène chimisorbé (éq. [1.5] et [1.6]), l'adsorption de la molécule organique insaturée (éq. [1.7]), le transfert de l'hydrogène chimisorbé ou du composé adsorbé l'un vers l'autre (éq. [1.8]), la désorption de la molécule hydrogénée de la surface du catalyseur (éq. [1.9]). Parallèlement à ces étapes le dégagement d'hydrogène est la réaction parasite du processus d'HEC (éq. [1.10], [1.11] et [1.12]). Toutes ces étapes sont fortement dépendantes et cette dépendance est intimement liée à la nature du matériau d'électrode et ceci décide de l'efficacité de l'hydrogénation.



**M**: électrode; **MH<sub>ads</sub>**: hydrogène chimisorbé sur le métal; **Y=Z**: molécule organique insaturé (MOI); **(Y=Z)<sub>ads</sub> M**: MOI adsorbée sur l'électrode; **YH-ZH**: molécule hydrogénée

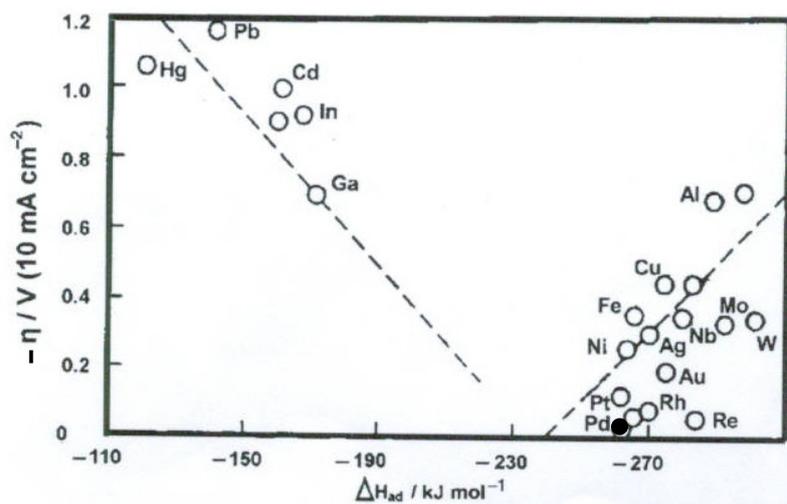
On distingue dans le mécanisme d'hydrogénation deux groupes de réactions : les équations [1.5] et [1.6] traduisent la production d'hydrogène chimisorbé sur l'électrode selon le milieu

électrolytique et sont appelées réactions de Volmer. Les équations [1.7], [1.8] et [1.9] traduisent le déroulement de la réaction d'hydrogénation. La première étape (éq.[1.7]) de ce groupe est l'adsorption de la molécule insaturée sur l'électrode. C'est cette forme adsorbée de la molécule insaturée qui réagit par la suite avec l'hydrogène chimisorbé (éq.[1.8]). La dernière étape est la désorption de la molécule hydrogénée (éq.[1.9]).

A côté de ces étapes par lesquelles passe l'hydrogénation, le dégagement d'hydrogène constitue une réaction compétitive. Ce dégagement peut avoir lieu selon deux types de réactions : une réaction électrochimique appelée réaction d'Heyrovsky (éq. [1.10] et [1.11]) et une réaction chimique appelé réaction de Tafel (éq.[1.12]). Cette réaction de dégagement dépend largement du métal catalytique [29, 30], mais aussi de la densité de courant appliqué [31].

### *La production d'hydrogène chimisorbé*

Cette réaction électrochimique porte le nom de réaction de Volmer. La formation d'hydrogène atomique, de même que la chimisorption de cet hydrogène sont fonction du métal utilisé. Pour illustrer l'importance du matériau d'électrode, Wendt [32] utilise les courbes Volcans (forme de volcan) (**figure 1**) pour décrire l'activité catalytique de différents métaux selon la force de la liaison M-H. Etant donné que l'hydrogénation implique la migration du H adsorbé vers la molécule insaturée (ou vice versa), la vitesse de cette migration sera fonction du métal.



**Figure 1.** Courbe « Volcan » traduisant la différence d'activité catalytique des métaux pour la réaction de dégagement d'hydrogène ( $\eta$ = surtension d'hydrogène à densité de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ), ● Pd [32].

Un autre paramètre qui joue sur la production d'hydrogène, mais cette fois-ci dépendant des conditions de travail est la densité du courant appliquée à l'électrode. En effet la densité de

courant influence directement les deux réactions compétitives dans le processus d'hydrogénation, à savoir l'hydrogénation elle-même (éq.[1.8]) et le dégagement du dihydrogène ([1.10], [1.11] et [1.12]). Selon la littérature des faibles densités de courant favorisent l'hydrogénation, alors que de grandes densités feront du dégagement d'hydrogène la réaction prédominante [33, 34].

### *Adsorption de la molécule insaturée*

Dans le processus de la catalyse hétérogène, l'adsorption de la molécule à hydrogéner est une étape très importante [35]. Dans cette étape la molécule est sous une forme qui abaisse l'énergie d'activation, c'est-à-dire qui affaiblit les liaisons à hydrogéner. Etant donné que l'hydrogène chimisorbé est localisé à la surface de l'électrode, cette adsorption créera une proximité entre les deux réactants qui sera favorable à l'hydrogénation. On rencontre deux courants de pensées pour l'adsorption de la molécule organique, la première étant la plus ancienne. Selon celle-ci, l'adsorption de la molécule organique insaturée (MOI) a lieu sur le métal catalytique, alors que pour d'autres auteurs, elle prend effet sur la surface d'un adsorbant (oxyde de métal, carbone, sel insoluble) qui a servi de matrice ou de support pour disperser les particules métalliques.

La première hypothèse est justifiée par le fait qu'au départ de l'hydrogénation la plupart des catalyseurs étaient des métaux purs. Ainsi, selon certains auteurs [36], les sites d'adsorption des molécules organiques se situent uniquement à la surface du métal (inertie du support). Cette position s'explique par la présence d'orbitales « d » vides dans les métaux, sur lesquelles les molécules organiques sont susceptibles de se fixer [37]. En HEC, Casadei et Pletcher [27] dans l'hydrogénation de molécules organiques, ont conclu de façon intuitive que la variation d'efficacité sur les électrodes Pt/Pt, Pt, Rh/Pt, Pd/Pt, Pt/C, Pd/C, obtenues par électrodéposition provenait de la différence du pouvoir d'adsorption des molécules organique par ces métaux. Afin d'optimiser l'adsorption il fallait donc avoir de grandes surfaces métalliques. C'est ainsi que les métaux nobles ont été dispersés sur des supports à grande surface spécifique aussi bien en industrie qu'au laboratoire. Au départ, le support était donc considéré comme inerte, et n'avait pour seul but que d'augmenter la surface spécifique pour favoriser l'accès des molécules à toutes les surfaces métalliques et ainsi conduire à l'amélioration de l'adsorption du composé à hydrogéner.

A coté de cet objectif de premier plan, un avantage économique s'y attachait à cause de la réduction des quantités de métal utilisées.

Mais très tôt après, il a été reconnu tant en HC qu'en HEC que la nature du support peut influencer aussi bien l'activité que la sélectivité de la réaction [38, 39]. Les origines de ces effets seraient : l'interaction électronique entre le métal et le support, l'effet du support sur la morphologie et la disposition des plans des particules métalliques, le rôle « transport » du support entre le réactif et la surface des particules métalliques, l'efficacité des particules métalliques en présence du support, la diffusion de l'hydrogène chimisorbé ou dissocié à travers le support (hydrogen spillover). Selon Moffat [40], le support peut modifier l'énergie d'adsorption de l'hydrogène atomique sur le métal à travers ses orbitales d vides. Ces orbitales peuvent renforcer ou affaiblir la liaison M-H et changer l'activité de la poudre catalytique.

Par exemple, on montre que le rendement de l'hydrogénation du benzène est multiplié par six lorsque le ruthénium est dispersé sur du silicate de triméthylsilyle, qui est un support polaire [41]. Dans certains cas le support agit comme un co-catalyseur, stabilisant ou modifiant un état de transition ou conduit à la réaction d'un intermédiaire [42]. On observe une grande différence entre des supports acides et basiques et selon le composé organique insaturé on constate que la réaction peut être accélérée ou inhibée.

### **1.3 Interactions métal-support**

Les interactions entre le support et le métal dépendent de la méthode de synthèse, de la température de calcination, de la température de réduction après calcination pour les méthodes type imprégnation. Dans le cas de l'oxyde de titane avec dépôt de nickel

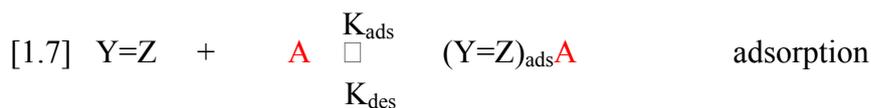
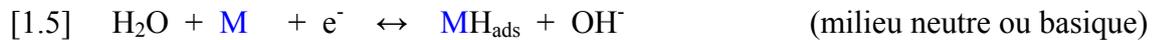
Burch et al [43] ont distingué plusieurs types d'interactions selon la température de traitement des poudres avant leur utilisation (température d'activation). Au cours de ces différentes étapes les propriétés catalytiques varient de façon remarquable.

La nature des sites d'adsorption en présence du support, même si elle demeure assez mal connue varie avec le support, le métal, la température et le milieu réactionnel.

Des sites spécifiques sont créés à l'interface métal-support et solvant (gaz ou liquide), ces sites portent le nom de points d'adliénation. Le point d'adliénation est un point triple qui se situe à l'interface métal- support et solvant ou électrolyte. Le terme semble avoir été utilisé pour la première fois par Schwab et Pietsch [44] qui ont signalé l'existence d'interactions entre les solides. Ces interactions étaient principalement basées sur le transfert électronique. Le même concept fut repris par Maxted [45] pour expliquer l'activité catalytique lors de l'hydrogénation de l'acide crotonique. Il trouva que l'activité des catalyseurs de Pt supportés sur alumine est plus grande que celle du Pt non supporté, que cette activité dépend du rapport

massique Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selon M.A..Vanice [38], la création de sites spéciaux (points d'adliénation) à l'interface métal-support est l'explication plausible qui traduit la grande activité des catalyseurs supportés dans l'hydrogénation de groupements carbonyles. Il a montré dans le cas de l'oxyde de titane que les sites consistaient en des cations de faible valence ou à des vacances d'oxygène sur le support, adjacents aux particules métalliques. Pour lui, on peut négliger le transfert électronique entre le métal et le support [46]. Plus récemment le concept de point d'adliénation à également été utilisé par Neri et Visco [47] pour l'interprétation des résultats d'hydrogénation sélective du phénol en cyclohexanone, le palladium étant dispersé sur différents supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO).

Bien que les métaux nobles soient reconnus pour posséder une capacité à générer de l'hydrogène atomique et à adsorber les molécules insaturées [1], la très faible ou l'absence d'HEC sur une électrode de pures particules métalliques (Pd) et la forte efficacité de l'HEC en présence de support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>) ont permis de conclure que l'adsorption de la molécule organique a lieu sur le support et que celle sur le métal est marginale. L'existence d'une discrimination entre les sites d'adsorption (A) sur le support et les sites métalliques (M) a conduit Laplante et al [48] à reprendre le mécanisme d'HEC pour faire ressortir la différence entre les sites d'adsorption.

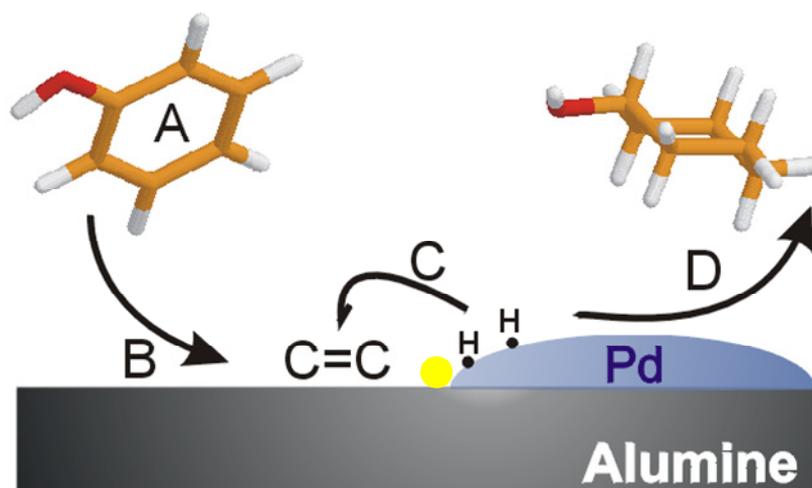


**M**: métal; **A** : support;  $(\text{Y=Z})_{\text{ads}}\text{A}$  : molécule organique insaturé adsorbée sur le support

La différence de ce mécanisme avec le précédent se situe dans la distinction entre sites métalliques et sites d'adsorption de la molécule organique insaturée.

L'illustration de ce mécanisme est donnée par le **schéma 1**. Dans ce schéma très visuel proposé par Laplante, on observe la présence de l'hydrogène chimisorbé (MH<sub>ads</sub>) sur une particule de palladium. La molécule organique (ici l'exemple du phénol) de forme initiale A

s'adsorbe sur le support dans une forme B (éq.[1.7]), ensuite cette forme B va réagir avec l'hydrogène chimisorbé au point d'adiénation (éq.[1.8]) qui est l'endroit où sont réunis en même temps la molécule insaturée adsorbé et l'hydrogène chimisorbé sur la particule métallique de palladium. Finalement le produit d'hydrogénation c'est-à-dire le composé provenant de l'hydrogénation va se désorber de la surface du support pour libérer les sites d'adsorption (éq.[1.9]). Dans ce mécanisme, on a deux équilibres chimiques : il s'agit de l'adsorption de la molécule insaturée et de la désorption du produit d'hydrogénation. Une adsorption trop forte du composé à hydrogéner sur le support bloquera les sites d'adsorption et la réaction n'aura pratiquement pas lieu, également une désorption trop lente du produit d'hydrogénation bloquera la poursuite de la réaction dès les premiers instants précédant le début de la réaction.



**Schéma 1.** Hypothèse mécanistique de réaction entre les composés organiques insaturés et les catalyseurs constitués de métaux déposés à la surface d'un support ; ● point d'adiénation [48].

Plusieurs autres illustrations pour démontrer l'action combinée du support et des particules métalliques avaient déjà été proposées. Par exemple, lors de l'hydrogénation du phénol sur un catalyseur de palladium sur alumine dopée avec le calcium (le dopage par le calcium sert à réduire l'acidité de l'alumine, le calcium est appelé promoteur basique), Mahata [49] a proposé comme mécanisme, que l'ion calcium chargé positivement, interagit avec l'oxygène de l'ion phénolate, et ainsi affaiblit les doubles liaisons du phénol adsorbé à la surface du support. Selon lui ce mécanisme contribue également à l'augmentation de la vitesse de désorption du produit d'hydrogénation. D'autres modèles d'illustrations [50, 51, 47], semblables ont été proposés pour l'hydrogénation du phénol. Selon ces modèles, le phénol

s'adsorberait sur les supports acides à côté des particules métalliques de façon coplanaire, c'est-à-dire fixé par l'oxygène sur la surface acide, et orienté suivant le noyau aromatique. Dans le cas d'un support basique l'adsorption du phénol serait planaire.

Comme nous l'avons constaté dans la littérature, en fonction de la composition du support c'est-à-dire des sites d'adsorption, la molécule ne s'adsorbe pas de la même manière, ce qui peut conduire à une sélectivité des produits formés. Alors, le choix du support reste donc très capital.

D'autres paramètres complémentaires, bien décrits dans la littérature sont également à prendre en compte pour l'optimisation du processus d'hydrogénation. Il s'agit de la surface du matériau d'électrode [52, 29], la nature de la liaison à hydrogéner, la concentration du composé à hydrogéner, le solvant et le co-solvant organique, le pH, l'électrolyte support, la température [8,27, 21], le gaz inerte [53] ainsi que la présence de n'importe quelle molécule qui peut être adsorbée sur l'électrode (exemple les surfactants) [26, 54, 55, 56, 57].

#### **1.4 Electrodes fonctionnalisées**

Le développement de matériaux d'électrodes qui permettent le contrôle de l'étape d'adsorption de la MOI est un axe prometteur sur lequel pourront être consacrés beaucoup d'efforts en HEC. En effet le contrôle de cette étape d'adsorption conduira à des hydrogénations sélectives, et nul doute que la sélectivité est de grande importance dans plusieurs secteurs comme par exemples les industries pharmaceutiques. Cette orientation est apparentée aux méthodes d'induction de chiralité, ou d'énantio-sélectivité que l'on rencontre en catalyse. En hydrogénation catalytique, la fixation à la surface d'un catalyseur (métal massif, poudre métallique et poudre métallique supporté) [58] de la forme thréo ou érythro d'un agent d'induction chirale tel que la cinchonidine, ou un alcool amino est une stratégie intéressante pour l'obtention des molécules chirales [59]. Pour ce qui est de l'induction d'asymétrie en électrochimie, quelques travaux peuvent être cités [60, 61, 62]. Dans ces références il n'est pas question de modification de surface, mais différents types de système catalytiques ont été utilisés, tels que un électrolyte support ou des solvants chiraux, ou tout simplement l'ajout de la molécule chirale en solution. En matière de modification de surface, les électrodes modifiées sont obtenues en faisant réagir chimiquement au préalable le matériau d'électrode avec une molécule chirale. L'utilisation de ces électrodes pour l'électrosynthèse conduit à des résultats de faibles rendements mais remarquables. Watkins [63] a conçu une électrode basé sur la fixation covalente de l'énantiomère (S) de l'ester méthylphénylalanine sur la surface du graphite, et cette électrode a été utilisée pour la

réduction du 4-acétylpyridine en l'alcool secondaire chiral correspondant. La modification du graphite a également été réalisée par Kashiwagi [64] pour une réduction enzymatique de cétones en présence d'un médiateur redox. On peut également citer la réduction sélective du para-nitrophénol sur une électrode de carbone modifiée avec une  $\alpha$ -cyclodextrine [65] ou la réduction d'oléfines prochirales sur du graphite modifié avec la L-valine [66].

Les cas où la surface modifiée est un métal de transition sont rares, toutefois quelques exemples d'utilisations de complexes de métaux de transition existent [67, 68]. A ce niveau, on peut citer les travaux de Moutet [69] concernant l'HEC chirale. Il a effectué l'hydrogénation électrocatalytique énantiosélective de cétones prochirales sur une électrode de carbone modifiée par des complexes de rhodium III, l'agent chiral étant le ligand bipyridyle. Les électrodes modifiées sont obtenues par électropolymérisation oxydative de complexes de rhodium III sur le carbone [70, 71]. Ainsi, le film complexe formé à la surface du carbone, est à la base de l'énantiosélectivité. L'hydrogénation conduit à 40-50 % de transformation de la cétone prochirale, avec une prévalence (5-12%) de l'énantiomère (S).

En HEC le terme fonctionnalisation d'un matériau d'électrode a été introduit récemment par notre groupe de recherche. Il s'agit de la modification du matériau d'électrode par la fixation de fonctions organique à la surface. Lorsque la modification de surface a lieu en dehors de la cellule avant l'utilisation du matériau comme électrode, on parle de fonctionnalisation *ex situ* [72], et lorsque cette fonctionnalisation est faite directement dans la cellule durant le processus d'hydrogénation on parlera de fonctionnalisation *in situ* [73]. Pour cela, les molécules utilisées pour fonctionnaliser ne doivent pas réagir dans le processus d'hydrogénation (alkyles phosphates, acides carboxyliques, etc.).

Un exemple de fonctionnalisation *ex situ*, est la modification de la surface de silice par des fonctions organiques, tel que diol, phényle, chaîne alkyles  $C_1$  ou  $C_8$ , suivie par la déposition de nanoagrégats métalliques (Ni, Pd, etc.). Il a été démontré que la présence et la nature de la phase organique à la surface de la silice influencent directement les phénomènes d'adsorption/désorption de la molécule à hydrogéner, ce qui affecte l'efficacité globale du processus d'HEC. L'étape d'adsorption peut être modulée par un choix judicieux de la phase organique greffée sur la silice et la polarité du solvant utilisé. Au niveau de la fonctionnalisation *in situ*, son originalité est que la molécule qui va servir à fonctionnaliser la surface joue en même temps le rôle d'électrolyte support. Cirtiu et al [73] ont montré que l'utilisation des acides carboxyliques (acide acétique, propionique et butyrique) comme électrolyte support permet de fonctionnaliser la surface d'un catalyseur de palladium sur l'alumine. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de l'hydrogénation est fortement

dépendante de l'acide qui joue le rôle d'électrolyte support. Ils ont trouvé que, plus la chaîne de l'acide carboxylique est longue, plus la surface modifiée avait une affinité pour le phénol, c'est-à-dire que l'adsorption du phénol croît dans le sens acide  $C_2 < C_3 < C_4$ .

Comme la conception d'électrocatalyseurs fonctionnalisés a pour objectif d'orienter le choix du produit d'hydrogénation, elle apparaît un domaine d'avenir. Etant donné que l'électrochimie est une science qui étudie les phénomènes interfaciaux, elle est bien indiquée pour le bon contrôle de ces phénomènes par rapport aux méthodes (catalyse hétérogène et homogène) vouées à l'obtention d'une sélectivité.

## **1.5 Rôle et utilisation du carbone vitreux réticulé dans la conception de l'électrode**

### *Mise sous forme d'électrode des matériaux d'électrode*

Si les matériaux d'électrode métalliques sous leur forme massive sont très faciles d'utilisation à cause de leur ductibilité, ce n'est pas le cas lorsqu'on a à faire à des poudres métalliques, non supportées ou supportées. Pour ce qui est des catalyseurs non supportés, une alternative assez aisée de mise en forme consiste à les presser dans des moules. Pour augmenter la résistance mécanique de ces électrodes, des polymères agglomérants [74, 75] (phosphate de lanthane ou d'aluminium) sont ajoutés avant de faire les pastilles. Les poudres pressées peuvent également être frittées afin d'assurer à l'électrode une cohésion permanente de ses constituants. A ce modèle de mise en forme s'associe deux problèmes, la réduction de la surface accessible à cause de l'agglomération des poudres et l'influence de la réaction par les polymères ajoutés. Pour ce qui est des catalyseurs supportés sur des matrices inorganiques, en général non conducteurs, tels que MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, etc., qui sont d'utilisation facile en HC, leur emploi tels qu'électrodes en HEC est très difficile puisqu'ils sont isolants électriques et incompressibles.

Pour résoudre ce problème de mise en forme, un nouveau type d'électrode a vu le jour [76, 77, 78, 79]. La nouvelle électrode est conçue à partir de l'assemblage entre une matrice rigide de carbone vitreux réticulé (CVR) et un catalyseur en poudre. Le CVR offre une niche aux poudres catalytiques qui le pénètrent et demeurent emprisonnées à l'intérieur de la matrice de CVR ou circulent au contact de cette matrice pendant la durée de l'HEC. Ainsi, l'usage de catalyseurs en poudre, constitués de métaux nobles déposés sur des supports tels que MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, carbone activé, est dorénavant possible [48, 80, 81].

### *Caractéristiques physiques, chimiques et électrochimiques du CVR*

Le CVR est une nouvelle forme de carbone introduit en 1976 par la société Chemotronics International. Il est formé à haute température et sous atmosphère contrôlée par pyrolyse de résines polymériques.

Le CVR est une forme de mousse rigide et poreuse (structure rappelant celle des nids d'abeilles) du carbone vitreux. Le CVR est disponible dans plusieurs porosités allant de 10 à 100 pores par pouce (ppi) (1 pouce = 2,54 cm). Ce matériel combine les propriétés électrochimiques des formes du graphite non poreuses et certains avantages structuraux et hydrodynamiques [82]. Possédant un volume mort de 97 %, le CVR offre une grande surface de contact; jusqu'à 66 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour le CVR de 100 (ppi). Dû à sa grande rigidité et à sa structure autoportante, il peut être façonné aisément et s'adapter à tous les types de cellules électrochimiques. Sa faible résistance au passage des liquides et sa grande conductivité électrique en font un matériau de choix pour les applications électrochimiques [83]. Tout comme le carbone vitreux, le CVR est un matériel pratiquement inerte aux réactifs chimiques agressifs (oxydants ou réducteurs puissants), il résiste aux températures élevées et son usage est non toxique. À pH = 7, le CVR peut être utilisé sur une large plage de potentiel [84], de 1,2 V à -1,0 V vs ECS.

En l'absence d'ions chlorures, la limite anodique est définie par la production d'oxygène (RDO) et la limite cathodique est déterminée par la réduction de l'eau (RDH). Les analyses élémentaires réalisées par Strohl et Curran [85] ont démontré que le CVR n'est pas un matériel pur. Une contamination par des métaux comme le fer, le cuivre, l'aluminium et/ou le magnésium a été mise en évidence. La présence de traces d'azote et d'hydrogène indique l'existence de groupes de surface, toutefois cela n'a pas été prouvé jusque là, leur présence pourrait provenir des conditions de conservation. La population des groupements fonctionnels est faible et localisée surtout sur les arrêtes. Des groupements fonctionnels tels que phénols, quinones, acides carboxyliques, lactones et carbonyles en faible quantité ont été signalés [86]. Lorsqu'elles sont employées dans un contexte analytique, les électrodes de CVR, tout comme le carbone vitreux, doivent être prétraitées avant d'obtenir des résultats reproductibles. Le conditionnement est généralement fait en appliquant à plusieurs reprises un potentiel variable à l'électrode (+1,0 V à -1,0 V vs ECS) pendant 10 minutes. A l'aide d'une solution on peut également chasser les bulbes d'air dans les pores. L'électrode ainsi conditionnée offre une surface propre et exempte de molécules adsorbées. Une liste des propriétés physicochimiques comparant le CVR et le carbone vitreux est présentée au **tableau 1**. Ces informations sont issues d'une revue de littérature complète effectuée sur le CVR par Wang [83].

**Tableau 1.** Propriétés physiques du CVR comparées à celles du carbone vitreux [83].

Caractéristiques	CVR 100 ppi	Carbone vitreux
Densité (g / cm <sup>3</sup> )	0,048	1,65
Volume mort (%)	97	0
Dureté (Mohs)	6-7	6-7
Résistivité Spécifique ( $\Omega \times \text{cm}$ , à 25 °C)	0,47-0,69	0,001
Conductivité thermique cal $\times \text{cm} \times \text{s} \times \text{°C}$ , à $10^{-4}$ torr	0,08- $1,2 \times 10^3$	0,01-0,02
Résistance à la tension (kg / cm <sup>2</sup> )	3-12	$2,2 \times 10^3$

### *Applications du CVR*

Depuis la première utilisation du CVR comme électrode en 1977 [87], de nombreuses publications ont été faites dans d'importants domaines d'applications de l'électrochimie avec le CVR à cause sa faible résistance électrique, de sa grande surface et de ses propriétés mécaniques et hydrodynamiques. Depuis son apparition, l'intérêt pour les systèmes à « flux au travers », « flow-through cell », d'une électrode poreuse s'est accru. La chimie analytique emploie le CVR comme électrode dans les détecteurs électrochimiques utilisés en HPLC [88]. Des électrodes d'enzymes immobilisés sur le CVR ont montrés comme biocapteurs une bonne sensibilité et une rapide réponse à cause de la grande surface et aussi du bon contact des enzymes avec la surface de l'électrode [89]. Des biocapteurs composites avec comme médiateur le ferrocène ou le ferrocyanure et comme enzyme la peroxydase, conçus à base de CVR ont montrés une bonne stabilité en milieu aqueux et non aqueux (acétonitrile, micelles et émulsions huile dans l'eau) avec des limites de détection très supérieures à celles des bio-électrodes conçus en utilisant les résines époxy comme liant [90].

Une application intéressante et innovante du CVR (toujours dans les systèmes « flow through electrode ») est la conception d'électrodes tournantes constituées de disque de CVR. On associe ainsi l'avantage de la grande surface offerte par le CVR à celle de la circulation de la solution à l'intérieur de l'électrode avec l'efficacité du transport de masse de l'électrode tournante ce qui conduit à des courants élevés [91]. Le CVR peut être facilement utilisé comme substrat dans les plaquages galvaniques. La grande surface active de ce dernier est particulièrement mise à contribution lorsqu'il est question du dépôt de métaux coûteux

comme le platine et le rhodium [92]. L'aisance avec laquelle de fines couches des métaux du groupe platine sont obtenues permet de réduire les coûts de fabrication des électrodes. De plus, il a été démontré que les dépôts métalliques sur CVR présentent des propriétés et un comportement analogue à celui du métal pur; donc le carbone n'influence pas le métal déposé [93]. Des électrodes de CVR recouvertes de nickel sont employées comme matériau d'électrode dans les batteries rechargeables et des électrodes recouvertes de plomb sont utilisées comme collecteur dans les batteries plomb-acide [94, 95].

Sur le plan environnemental, le CVR a été utilisé pour générer du peroxyde d'hydrogène par voie électrochimique [78] et pour régénérer un intermédiaire (2-ethyl-9,10 anthraquinone) utilisé dans la production du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [96]. Le peroxyde d'hydrogène ainsi formé est ensuite utilisé pour oxyder les traces de composés organiques présents dans l'eau des effluents [97, 98]. L'emploi d'électrodes de CVR a été étudié dans la dépollution des effluents et dans les rejets d'usines contenant du plomb, nocif pour les organismes vivants [99]. Selon cette technique, le plomb est extrait des eaux en appliquant un courant cathodique sur une matrice de CVR. Plus récemment, des études menées sur la décontamination du cadmium de l'eau ont aussi été réalisées par Tramontina [100]. Selon la porosité de l'électrode et le potentiel appliqué, il a été possible de récupérer jusqu'à 97% du cadmium présent dans l'eau.

Au niveau biologique, une électrode de CVR recouverte de platine avec immobilisation de glucose oxydase suivi d'une électropolymérisation avec le 1,2-diaminobenzène a été utilisée dans la construction d'un capteur pour la détermination du glucose dans le sérum humain [101, 102].

## **1.6 Choix du palladium comme métal catalytique**

Le choix du métal catalytique doit répondre à plusieurs considérations : la facilité de former de l'hydrogène chimisorbé, la facilité du transfert de l'hydrogène chimisorbé, mais aussi la nature du composé à hydrogéner. L'intérêt pour le palladium provient de son efficacité en tant que catalyseur [47, 103, 104] ou électrocatalyseur [105, 106] dans l'hydrogénation des oléfines et acétylènes, ainsi que dans certaines réactions d'hydrogénolyse. Il est connu que le Pd peut absorber une grande quantité d'hydrogène, capacité qui peut aller jusqu'à un rapport atomique H/Pd = 0,6 dans les électrolytes acides [107]. Il possède également une capacité à adsorber de l'hydrogène [108, 109]. Le fait que le palladium soit reconnu moins performant dans l'électrocatalyse de la réaction de dégagement d'hydrogène comparé au Pt et au Rh [75], ne joue pas en sa défaveur dans l'hydrogénation, car dans le processus d'HEC on ne cherche pas à dégager de l'hydrogène mais à former de l'hydrogène chimisorbé, réaction qui a lieu à

des potentiels beaucoup moins cathodiques par rapport au dégagement d'hydrogène. La facilité de transfert de l'hydrogène chimisorbé qui est liée à la force de la liaison M-H est fonction de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le métal ; les valeurs des enthalpies de chimisorption sont présentées sur la courbe dite « Volcan » (**figure 1**) [32]. D'après cette courbe il n'y a pas une grande différence pour les métaux du groupe Pt, toutefois la chimisorption est légèrement plus faible pour le palladium.

En HC, parmi les éléments du groupe VIII, le palladium supporté est utilisé dans l'hydrogénation des composés nitro [110].

Le palladium est reconnu comme le métal le plus actif pour l'oxydation complète du méthane à basse température [111, 112], et cela ouvre aussi un autre champ d'applications de nos électrocatalyseurs à savoir les piles à combustibles. L'utilisation du palladium en catalyse est bien documenté, en HEC plusieurs travaux [72, 73] ont été réalisés par notre groupe de recherche avec le palladium comme métal catalytique et cela donne une vue globale de l'efficacité de nos électrocatalyseurs, même si une comparaison systématique n'est pas faisable à cause de la différence des conditions expérimentales.

Après le choix du métal catalytique, un autre choix à faire est celui du support (ou matrice) inorganique sur lequel seront dispersés les nanoagrégats métalliques.

## **2 Utilisation catalytique et électrocatalytique de SnO<sub>2</sub>**

Parmi les raisons qui ont motivé le choix de SnO<sub>2</sub> comme support on peut citer: les propriétés physiques et chimiques (stabilité, propriétés catalytiques, ...) et la maîtrise de la synthèse de cet oxyde dans notre laboratoire, enfin et surtout la possibilité de rendre cet oxyde conducteur électrique par dopage.

### **2.1 Propriétés physiques et chimiques de SnO<sub>2</sub>**

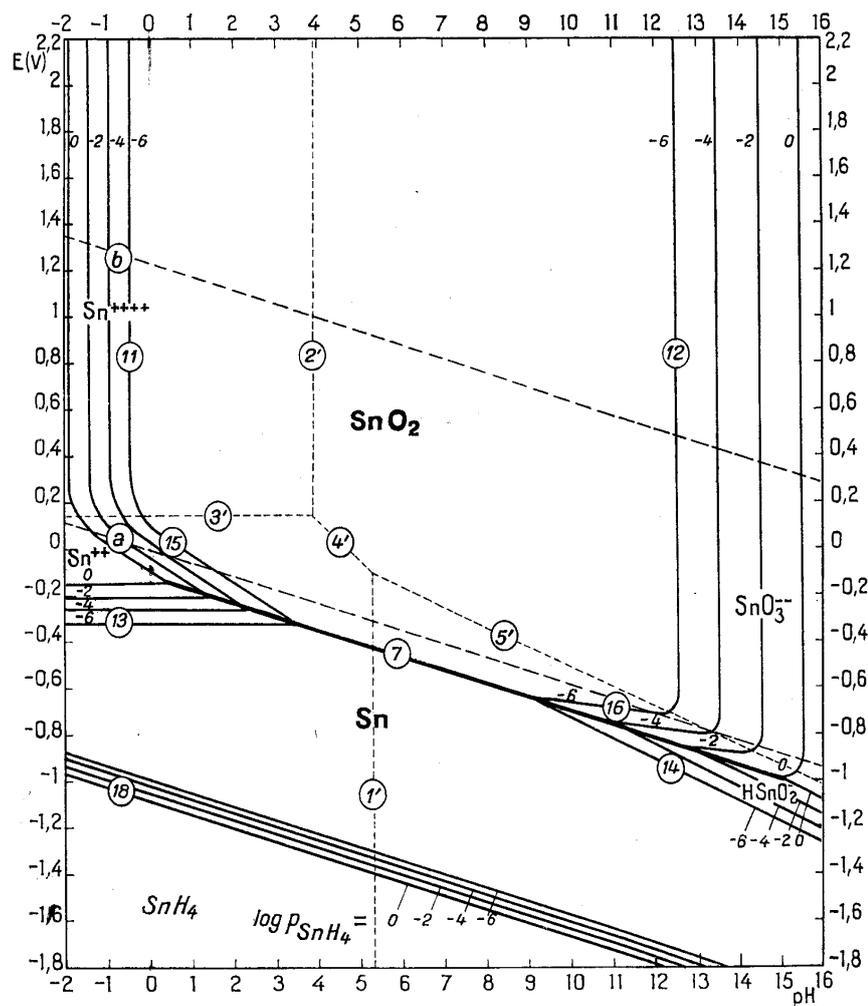
L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127°C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7- 4.0 eV [113], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [114].

Selon Jarsebski et al [115] SnO<sub>2</sub> est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Lorsque SnO<sub>2</sub> est obtenu de façon stœchiométrique, il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autres éléments

(indium, molybdène, niobium, ou le tantale) [116, 117, 118, 119, 120], SnO<sub>2</sub> est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans le bande interdite [121]. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F<sup>-</sup> remplace O<sup>2-</sup> et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb<sup>3+</sup> se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène. Les films de SnO<sub>2</sub> dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique [122]. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [123]. Notons que la transparence de ces films donne des possibilités de faire des études in-situ par spectrophotométrie UV-visible, IR, STM [124]. La résistance d'une électrode de SnO<sub>2</sub> dépend des conditions d'électrolyse (pH, électrolyte), de la technique de préparation, de sa composition (dopé ou non). Par exemple en polarisation cathodique, SnO<sub>2</sub> est réduit à des potentiels plus anodiques dans 0.1 M de HCl que dans 0.1 M de HClO<sub>4</sub> [125, 126, 124]. Sous polarisation anodique en milieu basique et à forte concentration d'ions chlorures l'électrode de SnO<sub>2</sub> subit avant le dégagement d'oxygène, une corrosion qui est consécutive à la génération électrochimique d'espèces réactives (OH<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>) qui interagissent en surface pour briser certaines liaisons Sn=O par capture d'électrons. La corrosion est surtout accentuée par la formation de chlorohydroxydes d'étain, très solubles. Pour une électrode de SnO<sub>2</sub> dopé à l'antimoine, il a été montré que l'augmentation du taux d'antimoine de 1% à 4% de même que l'ajout d'une petite quantité de phénol dans l'électrolyte réduisent la corrosion de l'électrode [124]. En milieu acide, la réduction des protons libère de l'hydrogène radicalaire susceptible de réduire SnO<sub>2</sub> en étain (Sn<sup>0</sup>) ; mais selon Laitinen cela ne débute qu'à partir de -0.25 V/ECS [127, 128, 129]. Les potentiels d'oxydoréduction des couples H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, Sn<sup>2+</sup>/Sn, Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup> sont très proches l'un par rapport à l'autre (entre -0.3 et -0.4 V/ECS) [127]. La réduction de SnO<sub>2</sub> par des radicaux d'hydrogène est démontrée en HC [130]. Avec le diagramme d'équilibre potentiel-pH de Pourbaix (**figure 2**), on note l'évidence de la stabilité de SnO<sub>2</sub> en milieu aqueux sauf aux pH extrêmes [131].

Longo et al. [124] ont montré qu'il existe un large domaine d'électroactivité pour les électrodes de SnO<sub>2</sub>. Ils ont mis à l'évidence que l'électrode de SnO<sub>2</sub> dopé à l'antimoine n'est pas corrodée après 100 cycles consécutifs de voltampérométrie cyclique (-0.5V et +1.75V/ECS) dans du NaClO<sub>4</sub> 0.1M à pH = 2. Comme les hydrogènes atomiques s'adsorbent préférentiellement à la surface des particules métalliques, la présence de ces particules dans les électrocatalyseurs devrait alors éviter la réduction de SnO<sub>2</sub> par ces derniers.

**Figure 2.** Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système étain-eau, stabilité de SnO<sub>2</sub> en milieu aqueux [131].



## 2.2 Applications relatives à l'utilisation de l'oxyde d'étain

Nous n'avons pas trouvé de travaux spécifiquement réservés à l'HEC dans lesquels l'oxyde d'étain intervient comme matériau d'électrode mais certains travaux donnent assez d'informations sur son comportement électrochimique. En HC un grand nombre de molécules organiques sont hydrogénées et même souvent de façon sélective par l'intervention d'un catalyseur formé de SnO<sub>2</sub> avec dépôt de métal [132, 133]. Sur le plan environnemental on peut citer plusieurs exemples d'utilisations : Pt et Pd supportés sur SnO<sub>2</sub> ont été utilisés en HC pour éliminer les nitrates et nitrites des eaux de boisson [134]. Dans cette étude il a été démontré que Pd/SnO<sub>2</sub> est plus performant que Pt/SnO<sub>2</sub>. Dans l'évaluation de la présence de gaz toxiques dans l'atmosphère on exploite l'activité catalytique de SnO<sub>2</sub> qui donne de bons résultats malgré sa faible surface spécifique [135]. Les semi-conducteurs SnO<sub>2</sub> sous forme de films très fins sont très prometteurs pour la fabrication de capteurs pour une variété de gaz toxiques et explosifs (CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.) [136]. Ces capteurs sont utilisés pour détecter les gaz toxiques et explosifs dans les mines, et les fuites de gaz dans les résidences, et aussi

pour contrôler la pollution de l'atmosphère [137]. Quelques travaux ont été développés ces dernières années sur l'électrooxydation du méthanol et de l'éthanol sur anode de SnO<sub>2</sub> en présence de métal [112, 138, 139]. En effet, on observe depuis quelques années un regain d'intérêt pour les piles à combustibles utilisant des alcools à faible masse moléculaire. Ces liquides sont caractérisés par une meilleure efficacité énergétique, également ils sont facilement transportables et stockables comparés aux combustibles gazeux [140]. Dans les électrolytes aqueux, l'oxydation de certains polluants organiques, bio-réfractaires est limité par le dégagement de l'oxygène. Pour ces cas, il y a un besoin d'électrodes à grande surtension d'oxygène. En comparaison avec les électrodes standard à grande surtension d'oxygène tels que le platine déposé sur du titane et l'oxyde de plomb, l'oxyde d'étain est bien indiqué non seulement pour sa plus grande surtension mais surtout pour son coût relativement faible [141].

De nombreuses applications technologiques utilisent l'oxyde d'étain sous forme de céramique poreuse, dans les alarmes antivols, les catalyseurs des automobiles, comme électrodes pour les piles solaires, les transistors, dans les écrans LCD (liquid crystal displays), écrans électrochromiques ECD (electrochromic displays), comme éléments chauffant électrique transparent dans les avions pour le dégivrage du pare-brise, les fours et les lampes électroluminescentes [113, 114].

### **2.3 Préparations de SnO<sub>2</sub> ou des catalyseurs de SnO<sub>2</sub>**

Comme c'est souvent le cas pour les oxydes métalliques, leurs propriétés dépendent des méthodes de préparation. Plusieurs méthodes de synthèse existent pour l'obtention de nanocristaux de SnO<sub>2</sub> incluant le sol-gel, la déposition physique, la pulvérisation, l'irradiation par des microondes [142]. Pour l'obtention de catalyseurs ou d'électrocatalyseurs de SnO<sub>2</sub> dopé ou non c'est-à-dire pour introduire des particules métalliques, plusieurs méthodes sont utilisées : le sol-gel, la nébulisation réactive (spray pyrolysis), l'imprégnation, le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur, la co-précipitation, l'électrodéposition, etc. La plupart de ces méthodes de synthèse passent par une étape de décomposition thermique. Il convient alors de prendre en compte le fait que les points d'ébullition des chlorures d'étain (précurseurs de synthèse) sont faibles, comme signalé par Comninellis [143], pour éviter des pertes d'étain dans cette étape.

Les méthodes sol-gel (par exemple : méthode de Pechini [144]) qui utilisent des précurseurs polymériques, sont une alternative pour prévenir les pertes d'étain pendant le chauffage. Cette méthode est basée sur l'habilité de certains polyacides et/ou alcools à former des chélates

avec les cations (exemple  $\text{Sn}^{4+}$ ). Les cations sont incorporés dans le polymère, ce qui évite leur évaporation durant le chauffage. Plusieurs types de précurseurs de polymères peuvent être utilisés pour la complexation de l'étain: un mélange d'acide citrique et d'éthylène glycol, l'éthylène glycol, l'acide citrique, maléique, tartrique, glycolique, lactique ou un mélange de propanol et d'isopropanol [145, 135, 146, 136, 147]. Dans tous les cas, le précurseur de l'étain est soit du tétrachlorure soit du dichlorure d'étain. On distingue trois grandes étapes dans la synthèse : une étape de dissolution des composés de départ avec un début de réaction du mélange dans lequel on pourrait introduire le sel du dopant et celui du métal que l'on veut déposer. Elle s'effectue à basse température (40-80°C). La deuxième étape est celle de la polymérisation ou polyestérification par déshydratation (120°C- 200°C), ce qui conduit à la formation d'un gel. Le produit final  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SnO}_2$  dopé, est obtenu par décomposition du gel, suivit d'une calcination ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ). A cause de la nature chimique du processus, les cations de l'étain présenteront une distribution homogène. On obtient un bon contrôle de la stœchiométrie et de la taille des grains [135, 148].

Le spray est une méthode dans laquelle on nébulise un mélange réactionnel [113, 149, 150] à l'aide d'une pompe sur une plaque de verre maintenue à haute température ( $\geq 350^\circ\text{C}$ ). L'oxyde d'étain non dopé obtenu par spray est moins stoechiométrique que celui obtenu par la méthode sol-gel. Aegerter et al [151], en comparant les méthodes sol-gel et spray ont trouvé que le sol-gel donnait une meilleure conductivité dans le cas de  $\text{SnO}_2$  dopé à l'antimoine.

La méthode d'imprégnation est différente du sol-gel par le seul fait que l'on prépare au préalable du  $\text{SnO}_2$ , dopé ou non dopé puis on imprègne cet oxyde par une solution de sel métallique [112, 132, 152].

Le dépôt physique de vapeurs métalliques (DPV) est une méthode plus récente [75]. Il s'agit d'évaporer un fin fil du métal à déposer par chauffage dans une chambre où règne un vide poussé ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  torr). On obtient avec le système d'agitation intégré une bonne répartition du métal à la surface des poudres.

Toutes ces méthodes donnent des électrocatalyseurs avec des propriétés différentes à cause de la variation des dispersions et des interactions métal-support. Il est donc fort probable que la nature des sites actifs change, de même que leur activité, en fonction de la méthode utilisée.

### **3 Mécanisme d'adsorption des acides carboxyliques sur le dioxyde d'étain et l'alumine**

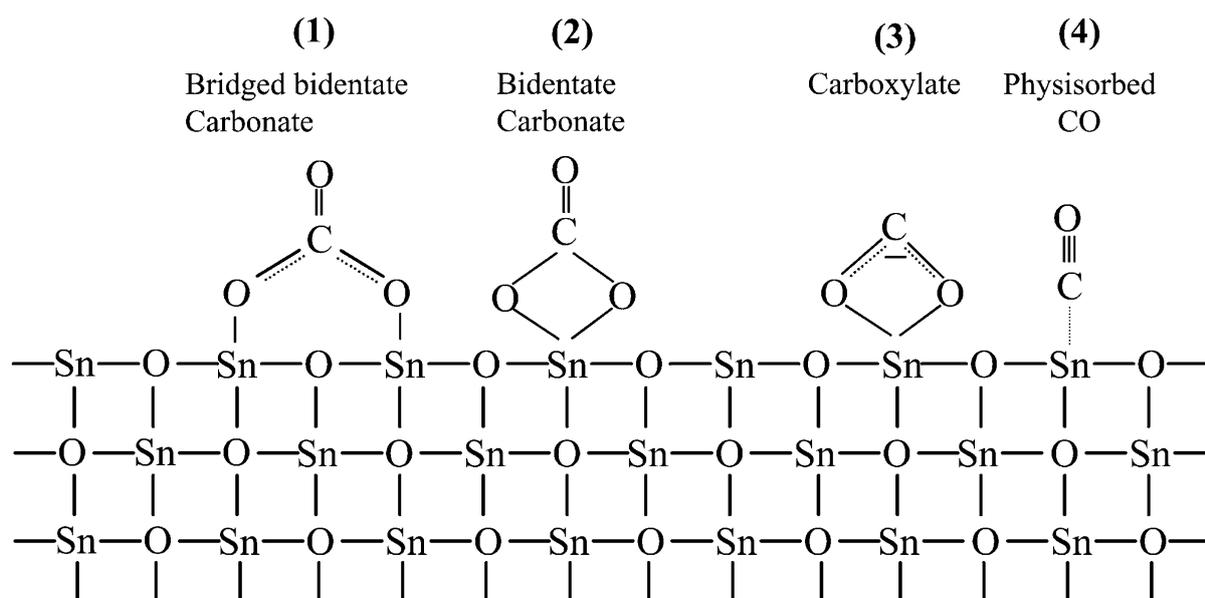
La modification de surface de nos électrocatalyseurs ( $\text{Pd}/\text{SnO}_2:\text{F}$  et  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par les acides carboxyliques pour induire la sélectivité dans l'HEC va dépendre de la capacité des supports

( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à établir des liaisons fortes avec les acides carboxyliques. En effet les chaînes organiques doivent au préalable être immobilisées pour être aptes à induire cette sélectivité. Pour ce faire la littérature nous a été d'un grand apport.

### 3.1 Adsorption des acides carboxyliques sur $\text{SnO}_2$

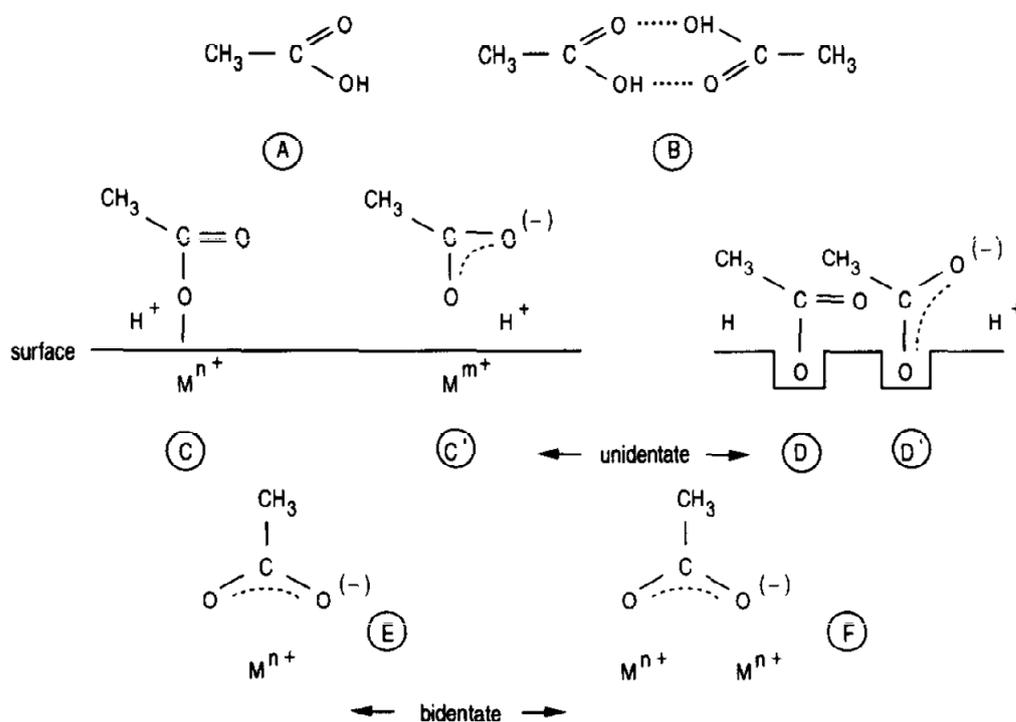
Les interactions d'une molécule avec la surface d'un support dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels la nature du support, sa structure géométrique et cristallographique, les propriétés chimiques et physiques de la surface du support, la nature de la molécule à fixer et surtout les fonctions organiques qu'elle porte, mais également du milieu dans lequel se trouve le support. Le dioxyde d'étain est de structure tétragonale. Le point isoélectrique (IE) de l'oxyde d'étain non-dopé vaut 4. Plusieurs études ont montré, par diffraction des RX, que l'oxyde d'étain dopé (F, Sb) ne change pas de structure cristallographique toutefois le point isoélectrique varie avec le taux de dopage. Par exemple, Esteves et al [147] ont trouvés qu'un taux de dopage de fluor de 10% ( $\text{F/Sn} = 0,1$ ) abaisse le point isoélectrique à 3,3 c'est à dire l'oxyde présente une densité de charge surfacique beaucoup plus négative.

La caractérisation surfacique de l'oxyde d'étain a beaucoup été étudiée à cause de son utilisation dans les capteurs; en effet l'efficacité du capteur est en relation avec sa sensibilité au contact du gaz ou de la molécule à identifier. Ces études [153] montrent que l'adsorption de l'eau conduit à la formation de groupes hydroxyles liés aux atomes d'étain ce qui crée une surface très polaire. L'adsorption de l'oxygène quant à elle, conduit en fonction de la température à la naissance d'ions comme  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{O}^-$ , avec  $\text{O}^-$  très dominant pour une plage de température allant de 250 à 400 °C. On y trouve aussi des espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  selon l'hydratation. Pour déterminer les interactions de  $\text{SnO}_2$  avec le CO, des mesures d'infrarouge in-situ ont été menées par Emiroghu et al [154], et il a été montré que les ions oxygène et les groupes hydroxyles en surface réagissent avec le CO pour former des ions carboxylates et carbonates, ces ions pouvant prendre plusieurs formes au contact de la surface (unidentate, bidentate et pont bidentate) (**schéma 2**).



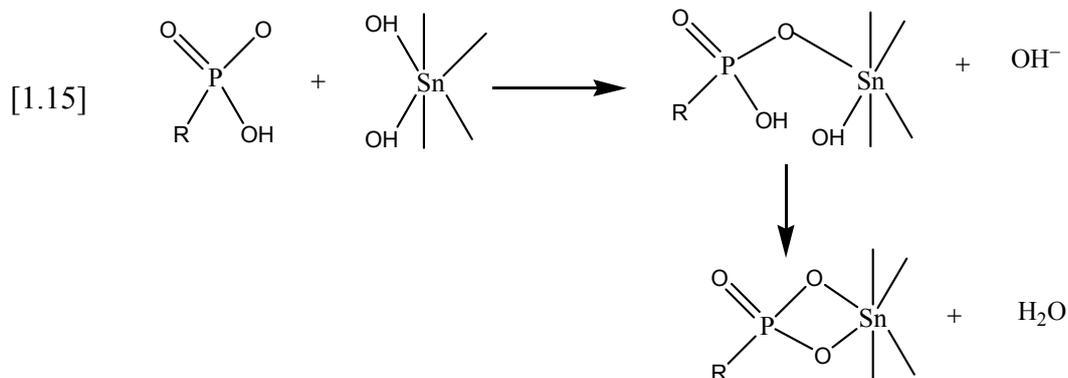
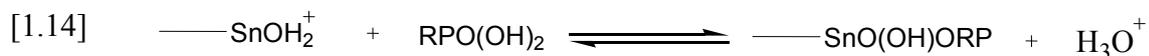
**Schéma 2.** Produits formés par l'interaction de  $\text{SnO}_2$  avec  $\text{CO}$ , types de liaisons établis en surface de  $\text{SnO}_2$  [154].

L'adsorption des acides carboxyliques sur le dioxyde d'étain a donné lieu à plusieurs travaux: Pei et Ponc [155] ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour déterminer les intermédiaires de réaction à la surface de  $\text{SnO}_2$  lors de la transformation de l'acide acétique en acétaldéhyde. Dans cette étude il a été prouvé que le dioxyde d'étain interagit avec les vapeurs de l'acide acétique pour donner lieu à la formation de plusieurs types espèces avec des forces de liaison variables. Les différentes espèces peuplant la surface sont résumées dans le **schéma 3**. Si dans certains cas l'attribution des bandes d'absorption est facile, dans d'autres elle reste discutable. Dans la forme protonée l'acide acétique est caractérisé par des bandes d'absorption à  $1795\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$  et  $1175\text{ cm}^{-1}$  attribués respectivement à  $\nu(\text{C}=\text{O})$  et  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . Dans l'espèce bidentate symétrique, les deux liaisons carbon-oxygène sont indistingables. Ces deux bandes sont associées (dans l'acétate de sodium) à cette espèce symétrique: une vibration anti-symétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ) à  $1556\text{ cm}^{-1}$  et une vibration symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ) à  $1413\text{ cm}^{-1}$ . La différence  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$  est une indication caractéristique des espèces bidentates. Cette différence avoisine  $140\text{ cm}^{-1}$  pour une espèce bidentate, plus faible lorsqu'il y a une contribution d'une liaison covalente et plus grande dans le cas d'une espèce unidentate. Par effet de lumière polarisée, ils ont montré que l'espèce bidentate n'est pas toujours symétrique, par exemples les bandes pourraient se trouver à  $1565\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$  et  $1445\text{-}1449\text{ cm}^{-1}$ . D'autres espèces unidentates pourraient avoir différentes orientations par rapport à la surface de l'oxyde. Il existe un type d'espèces unidentates qui présentent des bandes à  $1630\text{ cm}^{-1}$  et  $1325\text{ cm}^{-1}$ . Les espèces bidentates sont les plus fortement liées à la surface de l'oxyde.



**Schéma 3.** Structure d'espèces d'acide acétique adsorbées à la surface de  $\text{SnO}_2$  [165],  $M^{n+} = \text{Sn}^{4+}$  [155].

Sandle et al [156], en comparant l'adsorption de l'acide acétique, propionique et butyrique en solution dans l'hexane sur  $\text{SnO}_2$ , aboutissent à la conclusion que l'adsorption décroît dans le sens acide acétique, propionique et butyrique. Cette observation s'oppose à la loi de Traube qui prévoit que l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne. Dans cette étude ils n'ont pas fait mention des types espèces à la surface de  $\text{SnO}_2$ . L'adhésion des liquides tels que le n-heptane, n-propylacétate, n-propylalcool et l'eau a été étudiée par Losser [157], et une grande énergie de surface a été enregistrée pour l'interaction du n-propylacétate avec  $\text{SnO}_2$ . L'adsorption des acides phosphoniques a été également étudiée sur l'oxyde d'étain. Kuys et Roberts [158] ont identifié par spectroscopie IR une espèce bidentate de l'acide styryl phosphonique sur  $\text{SnO}_2$ . Cette étude a été reprise par Farrow et al [159], qui ont montré que la nature des espèces en surface était fonction du pH c'est à dire de la charge surfacique de  $\text{SnO}_2$  et de la forme (ionisée ou non) de l'acide qui interagit (éq. [1.13] et [1.14]). D'autre part ils n'excluent pas les interactions électrostatiques. Ils ont noté que la formation de l'espèce bidentate passait par celle de l'unidentate (éq.[1.15]).



L'utilisation des oxydes transparents conducteurs est bien répandue dans les barrettes de diodes électroluminescentes organiques (OLED) et dans les piles photovoltaïques organiques. L'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) est le plus utilisé. Il subit des modifications de surface par des molécules organiques pouvant comporter différentes fonctions. L'utilisation de l'ITO permet d'améliorer l'efficacité de la charge injectée mais également d'augmenter la durée de vie de l'OLED. Il a été montré que les acides carboxyliques s'adsorbent sur l'ITO [160]. Cette adsorption de l'acide carboxylique peut se faire par la forme carboxylate mais également par la forme moléculaire par l'intermédiaire des groupes hydroxyles en surface de l'oxyde, avec formation de liaison hydrogène entre le groupement carbonyle de l'acide carboxylique et l'hydrogène du groupement OH.

Yan [161] a montré que les acides carboxyliques s'adsorbaient préférentiellement aux thiols sur l'oxyde d'étain dopé à l'indium lorsqu'on utilise un mélange de thiols et d'acides carboxyliques en solution dans l'éthanol.

### 3.2 Adsorption des acides carboxyliques sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A la différence de l'oxyde d'étain, l'alumine est bien connue comme support présentant diverses possibilités de modifications de surface à cause de son utilisation comme phase stationnaire dans les colonnes de chromatographie liquide. L'alumine est un oxyde qui peut se préparer avec une très grande surface spécifique; son utilisation comme support de catalyseurs est très bien répandue. L'alumine est obtenue par calcination de ses hydroxydes (Al(OH)<sub>3</sub>,

AlO(OH)). On peut distinguer deux grands groupes d'alumines. Les « alumines de basse température » ou « alumines du groupe  $\gamma$  » et les « alumines de haute température » ou les « alumines du groupes  $\delta$  », obtenues par déshydratation complète. Les alumines du groupe  $\gamma$  sont caractérisées par un degré d'hydroxyles en surface plus ou moins dense selon la température de recuit, alors que ceux du groupe  $\delta$  sont presque dépourvus d'hydroxyles. L'alumine gamma ( $\gamma$ -alumine) est un acide de Bronsted faible et possède un grand nombre de sites acides de Lewis et une surface très hydratée. Les sites acides de Bronsted sont représentés par les groupements OH surfaciques qui peuvent céder plus ou moins facilement leur proton. Les sites acides de Lewis correspondent aux cations  $Al^{3+}$  qui comportent une coordination insaturée [162].

La surface de l'alumine, comme celle de la silice, sont modifiée par différentes réactions d'organosilanisation pour l'obtention de matériaux utilisés dans la chromatographie en phase inverse. Une autre méthode de modification de la surface d'alumine consiste dans l'adsorption des acides alkylphosphoniques ( $R-PO_3H_2$ ) et carboxyliques ( $R-COOH$ ) par des interactions entre les hydroxyles surfaciques et les groupements acides [163].

L'adsorption des acides carboxyliques à la surface de l'alumine peut provenir de la possibilité de son groupe carboxyle à agir comme ligand pour les sites de coordination vacants des ions métalliques en surface. Selon Charterji et Singhal [164], l'adsorption des acides carboxyliques par des ponts hydrogène et des interactions électrostatiques n'est pas exclue.

Le mécanisme d'interaction entre les acides aliphatiques ou aromatiques et l'alumine a été étudié par plusieurs groupes de recherche [165, 166, 167, 168]. Puisque la majorité des acides carboxyliques sont faibles, le degré de dissociation dans une solution aqueuse est affecté par le pH du milieu, et leur adsorption est par conséquent grandement influencée par ce paramètre [169]. Lorsque l'acide carboxylique devient carboxylate, les liaisons C=O et C-O sont remplacées par deux liaisons C-O équivalentes, qui possèdent une constante de force se situant entre celles de C=O et C-O [170]. La vibration  $\nu_{C=O}$ , située à 1750-1700  $cm^{-1}$ , se déplace vers un nombre d'onde plus petit, et deux nouvelles bandes apparaissent vers 1650-1510  $cm^{-1}$  et 1400-1300  $cm^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations asymétriques ( $\nu_{as}$ ) et symétriques ( $\nu_s$ ). Conformément à la classification employée par Alcock et al [171], les complexes du carboxylate peuvent être divisés en divers groupes, selon le type d'interaction métal-carboxylate. Ceux-ci incluent des espèces unidentates, dans lesquelles un des atomes d'oxygène est lié à un atome de métal; bidentates, où les deux atomes d'oxygène sont liés au même atome de métal, et les espèces pont « bridging », les atomes d'oxygènes étant liés chacun à un atome de métal (**schéma 4**).

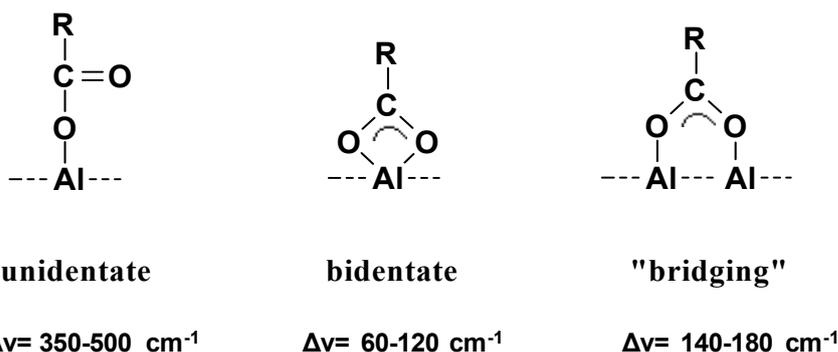


Schéma 4. Types représentatifs de coordination du groupe carboxylate à l'ion  $\text{Al}^{3+}$  [171].

## 4 Isothermes d'adsorption

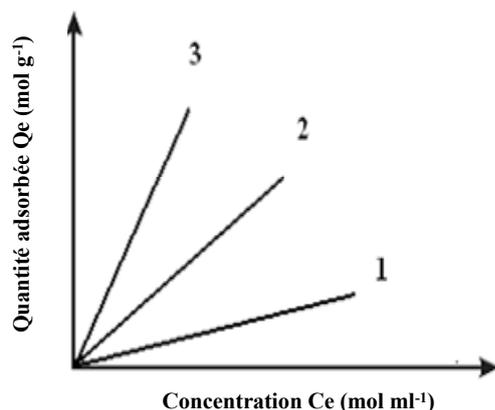
Lorsque dans le processus d'HEC, l'adsorption de la molécule organique est l'étape limitante pour la réaction globale, l'affinité de la molécule organique insaturée (MOI) avec le support est d'une importance capitale. Dans cette situation, une bonne adsorption du composé conduira à une bonne efficacité du processus d'HEC. Cette hypothèse peut être vérifiée à partir des isothermes d'adsorption, qui permettent de faire une liaison avec les résultats d'hydrogénation. L'isotherme d'adsorption est la mesure de l'affinité d'un composé pour une surface ou une interface prise à température constante après un temps d'équilibre.

Les tracés d'isothermes d'adsorption fournissent l'information quantitative sur la distribution d'une MOI entre la phase mobile et la phase stationnaire. Plusieurs modèles théoriques ou mathématiques ont été suggérés pour décrire ce phénomène [172]. Nous présentons ici deux des modèles, les plus simples et les plus utilisés, qui sont l'isotherme de Henry et l'isotherme de Langmuir.

### 4.1 Théorie

#### *Isotherme de Henry*

Le terme "isotherme" définit un procédé réalisé à température constante. Dans le cas présent, l'isotherme d'adsorption est déterminée par la droite issue du tracé de la quantité de MOI adsorbée par gramme d'adsorbant ( $Q_e/\text{mol g}^{-1}$ ) en fonction de la concentration, à l'équilibre de MOI dans la phase liquide ( $C_e/\text{mol mL}^{-1}$ ). Le tracé de l'isotherme d'adsorption, illustré sur la **figure 3**, est connu sous la loi de Henry et répond à l'équation [1.16].



**Figure 3.** Tracés d'isothermes d'adsorption de Henry : 1- adsorption faible ; 2- adsorption modérée ; 3- adsorption forte.

[1.16] 
$$Q_{ads} = k_H C_e$$
 où  $k_H$ , est la constante de Henry ( $\text{mL g}^{-1}$ ) et  $C_e$  la concentration à l'équilibre. La constante de Henry permet de déterminer rapidement le taux d'adsorption d'un composé organique sur un adsorbant donné pourvu que le système étudié présente un profil d'adsorption linéaire.

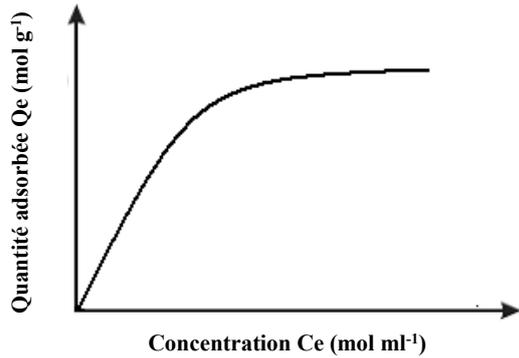
Bien que l'isotherme de Henry soit l'isotherme le plus simple à utiliser, celle-ci n'est valide qu'à faible concentration. Lorsque la concentration en soluté devient élevée, l'isotherme s'écarte du comportement linéaire et d'autres modèles doivent être utilisés pour le calcul de l'adsorption.

#### ***Isotherme de Langmuir***

En 1918, Langmuir a proposé une théorie décrivant l'adsorption des molécules sur des surfaces adsorbantes [173]. Pour exprimer sa théorie, il a supposé trois conditions [174] :

- 1- L'adsorption ne peut se produire au delà d'une monocouche.
- 2- Tous les sites d'adsorption présents à la surface sont équivalents et la surface doit être uniforme (surface plane sur une échelle microscopique).
- 3- L'adsorption d'une molécule sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

L'isotherme de Langmuir est employée pour décrire la capacité d'une espèce chimique à s'adsorber sur une surface adsorbante. Cette isotherme montre un effet de saturation de la phase stationnaire. Une concentration trop élevée de soluté dans la phase mobile ( $C_M$ ) entraîne une diminution de la pente de l'isotherme. L'isotherme, issu des considérations présentes, suit le tracé de la **figure 4** et est décrit par l'équation [1.17].



$$[1.17] \quad Q_{ads} = \frac{kaC_e}{1 + aC_e}$$

où  $k$  et  $a$  sont les constantes de Langmuir. Plus précisément,  $k$  représente la quantité de matière adsorbée à saturation de l'adsorbant tandis que  $a$  est une valeur proportionnelle à l'énergie ou à l'enthalpie nette d'adsorption ( $a \propto e^{-\Delta H/RT}$ ).

**Figure 4.** Tracé d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les constantes de Langmuir sont déterminées par la représentation graphique de  $\frac{1}{Q_{ads}}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$ . La droite, obtenue par ce graphique, est de la forme

$$[1.17] \quad \frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{ka} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{k}$$

où  $k$  est déterminé à partir de l'intercession de la droite et l'axe des ordonnées tandis que  $a$  est calculé à partir de la pente de la droite.

Les mesures expérimentales permettent d'obtenir plusieurs tracés d'isothermes et les relations directes entre les mesures expérimentales et les modèles théoriques demeurent difficiles à réaliser. Cette divergence, entre la théorie et la pratique, est expliquée par la nature des hypothèses de travail utilisées lors de l'élaboration des modèles. La plupart des isothermes proposés dans la littérature ont été conçues pour répondre à l'analyse en milieu gazeux et bien que le transfert des équations entre les milieux gazeux et les milieux liquides répondent aux mêmes équations de transfert de masse, des complications se produisent. Les difficultés de superposition entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques sont attribuées à la co-adsorption du solvant sur l'adsorbant [175]. Dans ce travail la technique d'isothermes statiques a été utilisée pour corréler l'adsorption de la MOI au rendement de l'HEC. Une autre technique expérimentale, simple, permettant un gain en temps et qui comporte moins d'erreur est l'isotherme dynamique. Dans notre cas il n'a pas été possible d'utiliser cette technique car le dioxyde d'étain forme des boues compactes en solution aqueuse ce qui bouche les colonnes de la chromatographie liquide haute performance (HPLC).

## 4.2 Isotherme statique

L'isotherme statique est la technique de mesure d'isotherme la plus fréquemment employée. Par opposition aux isothermes dynamiques, l'isotherme statique fait référence aux mesures d'adsorption réalisées avec des systèmes fermés sans écoulement de fluide. La technique consiste à mettre en contact une quantité connue de solide avec une solution de concentration donnée, à laisser s'établir l'équilibre et à déterminer le changement de composition dans la phase liquide [176]. Selon Kipling [177], le taux d'adsorption (à température constante) d'une molécule à la surface d'un adsorbant en équilibre avec le liquide s'exprime par l'équation [1.18].

$$[1.18] \quad x = \frac{v(C_0 - C)}{1000m}$$

où  $x$  est le nombre de moles de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant,  $C_0$  la concentration initiale de la solution ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $C$  la concentration finale à l'équilibre de la solution ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $v$  le volume de la solution utilisée (mL) et  $m$  est la masse d'adsorbant employé pour l'adsorption (g).

Dans le cas des systèmes binaires où l'adsorption est réalisée en solution, l'équation [1.18] peut s'avérer non satisfaisante puisqu'il faut considérer l'adsorption simultanée du solvant et du soluté à la surface de l'adsorbant. Dans ces circonstances et puisque  $x$ , dans l'équation [1.18], ne représente pas la mesure réelle de l'adsorption du soluté, il devient plus convenable de faire référence au concept d'adsorption apparente plutôt qu'à celui d'adsorption réelle. La notion d'adsorption apparente est une mesure reflétant l'importance de l'appauvrissement en soluté de la phase liquide par rapport à l'enrichissement de la surface de l'adsorbant. En d'autres termes, il n'est plus question d'adsorption "à partir" ou "dans" la solution mais plutôt de l'adsorption d'une solution sur un adsorbant. Cette distinction met l'accent sur l'adsorption simultanée du solvant et du soluté à la surface de l'adsorbant [178].

Bien que les mesures d'adsorption à l'aide de la technique d'isotherme statique soient simples à réaliser, cette technique comporte des désavantages majeurs lorsque la concentration du soluté devient faible. Les isothermes statiques deviennent difficiles à mesurer à faible concentration. Cette difficulté se manifeste par une dispersion très large des points expérimentaux. L'isotherme statique est grandement influencée par le temps alloué à l'atteinte de l'équilibre. Afin de diminuer la dispersion des points expérimentaux sur le tracé de l'isotherme d'adsorption, de grandes périodes de stabilisation de l'ordre de 24 heures au moins sont nécessaires.

## 5 Notions de chromatographie en phase inverse

Pour bien comprendre et interpréter les résultats liés aux phénomènes d'adsorption de la molécule à hydrogéner sur le support, surtout dans le cas des supports fonctionnalisés, nous avons fait appel à la technique de chromatographie qui est dédiée à l'étude de l'adsorption. Dans notre cas c'est la compréhension des notions de chromatographie en phase inverse qui nous sera très utile, et c'est ce que nous résumons dans ce paragraphe.

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants présents dans des mélanges variés. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration qui apparaissent lorsqu'un composé est mis en présence de deux phases non miscibles. L'une des phases dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. Si plusieurs composés sont présents, ils se trouvent entraînés à des vitesses différentes, suite aux différences dans leur répartition entre les deux phases ; et ceci provoquera la séparation des composés.

Pour un soluté A, l'équilibre entre les deux phases est décrit par l'équation [1.19]



La constante d'équilibre  $K$  de cette réaction, paramètre physico-chimique qui quantifie le rapport de concentration est appelée rapport de distribution ou coefficient de distribution. Elle est définie par l'équation [1.20].

$$[1.20] \quad K = \frac{C_S}{C_M}$$

où  $C_S$  est la concentration du soluté dans la phase stationnaire et  $C_M$  la concentration du soluté dans la phase mobile.

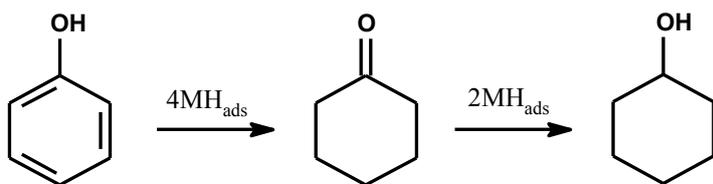
La recherche d'une bonne résolution chromatographique et par voie de conséquence d'une efficacité élevée, a conduit à la création de phases stationnaires de nature et de structures variées. Les supports à phase greffée permettent de disposer de toute une gamme de polarités de phases stationnaires. Lorsque le greffon sur le support est liquide on parlera de chromatographie de partage. On distingue deux types de chromatographie de partage: la chromatographie classique ou normale où la phase stationnaire est polaire (exemple triéthylèneglycol) et la phase mobile non polaire (exemple hexane) et la chromatographie en phase inverse ou en mode inversé où la phase stationnaire est non polaire (un hydrocarbure par exemple), et la phase mobile relativement polaire. Dans le mode inversé, ce qui régit

l'adsorption du soluté sont les interactions hydrophobes du soluté avec les chaînes apolaires greffées sur le support. Ainsi, on constatera que le constituant le plus polaire sera élué le premier, et plus on augmentera la polarité de la phase mobile plus les composés apolaires seront retenus sur la phase stationnaire. En jouant donc sur la composition de la phase mobile, c'est à dire sur sa polarité on parvient à créer une suite d'affinité d'avec la phase stationnaire. Selon la littérature la capacité de rétention de la phase stationnaire pour une MOI non polaire augmente lorsque l'on allonge la chaîne alkyle du greffon:  $C_1 < C_3 < C_4 < C_8 < C_{12} < C_{16} < C_{18}$  [179]. Également, l'adsorption sur une phase stationnaire donnée diminue lorsque la polarité de la phase liquide diminue, par l'ajout d'un co-solvant moins polaire (méthanol) [179]. Ce procédé d'interaction des molécules nous servira à comprendre l'adsorption du MOI sur nos électrocatalyseurs.

## 6 Choix des composés organiques insaturés

Les composés cibles à hydrogéner qui nous ont intéressés dans ce travail sont le phénol et la cyclohexanone. En effet ces deux composés sont bien connus dans la littérature, utilisés à maintes reprises avec différentes sortes de catalyseurs (métallique massif, particules métalliques dispersés sur du carbone, sur de l'alumine, la silice, le carbonate de baryum, le sulfate de baryum, dans des films polymères, ...) [29, 48, 71]. En HEC on peut citer l'exemple des travaux de Ficher et Stocker [4] qui datent des débuts de l'HEC, ceux de Martel et al [31] avec des électrodes Pt/Pt, Nickel de Raney et d'autres métaux sur du nickel. C'est également par l'étude de ces deux molécules que les termes fonctionnalisation *ex situ* (cyclohexanone) et fonctionnalisation *in situ* (phénol) ont été introduits. En HC, que ce soit en phase gazeuse ou liquide, le phénol et la cyclohexanone ont été hydrogéné sur plusieurs types de catalyseurs [39, 47].

Cette large bibliographie sur l'étude des deux molécules nous offre des possibilités nombreuses de bien évaluer la performance de nos électrocatalyseurs, et d'être beaucoup plus critique dans l'analyse des résultats. La réaction d'hydrogénation du phénol se déroule en deux étapes (**schéma 5**). La première étape consiste à la formation de la cyclohexanone par l'addition de quatre hydrogènes chimisorbés et l'étape finale est la formation du cyclohexanol à partir de la cyclohexanone avec l'intervention de deux hydrogènes chimisorbés.



**Schéma 5.** Mécanisme simplifié d'hydrogénation du phénol.

Dans la réalité, comme présenté dans le mécanisme de l'HEC, il faut inclure à ces deux grandes étapes les étapes intermédiaires qui sont l'adsorption et la désorption respectives des molécules à hydrogéner (phénol et cyclohexanone) et des molécules hydrogénées (cyclohexanone et cyclohexanol).

Au-delà de cet avantage bibliographique, il convient de remarquer que la structure phénolique est omniprésente dans un grand nombre de composés naturels, et dans des composés issus des déchets industriels tels que les polychlorophénols, les hydrocarbures aromatiques, etc. On peut citer l'exemple de la lignine qui est une molécule très abondante dans la nature, puisqu'elle provient de la production du bois. Cette molécule de structure complexe manque beaucoup d'applications industrielles, et est surtout non-biodégradable par les techniques ordinaires. La transformation de cette molécule en produits utilitaires est un vaste champ d'études [180]. L'hydrogénation du phénol présente un grand intérêt car ses produits d'hydrogénation interviennent dans plusieurs processus de fabrication de produits industriels. Le caprolactame, composé de base dans la production du nylon, matériau très utilisé dans l'habillement, est obtenu à partir de la cyclohexanone ou du cyclohexanol [181]. La cyclohexanone et le cyclohexanol sont également utilisées dans l'industrie chimique comme stabilisants, et comme homogénéisants dans les savons et détergents. Le mélange de cyclohexanone et cyclohexanol est utilisé comme solvant pour les vernis, les laques, les résines, les colorants, les insecticides et la formation du « KA oil », un précurseur de l'acide adipique [182, 183].

# **Chapitre 2**

## **Partie expérimentale**

Signalement bibliographique ajouté par :

**l'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG**  
**Service Commun de la Documentation**

**TOUNTIAN Dihourahouni. *Partie expérimentale***

*in* : *Hydrogénation électrocatalytique : effet de la conductivité et de la fonctionnalisation du support des nanoagrégats métalliques, utilisation du dioxyde d'étain comme support*. Electrochimie. Strasbourg : Université de Strasbourg, 2009  
[Thèse]

**Chapitre 2 : p. 37-62**

Ce chapitre de la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://scd.unistra.fr/services/peb/>

# Résultats

# **Chapitre 3**

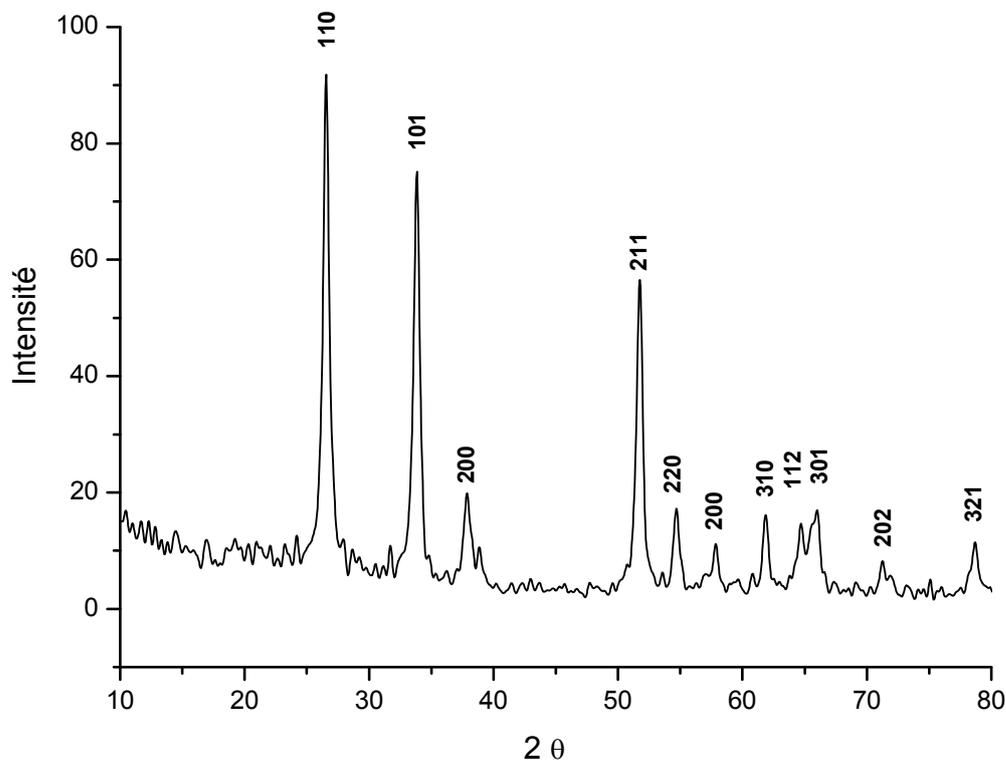
## **Caractérisation physicochimique des électrocatalyseurs**

La caractérisation des matériaux d'électrodes a été une étape très importante : d'une part elle nous a permis de vérifier si les produits de synthèse sont ceux attendus et d'autre part de prendre en compte, avec précision les caractéristiques physiques et chimiques des catalyseurs dans l'analyse des résultats d'HEC.

## 1 Diffraction des rayons X

La structure cristallographique des électrocatalyseurs obtenus par les trois méthodes de synthèse utilisées a été déterminée.

La structure cristallographique du dioxyde d'étain, le matériau de base, obtenu par sol-gel, ou utilisé dans les synthèses (imprégnation et vaporisation), est donnée par le diffractogramme de la **figure 14**.



**Figure 14.** Diffractogramme de SnO<sub>2</sub> obtenu par sol-gel (calciné à 500 °C après 4 heures) avec indication des plans hkl.

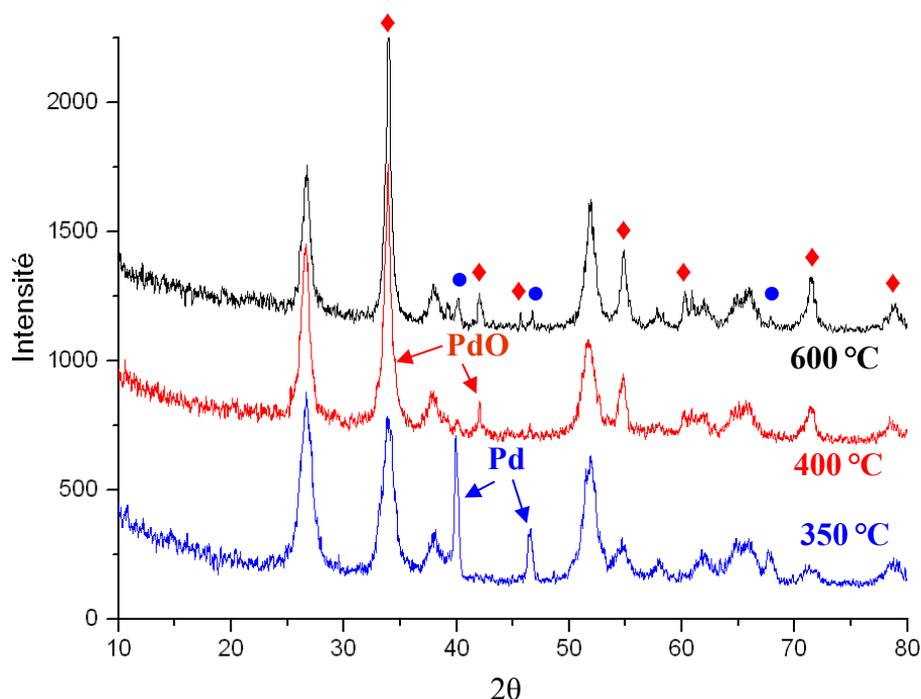
Ce diffractogramme, qui provient d'un échantillon obtenu par la méthode sol-gel, calciné à 500 °C, montre qu'on a bien un composé cristallisé, correspondant au système tétragonal, de structure cassitérite. Les différentes positions de pics, de même que les intensités correspondent au patron de diffraction JCPDS 41-11445, avec une orientation préférentielle

pour le plan (110). Les diffractogrammes provenant des poudres commerciales présentent exactement la même structure.

## 1.1 DRX des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel

### Température de calcination

Les diffractogrammes des électrocatalyseurs obtenus à différentes températures de calcination sont représentés à la **figure 15**.



**Figure15.** Diffractogramme de Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenu après 4 h de calcination à 350, 400 et 600 °C, (●) Pd, (♦) PdO.

**Tableau 6.** Position des pics relatifs au palladium.

Composé cristallin	Plan	Position	% Intensité
Palladium métallique	111	40,119	100
	200	46,659	60
	220	68,121	42
Oxyde de palladium	101	33,889	100
	110	41,948	18
	112	54,759	25
	103	60,207	14
	211	71,484	18
	212	78,9	18

Nous avons analysé trois électrocatalyseurs de Pd sur le dioxyde d'étain dopé au fluor obtenus respectivement à 350, 400, et 600 °C, l'objectif étant de voir s'il existe une certaine évolution en fonction de la température. Pour toutes ces températures de calcination, les diffractogrammes montrent que SnO<sub>2</sub> est obtenu dans sa structure caractéristique, la cassitérite, les pics étant de plus en plus définis et fins avec l'augmentation de la température. Pour ce qui est du palladium, les diffractogrammes révèlent que la structure est liée à la température. À 350 °C, le catalyseur présente trois autres pics à  $2\theta = 40.1$ , à  $2\theta = 46,6$ , et à  $2\theta = 68.1$ . Ces valeurs et intensités correspondantes indiquent la structure cubique à faces centrées du palladium métallique. Ces positions sont associées respectivement aux plans (111), (200) et (220) selon les banques de données JCPDS. Rella [135], qui a utilisé les conditions expérimentales de synthèse, a associé l'apparition des pics de palladium métallique à la réduction spontanée du sel de palladium (acetate) pour former des particules nanométriques.

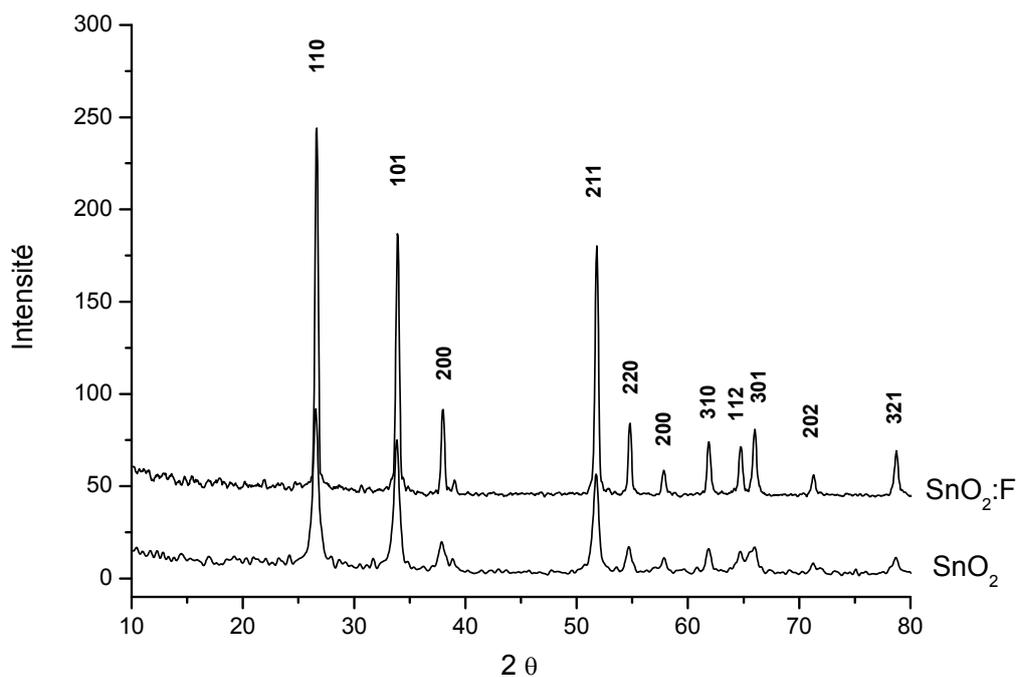
À 400 °C, le diffractogramme indique que les pics correspondants au palladium métallique ont tout à fait disparu et sont remplacés par des nouveaux pics. Ces nouvelles positions observées correspondent à la structure tétragonale de l'oxyde de palladium. Les plans de réflexion sont : (101) à  $2\theta = 33,89^\circ$ , (110)  $2\theta = 41,95^\circ$ , (103)  $2\theta = 60.21^\circ$ , (211)  $2\theta = 71.48^\circ$ . Les pics correspondant aux plans (101), (112), (211) et (212) se superposent à ceux du dioxyde d'étain. Selon Rella, c'est aussi à 400 °C que commence la transformation du palladium métallique en oxyde de palladium.

Lorsqu'on augmente la température à 600 °C, les pics de l'oxyde de palladium diminuent en intensité et en même temps ceux du palladium métallique augmentent.

On constate donc que la forme chimique des particules de palladium dans le catalyseur dépend de la température de calcination.

### *Dopage par le fluor*

L'influence de l'élément dopant sur la structure cristallographique a été étudiée en comparant les diffractogrammes d'un oxyde dopé au fluor et d'un oxyde non dopé (**figure 16**).

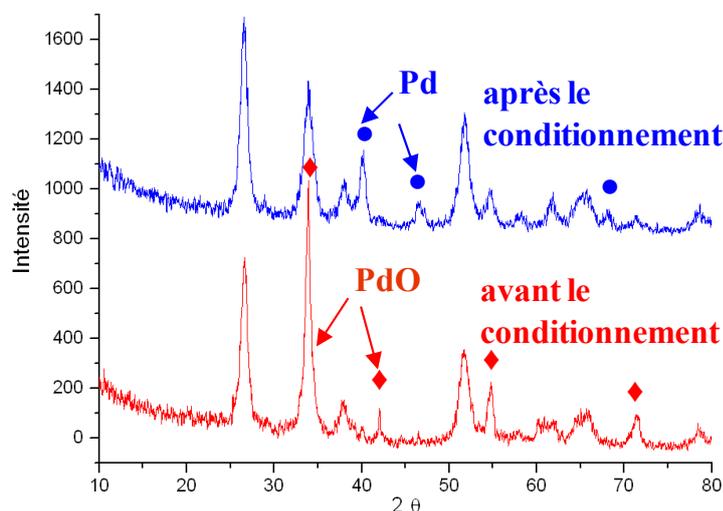


**Figure 16.** Comparaison de diffractogrammes de SnO<sub>2</sub> (4h) et SnO<sub>2</sub>:F (15h) obtenu à 500 °C.

Les deux diffractogrammes montrent que l'addition d'un élément dopant, le fluor ne conduit pas à la formation d'une nouvelle structure cristalline avec de nouvelles orientations de plans, également l'orientation préférentielle de la cassitérite ne change pas. Indépendamment donc de l'élément dopant, l'oxyde obtenu est une phase tétragonale. Le même constat a été fait par Esteves lorsqu'il a dopé SnO<sub>2</sub> par des anions (fluor) et des cations (Fe, Mg) [147]. Il a relevé que la structure de l'oxyde résultant restait inchangée quelque soit l'ion dopant, toutefois il a souligné que la charge surfacique dépendait de l'élément dopant. Pereira [195] a aussi constaté que même un dopage à hauteur de 10% de Fe ou Mg dans SnO<sub>2</sub> ne modifie pas la structure cassitérite, mais que ces ions sont moins solubles dans la structure de SnO<sub>2</sub> ce qui fait qu'ils se concentrent plus à la surface. Cette concentration des éléments dopants à la surface, modifie non seulement la morphologie, mais également l'énergie de surface. Contrairement au Fe et Mg qui sont non solubles dans la structure de SnO<sub>2</sub>, Sb, F et Nb sont solubles. Selon Thangaraju [149], l'ion F<sup>-</sup> se substitue à l'ion O<sup>2-</sup>, créant plus d'électrons libre, ce qui décroît la résistance électrique de l'oxyde. A partir d'un certain rapport F/Sn (NH<sub>4</sub>F/SnCl<sub>2</sub> = 10 wt. %), la limite de solubilité est atteinte, alors toute augmentation ne contribue plus à croître la conductivité. L'antimoine quant à lui s'incorpore aux sites de Sn<sup>4+</sup> sous deux formes oxydées, Sb<sup>3+</sup> ou Sb<sup>5+</sup>, la limite étant SbCl<sub>3</sub>/SnCl<sub>2</sub> = 0,6 wt. %.

## Structure cristallographique de l'électrocatalyseur après un conditionnement électrochimique de 50 C

Le conditionnement de l'électrode est un traitement préliminaire avant l'HEC, nous avons donc observé son effet sur la structure de l'électrocatalyseur (**figure 17**).

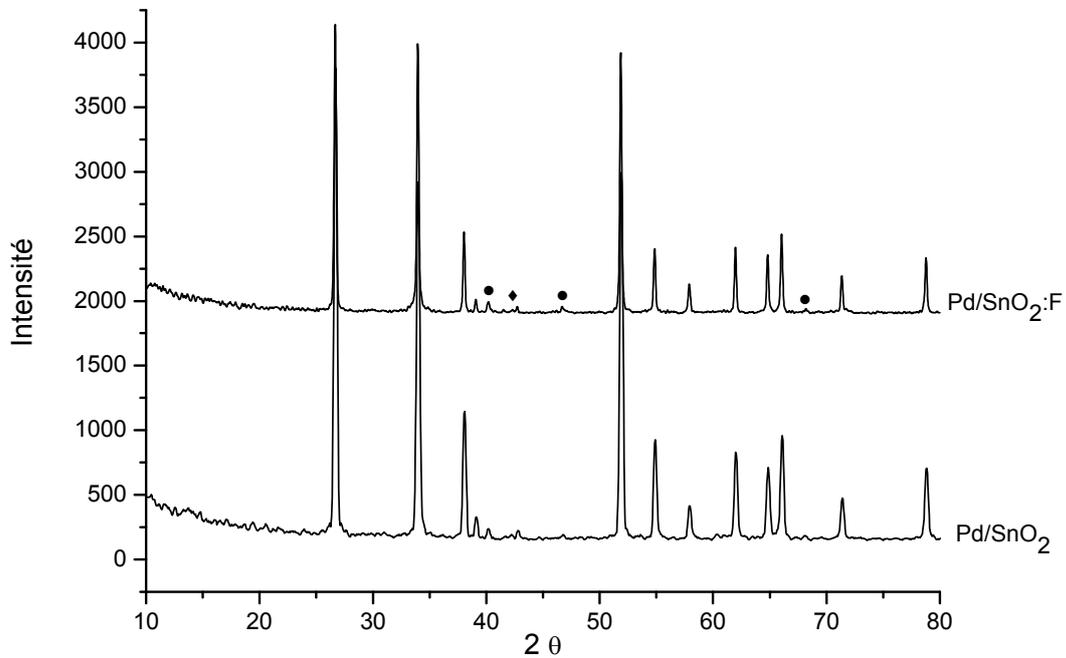


**Figure 17.** Diffractogrammes de Pd/SnO<sub>2</sub>:F (400 °C, 4h), avant et après le conditionnement de 50 C, (●) Pd, (◆) PdO.

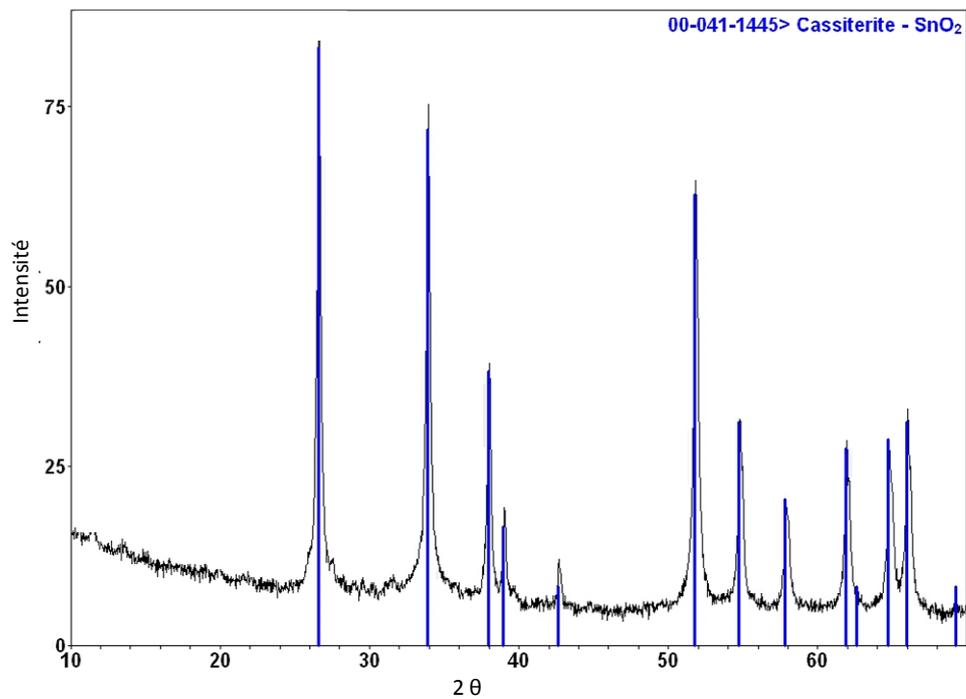
On constate au travers de ces diffractogrammes, qu'il n'y a aucun changement dans la structure du dioxyde d'étain. Le changement majeur a lieu au niveau de la structure du palladium. Après 50 C de charge électrique, tout l'oxyde de palladium est réduit en palladium métallique. A partir de cette analyse, on peut donc dire qu'une partie de l'objectif du conditionnement est atteinte, à savoir la réduction de l'oxyde en métal. Cette réduction était prévisible car elle s'effectue à un potentiel plus positif que le dégagement de l'hydrogène. Cette étape est importante, étant donné que la production d'hydrogène chimisorbé a lieu sur le métal et non sur son oxyde. Ce traitement préliminaire permettra donc d'éviter une étape supplémentaire de réduction de l'oxyde, généralement effectuée bien avant la réaction de catalyse en faisant passer un flux d'hydrogène sur le catalyseur obtenu à la fin de la synthèse [132]. D'autre part il est nécessaire de relever ici, qu'après conditionnement on a uniquement du palladium métallique dans le catalyseur en milieu réactionnel, quelque soit la température de calcination à laquelle le catalyseur est obtenu. La structure cristallographique du palladium n'est donc plus un paramètre qui varie selon la température de calcination du catalyseur, ce sera toujours la forme métallique qui se trouvera sur l'électrode après le conditionnement.

## 1.2 Méthode d'imprégnation

Les diffractogrammes des électrocatalyseurs issus de l'imprégnation d'une solution aqueuse d'acétate de palladium sur les supports de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ) sont représentés dans les **figures 18** et **19**.



**Figure 18.** Diffractogrammes de  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$ , et  $\text{Pd}/\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ , obtenus par imprégnation après 4 h de calcination à 400 °C, (●) Pd, (◆) PdO.

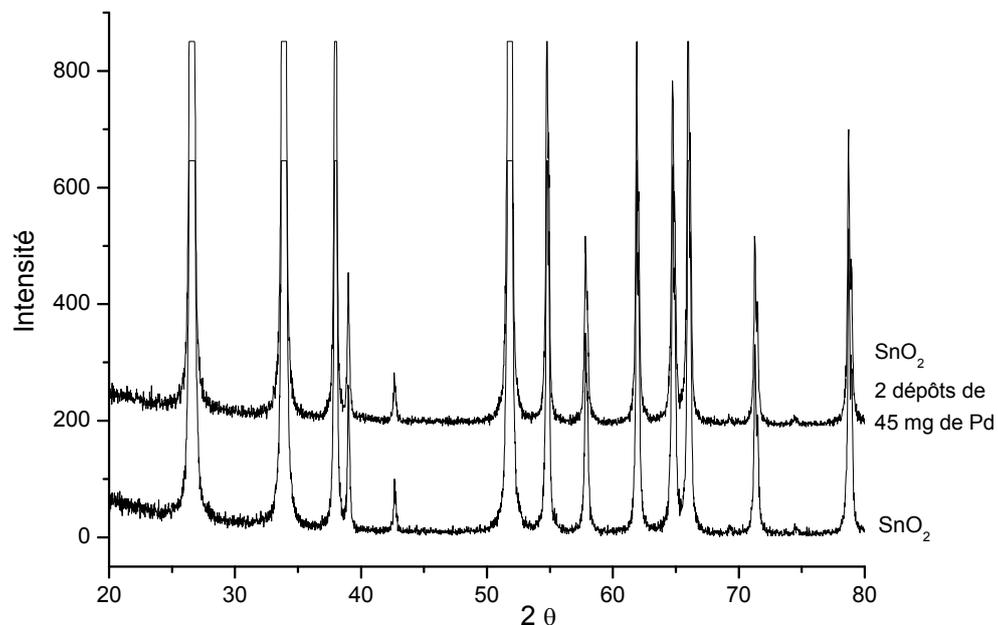


**Figure 19.** Diffractogramme de  $\text{Pd}/\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ , obtenu par imprégnation après 12 h à 90 °C.

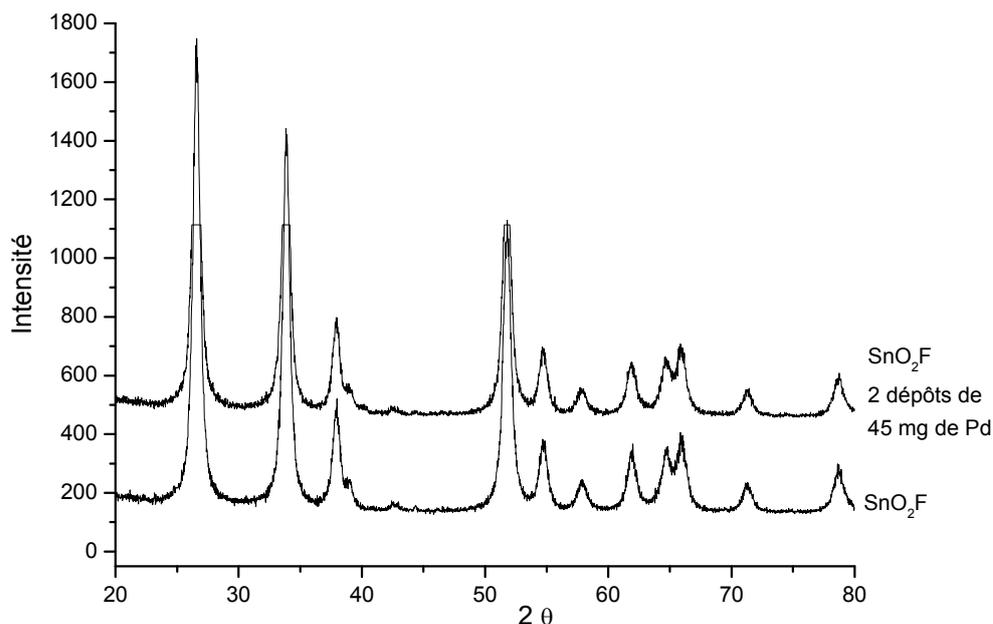
Que ce soit les électrocatalyseurs obtenus à 400 °C après 4 heures de calcination ou ceux obtenus à 90 °C après 12 heures, les diffractogrammes montrent que la structure cassitérite du dioxyde d'étain est bien définie, avec des pics très fins. A 400 °C, on aperçoit à très faible intensité des pics relatifs au palladium. A 90 °C, on n'identifie aucun pic du palladium. Cette absence de pics liés au palladium est certainement relative à la méthode d'imprégnation, mais surtout au fait que l'oxyde de palladium est de structure tétragonale, créant une superposition des pics avec ceux du dioxyde d'étain.

### 1.3 Méthode de déposition physique par vaporisation

Après deux vaporisations successives de 45 mg de fil de palladium sur les supports commerciaux, les échantillons ont été analysés par rayons X (**figures 20 et 21**).



**Figure 20.** Diffractogrammes comparés de SnO<sub>2</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub> après 2 dépôts.

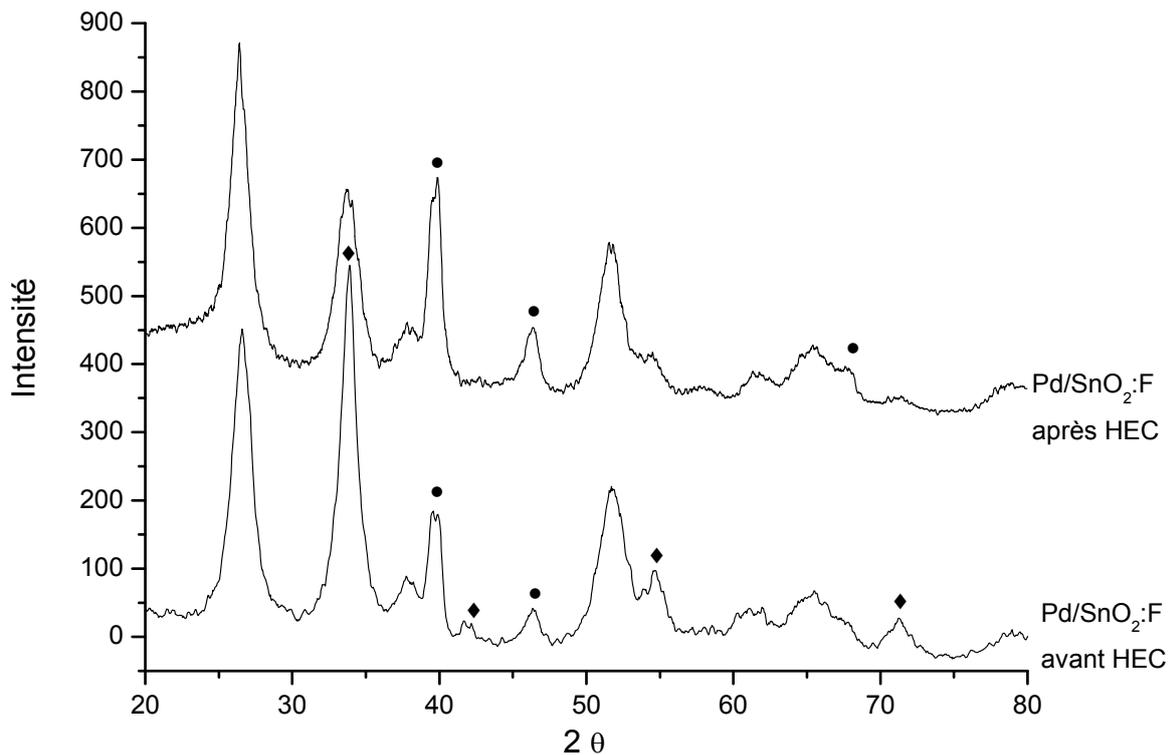


**Figure 21.** Diffractogrammes comparés de SnO<sub>2</sub>:F et Pd/SnO<sub>2</sub>:F après 2 dépôts.

Sur ces deux diffractogrammes on n'aperçoit aucun pic relatif au palladium. Cependant l'aspect physique des poudres change visuellement après chaque dépôt. Elles prennent une couleur noir-grise, ce qui fait dire qu'il y a bien du palladium. L'absence de pics sur les diffractogrammes s'explique par le fait que la diffraction n'est pas une méthode très sensible, sa limite de détection avoisine les 5 %. D'autre part, cette limite dépend de l'épaisseur de la couche qui est analysée. Dans le cas de la déposition sous vide, même si la poudre est bien agitée pendant l'opération, le palladium se dépose de façon superficielle sur toute la poudre du support. On pourrait également supposer que les vapeurs de palladium sont déposées sur le support de façon très désordonnée (sous forme amorphe).

#### 1.4 Stabilité cristallographique du support SnO<sub>2</sub> après réaction d'hydrogénation

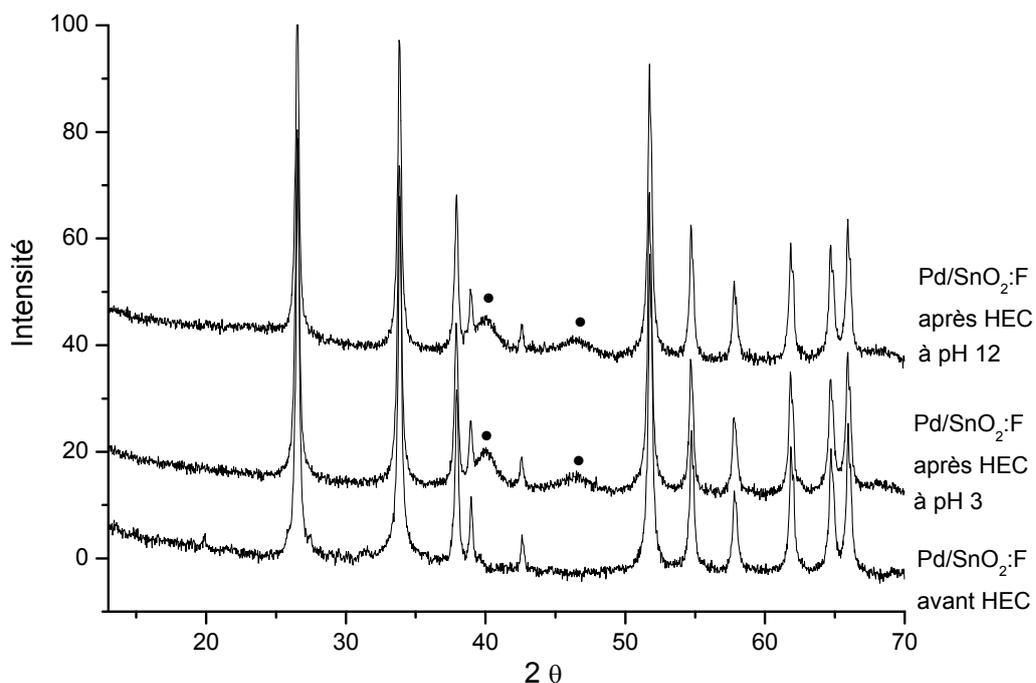
Afin de vérifier la stabilité du dioxyde d'étain durant le processus d'HEC, les échantillons ont été récupérés en fin de réaction et analysés par rayons X. Nous avons fait ce test sur un électrocatalyseur obtenu par la méthode sol-gel et récupéré après une réaction d'hydrogénation c'est-à-dire après avoir passé 400 C de charge électrique dans un électrolyte tampon acide acétique à pH 5 et sur un électrocatalyseur obtenu par imprégnation. Pour l'échantillon imprégné (après hydrogénation), nous avons considéré les pH extrêmes d'HEC, à savoir les pH = 3 et 12..



**Figure 22.** Diffractogrammes de Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenu par sol-gel après 12h de calcination à 350 °C, avant et après processus d’HEC, (●) Pd, (◆) PdO à pH = 5.

Par comparaison des deux diffractogrammes, on constate que la structure de SnO<sub>2</sub>:F de l’échantillon sol-gel n’est pas altérée par l’imposition d’un courant constant de 20 mA pendant plus de 6 heures. Comme souligné en introduction, le dioxyde d’étain est très stable électrochimiquement. Selon le diagramme de Pourbaix (**figure 2**), il reste stable pour des pH compris entre 2 et 12,5 en solution aqueuse.

La différence entre les deux diffractogrammes se situe au niveau des pics du palladium. Après l’HEC, les pics du palladium métalliques deviennent beaucoup plus intenses. Ceci s’explique par le fait que la petite fraction d’oxyde de palladium qui existait au départ est totalement réduite en palladium métallique. La différence est très nette lorsque l’on considère les pics du dioxyde d’étain. Normalement dans la structure cassitérite de SnO<sub>2</sub>, le pic le plus intense correspond au plan (110). Avant hydrogénation, c’est-à-dire en présence de PdO, le pic le plus intense devient celui du plan (101), à cause de l’addition de l’intensité provenant de la superposition des plans (101) du dioxyde d’étain et de l’oxyde de palladium.



**Figure 23.** Diffractogrammes de Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenu par imprégnation après 12h à 90 °C, avant et après processus d'HEC à pH 3 et pH 12, (●) Pd.

Les analyses de diffraction réalisées sur les échantillons imprégnés après processus d'HEC à pH 3 (acide) et pH 12 (basique), montrent également que le dioxyde d'étain résiste bien à ces pH de travail. On aperçoit après hydrogénation l'apparition de nouveaux pics assignés au métal palladium. Cette information est importante, car il a été difficile de mettre clairement en évidence la présence de palladium dans les électrocatalyseurs obtenus par imprégnation par DRX. Le fait que le palladium ne soit pas trop visible au départ s'explique simplement par la superposition des pics de l'oxyde de palladium avec ceux du dioxyde d'étain.

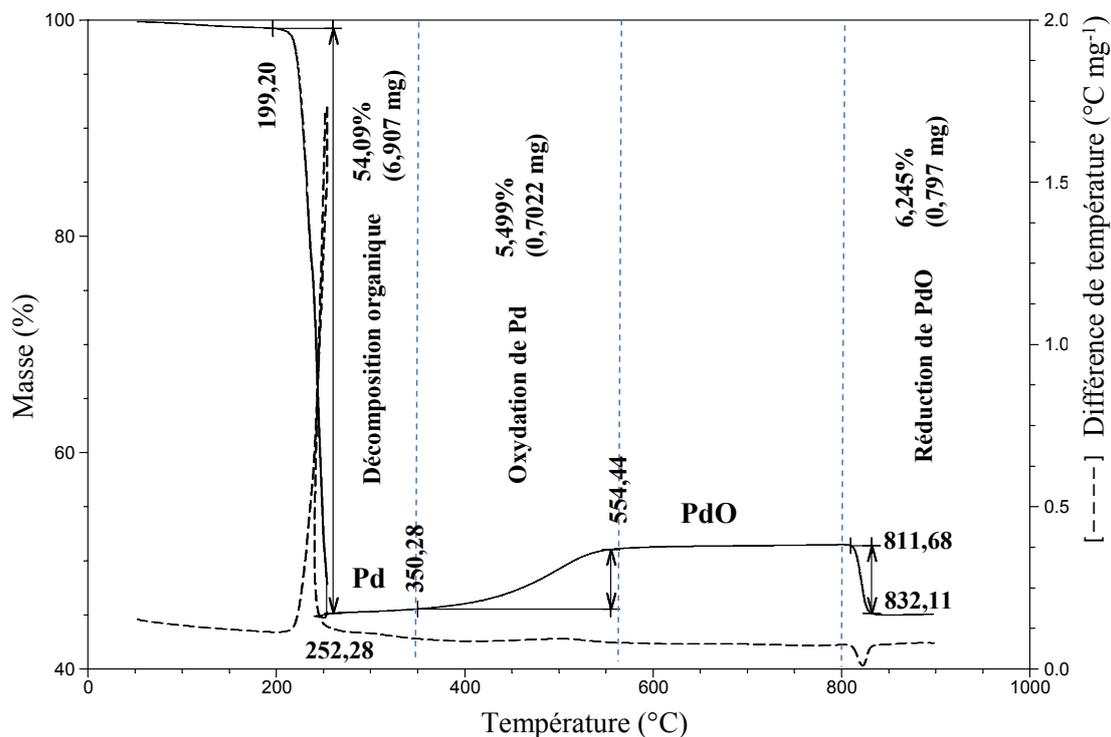
Même si la sensibilité de la DRX est faible, elle nous a permis d'affirmer au travers des diffractogrammes obtenus, que l'oxyde d'étain utilisé dans ce travail est de structure cassitérite et que cet oxyde est très stable dans nos conditions de travail. La vérification de la présence du palladium dans les électrocatalyseurs a été possible par DRX pour les électrocatalyseurs obtenus par la méthode sol-gel et par imprégnation.

## 2 Analyse thermogravimétrique

La modification de la structure du palladium observée au travers des DRX nous a conduit à étudier l'influence de la température sur la composition des électrocatalyseurs.

Une première analyse a été effectuée sur une poudre de Pd(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, composé précurseur de palladium, utilisé dans toutes nos synthèses, l'objectif étant de voir les transformations du

palladium avec l'augmentation de la température. Le résultat est présenté dans le thermogramme de la **figure 24**.

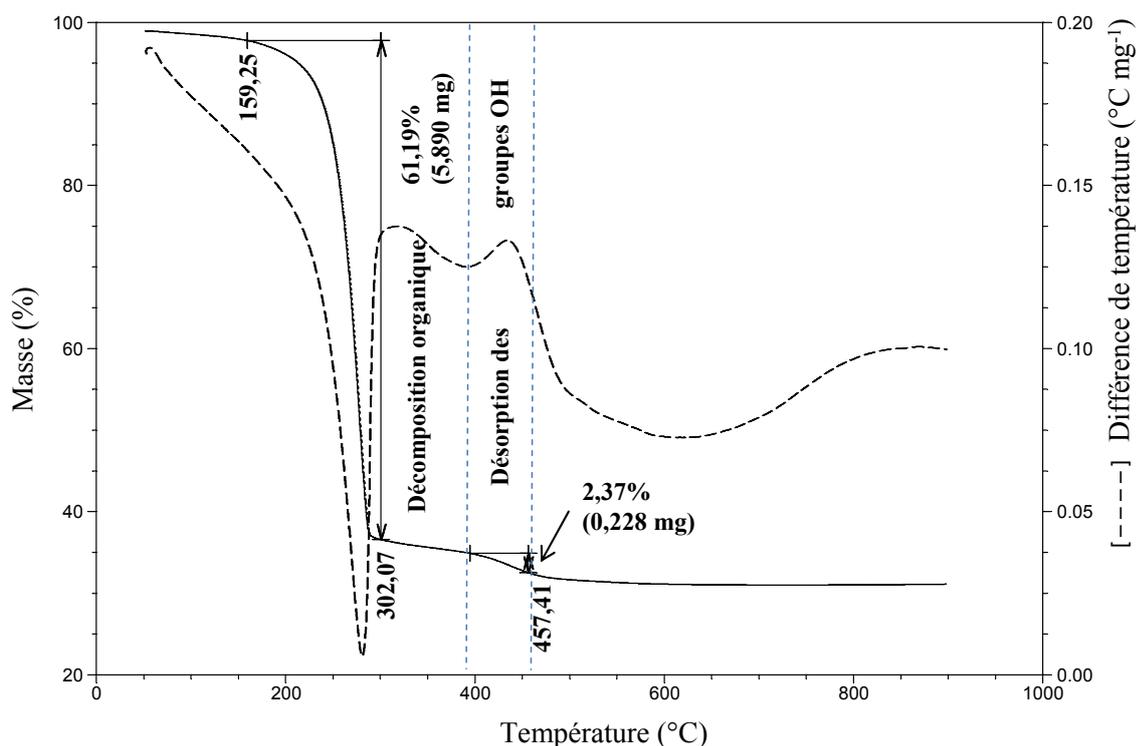


**Figure 24.** Courbes TGA (—) et ATD (---) d'une poudre d'acétate de palladium chauffée dans une atmosphère d'air à  $5\text{ °C min}^{-1}$ .

Les analyses ont été effectuées dans la gamme de température allant de  $50\text{ à }900\text{ °C}$ . Le premier phénomène observé est une importante perte de masse (54 %) entre  $200\text{ et }250\text{ °C}$ . Cette perte importante de masse est associée à la décomposition de l'acétate de palladium. En effet, le pourcentage massique des deux groupements acétate fait théoriquement 53% de la masse molaire de l'acétate de palladium. A cette perte de masse correspond un phénomène exothermique visible sur le thermogramme différentiel. Celui-ci est attribué à la formation (cristallisation) du palladium métallique. La même observation a été signalée par Mahfouz [196] sur la décomposition thermique de l'acétate de palladium. Rella [135] attribue ce phénomène à la réduction spontanée du sel de palladium pour former des nanoparticules métalliques. De  $250\text{ à }350\text{ °C}$  on ne constate pratiquement pas de changement de masse. Cela démontre que le palladium métallique formé après la décomposition organique reste visiblement stable dans cet intervalle de température. Ce résultat concorde bien avec celui des rayons X, qui a montré que les électrocatalyseurs sol-gel obtenus à  $350\text{ °C}$  contiennent du palladium sous sa forme métallique. De  $350\text{ à }550\text{ °C}$  on note une augmentation significative de la masse de l'échantillon. Ce phénomène est lié à l'oxydation du palladium métallique en

oxyde de palladium. Là encore, cette observation concorde avec les résultats des diffractogrammes obtenus à 400 °C, qui indiquent la présence de deux formes de palladium dans les électrocatalyseurs. Un troisième phénomène observé autour de 800 °C se traduit par une perte de masse et un phénomène endothermique. Ceci est attribué à la réduction de l'oxyde de palladium en palladium métallique. Cette observation est en accord avec la littérature [197, 198]. Dans l'air, sous pression atmosphérique, la phase stable du palladium est le PdO pour des températures inférieures à 800 °C et Pd métallique au-dessus de 800 °C. Si ces deux thermogrammes nous donnent des informations sur la modification structurale du palladium, il est aussi important d'étudier cet effet de température sur la composition du support, c'est-à-dire le dioxyde d'étain obtenu par sol-gel. Comme souligné dans le mécanisme, l'adsorption de la molécule à hydrogéner est une étape importante. Cette adsorption va fortement dépendre de la composition du support, et surtout des espèces en sa surface.

Nous avons donc effectué une analyse thermogravimétrique sur un xérogel de SnO<sub>2</sub>:F obtenu à 200 °C après séchage du gel (**figure 25**).



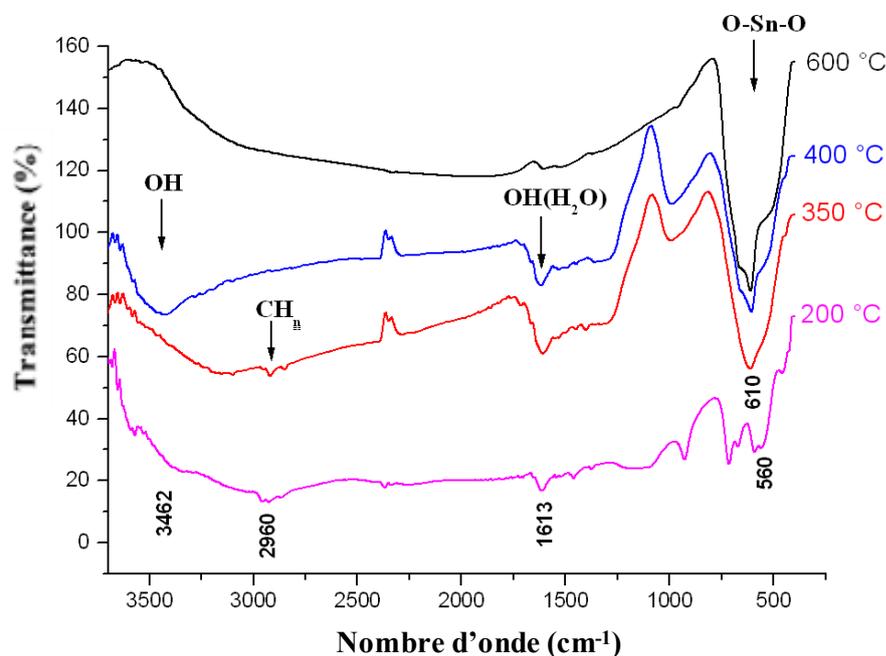
**Figure 25.** Courbes TGA (—) et ATD (---) d'un xérogel de SnO<sub>2</sub>:F obtenu à 200 °C, chauffée dans une atmosphère d'air à 5 °C min<sup>-1</sup>.

Le thermogramme montre une perte très importante de masse de 158 à 300 °C, alors que le thermogramme différentiel correspondant décrit un phénomène endothermique. Tout ceci est

attribué à la décomposition des dérivés organiques (alcools) et chlorures utilisés dans la synthèse pour former le gel. De 300 à environ 400 ° C, la courbe se résume à une légère pente, montrant qu'on a une faible perte de masse. Ceci est certainement dû à l'élimination progressive et complète des composés organiques. Siciliano [185], dans des conditions quasi identiques, a fait une observation similaire pour SnO<sub>2</sub> non dopé et a constaté que l'élimination des composés organiques ne devient complète qu'autour 350 ° C. De 400 à 460 ° C on observe une assez nette perte de masse. Nous attribuons cette perte de masse à la désorption chimique des groupes hydroxyles en surface ou à la disparition complète de l'eau. C'est également la conclusion de Zhang [142] quand il a utilisé le tétrachlorure d'étain et l'éthylène glycol pour préparer SnO<sub>2</sub>. Au-dessus de 460 ° C, on n'observe pas de changement sur le thermogramme, tandis que la cristallisation du dioxyde d'étain dopé se poursuit, comme le montre les variations du thermogramme différentiel.

### 3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour déterminer les espèces chimiques en surface de nos électrocatalyseurs après synthèse. Cette caractérisation a été faite en fonction de la température de calcination. Les spectres obtenus sont résumés sur la **figure 26**.



**Figure 26.** Spectres IR d'une poudre de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction de la température de calcination.

Le spectre d'un xérogel obtenu par séchage du gel (sol-gel) de Pd/SnO<sub>2</sub>:F à 200 °C présente plusieurs bandes caractérisant (vibration O-H, vibration et déformation C-H) la présence de

molécules organiques ( $3500-700\text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes proviennent en majorité des solvants alcooliques (propanol, isopropanol) utilisés dans la synthèse. En outre, on observe une bande moyenne autour de  $560\text{ cm}^{-1}$ . Cette même bande enregistrée à  $560\text{ cm}^{-1}$  par Giuntini [199] est attribuée à la vibration de la liaison Sn-O de Sn-OH. On constate qu'à cette température aucune bande caractéristique de  $\text{SnO}_2$  n'apparaît, ce qui montre qu'il n'y a pas formation de cristallites à cette température. A partir de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , et ce jusqu'à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , on observe une large bande pointue autour de  $610\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration antisymétrique de la liaison O-Sn-O. Dans notre cas, le nombre d'onde enregistré ( $610\text{ cm}^{-1}$ ) est inférieure à la valeur ( $680\text{ cm}^{-1}$ ) obtenue par plusieurs auteurs [199]. Toutefois, Siciliano [185], qui a fait sa synthèse dans les mêmes conditions que nous, a observé la même bande à  $600$  et  $690\text{ cm}^{-1}$  et Shen [200] a trouvé cette bande à  $573\text{ cm}^{-1}$ , ce qui signifie que c'est la même bande.

A  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , les bandes autour de  $2960\text{ cm}^{-1}$  (bandes de valence des C-H) démontrent la présence de résidus organiques dans la poudre provenant des précurseurs polymériques (alcools). Mais lorsque l'on calcine à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , on n'a plus de bandes à cette position, ce qui signifie qu'à ces températures on a une élimination complète des résidus organiques (du moins ceux détectables par cette méthode). A  $350$  et  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , l'existence d'une large bande entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration du groupement O-H. Une autre bande est observée autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , associée à la déformation dans le plan des liaisons H-O-H de l'eau. Lorsque l'on calcine à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , on n'observe aucune autre bande à part celle caractérisant la vibration antisymétrique O-Sn-O de  $\text{SnO}_2$ .

Notons qu'il y a ici une très bonne cohérence des résultats avec ceux obtenus par la caractérisation thermogravimétrique. En effet, on a constaté dans cette analyse qu'il fallait chauffer jusqu'à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pour avoir une décomposition complète des résidus organiques, et que la désorption des groupements OH n'est totale qu'à partir de  $460\text{ }^\circ\text{C}$ .

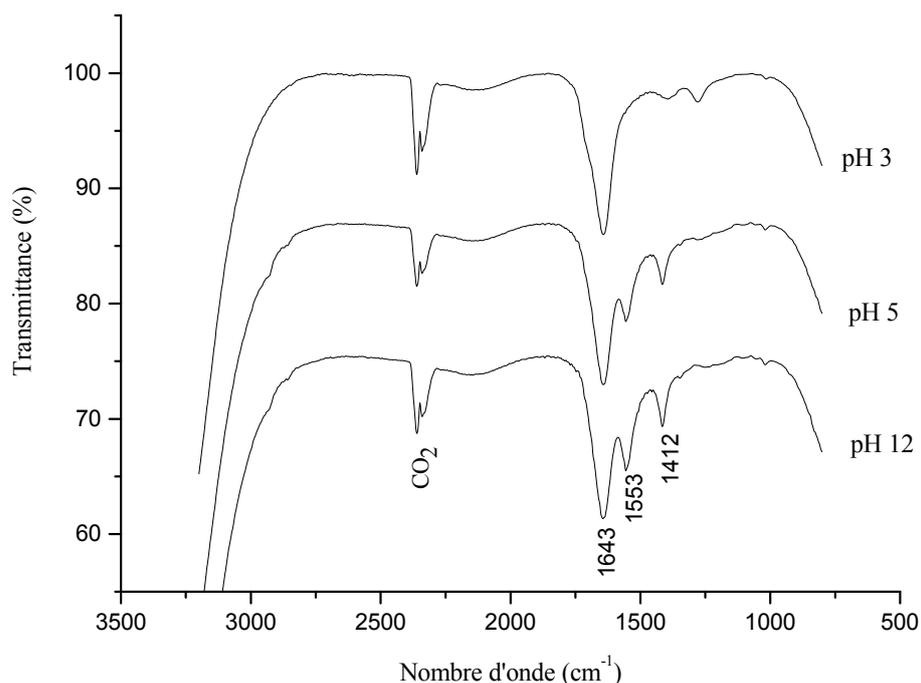
Comme l'HEC fait intervenir des phénomènes de surfaces, il est important de prendre en considération la caractérisation chimique des électrocatalyseurs en fonction de la température de préparation.

La spectroscopie infrarouge a également été utilisée pour démontrer la fonctionnalisation du support par les électrolytes acides carboxyliques durant le processus d'hydrogénation. Afin de bien cerner l'idée, nous donnons dans le **tableau 7** les formules développées des différents acides carboxyliques que nous avons utilisés pour modifier la surface. Les supports sont analysés après être trempés dans des solutions aqueuses de ces différents acides et séchés.

**Tableau 7.** Formules semi-développées des différents acides carboxyliques utilisés pour la fonctionnalisation des supports.

Acide carboxylique	Formule semi-développée
Acide acétique	$\text{CH}_3\text{---COOH}$
Acide glycolique	$\text{HO---CH}_2\text{---COOH}$
Acide malonique	$\text{HOOC---CH}_2\text{---COOH}$
Acide lactique	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
Acide propionique	$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---COOH}$
Acide butyrique	$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH}$

Tout d'abord, nous avons réalisé des spectres IR sur trois solutions aqueuses de d'acide acétique (0,5 M) à différents pH pour connaître les bandes qui proviennent de cet acide, et voir l'influence du pH sur leur position (**figure 27**).



**Figure 27.** Spectre IR de l'acide acétique en solution dans l'eau, en fonction du pH (par ATR).

Sur ces spectres, on distingue trois bandes principales à 1643, 1553 et 1412  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes à 1553 et 1412 sont associées respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique du groupement acétate. On constate que l'intensité de ces bandes augmente avec le pH, ceci s'explique par la dissociation de l'acide acétique en solution, qui est très faible en milieu

acide et totale en milieu basique (**figure 12**). La bande à  $1643\text{ cm}^{-1}$  demeure la même à tous les pH, et est associée à la vibration du groupement C=O solvaté ou lié à un autre acide par pont hydrogène ou par l'ion  $\text{O}^-$  de l'acide, ce qui diminue son énergie de vibration [201].

La **figure 28** donne les spectres IR de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  modifié par l'acide acétique en fonction du pH.



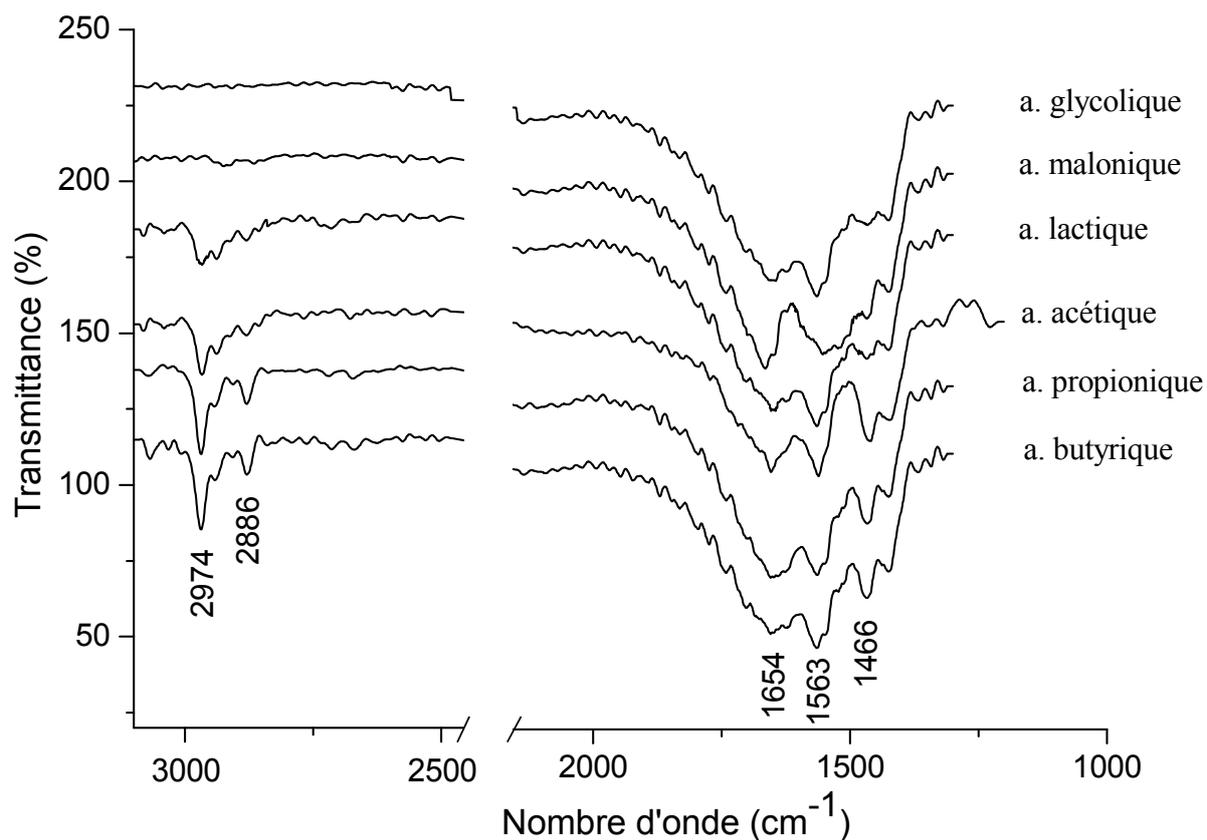
**Figure 28.** Spectre IR de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  fonctionnalisé par l'acide acétique en fonction du pH de la solution de modification (par transmission).

Ces spectres montrent bien que lorsque  $\text{SnO}_2\text{:F}$  est mis en suspension dans une solution d'acide acétique sa surface est modifiée en fonction du pH de la solution. A  $\text{pH} = 3$  et  $6$ , on détecte sur les spectres les bandes correspondant à l'acide acétique avec un déplacement vers les plus grands nombres d'onde lorsqu'on compare les positions avec ceux de l'acide acétique dans l'eau (**figure 27**) ; ceci est dû à la différence entre les vibrations de l'acide acétique en solution aqueuse et adsorbé sur une surface. La présence de la bande à  $1654\text{ cm}^{-1}$  en dehors de celles à  $1563$  et  $1466\text{ cm}^{-1}$  associées respectivement à la vibration antisymétrique et symétrique du groupement acétate, pourrait suggérer que les deux formes conjuguées de l'acide s'adsorbent sur  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Sur le spectre à  $\text{pH} = 12$  aucune bande de l'acide acétique n'est présente, cela signifie donc qu'à ce pH la surface de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  n'est pas modifiée. A  $\text{pH} = 12$ , on est en présence d'une grande concentration d'ions  $\text{OH}^-$ , il y aura donc compétition entre ces ions hydroxyles et les ions carboxylates pour l'occupation de la surface.

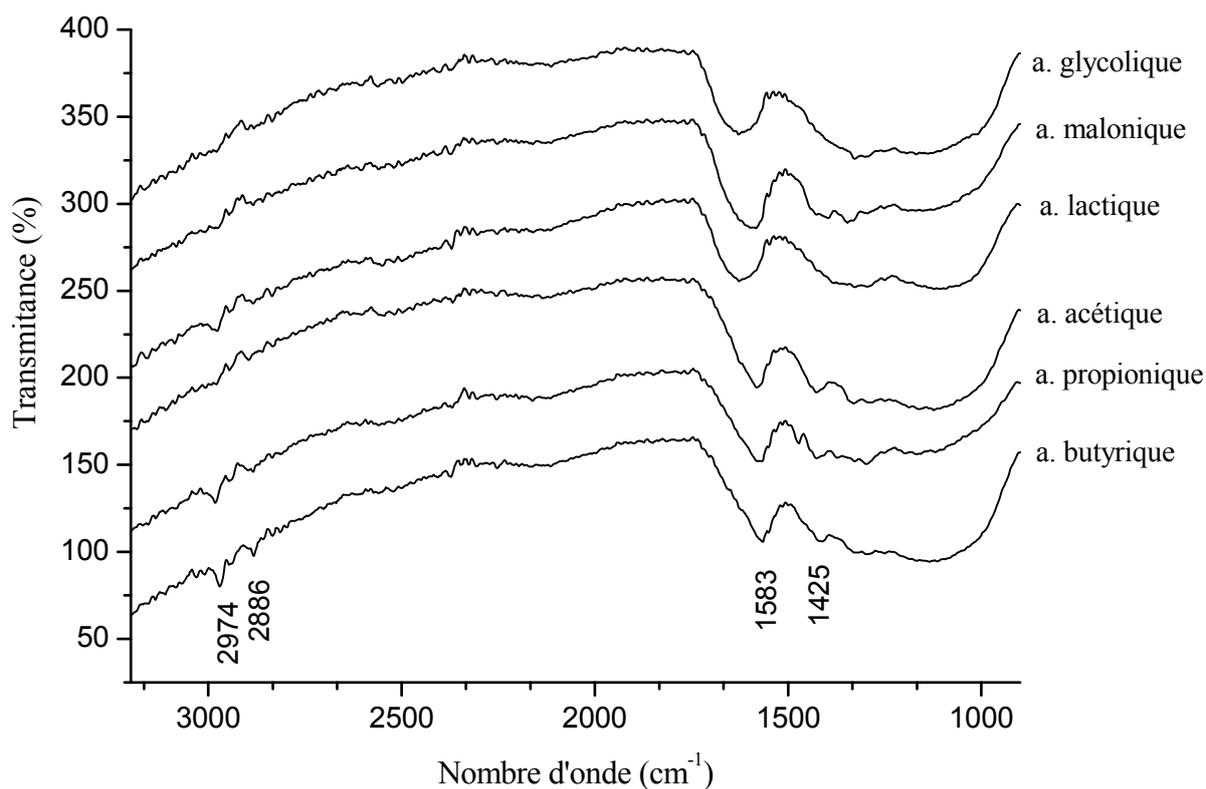
L'absence de bande d'acide acétique sur le spectre à pH = 12 prouve que les ions carboxylates n'ont pas eu accès à la surface de SnO<sub>2</sub>:F.

Ainsi, il est bien possible de fonctionnaliser la surface du dioxyde d'étain conducteur par un acide carboxylique à condition de bien choisir le pH de modification.

Pour la fonctionnalisation de SnO<sub>2</sub>:F et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec les différents acides carboxyliques, nous avons considéré le pH = 4 comme pH de fonctionnalisation et d'hydrogénation. Les différents spectres obtenus avec des supports modifiés sont représentés sur les **figures 29** et **30**.



**Figure 29.** Spectres IR des poudres SnO<sub>2</sub>:F fonctionnalisés par différents acides carboxyliques (par transmission).



**Figure 30.** Spectres de poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fonctionnalisée par différents acides carboxyliques (par réflexion diffuse).

Ces spectres comportent différentes bandes en fonction de l'acide carboxylique. Ceci confirme le fait que ces deux supports sont fonctionnalisables par les acides carboxyliques. On distingue deux principales zones de bandes : la première est comprise entre 1200 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , elle correspond principalement aux vibrations du groupement carboxyle, c'est-à-dire les vibrations symétriques et antisymétriques du carboxylate, et à la vibration du groupement  $\text{C}=\text{O}$  non directement lié à la surface. On note un léger décalage de la position des bandes sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vers les faibles nombres d'onde par rapport à  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , toutefois ces valeurs sont celles généralement obtenues pour les vibrations des carboxylates à la surface de l'alumine [73]. Ce décalage pourrait provenir de la différence d'énergie d'adsorption des acides carboxyliques sur les deux supports. Puisque les bandes de cette zone sont pratiquement les mêmes (sauf le décalage signalé), on peut dire que sur les deux supports les acides carboxyliques se fixent à la surface par l'intermédiaire des groupements carboxyle et carboxylate. La deuxième zone de bandes se trouve aux environ de 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Elle correspond aux vibrations de valence des liaisons C-H.

Que ce soit sur  $\text{SnO}_2\text{:F}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , on constate que ces bandes ne sont pas communes pour tous les acides. Dans les deux supports, les bandes à 2886 et 2974  $\text{cm}^{-1}$  sont très visibles quand les

surfaces des supports sont fonctionnalisées par l'acide butyrique, propionique, acétique, lactique; elles sont moins visibles pour l'acide malonique et, inexistantes pour l'acide glycolique. La différence (présence, intensité) des bandes dans cette deuxième zone est directement liée à la structure de l'acide carboxylique (**tableau 7**). Les acides acétique, lactique, propionique et butyrique comportent un groupement méthyle et une chaîne alkyl de plus en plus longue, alors que les acides malonique et glycolique ne comportent qu'un seul groupement méthylène avec respectivement  $-COOH$  et  $OH$  comme groupement terminal. Ainsi, les vibrations des liaisons C-H sont moins intenses pour ces deux derniers acides. On peut donc dire que les surfaces des supports modifiés sont caractéristiques de l'acide qui les fonctionnalise, et surtout de sa chaîne latérale.

#### 4 Mesure de la surface spécifique par BET

Les surfaces spécifiques des supports ainsi que ceux des électrocatalyseurs obtenus par la méthode sol-gel ont été mesurées après leur synthèse. Nous avons observé la variation de la surface en fonction de la température de calcination. Les résultats sont consignés dans le **tableau 8**.

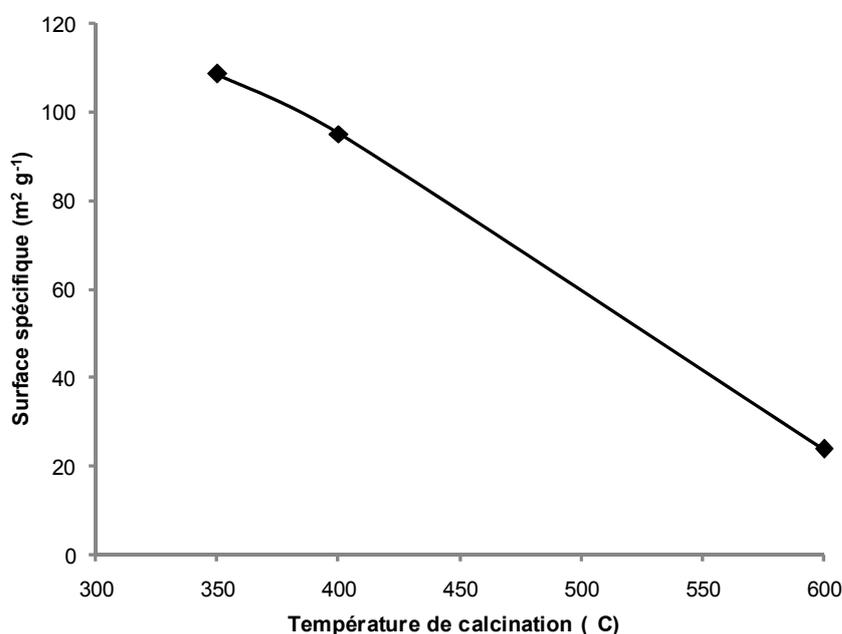
**Tableau 8.** Surfaces spécifiques (BET) des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel, en fonction de la température de calcination.

Support ou électrocatalyseur	Température de calcination (°C) (4h)	Surface spécifique ( $m^2 g^{-1}$ ) $\pm 1$
$SnO_2:F$	400	164
$Pd/SnO_2:F$	350	109
$Pd/SnO_2$	400	88
$Pd/SnO_2:F$	400	95
$Pd/SnO_2:F$	600	24

Les résultats du **tableau 8** montrent que la surface spécifique est influencée par la température de calcination, le dopage et la présence des particules métalliques. Lorsque l'on compare la surface spécifique de  $SnO_2:F$  ( $164 m^2 g^{-1}$ ) et de  $Pd/SnO_2:F$  ( $95 m^2 g^{-1}$ ), on peut remarquer que la présence du palladium diminue considérablement la surface spécifique. Ce résultat concorde avec celui de Siciliano [185] qui a aussi constaté que la taille des particules augmente en présence du métal. Santos [202] a également étudié la variation de la surface spécifique en présence du métal, le support étant  $SnO_2:Sb$  et l'introduction du métal est faite par la méthode sol-gel. Il trouve que la présence de Pt diminue d'un facteur quatre la surface

spécifique pour une concentration de  $400 \mu\text{g cm}^{-2}$  de platine dans le support, ceci étant également associé à l'augmentation de la taille des particules. En comparant Pd/SnO<sub>2</sub> ( $88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) et Pd/SnO<sub>2</sub>:F ( $95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , on remarque que le dopage du support SnO<sub>2</sub> augmente légèrement sa surface spécifique. L'augmentation de la surface spécifique en présence d'un élément dopant dans SnO<sub>2</sub> a été relevée par plusieurs groupes. Par la méthode sol-gel, Rodrigues [148] et Esteves [147] ont, respectivement constaté dans le dopage de SnO<sub>2</sub> par l'antimoine et par le fluor, le fer, le magnésium que la surface spécifique augmentait en présence de l'élément dopant et également avec l'augmentation de la concentration de cet élément. Ces deux auteurs expliquent cette augmentation de la surface par l'ajout d'espèces additives entre les particules et en surface du support.

En considérant les électrocatalyseurs du dioxyde d'étain dopé au fluor, c'est la règle générale qui s'applique sur la variation de la surface spécifique, à savoir qu'elle diminue lorsque l'on augmente la température de calcination [134]. Ceci est lié à la croissance de la taille des particules avec la température. L'évolution de la surface spécifique en fonction de la température est présentée à la **figure 31**. On constate ainsi que la surface spécifique à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  est 4 fois plus grande que celle à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 31.** Évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, obtenu par sol-gel.

Pour les électrocatalyseurs obtenus par imprégnation, quelques mesures de surface spécifique ont été effectuées sur les supports avant imprégnation pour vérifier les valeurs fournies par les

compagnies commerciales et après imprégnation pour voir l'influence de l'introduction du métal (**tableau 9**).

**Tableau 9.** Surfaces spécifiques des supports commerciaux et de l'électrocatalyseur obtenu par imprégnation à 90 °C.

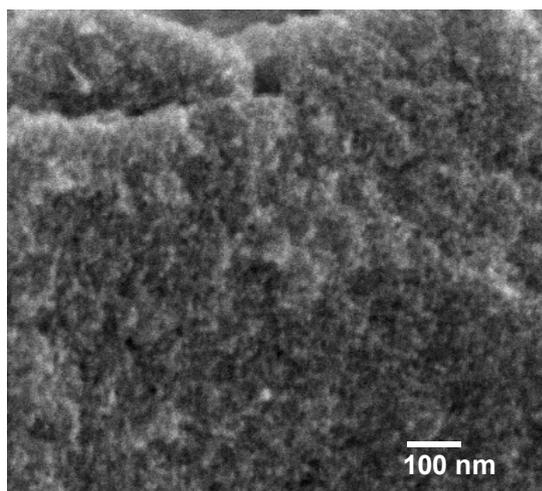
Support ou électrocatalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
	Valeurs commerciales	Valeur mesurée ± 0,5
SnO <sub>2</sub>	5-7	6
SnO <sub>2</sub> :F	6-10	8
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	-	17

Les valeurs de surfaces spécifiques mesurées pour les supports restent dans la gamme des valeurs commerciales. On constate que la surface spécifique de l'électrocatalyseur Pd/SnO<sub>2</sub>:F est le double de celle du support SnO<sub>2</sub>:F. On peut donc dire que l'introduction du palladium dans le support par la méthode d'imprégnation augmente la surface spécifique, ce qui n'est pas le cas pour la méthode sol-gel. Ceci s'explique car, dans la méthode d'imprégnation, l'introduction du palladium ne modifie pas en principe la taille des particules du support, l'addition de palladium revient donc à augmenter le nombre de particules [133]. Dans une étude de l'interaction de PdO avec SnO<sub>2</sub>, Takeguchi [203] a trouvé que pour une concentration de 11% de PdO dans SnO<sub>2</sub>, obtenu par imprégnation, la surface spécifique est multipliée par un facteur 24.

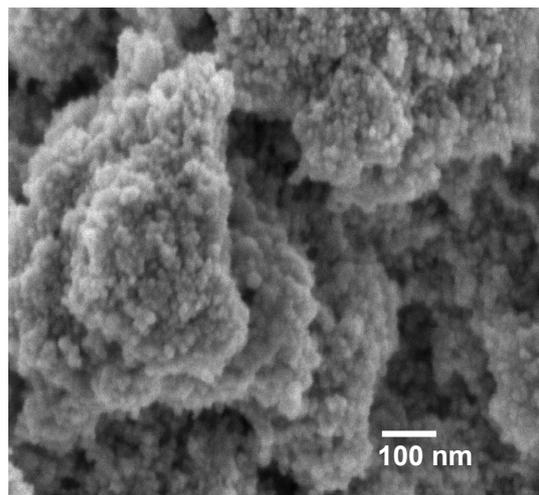
Si SnO<sub>2</sub> est souvent qualifié d'oxyde à faible surface spécifique [112, 133] comme le montre les valeurs des supports commerciaux, on peut dire que cette conclusion n'est pas toujours vraie. Nous voyons que la valeur de la surface spécifique va dépendre de la méthode de synthèse et la méthode sol-gel permet d'obtenir des valeurs de surface spécifique assez élevées.

## 5 Microscopie électronique à balayage

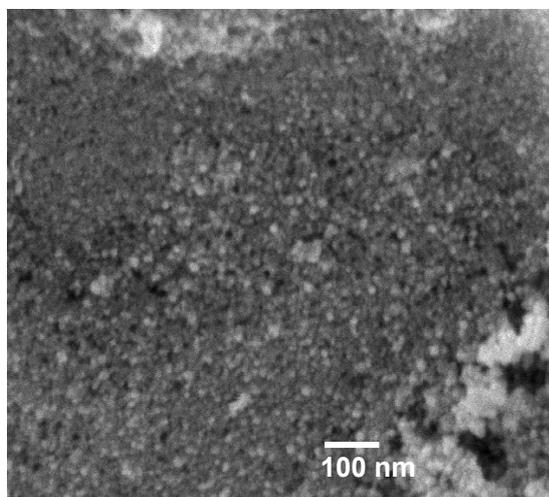
La micrographie des poudres obtenues par la méthode sol-gel est représentée à la **figure 32**.



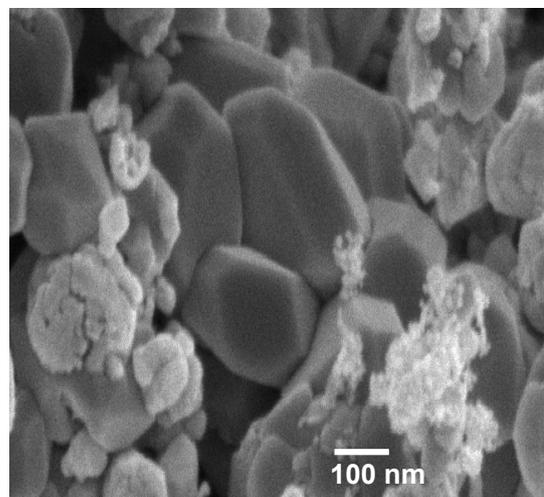
SnO<sub>2</sub>:F 400 °C



Pd/SnO<sub>2</sub>:F 350 °C



Pd/SnO<sub>2</sub>:F 400 °C



Pd/SnO<sub>2</sub>:F 600 °C

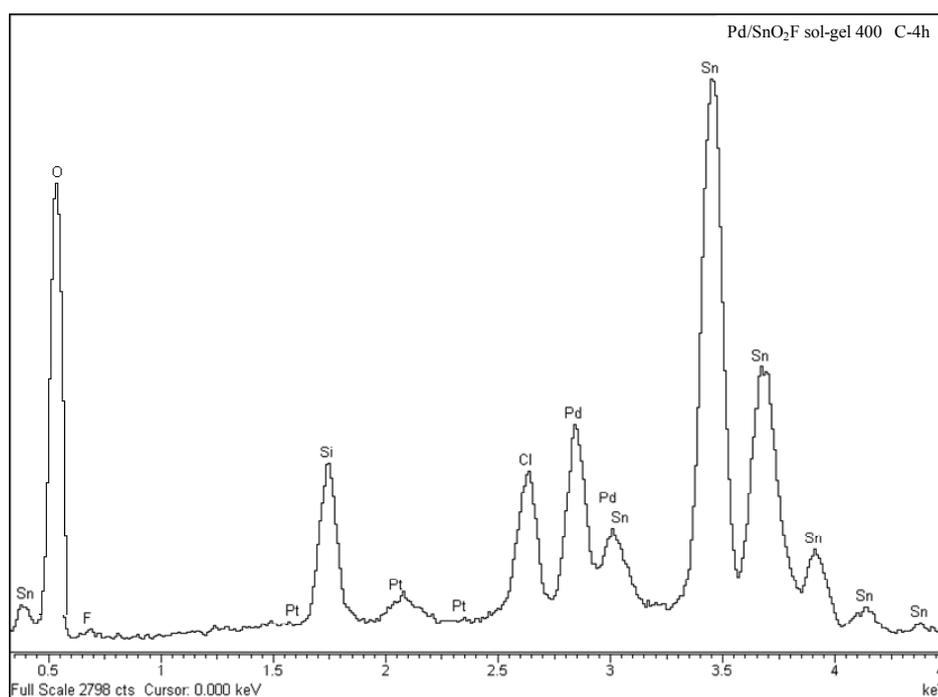
**Figure 32.** Micrographie MEB des poudres du support SnO<sub>2</sub>:F et des électrocatalyseurs Pd/SnO<sub>2</sub>:F en fonction de la température de calcination.

Ces images montrent que la morphologie est fortement modifiée par l'augmentation de la température de calcination. La taille des particules croît avec la température, et la différence est très nette lorsque l'on compare le catalyseur obtenu après 4h de calcination à 600 °C et ceux obtenus à 350 et 400 °C. On constate également que la poudre de SnO<sub>2</sub>:F est beaucoup plus fine que celle dans lesquelles on a introduit le palladium. Les valeurs moyennes de la taille des particules ont été estimées à partir de ces images et sont résumées dans le **tableau 10**.

**Tableau 10.** Tailles de particules des électrocatalyseurs en fonction de la température de calcination, estimées par images MEB.

Support ou électrocatalyseur	Température de calcination (°C)	Taille moyenne des particules (nm)
SnO <sub>2</sub> :F	400	5-7
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	350	8-10
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	400	10-20
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	600	100-300

Au travers de ces images, il est assez difficile de dire si oui ou non il y a des particules de palladium dans les électrocatalyseurs. La composition chimique des poudres nous a été fournie par l'analyse EDS. La **figure 33** donne l'analyse chimique qualitative de l'électrocatalyseur Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenu après 4h de calcination à 400 °C.



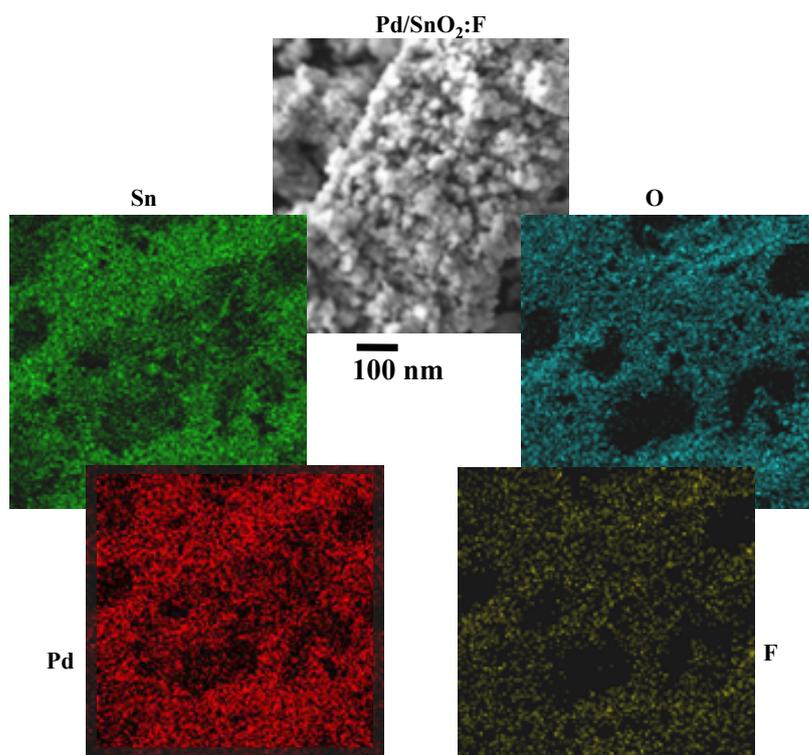
**Figure 33.** Spectre dispersif en énergie (EDS) de Pd/SnO<sub>2</sub>:F (sol-gel) obtenu après 4 h de calcination à 400 °C.

En abscisse on a l'énergie des photons émis par les différents éléments de l'échantillon et en ordonnée le comptage des paires électron-trou créée sur une diode de silicium. On note sur ce spectre dispersif la présence de l'étain, de l'oxygène, du palladium, du chlore, du silicium, du platine, et du fluor à très faible intensité. La présence de silicium et de platine trouve son explication dans la préparation de l'échantillon pour le MEB. En effet, l'échantillon est

préparé en déposant la poudre sur une plaque de silicium, et par la suite l'échantillon est métallisé avec le platine pour le rendre conducteur.

On confirme par cette méthode que le palladium est bien présent dans l'électrocatalyseur, également que l'oxyde d'étain est dopé par le fluor. L'autre information supplémentaire fournie par le spectre dispersif est la présence du chlore. La difficulté à éliminer le chlore dans les électrocatalyseurs obtenus en utilisant les chlorures d'étain comme précurseurs dans la synthèse est relevée dans la littérature. Même si la méthode sol-gel de part sa procédure de polymérisation permet d'éliminer plus facilement le chlore [148], il est à remarquer que dans notre cas, il existe encore quelques résidus de chlore. Par XPS, Siciliano [185] a pu détecter une présence résiduelle de  $\text{Cl}^-$  après un traitement thermique à 500 °C, il a trouvé que le rapport  $\text{Cl}/\text{Sn} < 0,01$ . En effet, la présence de chlore introduit un facteur de dopage non intentionnel, et cela peut causer des petits changements de structure et aussi de la résistivité. Cela peut également conduire à une mauvaise interprétation de l'influence du pourcentage de l'élément dopant sur la conductivité du support [148]. En général la présence de chlore est favorisée par l'utilisation de sels chlorés de palladium dans la synthèse. K Sekizawa [112] a trouvé que l'activité catalytique de  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  pour l'oxydation du méthane était grandement réduite lorsqu'il utilise des sels chlorés ou sulfureux dans la synthèse. Il a montré que l'activité catalytique respectait la séquence suivante :  $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2 > \text{Pd}(\text{OOC}_5\text{H}_7)_2 > \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 > \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 > \text{PdCl}_2 > \text{PdSO}_4$ .

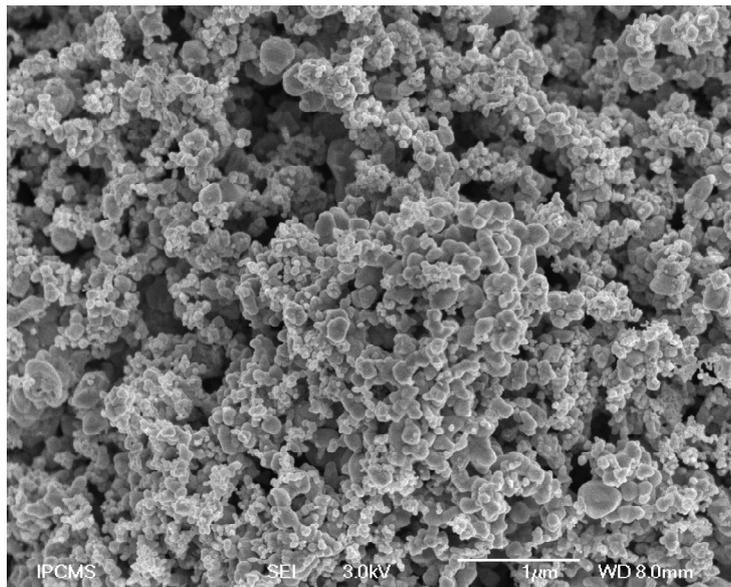
Au-delà du fait que le palladium soit présent dans l'électrocatalyseur, il est important de vérifier sa répartition dans l'électrocatalyseur en considérant les images obtenues à partir des électrons rétrodiffusés.



**Figure 34.** Cartographie MEB des éléments d'une poudre de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (sol-gel) 350 °C, 4h.

Cette cartographie d'images montre une bonne distribution des éléments constitutifs de l'électrocatalyseur obtenu à 350 °C après 4h de calcination. Il est surtout important de noter la bonne et homogène dispersion du palladium dans l'électrocatalyseur. Nul doute que cette distribution du palladium est nécessaire et participe à la performance de l'électrocatalyseur. En effet, comme souligné dans l'introduction, une distribution régulière du métal augmente de façon statistique le nombre de points d'adliénation ce qui contribue à croître l'efficacité d'hydrogénation.

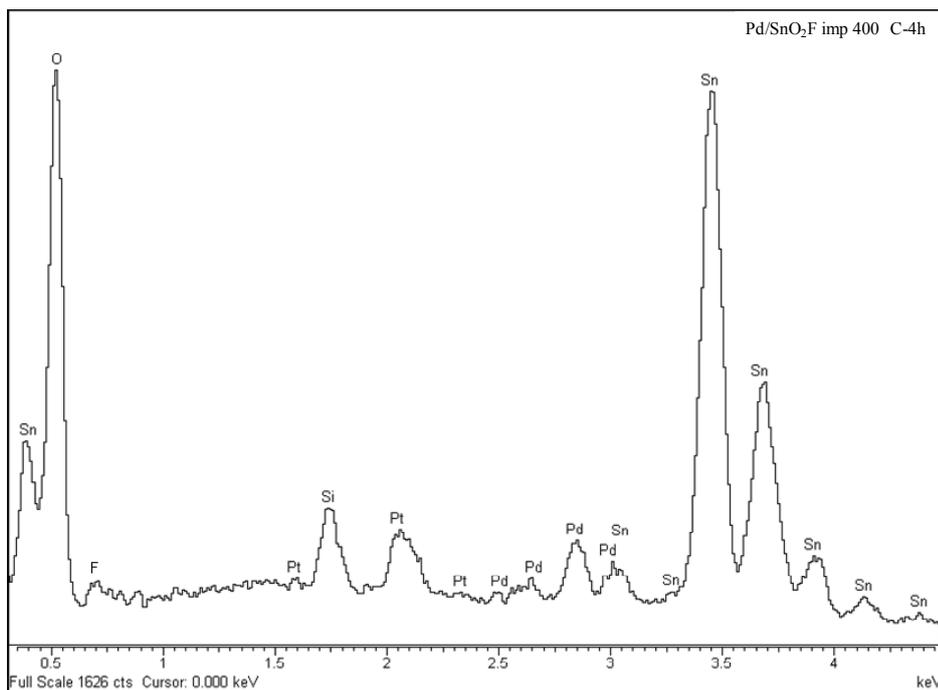
La technique MEB a aussi été utilisée pour caractériser les électrocatalyseurs obtenus par la méthode d'imprégnation. La **figure 35** donne la morphologie d'un électrocatalyseur obtenu après 4h de calcination à 400 °C.



**Figure 35.** Micrographie MEB d'une poudre de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (imprégnation) 400 °C, 4h.

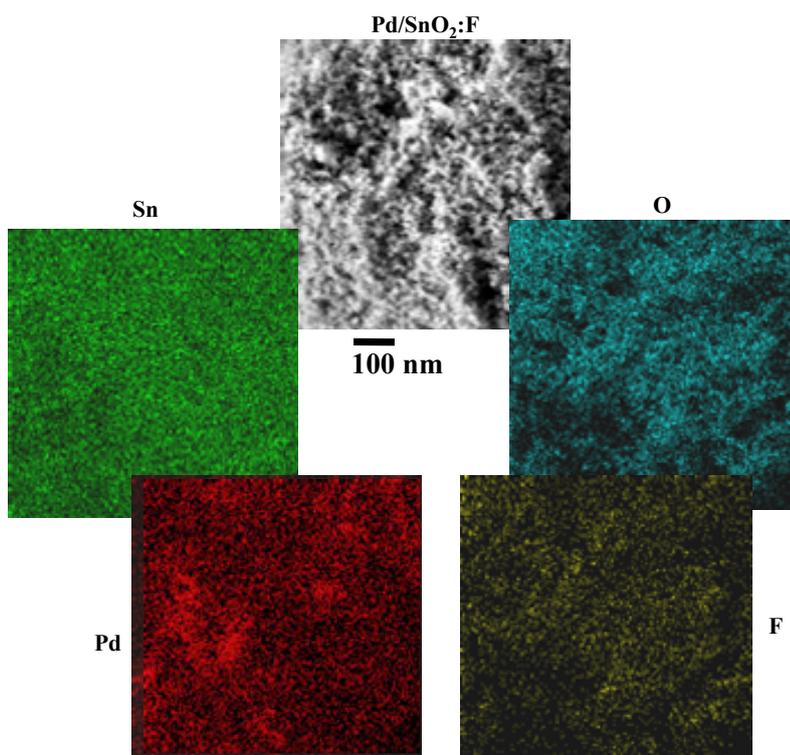
On distingue sur cette image une large gamme de taille de particules pouvant aller de 100 nm à 500 nm, et des particules de taille beaucoup plus petite, inférieure à 10 nm. Les plus petites particules sont susceptibles d'être des particules de palladium, car selon les indications commerciales la tailles des particules du support sont comprises entre 0,8 et 1,2 µm. Comparant la taille des particules avec celle obtenue dans la méthode sol-gel, on a ici des particules plus grosses, ce qui implique effectivement qu'on ait des faibles surfaces spécifiques.

L'analyse chimique de cet échantillon par EDS est donnée dans la **figure 36**. On constate que tous les éléments observés dans le spectre EDS de l'échantillon sol-gel sont présents, sauf le chlore. Cela s'explique bien car pour la synthèse par imprégnation on utilise des supports commerciaux de dioxyde d'étain généralement calcinés à de très hautes températures. On ne fait donc pas intervenir de chlorures puisque le précurseur de métal catalytique est l'acétate de palladium. On note également que le fluor est bien l'élément dopant dans le support commercial.



**Figure 36.** Spectre dispersif en énergie (EDS) de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (imprégnation) 400 °C, 4 h.

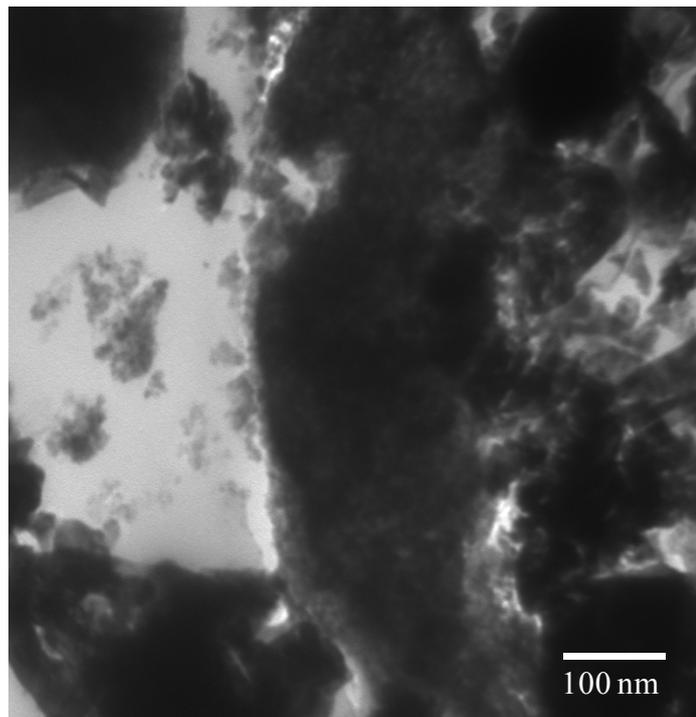
La distribution des éléments dans les électrocatalyseurs obtenus par imprégnation est donnée par la **figure 37**. A la différence de la méthode sol-gel, on peut constater dans la dispersion du palladium sur le support qu'il y a des îlots, c'est-à-dire des zones denses en palladium, donc des endroits où la concentration de palladium est plus grande. La méthode sol-gel est donc la meilleure méthode pour disperser uniformément le métal sur la surface et dans les pores du support.



**Figure 37.** Cartographie MEB des éléments d'une poudre de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (imprégnation) 400 °C, 4h, obtenue par les électrons rétrodiffusés.

## 6 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Nous avons cherché à avoir plus de précision sur la dispersion des nanoagrégats métalliques en obtenant des images de microstructure des électrocatalyseurs par la micrographie en transmission. La **figure 38** représente l'image TEM d'un électrocatalyseur obtenu à 400 °C après 4h de calcination. Cette image montre qu'on a une poudre très homogène. Il devient assez difficile de distinguer visuellement les particules de Pd ou PdO d'avec le dioxyde d'étain. Cette difficulté à distinguer visuellement s'explique par le fait que le palladium est intimement incorporé dans le support SnO<sub>2</sub>:F. A la différence des autres supports comme, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO très utilisés pour disperser les métaux, Sekizawa [112] a remarqué que le contraste visuel sur l'image TEM est moins perceptible avec l'oxyde d'étain. A 400 °C, le palladium est beaucoup plus sous la forme oxyde, ceci peut réduire le contraste visuel avec le dioxyde d'étain. Cela pourrait également s'expliquer par la petite différence de masse atomique entre l'étain et le palladium.



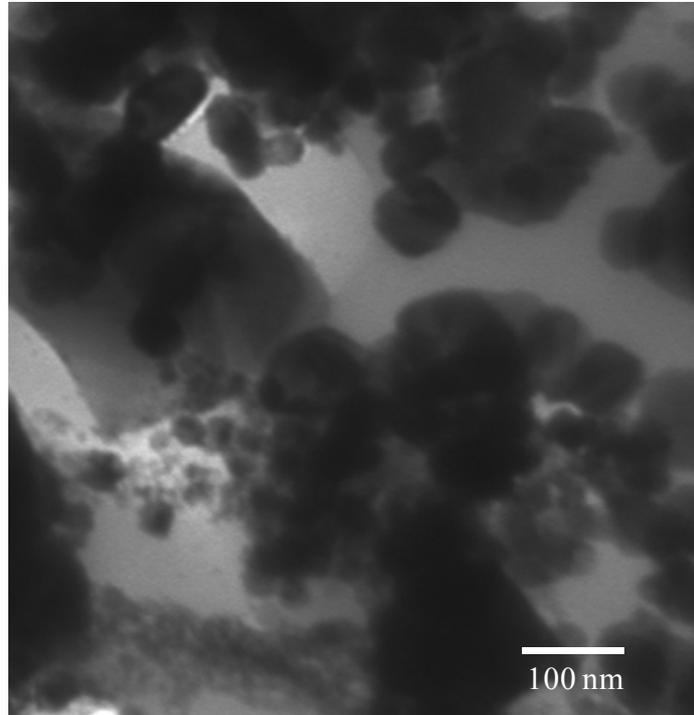
**Figure 38.** Micrographie TEM d'une poudre Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (sol-gel) 400 °C, 4h.

Les **figures 39** et **40** représentent les images des électrocatalyseurs obtenus par l'imprégnation respectivement à 400 °C après 4h et à 90 °C. Sur ces deux images on s'aperçoit qu'on a des particules très grosses comparées à celles de la méthode sol-gel (**figure 38**). Sur l'image de l'électrocatalyseur 400 °C, les particules d'oxyde sont recouvertes par endroits d'une fine couche noire, cette couche étant plus prononcée dans certaines zones. Cette fine couche noire est attribuée au palladium. Sur l'image de l'électrocatalyseur à 90 °C, la fine couche noire est

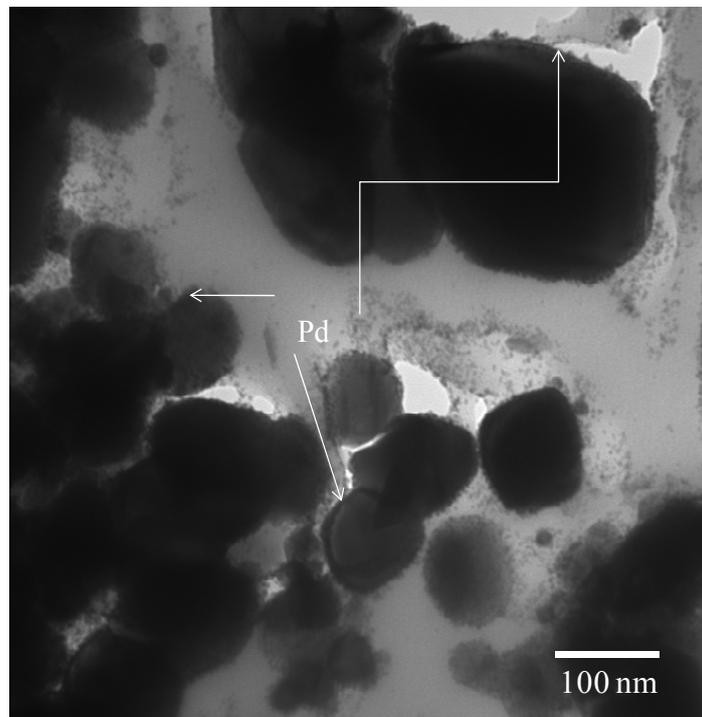
surtout axée sur les contours des particules d'oxyde. Il y a donc une légère différence dans la distribution du palladium avec la température.

La méthode sol-gel est clairement la meilleure méthode pour obtenir une dispersion régulière du métal.

**Figure 39.** Micrographie TEM d'une poudre de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (imprégnation) 400 °C, 4h.



**Figure 40.** Micrographie TEM d'une poudre de Pd/SnO<sub>2</sub>:F, (imprégnation) 90 °C, 12 h.



## 7 Spectroscopie d'absorption atomique

Les pourcentages de palladium dans les électrocatalyseurs, mesurés par spectroscopie d'absorption atomique sont représentés dans les **tableaux 11** et **12**. Dans l'ensemble, les méthodes sol-gel et l'imprégnation donnent des pourcentages pas trop éloignés de la valeur théorique.

On constate également dans le **tableau 12** que la déposition par vaporisation du palladium a bien fonctionné. Les pourcentages de palladium après 4 dépôts avoisinent 4%, toutefois en comparant le pourcentage entre 2 et 4 dépôts ils ne sont pas tout à fait proportionnels.

**Tableau 11.**  
Composition en palladium des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel et par imprégnation.

Electrocatalyseur (4h de calcination à 400 °C)	Méthode de synthèse	% théorique de Pd	% Pd mesurée par absorption $\pm 0,5$
Pd/SnO <sub>2</sub>	Sol-gel	10	9
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	Sol-gel	10	9
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	Imprégnation	10	9

**Tableau 12.** Composition en palladium des électrocatalyseurs obtenus par dépôt de vapeur.

Electrocatalyseur	Nombre de dépôt	% Pd $\pm 0,5$
Pd/SnO <sub>2</sub>	4	4
Pd/SnO <sub>2</sub> :F	2	3
	4	4

## 8 Mesure de la résistivité

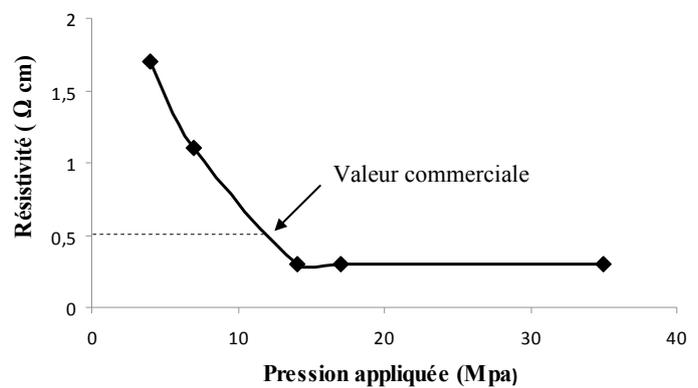
Afin de valider la méthode que nous avons utilisée pour mesurer la résistivité de nos électrocatalyseurs, nous l'avons testée sur des poudres commerciales avec des valeurs de résistivité connues. Comme nous l'avons souligné dans la partie expérimentale, nous prenons toujours en compte la valeur de la résistivité à vide, c'est-à-dire lorsque les deux électrodes sont directement en contact sans la pastille de poudre.

Nous avons effectué la mesure sur du dioxyde d'étain dopé à l'antimoine ayant une valeur de résistivité commerciale fixe de 0,5  $\Omega$ cm. Les valeurs recueillies en fonction de la pression (**tableau 13**) montrent que l'utilisation de la méthode de mesure donne des valeurs dans la même gamme que la valeur commerciale indiquée par le fabricant. Dans les deux extrêmes de pression que nous avons utilisés (4 et 35 MPa), l'écart de la valeur mesurée est

respectivement de 1,2  $\Omega$  cm et de 0,2  $\Omega$  cm par rapport à la valeur commerciale de 0,5  $\Omega$  cm indiquée. On constate que la résistivité diminue lorsque l'on augmente la pression appliquée. Aux plus grandes pressions, la variation devient très faible. Cette méthode de moule uni axial est donc une méthode valide pour les mesures de résistivité des poudres, pourvu que l'on choisisse la bonne pression à appliquer pour faire la mesure.

**Tableau 13.** Valeurs de résistivité mesurées par la technique du moule uni axial d'une poudre commerciale SnO<sub>2</sub>:Sb 0,5  $\Omega$ cm, en fonction de la pression appliquée.

Pression (MPa)	4	7	14	17	35
Résistance R mesurée ( $\Omega$ ) $\pm 0,05$	0,8	0,5	0,1	0,1	0,1
Epaisseur de pastille (cm) $\pm 0,05$	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4
Résistivité $\rho$ ( $\Omega$ cm) $\pm 0,05$	1,7	1,1	0,3	0,3	0,3

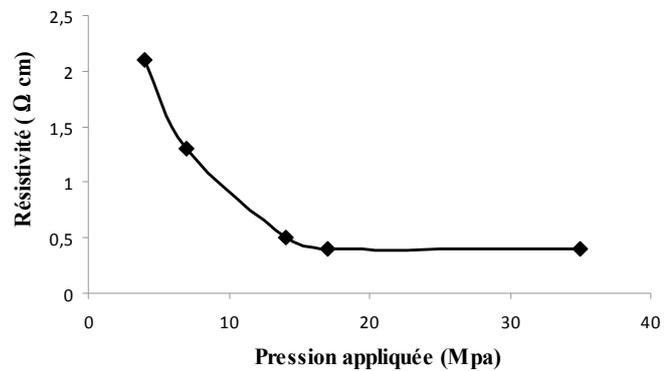


**Figure 41.** Evolution de la résistivité de SnO<sub>2</sub>:Sb 0,5  $\Omega$ cm en fonction de la pression appliquée.

Les résistivités des supports commerciaux utilisés pour l'imprégnation et le dépôt par vaporisation ont été mesurées avec notre méthode. L'évolution de la résistivité avec la pression reste la même, à savoir qu'elle diminue lorsque la pression augmente et se stabilise aux grandes pressions. Les valeurs mesurées pour SnO<sub>2</sub>:F (**tableau 14**) sont bien comprises dans l'intervalle des valeurs commerciales, toutefois à plus grande pression ces valeurs sont très inférieures à l'indication commerciale. Le dioxyde d'étain commercial non dopé donne des valeurs de résistivité très élevées de l'ordre de 1 M $\Omega$  cm (**tableau 15**). Cela montre que cette poudre n'est pas conductrice, comme indiqué par la société Kelling.

**Tableau 14.** Valeurs de résistivité mesurées par la technique de moule uni axial d'une poudre commerciale SnO<sub>2</sub>:F < 5 Ωcm, en fonction de la pression appliquée.

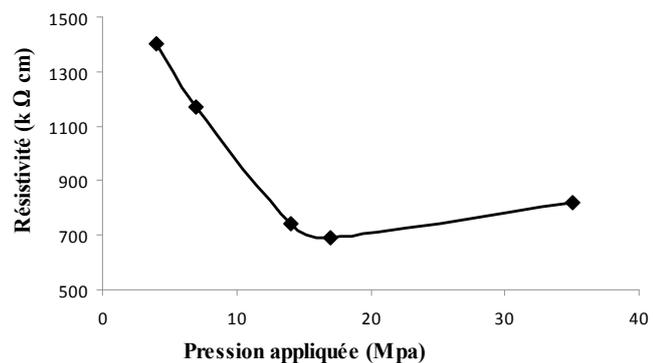
Pression (MPa)	4	7	14	17	35
Résistance R mesurée (Ω) ± 0,05	1,1	0,5	0,2	0,1	0,1
Epaisseur de pastille (cm) ± 0,05	0,7	0,5	0,5	0,4	0,4
Résistivité ρ (Ωcm) ± 0,05	2,1	1,3	0,5	0,4	0,4



**Figure 42.** Evolution de la résistivité de SnO<sub>2</sub>:F < 5 Ωcm en fonction de la pression appliquée.

**Tableau 15.** Valeurs de résistivité mesurées par la technique de moule uni axial d'une poudre commerciale de SnO<sub>2</sub>, non conductrice, en fonction de la pression appliquée.

Pression (MPa)	4	7	14	17	35
Résistance R mesurée (kΩ) ± 5	430	360	170	160	190
Epaisseur de pastille (cm) ± 0,05	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
Résistivité ρ (kΩcm) ± 5	1400	1170	740	690	820



**Figure 43.** Evolution de la résistivité de SnO<sub>2</sub> non conducteur, en fonction de la pression appliquée.

Les courbes de variation de la résistivité en fonction de la pression appliquée montrent qu'il y a peu de variations au dessus de 17 MPa ; nous avons choisi la pression de 35 MPa pour la mesure de résistivité des électrocatalyseurs. Les valeurs mesurées sont résumées dans le **tableau 16**.

**Tableau 16.** Valeurs de résistivité des électrocatalyseurs, mesurées par la technique de moule uni axial.

Electrocatalyseur	Méthode de synthèse	Température de calcination	Résistivité ( $\Omega\text{cm}$ )
$\text{SnO}_2\text{:F}$	Sol-gel	400	35-75
$\text{Pd/SnO}_2\text{:F}$	Sol-gel	350	$>5 \times 10^4$
		400	100-230
		600	10-90
$\text{Pd/SnO}_2$	Sol-gel	400	6200-6600
$\text{Pd/SnO}_2\text{:F}$	Imprégnation	400	15-20
		90	7-12

D'une façon générale, nous avons constaté que les valeurs de résistivité varient (**tableau 16**) d'une synthèse à une autre dans la méthode sol-gel ; dans le tableau l'intervalle de valeurs tient compte des différentes synthèses.

Le dioxyde d'étain dopé au fluor obtenu par sol-gel à 400 °C donne des valeurs de résistivité qui montrent qu'il est conducteur (35-75  $\Omega\text{cm}$ ), ce qui n'est pas le cas de l'oxyde non dopé (1 M $\Omega$  cm). Considérant les électrocatalyseurs de palladium dopé au fluor, on note une importante variation des valeurs de résistivité avec la température. Lorsqu'on augmente la température de calcination, on remarque que la résistivité diminue considérablement. Ceci est certes lié au phénomène de cristallisation qui évolue avec la température. La diminution de la résistivité avec l'augmentation de la taille des particules pourrait s'expliquer par la réduction du nombre de joints de contact entre les grains. Il est vrai que le vide entre les grains peuvent être plus large, avec les grosses particules, mais sous forte pression (35 MPa) ce vide est largement réduit et le contact entre les gros grains est beaucoup plus effectif. La diminution de résistivité des films de  $\text{SnO}_2$  avec la température de préparation a été également constatée par Gautheron [204], qui donne comme explication l'augmentation de la taille des cristallites. Dans notre cas, nous pensons que la diminution de la résistivité n'est pas seulement due à la grosseur des grains qui augmente avec la température. Si à 350 °C, les échantillons sont non conducteurs, à 400 et 600 °C, ils montrent de bonnes propriétés de conduction. Nous pensons que la non-conduction à 350 °C est due à la présence de résidus organiques non encore décomposés à cette température (mesures thermogravimétriques et infrarouge, **figures 25 et 26**). En raison de la présence de ces résidus, il est constaté que l'échantillon reste non- conducteur même après 32 heures de recuit. La résistivité est donc influencée par la composition chimique, et aussi par les propriétés physiques, principalement la morphologie de la poudre. Lorsque l'on compare les résistivités de  $\text{Pd/SnO}_2\text{:F}$  (100-230  $\Omega\text{cm}$ ) et de  $\text{Pd/SnO}_2$  (6000  $\Omega\text{cm}$ ), on voit que l'électrocatalyseur non dopé au fluor a une très grande résistance

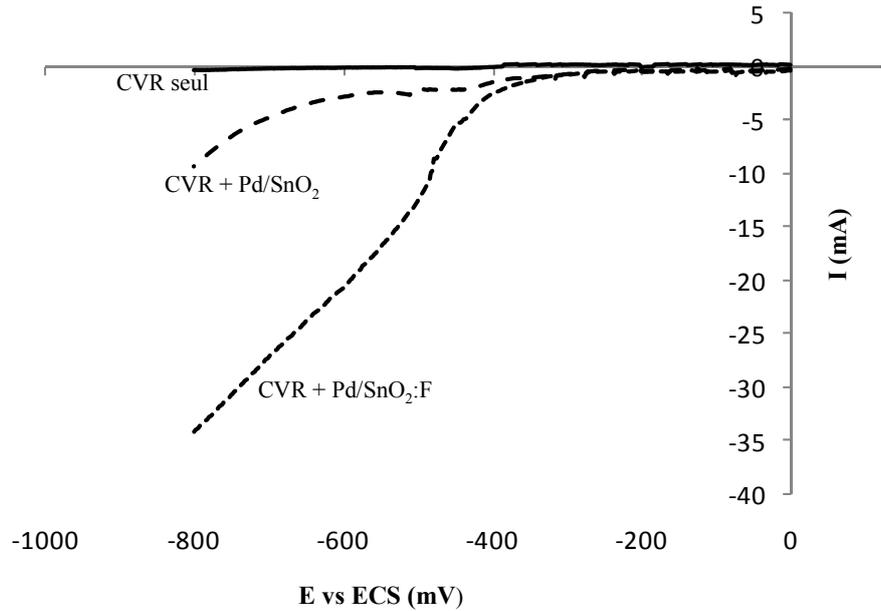
électrique. En comparant la résistivité de Pd/SnO<sub>2</sub>:F (100-230 Ωcm) avec celle de SnO<sub>2</sub>:F (35-75 Ωcm), Pd/ SnO<sub>2</sub>:F est également conducteur, alors que la résistivité de Pd/SnO<sub>2</sub> (6000 Ωcm) est au moins 80 fois plus élevée que celle de SnO<sub>2</sub>:F. Nous dirons donc que Pd/SnO<sub>2</sub> est non conducteur alors que Pd/SnO<sub>2</sub>:F est conducteur.

Nous avons donc été capables de synthétiser par la méthode sol-gel des électrocatalyseurs, conducteurs et non conducteurs. Par cette méthode l'obtention d'un électrocatalyseur conducteur nécessite une température de calcination assez élevée (>350 °C) (**tableau 16**), également on observe une certaine variation de la conductivité d'une synthèse à une autre. C'est pour palier à cela que nous avons fait appel à des supports commerciaux, ayant des résistivités bien définies. Après l'imprégnation du support commercial conducteur par la solution d'acétate de palladium et calcination, on constate que les valeurs de résistivités restent dans la même gamme que celle du support commercial (< 5 Ωcm) avec une légère augmentation. Briand [205] explique l'augmentation de la résistivité lors de l'incorporation du palladium par le transfert des électrons de SnO<sub>2</sub> au métal (palladium) qui possède une fonction de travail électrique élevée. D'autre part, selon lui l'introduction du palladium va créer une chimisorption de l'oxygène de l'air à la surface de la poudre. Cette fine couche possède une très grande résistivité à cause du fait que les atomes d'oxygène piègent les électrons libres et les empêchent de circuler. La légère augmentation de résistivité lorsque l'on calcine à 400 °C (15-20 Ωcm) par rapport à la poudre séchée à 90 °C (7-12 Ωcm) est donc due à la formation de PdO à 400 °C (RX, **figure 15**).

## 9 Mesure électrochimique

Puisque nous utilisons de l'hydrogène chimisorbé sur l'électrode, produit par la réduction de l'eau, le moyen d'évaluer la performance des électrocatalyseurs est de suivre l'évolution de la réaction de dégagement d'hydrogène en présence des électrocatalyseurs.

Le premier des tests que nous avons effectué est de comparer le dégagement d'hydrogène sur l'électrocatalyseur conducteur versus celui non conducteur. Le résultat est fourni sur la **figure 44**. Les balayages sont effectués à une vitesse de 20 mV s<sup>-1</sup> dans un électrolyte acide acétique 0,5 M à pH 5, sans et avec les poudres.



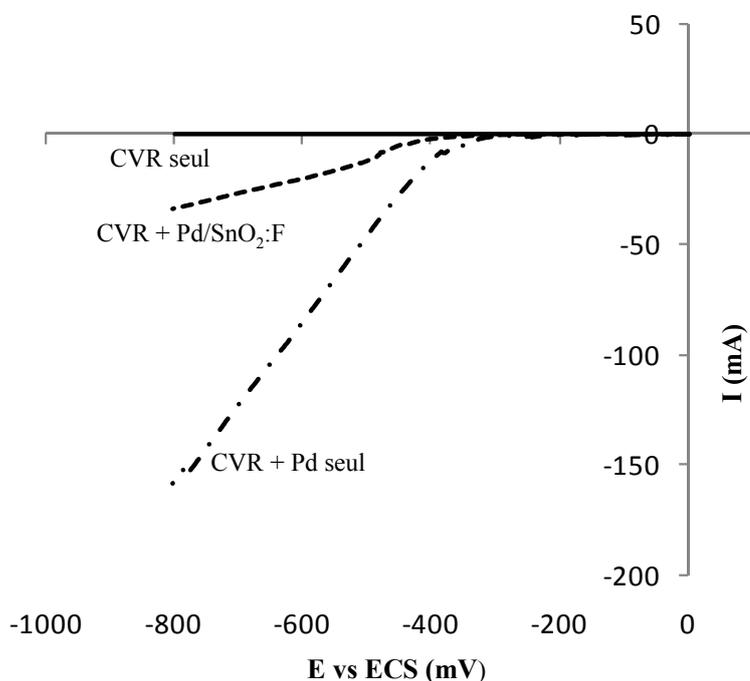
**Figure 44.** Courbes I(E) de la réaction de dégagement d'hydrogène, en fonction de la composition de l'électrode,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

Sur cette figure on constate que la surtension de dégagement d'hydrogène est fonction de la composition du matériau l'électrode. Elle est très grande sur le CVR seul. Nous avons constaté qu'il faut atteindre ( $-900$ ;  $-1000 \text{ mV}$ ) pour commencer à obtenir un faible courant. En solution aqueuse d'acide chlorhydrique à  $\text{pH} 2$ , Alvarez-Gallegos et Pletcher [97] observèrent qu'il faut atteindre  $-1200 \text{ mV}$  pour enregistrer un faible courant dû au dégagement d'hydrogène sur une électrode tournante ( $900 \text{ rpm}$ ) de CVR. Cette propriété du CVR en plus des autres propriétés liées à sa structure tridimensionnelle fait de lui un matériau très utilisé dans beaucoup d'applications d'électroanalyse (bioélectrode, biocapteur ampérométrique, ...) [90].

En présence des poudres dans le CVR, on constate qu'on enregistre des courants plus importants, et cela commence à des potentiels plus anodiques. Ce phénomène montre que les poudres incorporées dans les pores du CVR sont bien polarisées. On note une dépendance du courant enregistré en fonction de la nature de la poudre. D'où l'originalité de conception d'électrodes de poudres dans lesquelles on ne fait intervenir aucun liant pour maintenir les poudres en contact électrique. On constate que le courant enregistré pour le dégagement d'hydrogène est très important sur l'électrocatalyseur conducteur comparé au non conducteur. Parce que le dégagement d'hydrogène est directement en relation avec la formation d'hydrogène chimisorbé, on en déduit que la formation de l'hydrogène chimisorbé est également plus importante sur l'électrocatalyseur conducteur  $\text{Pd/SnO}_2\text{:F}$ .

Nous avons également comparé le dégagement de l'hydrogène sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F et sur une poudre micrométrique (1-1,5 μm) de Pd, tous emprisonnés dans le CVR. Le résultat est donné dans la **figure 45**.

**Figure 45.** Courbes I(E) de la réaction de dégagement d'hydrogène, en fonction de la composition de l'électrode,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , pH = 5.



On enregistre des courants beaucoup plus grands sur la poudre de palladium comparé à l'électrocatalyseur conducteur. En effet, le palladium est l'un des métaux noble à très faible surtension de dégagement d'hydrogène.

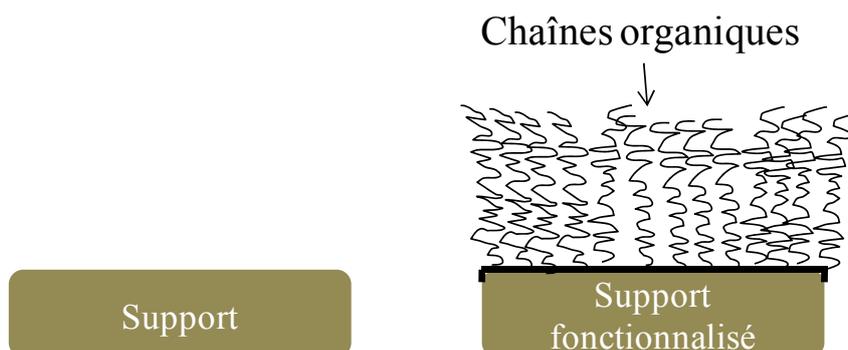
## 10 Mesure d'angle de contact

Cette partie est consacrée à la mesure de l'angle de contact que fait une goutte d'eau avec une surface plane de poudre préalablement modifiée par une solution aqueuse d'acide carboxylique et séchée. Rappelons que cette modification est appelée fonctionnalisation de la surface. Le but ici est de voir si oui ou non il y a fonctionnalisation et si en fonction de l'acide carboxylique utilisé pour modifier la surface on observe un changement de l'angle de contact. Les formules développées des différents acides carboxyliques utilisés pour modifier la surface sont données dans le **tableau 7**.

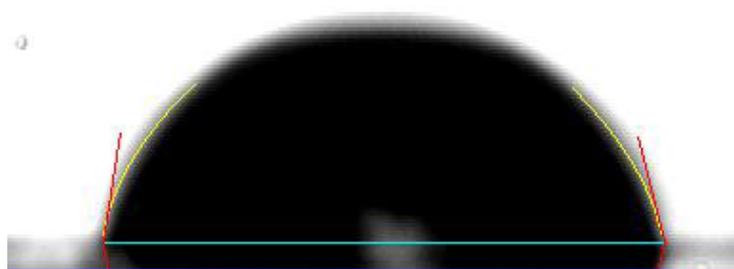
Avant d'utiliser la méthode de mesure d'angle de contact sur nos poudres, nous avons d'abord cherché à vérifier si l'idée de mesurer des angles de contact sur une poudre est valide, car cette méthode est généralement utilisée pour caractériser des films et des matériaux solides plans [192]. Nous nous sommes donc procuré des poudres commerciales chimiquement modifiées par des chaînes organiques. Il s'agit de gels de silice greffée bien connus, utilisé en

chromatographie liquide comme phase stationnaire pour la séparation des composés. Le gel de silice (silice) est par nature très hydrophile, avec une surface recouverte de groupements silanols. Les modifications classiques mettent à profit la réactivité des fonctions silanols présentes en surface pour fixer des molécules organiques par des liaisons covalentes. Le gel de silice ainsi modifié devient assimilable à un liquide immobilisé, et la séparation met en jeu les coefficients de partage. Ces phases greffées, dont la polarité peut être ajustée avec précision, sont à l'origine de la chromatographie de partage à polarité de phase inversée. Pour la vérification de la mesure des angles de contact sur les poudres modifiées, les tests sont effectués sur des gels de silice comportant quatre différents greffons : alkyles  $C_4$  et  $C_{18}$ , c'est-à-dire des groupements alkyles à 4 et 18 atomes de carbone, un groupement amine en position 3 et un groupement diol. Les deux premiers sont hydrophobes, donc très apolaires et les deux derniers sont polaires. Le **schéma 8** donne une vue très simplifiée d'une surface modifiée par des chaînes organiques.

**Schéma 8.** Modèle d'une surface de support fonctionnalisée par des chaînes organiques.

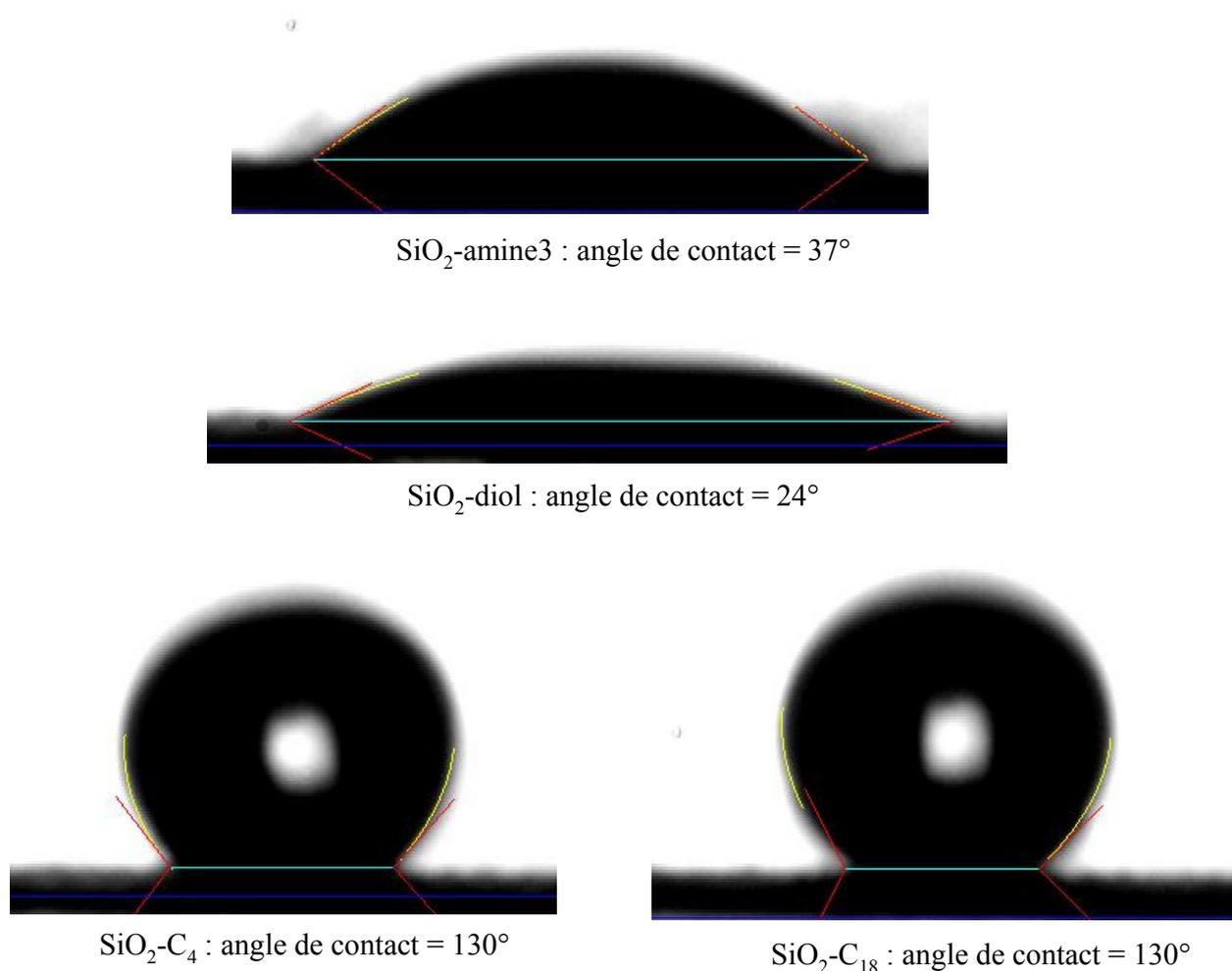


Les images donnant l'étalement de la goutte d'eau une fois en contact avec la surface modifiée sont représentées ci-dessous. Comme décrit dans la partie expérimentale, la surface plane de la poudre sur laquelle tombe la goutte d'eau est préparée en déposant la poudre sur un film adhésif, hydrophobe. Le test de goutte d'eau sur ce film donne un angle de contact de  $80^\circ$ . Ce test nous a servi de blanc.



**Figure 46.** Image de l'angle de contact mesuré sur la colle adhésive :  $80^\circ$ .

Les résultats des mesures d'angle de contact sur les poudres commerciales sont donnés par les images (**figure 47**), et résumées dans le **tableau 17**. Ces résultats montrent que l'angle de contact est bien fonction des chaînes organiques en surface. Comme l'on pouvait s'y attendre on mesure des angles très grands sur les poudres à chaînes hydrophobes, c'est-à-dire le C<sub>4</sub> et le C<sub>18</sub>, et des angles de faibles valeurs pour les chaînes hydrophiles, amine et diol. On n'observe aucune différence entre l'angle du C<sub>4</sub> et celui du C<sub>18</sub> ; cela suppose qu'à partir de quatre carbones la longueur de la chaîne suffit pour recouvrir entièrement la surface du support. La goutte d'eau ne fera donc pas de différence entre le C<sub>4</sub> et le C<sub>18</sub>. Comparant les surfaces alkyle-amine et alkyle-diols, on mesure un plus grand angle de contact sur le greffon amine. Cette différence trouve son explication dans les polarités des deux groupements fonctionnels ; les amines sont moins polaires que les diols [206], donc plus hydrophobes.



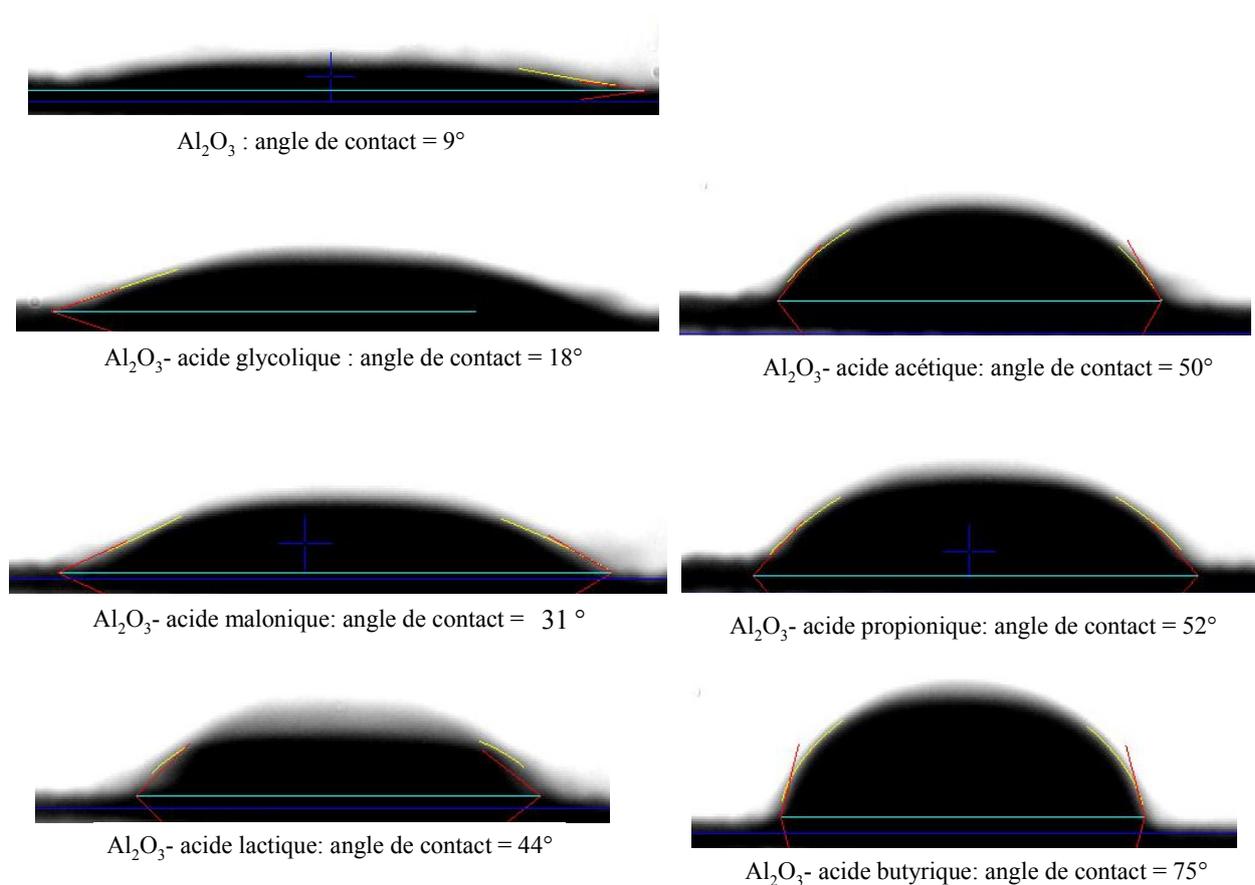
**Figure 47.** Images d'angles de contact mesurés sur des poudres commerciales de SiO<sub>2</sub> modifiées avec une amine3, un diol, un alkyl C<sub>4</sub> et C<sub>18</sub>.

**Tableau 17.** Valeurs des angles de contact mesurés sur SiO<sub>2</sub> modifiée avec différentes chaînes organiques.

Chaînes de fonctionnalisation	Angle de contact (°)
Film (colle)	80
SiO <sub>2</sub> -amine3	37
SiO <sub>2</sub> -diol	24
SiO <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	130
SiO <sub>2</sub> -C <sub>18</sub>	130

La conclusion que l'on peut tirer de ces mesures est qu'il est possible d'utiliser la technique d'angle de contact pour tester l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité de la surface d'une poudre. On montre également qu'il est possible d'utiliser cette technique pour prouver qu'une surface est fonctionnalisée, et aussi dans certains cas pour faire la différence entre des greffons de nature différente.

Nous pouvons donc appliquer cette méthode pour caractériser les poudres modifiées de SnO<sub>2</sub>:F et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'alumine intervient pour une étude de comparaison. Il est bien connu dans la littérature que les acides carboxyliques ont une forte interaction avec l'alumine. Dans le laboratoire, des études de fonctionnalisation de l'alumine par des acides carboxyliques ont été réalisés par Cirtiu et al. [73]. Il a montré par des mesures d'infrarouge que la surface de l'alumine peut être recouverte de chaînes organiques d'acides carboxyliques. En ce qui concerne l'oxyde d'étain, son interaction avec les acides carboxyliques est moins décrite dans la littérature. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux sur les mesures d'angles de contact portant sur l'alumine ou l'oxyde d'étain modifié par les acides carboxyliques. Les angles de contacts mesurés sur l'alumine fonctionnalisée sont représentés dans les images suivantes (**figure 48**) et les valeurs sont résumées dans le **tableau 18**.



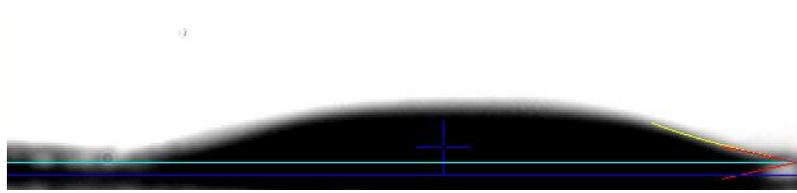
**Figure 48.** Images d'angles de contact mesurés sur des poudres de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fonctionnalisées avec différents acides carboxyliques.

**Tableau 18.** Tableau résumant les angles de contact mesurés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiée avec différents acides carboxyliques.

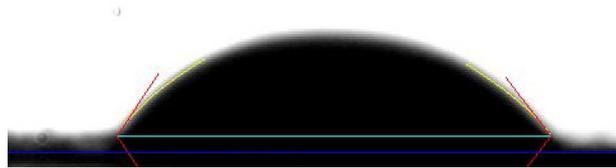
Acide de fonctionnalisation	Angle de contact (°)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Acétique	50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Glycolique	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lactique	44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Malonique	31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Propionique	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Butyrique	75

Au travers de ces images on constate que l'angle de contact varie en fonction de l'acide carboxylique utilisé pour modifier la surface de l'alumine. Sur la surface d'alumine sans modification, on mesure un angle de 9°, ce qui démontre qu'on a une surface très hydrophile.

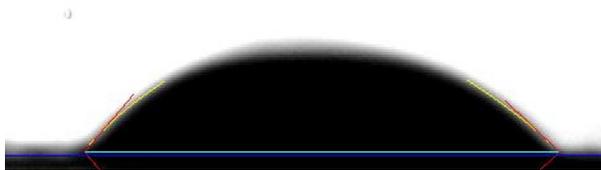
En effet, la surface de l'alumine est très hydroxylée, ce qui est à l'origine de cette affinité pour l'eau. Pour l'alumine modifiée l'évolution de l'angle de contact suit la séquence suivante : glycolique < malonique < lactique < acétique  $\leq$  propionique < butyrique. Cette séquence donne l'évolution de la polarité de la surface modifiée en fonction de l'acide. Il est bien connu que l'acide carboxylique se fixe à la surface de l'alumine par sa fonction carboxylique soit en formant une liaison monodentate ou bidentate. Comme le groupement carboxylique est le dénominateur commun de tous ces acides, la différence ne peut provenir que de la chaîne latérale. Les chaînes latérales des acides glycolique, malonique, lactique, acétique, propionique et butyrique sont composées des groupements  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  respectivement. En considérant ces différentes chaînes, on constate que la polarité croît dans le sens  $-\text{CH}_2-\text{COOH} < -\text{CH}_2-\text{OH} < \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} < \text{CH}_3- < \text{CH}_3-\text{CH}_2 < \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ . Comme l'acide malonique comporte deux groupements carboxyliques équivalents, les deux seront susceptibles de se fixer sur la surface du support ce qui conduira à la formation d'une surface moins polaire par rapport à celle de la chaîne  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ . On voit donc que les valeurs d'angle de contact respectent l'ordre de polarité croissante. La goutte d'eau détecte exactement en surface les différentes chaînes, ce qui crée la différence dans les valeurs d'angle de contact. Les résultats des mesures d'angle de contact sur le dioxyde d'étain dopé au fluor sont donnés par les images suivantes (**figure 49**).



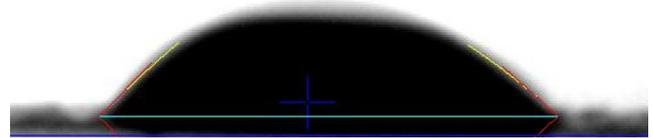
SnO<sub>2</sub> : angle de contact = 13°



SnO<sub>2</sub>:F: angle de contact = 47°



SnO<sub>2</sub>:F - acide glycolique : angle de contact = 44°



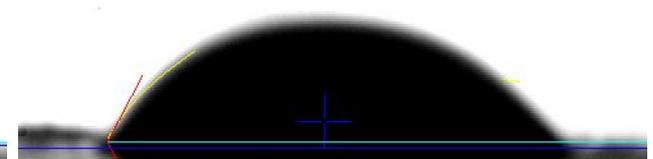
SnO<sub>2</sub>:F - acide malonique: angle de contact = 45°



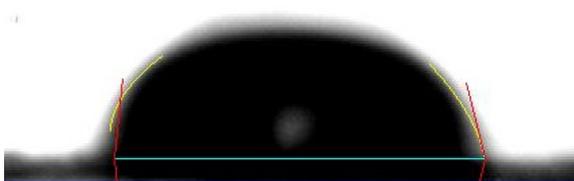
SnO<sub>2</sub>:F - acide lactique: angle de contact = 49°



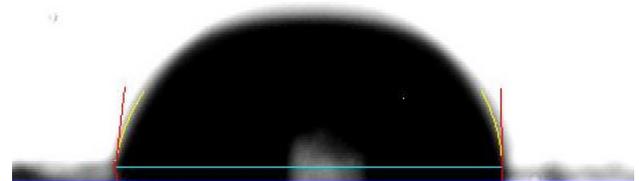
SnO<sub>2</sub>:F - acide acétique: angle de contact = 60°



SnO<sub>2</sub>:F - acide propionique: angle de contact = 62°



SnO<sub>2</sub> - acide butyrique: angle de contact = 84°



SnO<sub>2</sub>:F - acide butyrique: angle de contact = 86°

**Figure 49.** Images d'angles de contact mesurés sur des poudres de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F fonctionnalisées avec différents acides carboxyliques.

**Tableau 19.** Tableau résumant les angles de contact mesurés sur SnO<sub>2</sub>:F modifié avec différents acides carboxyliques.

Acides de fonctionnalisation	Angle de contact (°)
SnO <sub>2</sub>	13
SnO <sub>2</sub> :F	47
SnO <sub>2</sub> :F-Acétique	60
SnO <sub>2</sub> :F-Glycolique	44
SnO <sub>2</sub> :F-Lactique	49
SnO <sub>2</sub> :F-Malonique	45
SnO <sub>2</sub> :F-Propionique	62
SnO <sub>2</sub> :F-Butyrique	86
SnO <sub>2</sub> -Butyrique	84

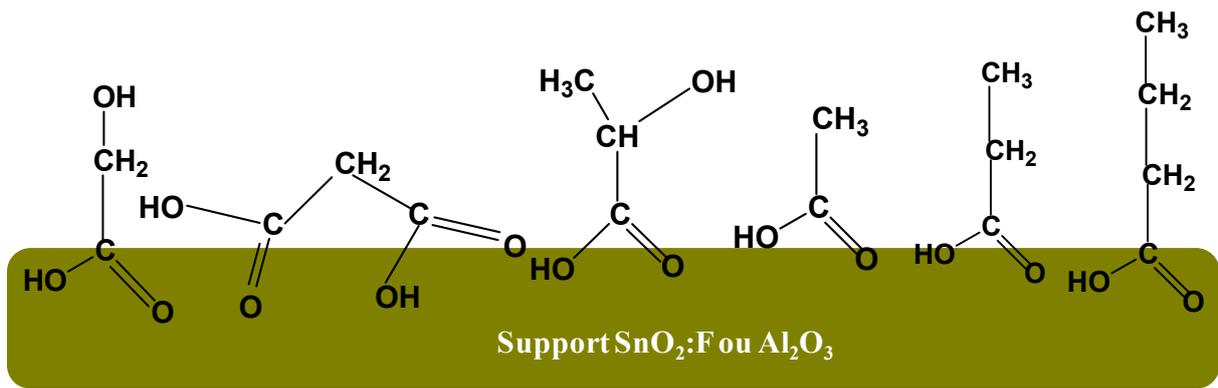
En comparant l'angle de contact mesuré sur le dioxyde d'étain non dopé (13 °) avec celui mesuré sur le dioxyde d'étain dopé au fluor (47 °), on remarque que la présence du fluor rend l'oxyde un peu plus hydrophobe. La création de surface hydrophobe par le fluor est bien connue dans la littérature. La fluoration de surface de polymères trouve des applications technologiques dans plusieurs domaines tels la microélectronique, les biomatériaux, le textile. En effet, la fluoration conduit à l'obtention de surfaces super hydrophobes, ayant une faible constante diélectrique, une grande inertie, surtout vis-à-vis de l'eau. L'addition du fluor permet au polyméthacrylate de méthyle d'acquérir une transparence optique très grande [207]. Les matériaux super hydrophobes sont semblables au téflon ; ils sont utilisés dans la fabrication de vitres et sous forme de films pour protéger contre le mouillage et la corrosion [208].

Une fois que le dioxyde d'étain dopé au fluor est modifié par les différents acides carboxyliques, on observe une variation de la valeur de l'angle de contact en fonction de l'acide. On obtient la même séquence de valeurs d'angle de contact que pour l'alumine: glycolique ≤ malonique < lactique < acétique < propionique < butyrique. On constate donc que, comme pour l'alumine, la valeur de l'angle de contact croit dans le sens de la polarité des chaînes latérales de l'acide carboxylique en surface. C'est une preuve que la surface de l'oxyde d'étain est fonctionnalisée par les différents acides carboxylique, cette fonctionnalisation se fait comme pour l'alumine à l'aide du groupement carboxylique.

En comparant les deux supports, l'alumine et le dioxyde d'étain dopé on peut dire que leur fonctionnalisation par des acides carboxyliques dépend plus de l'acide carboxylique que de la

nature du support. Lors de la fonctionnalisation du support par l'acide glycolique les valeurs des angles de contact démontrent que les groupements hydroxyles de l'acide glycolique pointent à la surface du support lui conférant un caractère hydrophile. L'acide malonique comporte deux fonctions carboxyliques équivalentes susceptibles de se fixer. Pour un diacide terminal à chaîne carbonée plus longue, les deux fonctions carboxyliques se lieront à la surface du support pour offrir une surface entièrement hydrophobe. Pour l'acide lactique on a une tendance mixte. Cette mixité est due à la coexistence du groupement hydrophile OH et du groupement hydrophobe CH<sub>3</sub>. La valeur de l'angle de contact va dépendre de quel groupement des deux est plus en surface. Dans la mesure où l'un des groupements est plus en surface la valeur de son angle de contact va être affectée par sa proximité à l'autre groupement. Sur les deux supports il est difficile de dire quel groupement est plus en surface. L'angle de contact augmente de l'acide acétique à l'acide butyrique sur les deux supports, ce qui signifie que les surfaces deviennent de plus en plus hydrophobes lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne alkyle. Cela implique que dans le cas de ces trois acides, ce sont les chaînes alkyles qui pointent à la surface des supports, ainsi plus la chaîne alkyle est longue plus la goutte d'eau détecte une surface hydrophobe.

Sur la base de cette analyse nous avons proposé le modèle de représentation ci-dessous dans l'interaction des acides carboxyliques avec la surface des supports (**schéma 9**).



**Schéma 9.** Modèle de fixation des différents acides carboxyliques sur les supports  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .

Ici, nous avons choisi de représenter ce modèle avec la fonction carboxylique protonée, mais il reste le même dans la représentation avec le carboxylate. On peut donc dire que la technique de mesure des angles de contact est une technique adaptée pour sonder les modifications de surface d'une matrice en poudre.

# **Chapitre 4**

**Effet de la conductivité du support ( $\text{SnO}_2$ ) des nanoagrégats  
métalliques sur l'HEC**

## Introduction

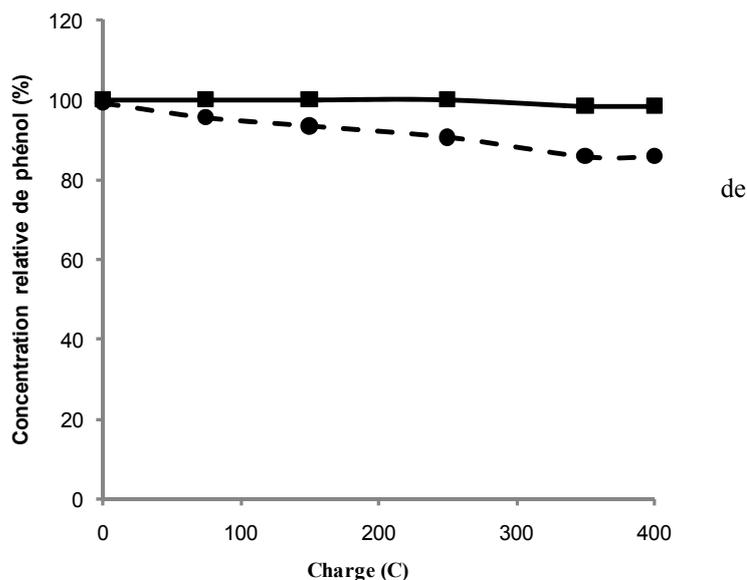
La polarisation de l'électrode est à l'origine de la production d'hydrogène chimisorbé, et c'est le nombre de particules métalliques polarisées qui détermine le nombre de sites actifs pour l'hydrogénation de la molécule cible. Nous savons en effet qu'il est plus facile de polariser électriquement un matériau conducteur qu'un matériau isolant. Dans ce chapitre nous étudions l'effet de la conductivité du support sur l'HEC. Pour cela, nous comparons les résultats d'hydrogénation sur un électrocatalyseur conducteur et ceux d'un électrocatalyseur non conducteur. La faisabilité de cette étude est rendue possible par la conception d'une électrode qui permet un bon contact électrique des poudres avec une source de courant. Les différents électrocatalyseurs utilisés pour cette étude sont obtenus par les méthodes de synthèse sol-gel, imprégnation et déposition physique. L'interprétation des résultats a été faite en se basant sur les caractéristiques physiques et chimiques des électrocatalyseurs décrites dans la partie caractérisation. La molécule à hydrogéner dans cette étude est le phénol. Un autre paramètre décisif qui a été exploré pour compléter cette étude est l'adsorption du phénol sur les électrocatalyseurs.

## 1 HEC du phénol avec des électrocatalyseurs obtenus par sol-gel

### 1.1 Effet de la conductivité, HEC sur Pd/SnO<sub>2</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenus à 400 °C

Avant d'étudier l'effet de nos électrocatalyseurs sur l'HEC, nous établissons une base de comparaison qui permettrait de mieux percevoir la performance des différents catalyseurs obtenus par les trois méthodes de synthèse. Cette base est établie en réalisant séparément l'HEC du phénol sur des particules micrométriques (1-1.5µm) de palladium et sur le support seul. La **figure 50** présente les résultats d'HEC du phénol sur des particules micrométriques (1-1,5 µm) de Pd, et sur une poudre de SnO<sub>2</sub>. Dans nos conditions expérimentales, une hydrogénation quantitative du phénol en cyclohexanone (étape intermédiaire) nécessite 104 C et la transformation complète du phénol en cyclohexanol nécessite 155 C.

**Figure 50.** HEC du phénol, en fonction la quantité de charge sur les poudres de SnO<sub>2</sub> 400 °C (■) et de Pd (●), tampon acide acétique 0.5 M, pH 5 ; I = 20 mA.



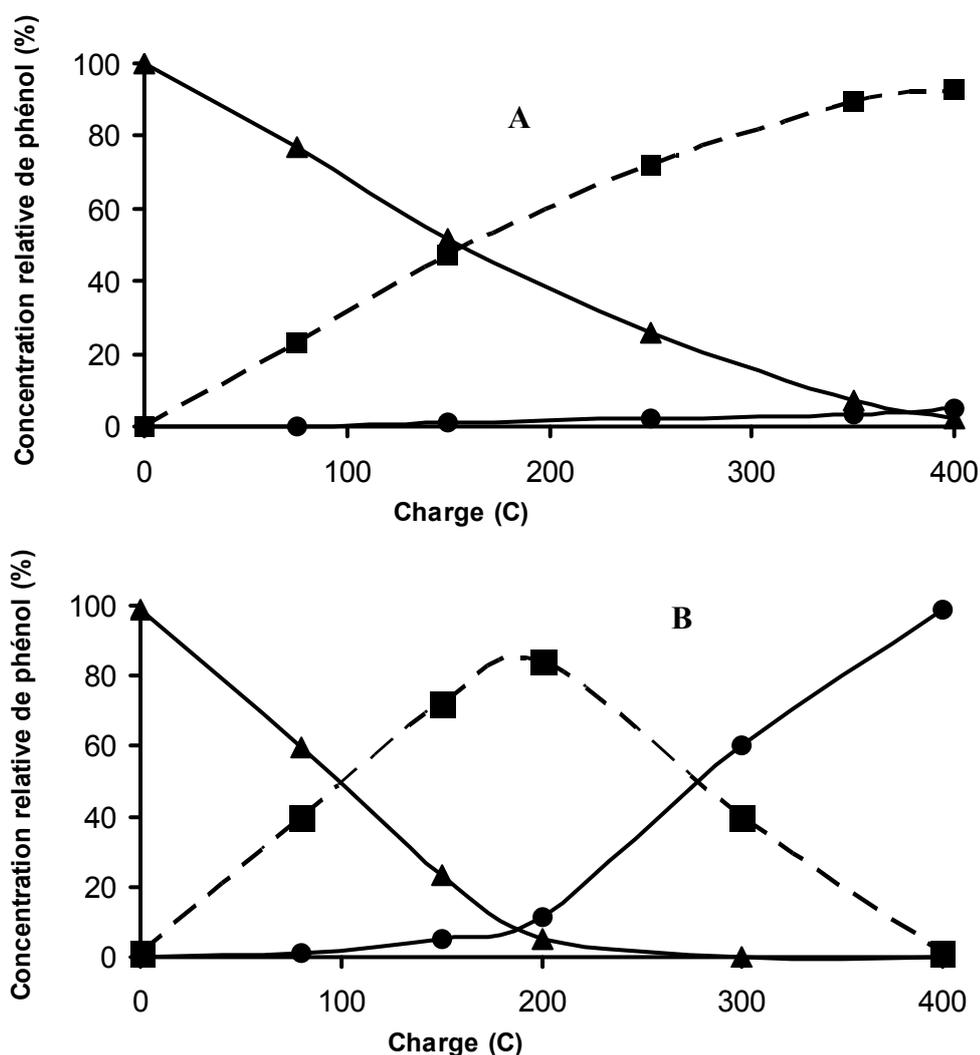
Il n'y a pas d'hydrogénation du phénol sur une électrode de SnO<sub>2</sub>, et l'hydrogénation sur les particules micrométriques de Pd conduit à la formation de seulement 11% de cyclohexanone après 400 C. On constate donc que le rendement coulombique de l'HEC du phénol sur des particules pures de Pd est très faible. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce résultat. La première se situe au niveau de l'adsorption. Il a été démontré par Ménard et al [73] que l'adsorption du phénol sur des particules micrométriques de Pd est très faible ; ils ont en outre montré, dans l'HEC du phénol sur des particules de Pd, que l'étape d'adsorption est l'étape cinétiquement déterminante. La faible efficacité sur les particules de Pd est donc due à la faible adsorption du phénol qui limite le processus d'HEC. De plus, comme représenté sur la **figure 45**, la réaction de dégagement d'hydrogène sur Pd est très quantitative. Etant donné que cette réaction de dégagement est compétitive avec la réaction d'hydrogénation, si elle devient trop rapide le processus d'hydrogénation sera moins efficace, c'est donc l'autre raison qui explique la faible efficacité d'HEC sur Pd.

Sur SnO<sub>2</sub> seul, le résultat montre que le processus d'hydrogénation ne fonctionne pas du tout ; ce résultat est attendu puisque sans métal catalytique il n'y a pas de production d'hydrogène chimisorbé. Ainsi, même si on admet que le phénol est bien adsorbé sur l'oxyde, l'hydrogénation ne peut pas avoir lieu à cause de l'absence d'hydrogène chimisorbé.

Si nous supposons que l'adsorption du phénol a bien lieu sur SnO<sub>2</sub> comme c'est le cas par exemple sur l'alumine et d'autres types de matrices inorganiques comme BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> [48], il devient intéressant de trouver le bon matériau d'électrode qui combine à lui seul la production d'hydrogène chimisorbé et une bonne adsorption de la molécule cible. C'est ce qui motive les différents efforts dans le développement de nouveaux matériaux prenant en compte

toutes les étapes de l'HEC. Ce test sera considéré comme un blanc dans notre étude, la déduction de la performance de l'électrocatalyseur se fera par la comparaison des résultats avec celui obtenu avec le Pd pur.

L'effet de la conductivité a été étudié en comparant les résultats d'hydrogénation du phénol sur Pd/SnO<sub>2</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub>:F (**figure 51**), tous obtenus après 4h de calcination à 400 °C. Comme démontré au chapitre de caractérisation, ces deux électrocatalyseurs ont les mêmes caractéristiques en dehors de leur résistivité électrique. Pd/SnO<sub>2</sub> est non conducteur alors que Pd/SnO<sub>2</sub>:F est conducteur (**tableau 16**).



**Figure 51.** HEC du phénol sur (A) Pd/SnO<sub>2</sub> et sur (B) Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction de la quantité de charge : (▲) phénol, (■) cyclohexanone et (●) cyclohexanol ; tampon acide acétique 0.5 M, pH 5 ; I = 20 mA.

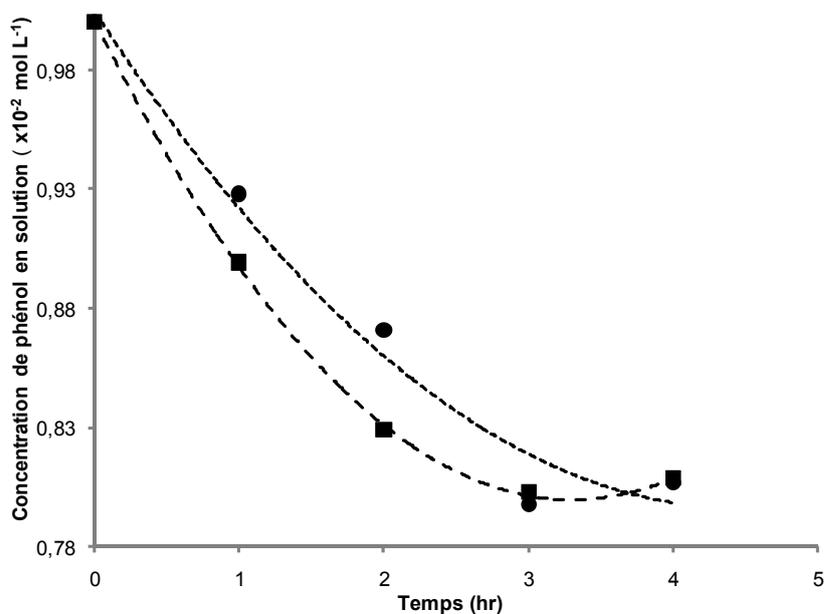
Ces résultats montrent que:

(i) le support joue un rôle clé dans le processus de l'HEC, parce que sa présence en même temps que celui des nanoparticules de Pd conduit à l'augmentation de l'efficacité d'hydrogénation par rapport à celles obtenues sur Pd ou SnO<sub>2</sub> seuls. Ceci est liée à l'adsorption de la molécule cible, à proximité de la l'hydrogène chimisorbé, produit sur les nanoparticules de Pd. Ces positions situées à l'interface entre la matrice et les nanoparticules métalliques ont été appelés « points adliénation » par Maxted et Ali [45]. L'adsorption est donc une étape cruciale dans le processus d'HEC parce que sans la matrice, l'efficacité est marginale (**figure 50**), 11% de disparition du phénol); nous pouvons également dire que l'adsorption de la MOI prend place sur la matrice. Les mêmes conclusions ont été signalées par Ménard et al [73] lorsque Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été utilisé comme catalyseur.

(ii) l'électrocatalyseur Pd/SnO<sub>2</sub> conduit principalement à la formation de cyclohexanone, alors que Pd/SnO<sub>2</sub>:F mène à 100% de cyclohexanol, le produit final pour la même quantité de charge coulombique équivalente à 400 C.

Avant de tirer une conclusion, compte tenu de l'importance du phénomène d'adsorption de la molécule cible, il est important de comparer les pouvoirs d'adsorption des deux catalyseurs pour le phénol. Pour cela nous avons étudié la vitesse d'adsorption du phénol sur les deux catalyseurs en fonction du temps (**figure 52**).

**Figure 52.** Diminution de la concentration (par GC) du phénol dans la solution due à l'adsorption de celui-ci sur : (■) Pd/SnO<sub>2</sub> et sur (●) Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction du temps.

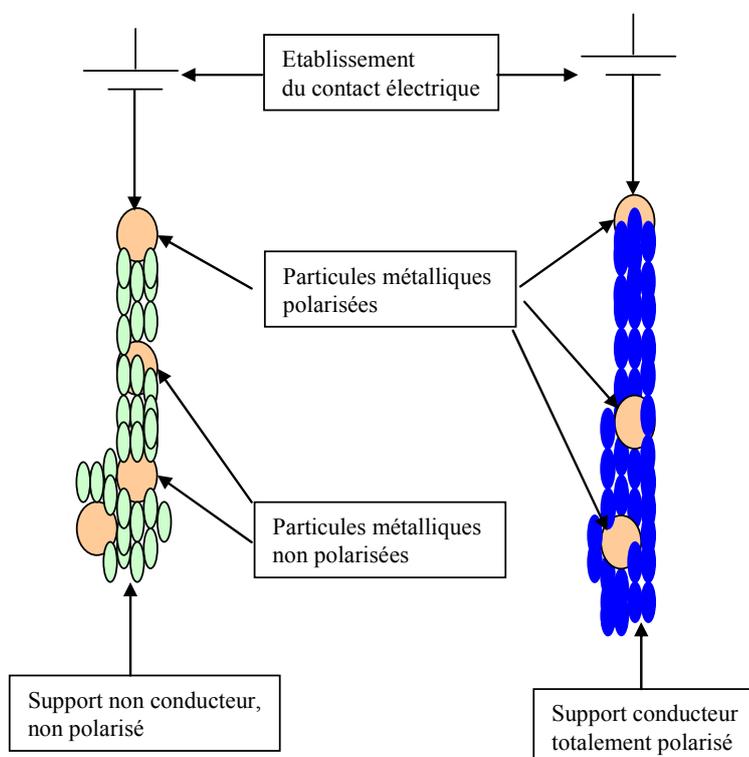


La **figure 52** montre que la concentration du phénol diminue au contact des supports, ce qui traduit son adsorption. Globalement, la vitesse d'adsorption du phénol est similaire sur les

deux catalyseurs, ce qui signifie que l'adsorption du phénol sur les deux catalyseurs est similaire, à l'erreur expérimentale près. Le fait que l'on ait une plus grande efficacité d'HEC sur l'électrocatalyseur conducteur (**figure 51**) ne provient donc pas d'une plus grande capacité à adsorber le phénol. Ce qui permet de dire que la conductivité du support des nanoagrégats contribue à l'amélioration de l'efficacité de la réaction.

L'activité catalytique de Pd/SnO<sub>2</sub>:F dans le CVR s'explique par la polarisation simultanée de toutes les particules métalliques en surface, entre les particules et dans les pores des particules du support conducteur, ce qui offre une grande surface active pour une effective production d'hydrogène chimisorbé, c'est-à-dire la création d'un grand nombre de points d'adliénation. La compréhension de l'effet de la conductivité dans le fonctionnement du processus d'HEC est donnée par le **schéma 10**.

**Schéma 10.** Différence de polarisation entre un support conducteur et non conducteur lorsqu'un courant électrique est appliqué.



Dans le **schéma 10**, on a représenté la différence qui existe entre un support conducteur et un support non conducteur. Lorsqu'un contact électrique est établi entre une source de courant (galvanostat) et la cathode (CVR + 200 mg de catalyseur), le support conducteur est totalement polarisé, alors que le non conducteur ne l'est pas. Ainsi, dans le support conducteur toutes les nanoparticules du métal catalytique qui y sont dispersées sont simultanément polarisées, ce qui conduit à une production d'hydrogène chimisorbé à chaque point où se trouve une particule métallique. Pour le support non conducteur, l'hydrogène

chimisorbé est produit uniquement sur les particules métalliques polarisées, c'est à dire directement en contact avec le CVR, les autres particules sans contact direct avec la source de courant (dans les pores, entre ou recouverts par des grains du support) n'intervenant pas. Statistiquement, il y aura donc moins de points d'adliénation, c'est-à-dire moins de sites actifs dans le catalyseur non conducteur.

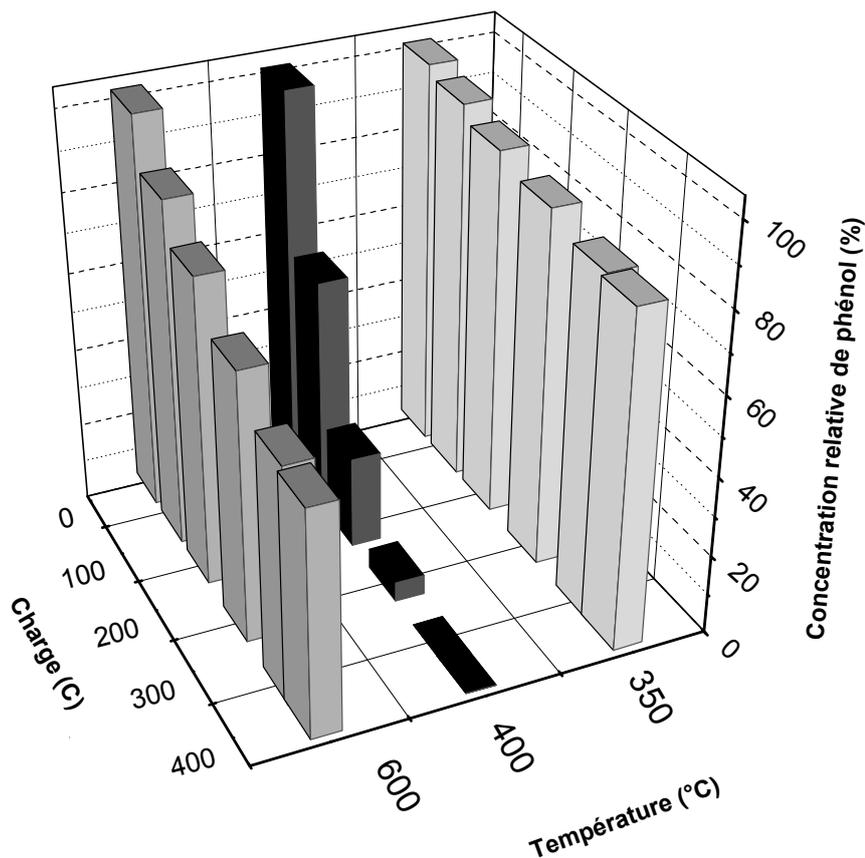
Cette constatation s'appuie sur l'étude du dégagement d'hydrogène sur les deux catalyseurs Pd/SnO<sub>2</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub>:F réalisée par voltampérométrie (Chapitre 3). La **figure 44** montre clairement que la quantité d'hydrogène dégagée sur le catalyseur conducteur est très grande comparée à celle sur le non conducteur. Par exemple, en se plaçant à -600 mV, le courant enregistré sur le conducteur est au moins 5 fois plus important.

Ainsi, en plus de l'adsorption de la molécule cible qui est connu comme étape déterminante, il faut inclure la conductivité de la matrice supportant les particules métalliques comme paramètre influençant l'efficacité de l'HEC.

Dans l'HEC du phénol sur les deux catalyseurs, on peut remarquer qu'après 400 C, on forme uniquement de la cyclohexanone sur le non conducteur, alors que sur le conducteur on forme le cyclohexanol (**figure 51**). On pourra donc exploiter cet aspect sélectif de la réaction d'HEC du phénol en fonction du catalyseur. Toutefois, il est possible d'obtenir uniquement la cyclohexanone avec le catalyseur conducteur en arrêtant la réaction après avoir passé 200 C.

## **1.2 HEC du phénol en fonction de la température de calcination de l'électrocatalyseur conducteur**

Comme présenté dans le **tableau 16**, la conductivité des électrocatalyseurs varie avec la température de préparation des poudres de Pd/SnO<sub>2</sub>:F ainsi, il nous a paru intéressant d'étudier l'effet de cette température sur l'HEC du phénol. Trois températures de calcination sont considérées pour cette étude: 350, 400, et 600 °C avec un temps de calcination de quatre heures. Les résultats d'HEC sur les trois catalyseurs sont représentés sur la **figure 53**.

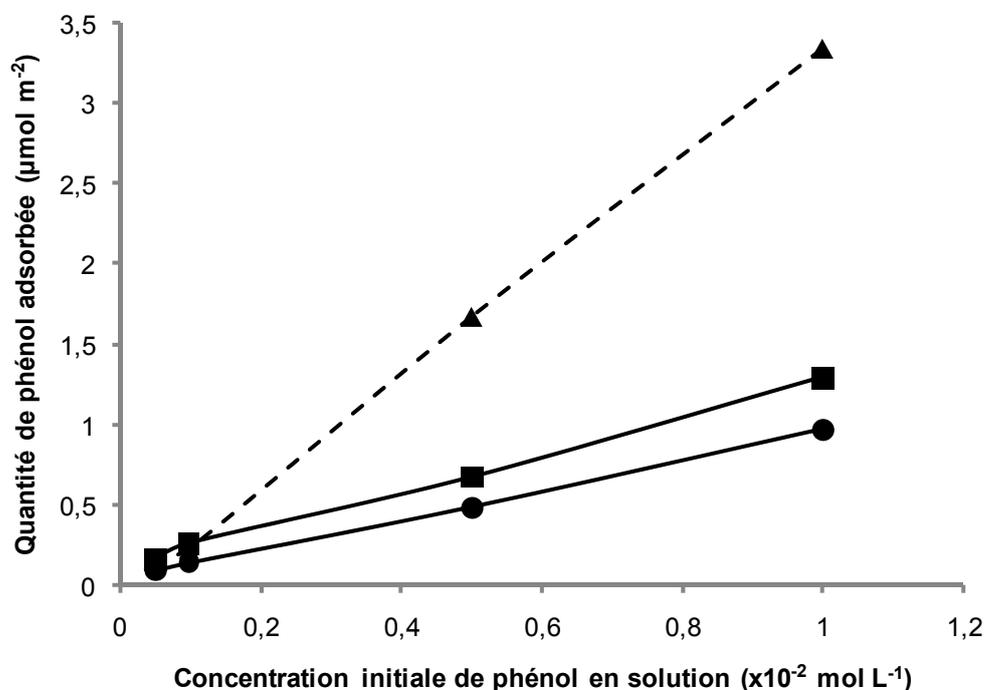


**Figure 53.** HEC du phénol sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F en fonction de la température de calcination (350, 400 et 600 °C, 4h) et de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.

Ces résultats démontrent que l'efficacité de l'HEC dépend de la température de calcination de l'électrocatalyseur. De 350 à 400 °C, on note une forte augmentation de l'activité électrocatalytique des catalyseurs. Si le premier catalyseur (350 °C) conduit à la formation de moins de 15% de cyclohexanone, avec le deuxième (400 °C), 100% de cyclohexanol sont obtenus. À 600 °C, on observe une importante diminution de l'efficacité du catalyseur puisque seulement 25% de cyclohexanone sont formés après 400 C. Il est important de noter que ces différences ne sont pas dues à la variation de la forme chimique (Pd ou PdO) des agrégats métalliques de palladium au départ avant l'HEC, puisque les diffractogrammes de Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenus après le conditionnement électrochimique (**figure 17**), ont montré qu'après polarisation de 50 C tout l'oxyde de palladium est réduit en palladium métallique. Ainsi, quelque soit la température de calcination, c'est uniquement la forme métallique du palladium qui existe sur l'électrode durant le processus d'HEC.

Comme nous venons de le démontrer, augmenter la conductivité d'un support contribue à rendre le catalyseur plus performant; on devrait donc s'attendre à une augmentation de l'efficacité d'hydrogénation avec un catalyseur calciné à 600 °C puisque la conductivité croît

quand on élève la température de calcination (**tableau 16**). Pour comprendre le résultat, il est important de prendre en compte les différentes caractérisations MEB, BET, ATG/DSC, IR effectuées sur les électrocatalyseurs en fonction de la température. Les caractérisations MEB résumées par la **figure 32** et le **tableau 10** montrent que la morphologie des poudres est très sensible à la température de calcination, ceci étant traduit par la croissance de la taille des particules de 350 à 600 °C. Les mesures BET montrent que la surface spécifique du catalyseur passe de 108 à 24 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> quand on passe d'une température de calcination de 350 °C à 600 °C (**tableau 8**). Au niveau composition chimique des électrocatalyseurs avec la température, les analyses ATG/ATD et IR (**figures 25** et **26**) ont montré qu'à 350 °C le catalyseur contient encore des résidus organiques, ce qui s'est d'ailleurs traduit par la non conductivité de cet électrocatalyseur. A 400 °C, le catalyseur ne contient plus de résidus organiques, mais cette fois-ci sa surface est totalement recouverte de groupements hydroxyles. Lorsque l'on calcine à 600 °C, le catalyseur est totalement dépourvu de résidus organiques ainsi que de groupements hydroxydes. Comme l'adsorption est un phénomène de surface, elle sera affectée par ces variations physiques et chimiques de l'électrocatalyseur. Pour le prouver nous avons effectué des mesures d'isothermes d'adsorption pour connaître l'affinité du phénol avec les différentes surfaces. Tenant compte de la surface spécifique des différents catalyseurs, les isothermes d'adsorption sont représentées sur la **figure 54**.



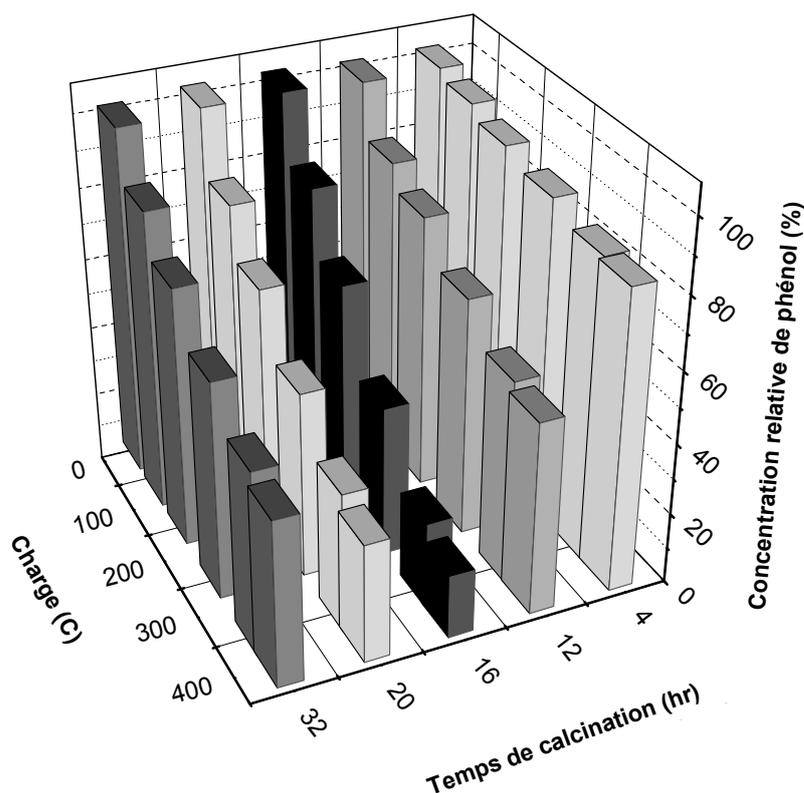
**Figure 54.** Isothermes d'adsorption du phénol sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F en fonction de la concentration initiale de phénol et de la température de calcination : (●) 350 °C, (■) 400 °C and (▲) 600 °C.

On remarque que le pouvoir d'adsorption du phénol par l'électrocatalyseur varie avec la température de préparation. Ces isothermes sont de type Henry, c'est-à-dire que la variation de la quantité de molécules adsorbées par  $\text{m}^2$  de catalyseur en fonction de la concentration est traduite par une droite. L'adsorption du phénol est pratiquement similaire sur les électrocatalyseurs obtenus à 350 et 400 °C, alors que celle sur le catalyseur à 600 °C est plus forte. En considérant une concentration de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , l'adsorption est au moins trois fois plus grande sur l'électrocatalyseur obtenu à 600 °C.

En faisant le parallèle entre les isothermes d'adsorption et les résultats d'HEC, on remarque que la forte adsorption du phénol sur l'électrocatalyseur calciné à 600 °C n'est pas traduite par une grande efficacité d'hydrogénation, alors que le moyen pouvoir d'adsorption du catalyseur 400 °C conduit à une hydrogénation totale du phénol. Il devient donc évident que l'adsorption du phénol sur l'électrocatalyseur calciné à 600 °C est trop forte et ainsi inhibe l'HEC. Cette forte adsorption du phénol bloque les sites d'adsorption (pas de désorption, donc pas de place pour de nouvelles molécules de phénol) de telle sorte que la grande partie de l'hydrogène chimisorbé produit n'interagit plus avec le phénol mais se transforme en hydrogène gazeux. La faible performance du catalyseur calciné à 600 °C confirme que l'adsorption est une étape limitante dans le processus d'HEC. Cette même conclusion a été tirée par St-Pierre et al [72] dans le cas de la cyclohexanone lorsqu'ils ont utilisé des chaînes organiques pour modifier *ex situ* la silice. Ce résultat montre qu'il existe une corrélation directe entre l'efficacité de l'HEC et l'adsorption relative de la molécule à hydrogéner. Ainsi, la conductivité de l'électrocatalyseur ne contribuera à améliorer l'hydrogénation que lorsque les meilleures conditions d'adsorption sont réunies.

### **1.3 HEC du phénol, influence du temps de calcination sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F 350 °C**

La variation de l'efficacité d'hydrogénation avec la température de calcination, nous a amené à étudier d'autres conditions de calcination qui pourraient améliorer la performance du catalyseur Pd/SnO<sub>2</sub>:F. Il existe deux façons de modifier les propriétés d'un matériau par la température : on peut soit faire varier la température ou le temps durant lequel on traite le matériau pour une température donnée. C'est ainsi que nous avons choisit de faire varier les temps (4, 12, 16, 20 et 32 heures) de calcination à 350 °C, dans le but de faire tendre les caractéristiques vers ceux du catalyseur obtenu à 400 °C (le plus performant) et d'éviter les caractéristiques du catalyseur obtenu à 600 °C (le moins performant), pour cela nous avons étudié l'effet du temps de calcination (**figure 55**).



**Figure 55.** HEC du phénol sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction du temps de calcination à 350 °C pendant 4, 12, 16, 20 et 32 h ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.

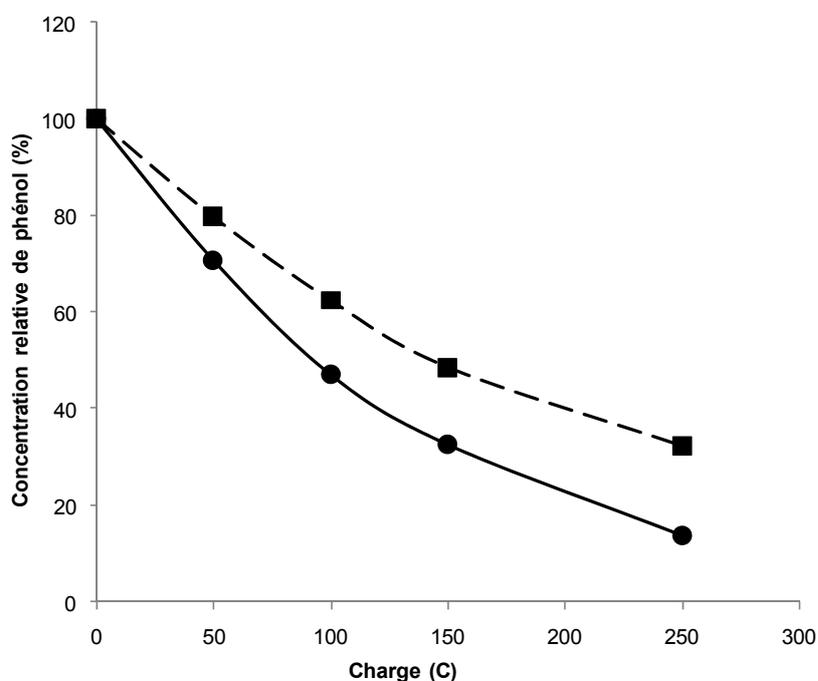
Comme on peut le constater, le temps de calcination influence la performance du catalyseur. L'efficacité de l'hydrogénation varie en fonction du temps de calcination. Lorsque l'on prolonge le temps de calcination de 4 à 12, puis de 12 à 16 heures, on observe une augmentation de la performance du catalyseur. On passe de 20% de transformation du phénol en cyclohexanone à près de 85% pour des temps de calcination de 4 à 16 heures. Pour des temps de calcination plus longs que 16 heures (20 et 32 heures), la performance du catalyseur diminue. Le temps de calcination semble avoir le même effet que la température de calcination sur l'HEC. En variant le temps de calcination, on modifie les propriétés physiques et chimiques du catalyseur ; on assiste respectivement au processus de cristallisation, à l'élimination des résidus organiques, et aux changements morphologiques, en particulier l'augmentation de la taille des particules. À 350 °C, quelque soit le temps de la calcination, l'électrocatalyseur demeure non conducteur, c'est donc uniquement l'étape d'adsorption du phénol qui sera affectée par les changements cités ci-dessus.

A l'aide des électrocatalyseurs sol-gel, nous avons montré que la conductivité du support des nanoagrégats métalliques est un facteur qui augmente la cinétique d'hydrogénation. Pour que

l'effet de la conductivité soit perceptible dans le processus d'hydrogénation, il faut réunir au préalable des conditions optimales pour l'adsorption de la molécule cible. L'obtention d'un électrocatalyseur conducteur par la méthode sol-gel nécessite au moins une température de calcination de 400 °C. En augmentant cette conductivité par une calcination à 600 °C, on entraîne aussi une variation des propriétés chimiques et physiques des particules métalliques et du support SnO<sub>2</sub>:F. C'est pour éviter ces variations que nous avons fait appel à des supports commerciaux ayant des caractéristiques physiques (conductivité, taille de particules) et chimiques bien définies sur lesquels il est possible de déposer des particules métalliques de palladium par imprégnation et par dépôt par vaporisation.

## 2 HEC du phénol sur des électrocatalyseurs obtenus par imprégnation

Les imprégnations d'acétate de palladium sont effectuées sur deux supports presque identiques (**tableau 2**) en dehors de leur conductivité : SnO<sub>2</sub> est non conducteur et SnO<sub>2</sub>:F est conducteur ( $\rho < 5 \Omega\text{cm}$ ). Dans un premier temps, en dehors de l'apport du métal, nous avons suivi le même protocole de traitement thermique (400 °C pendant 4 heures) que dans le cas de l'obtention des électrocatalyseurs par la méthode sol-gel, afin de pouvoir comparer les résultats d'HEC. Les résultats d'HEC sur les deux catalyseurs sont représentés par la variation de la concentration de phénol en solution en fonction de la charge appliquée (**figure 56**).



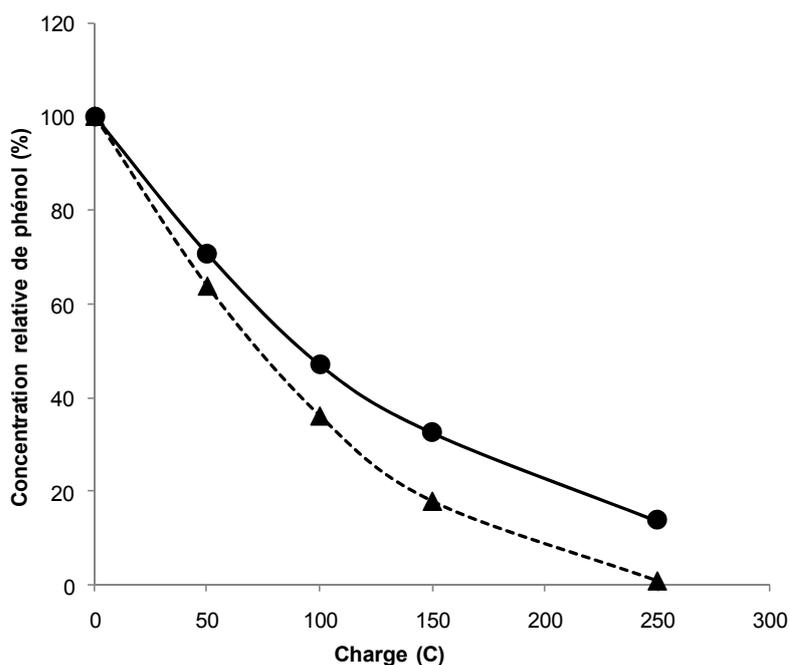
Sur les électrocatalyseurs imprégnés, l'hydrogénation du phénol conduit uniquement à la formation de la cyclohexanone après une quantité de charge de 250 C. On relève une

différence de réactivité sur les deux catalyseurs ; l'électrocatalyseur conducteur est plus performant que le non conducteur.

Ce résultat confirme que la conductivité de la matrice des particules métalliques améliore le processus d'hydrogénation. Le faible rendement général de l'hydrogénation observé avec les électrocatalyseurs obtenus par imprégnation par rapport à la méthode sol-gel sera discuté plus loin dans une comparaison des différentes méthodes de synthèse.

Dans un deuxième temps, l'effet de la température de calcination a également été considéré dans l'obtention des électrocatalyseurs imprégnés. La seconde température considérée est 90 °C (en plus de 400 °C). Après évaporation du solvant d'imprégnation, le catalyseur est gardé à 90 °C pendant une nuit. Les températures de calcination généralement utilisées dans la méthode d'imprégnation sont très basses [132], aussi à cette température on évite tout effet thermique sur les particules de palladium et aussi sur le support. La comparaison de l'efficacité de l'HEC du phénol sur les catalyseurs calcinés à 90 °C et à 400 °C est donnée sur la **figure 57**.

**Figure 57.** HEC du phénol sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F imprégné, en fonction de la température de calcination : (▲) 90 °C, 12h et (●) 400 °C, 4h et en fonction de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.

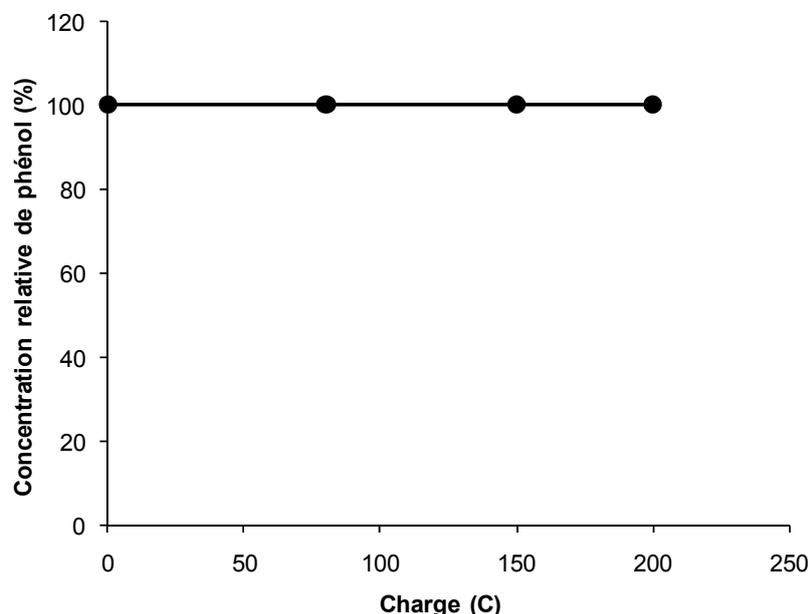


Le séchage du catalyseur à 90 °C conduit à une amélioration de la performance. Comme on n'observe pas un grand changement dans la conductivité du support suivant que l'on sèche à 90 °C ou que l'on calcine à 400 °C (**tableau 16**), on en déduit que la réduction de performance avec l'élévation de la température est lié à une légère variation des propriétés du catalyseur. Cette variation peut provenir de la taille des particules de palladium qui va augmenter avec la température de calcination, autrement, dans la méthode d'imprégnation, les

seules espèces susceptibles de modifier la surface sont les ions acétate provenant du sel de palladium, et l'eau. Avec des particules de petite taille à 90 °C, pour une même masse de catalyseur (200 mg) on aura un plus grand nombre de particules de palladium dans l'électrocatalyseur, c'est-à-dire un plus grand nombre de points d'adliénation lors de la polarisation par rapport au catalyseur calciné à 400 °C. C'est donc ce nombre élevé de points d'adliénation qui justifie l'amélioration du rendement à faible température. En plus de cette raison, les analyses ATG (**figure 25**) ont montré que jusqu'à 400 °C, les groupements hydroxyles et l'eau sont toujours adsorbés sur le dioxyde d'étain, ce qui signifie que pour les deux températures de recuit, ces espèces sont présentes en surface. Par contre la **figure 24** montre que pour une décomposition complète de l'acétate de palladium, il faut au moins une température de 250 °C, ce qui signifie que lorsque l'on sèche le catalyseur à 90 °C, on aura toujours des ions acétate dans l'électrocatalyseur. La présence de groupements carboxylates avant le processus d'HEC pourrait aussi favoriser l'hydrogénation.

### 3 HEC du phénol sur des électrocatalyseurs obtenus par dépôt physique de vapeurs métalliques (DPV)

La **figure 58** donne les résultats d'hydrogénation du phénol sur des électrocatalyseurs obtenus par DPV.



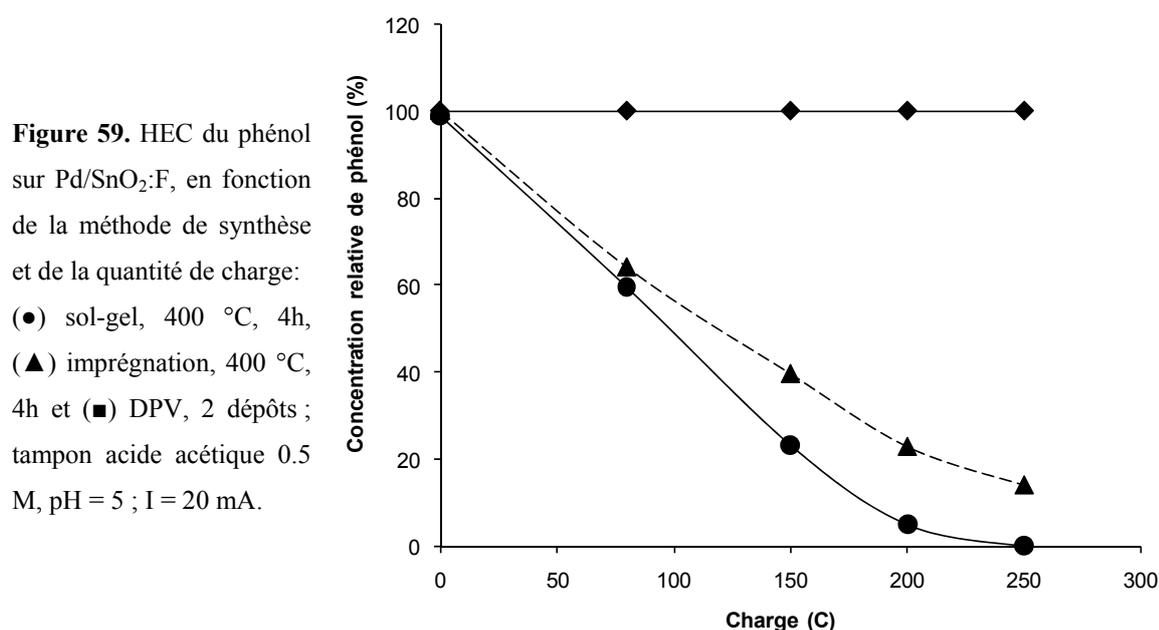
**Figure 58.** HEC du phénol sur Pd/SnO<sub>2</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub>:F (même résultat), en fonction de la quantité de charge ; tampon acide acétique 0.5 M, pH 5 ; I = 20 mA.

Sur les deux catalyseurs Pd/SnO<sub>2</sub> (non conducteur) et Pd/SnO<sub>2</sub>:F (conducteur) obtenus après 2 dépôts, c'est-à-dire une concentration en métal d'environ 2,5% (**tableau 12**), on obtient le même résultat : il n'y a aucune hydrogénation du phénol. De même, lorsque nous avons effectué l'HEC avec un ou quatre dépôts de palladium, ce résultat était identique. Puisque de 1 à 4 dépôts (≈ 4% de Pd) on n'observe aucune évolution dans le sens de l'hydrogénation, on

peut déduire que l'absence d'hydrogénation n'est pas dû au pourcentage insuffisant de palladium sur les électrocatalyseurs. Laplante [187] a utilisé la méthode DPV pour préparer des électrocatalyseurs à base d'alumine pour l'HEC du phénol, d'après ses résultats on observe une augmentation de la réactivité aux faibles teneurs en palladium (de 0 à 0.4 %), le meilleur résultat étant obtenu à une teneur de 0.4%. Au-delà de cette concentration de palladium dans le support, aucune réactivité n'est observée. Cet exemple montre qu'au-delà d'une certaine valeur (valeur limite) en teneur de palladium le processus d'HEC devient inefficace, ce qui est probablement le cas avec nos catalyseurs. En effet dans notre cas les caractérisations RX (**figures 20 et 21**), ont montré que le palladium n'est pas détectable parce qu'il est en quantité insuffisante (sous forme de couche mince à la surface du support) pour être détecté par DRX. Fournier [75] a montré par des images TEM qu'après un dépôt de 10% de nickel sur le graphite, les particules métalliques forment une couche lamellaire d'une épaisseur inférieure à 1 $\mu$ m. Cette forme de dispersion du palladium sur le support, empêche toute formation de point d'adliénation dans le processus de l'HEC puisque la molécule n'a aucun accès avec la surface du support. De ce fait aucun phénomène d'adsorption du phénol n'a lieu et le processus devient indépendant de la nature du support ; il est donc impossible de distinguer un support conducteur d'un non conducteur. Dans cette situation la réaction de dégagement d'hydrogène est la seule qui a lieu sur la couche de palladium (**figure 45**).

#### 4 Influence de la méthode de synthèse de l'électrocatalyseur

Pour comparer les méthodes de synthèse, nous avons considéré une température de calcination de 400 °C pendant 4 heures pour les méthodes sol-gel et imprégnation.



La performance du catalyseur dans l'hydrogénation du phénol est liée à la méthode de synthèse. La méthode sol-gel est la méthode qui conduit à la plus grande efficacité d'hydrogénation. Cette capacité de la méthode sol-gel à produire des catalyseurs performants provient de sa procédure de polymérisation qui conduit à l'obtention d'un support stœchiométrique [148] dans lequel les particules métalliques sont distribuées de façon uniforme dans les pores et en surface. La dispersion uniforme des particules métalliques est mise en évidence par les images MEB et TEM (**figures 34 et 38**). Elle contribue, avec la conductivité du support, à une production effective d'hydrogène chimisorbé et à une adsorption de la molécule cible sur l'ensemble de la surface.

La baisse de réactivité observée avec l'électrocatalyseur obtenu par imprégnation est due à la répartition du métal sur le support. Les images MEB (**figure 37**) montrent que par cette méthode, on a une répartition non homogène du métal sur le support, et les images TEM (**figures 39 et 40**) laissent voir que les particules métalliques sont surtout localisées sur les contours des particules d'oxyde. De cette façon, le nombre de sites actifs (points d'adliénation) est considérablement réduit, et l'hydrogène chimisorbé produit n'a pas un grand accès à la molécule MOI. Ainsi, l'hydrogénation est ralentie au profit du dégagement d'hydrogène. Avec la méthode de dépôt, il n'existe aucun site actif, le support est totalement recouvert par les particules métalliques, ainsi la molécule à hydrogéner n'a pas accès au support et ne sera donc pas adsorbée. L'absence totale de points d'adliénation est à l'origine de l'inefficacité du catalyseur obtenu par DPV.

## **5 Influence de la surface spécifique du catalyseur et de la teneur en métal : impact du nombre de points d'aliénation**

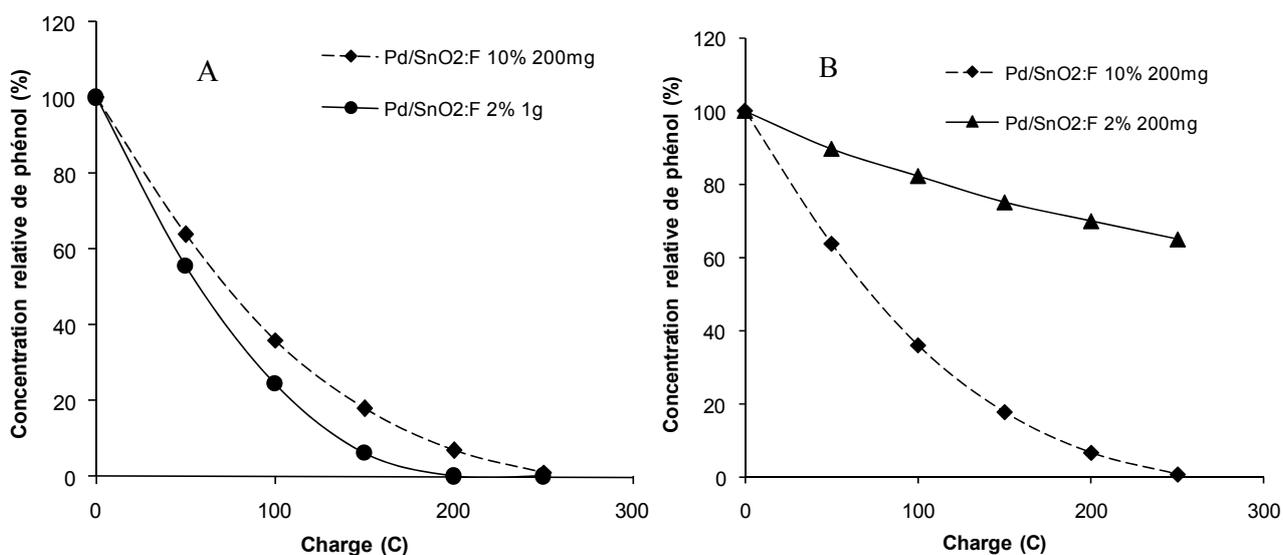
Pour cette étude, deux électrocatalyseurs 2% Pd/SnO<sub>2</sub>:F et 10% Pd/SnO<sub>2</sub>:F obtenus par imprégnation à 90 °C sont utilisés. Pour faire ressortir l'effet de la surface spécifique, nous comparons l'HEC du phénol avec 200 mg du catalyseur à teneur 10% et 1 g du catalyseur 2% ce qui donne la même quantité de métal dans les deux catalyseurs. L'influence de la teneur en palladium a été mesurée par comparaison de l'HEC du phénol avec 200 mg de chacun des deux catalyseurs. Dans le **tableau 20**, qui résume le protocole de comparaison, une unité de surface équivaut à 200 mg de catalyseur et une unité de teneur en métal équivaut à 2%.

**Tableau 20.** Récapitulatif des quantités de catalyseur à prendre pour l'étude de l'effet de la surface spécifique (cellule en gris clair) et l'effet de la teneur en métal (cellules en gris foncé).

Electrocatalyseur (quantité utilisée pour l'HEC)	Surface spécifique (unité arbitraire 200 mg = 1)	Teneur en palladium (unité arbitraire 2% = 1)
1 g de 2% Pd/SnO <sub>2</sub> :F	5	-
200 mg de 10% Pd/SnO <sub>2</sub> :F	1	5
200 mg de 2% Pd/SnO <sub>2</sub> :F	-	1

Comparaison  
surface spécifique  
Comparaison teneur  
en palladium

Les hydrogénations sont réalisées avec les différentes quantités correspondantes (**tableau 20**) et les résultats sont représentés sur la **figure 60**.



**Figure 60.** HEC du phénol en fonction de la surface spécifique (A) et de la teneur en métal (B); tampon acide acétique 0.5 M, pH = 5 ; I = 20 mA.

Ces résultats montrent qu'en multipliant la surface spécifique ( $17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) par 5, on n'améliore pratiquement pas l'hydrogénation ; on peut ainsi dire que le processus d'HEC n'est influencé que faiblement par la valeur de la surface spécifique du catalyseur. Ce résultat traduit parfaitement l'égalité du nombre de points d'adiénation dans les deux catalyseurs ; ce nombre est défini par le nombre de particules métalliques. La faible amélioration lorsqu'on

multiplie la surface spécifique par 5 s'explique par le fait qu'on augmente la densité de molécules de phénol à la surface du support (surface géométrique plus importante) ce qui augmente la probabilité qu'à côté de chaque particule métallique il y ait une molécule adsorbée. L'effet de la surface spécifique a également été étudié par Laplante [81] qui a montré également que l'efficacité de l'HEC n'est pas influencée par la surface spécifique du support, mais par sa surface géométrique qui est liée à la taille des particules. En effet, dans la technique de mesure de BET, les surfaces internes des pores de particules sont prises en compte dans la valeur mesurée, alors que la plupart des molécules organiques n'ont pas accès à ces pores dont la taille est plus faible que le rayon moléculaire.

Lorsqu'on multiplie la teneur en métal par 5, l'hydrogénation est au moins multipliée par 7 si l'on compare les pourcentages de phénol restant dans milieu réactionnel après 250 C, Là encore, on montre que l'efficacité de l'HEC dépend du nombre de particules métalliques dispersées sur le support.

Pour un support donné sur lequel on admet l'adsorption de la molécule cible, le nombre de points d'adliénation est défini par le nombre de particules métalliques polarisées dans et sur le support. Quelque soit donc la valeur de la surface spécifique ce nombre de sites actifs ne changera pas. On peut donc établir une corrélation directe entre le nombre de points d'adliénation et l'efficacité de l'HEC.

## **Conclusion**

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la contribution de la conductivité du support des nanoagrégats métalliques dans le processus d'HEC. Jusqu'ici, il était connu dans la littérature que la nature du support influence uniquement l'adsorption de la molécule cible alors que la production d'hydrogène chimisorbé, quant à elle, dépendait uniquement de la nature du métal. Nous avons montré qu'en plus d'influencer l'adsorption de la molécule cible, la nature du support peut affecter également la production d'hydrogène chimisorbé. Dans le système catalytique expérimental utilisé, la conductivité du support permet une polarisation simultanée de toutes les particules métalliques dispersées dans le support, ce qui contribue à une augmentation considérable du nombre de points d'adliénation ou de sites actifs, ainsi l'HEC est plus efficace sur un support conducteur que sur un support non conducteur. L'effet de la conductivité sur le processus d'HEC dépend de la méthode de synthèse utilisée pour l'obtention de l'électrocatalyseur. La différence relevée entre les méthodes de synthèse utilisées provient de la distribution des particules métalliques sur le support qui diffère d'une méthode à une autre. La méthode sol-gel apparaît la meilleure méthode pour obtenir des

électrocatalyseurs performants. Pour les méthodes sol-gel et imprégnation, la température de calcination joue un rôle important dans la performance du catalyseur.

Cette partie du travail confirme également que l'adsorption de la molécule cible sur le support est l'étape cinétiquement déterminante dans le processus d'HEC. Le mécanisme exact du processus adsorption-désorption n'est pas entièrement élucidé, mais il devient certain que les molécules hydrogénées sont celles adsorbées à l'interface métal-support. L'efficacité de l'HEC croît avec le pourcentage de métal jusqu'à une certaine limite mais indépendante de la surface spécifique du support.

# **Chapitre 5**

**Influence du pH et de la charge de conditionnement sur l'HEC du  
phénol et de la cyclohexanone avec un électrocatalyseur  
conducteur**

Signalement bibliographique ajouté par :

**L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG**  
**Service Commun de la Documentation**

**TOUNTIAN Dihourahouni. *Influence du pH et de la charge de conditionnement sur l'HEC du phénol et de la cyclohexanone avec un électrocatalyseur conducteur***

*in* : *Hydrogénation électrocatalytique : effet de la conductivité et de la fonctionnalisation du support des nanoagrégats métalliques, utilisation du dioxyde d'étain comme support*. Électrochimie. Strasbourg : Université de Strasbourg, 2009  
[Thèse]

**Chapitre 5 : p. 130-142**

Ce chapitre de la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://scd.unistra.fr/services/peb/>

# **Chapitre 6**

## **Effet de la fonctionnalisation des électrocatalyseurs sur l'HEC du phénol**

## Introduction

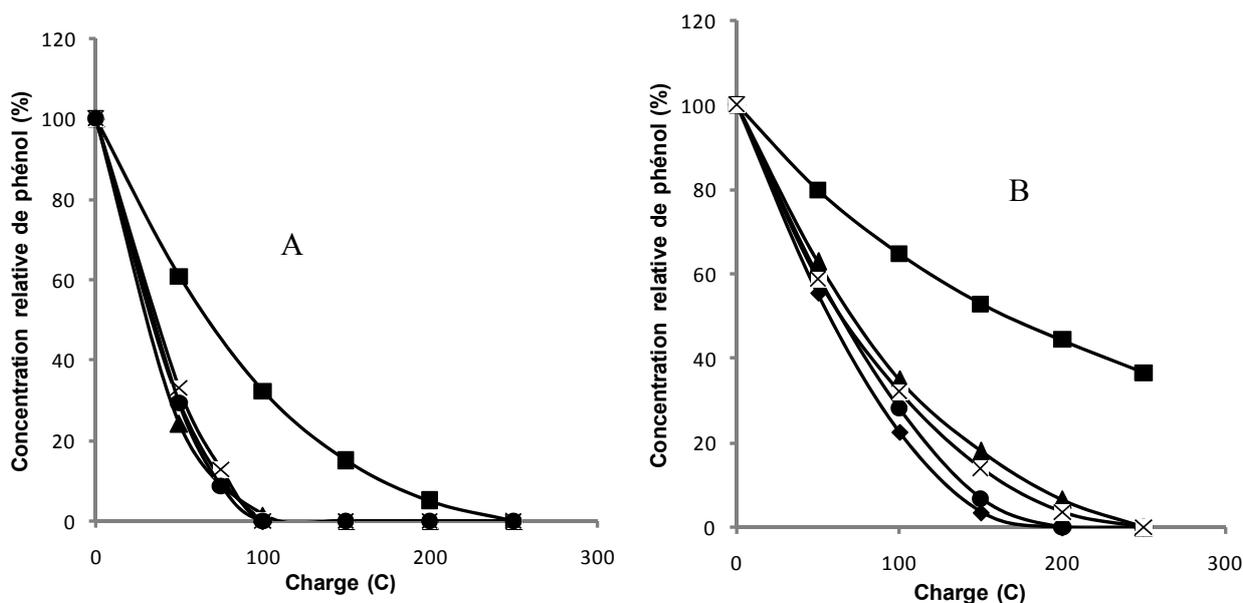
Le but de cette partie est de voir comment le contrôle de l'adsorption de la molécule à hydrogéner influence l'HEC. Il a été démontré dans le chapitre 3 qu'il est possible de fonctionnaliser les supports  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par des acides carboxyliques, juste par trempage dans des solutions contenant ces acides. C'est cette propriété des deux supports que nous exploitons dans ce chapitre. Il s'agit de voir si les résultats d'HEC dépendent des différentes chaînes organiques greffées à la surface des catalyseurs  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $85 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), catalyseur commercial et  $\text{Pd}/\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  ( $17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) obtenu par imprégnation et s'il y a une corrélation avec le pouvoir d'adsorption de ces chaînes pour le phénol. Ces tests sont effectués en réalisant l'hydrogénation du phénol avec les électrolytes des différents acides à  $\text{pH} = 4$  valeur proche des  $\text{pK}_a$  des différents acides carboxyliques où les deux formes conjuguées c'est-à-dire les formes protonée et carboxylate coexistent en solution, également à ce  $\text{pH}$  on évite le maintien du  $\text{pH}$  durant l'HEC à cause de l'effet tampon.

### 1 Influence de l'acide groupement fonctionnel en surface

Les acides carboxyliques considérés dans cette partie peuvent être repartis en acides hydrophiles (acide glycolique, malonique), hydrophobes (l'acide acétique et propionique) et intermédiaire (acide lactique) en fonction du caractère de la surface du catalyseur après fonctionnalisation (angle de contact, Schéma 9). L'HEC du phénol est réalisée en utilisant 100% d'eau ou 80/20 (v/v) eau/méthanol comme solvant dans la préparation des électrolytes.

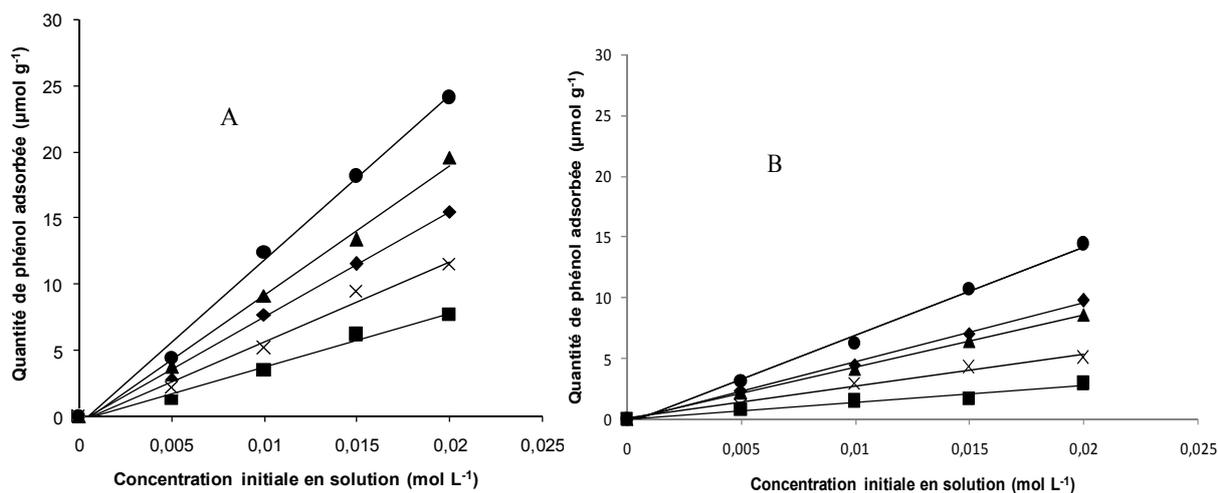
#### 1.1 HEC du phénol avec 100% d'eau comme solvant

Les résultats d'hydrogénation en fonction de l'acide carboxylique sont donnés sur la **figure 69**.



**Figure 69.** HEC du phénol sur : (A) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (B) Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction de la quantité de charge dans différents électrolytes aqueux d'acides carboxyliques, pH = 4 ; I = 20 mA : (♦) acide acétique, (●) acide propionique, (▲) acide lactique, (x) acide malonique et (■) glycolique.

On observe une légère variation de l'efficacité de l'HEC pour quatre des l'électrolyte sur les deux catalyseurs et la différence est très prononcée pour l'acide glycolique. Par rapport aux autres électrolytes, celui contenant l'acide glycolique défavorise l'hydrogénation. Dans le cas de Pd/SnO<sub>2</sub>:F (**figure 69B**), la différence entre les autres acides est plus prononcée, mais aucune distinction n'est faisable pour Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**figure 69A**). Même si la différence est moins nette pour tous les autres acides, celle de l'acide glycolique semble impliquer que l'électrolyte support intervient dans le processus d'HEC. Comme nous l'avons montré par des mesures d'IR (**figures 29** et **30**), les acides carboxyliques se fixent sur les supports des deux catalyseurs pour fonctionnaliser les surfaces, ce qui affecte l'adsorption du phénol en fonction de l'acide carboxylique. En effet, les mesures des angles de contact ont montré que la polarité (hydrophobe, hydrophile) de la surface modifiée est fonction de la molécule impliquée dans la fonctionnalisation *in situ*. En chromatographie l'adsorption d'une molécule dépend de la phase stationnaire lorsqu'un même éluant est utilisé. Pour vérifier si la nature des chaînes organiques en surface influence l'HEC par l'intermédiaire de l'adsorption, et s'il existe une corrélation directe entre l'adsorption du phénol et l'efficacité de l'HEC, nous avons réalisé la mesure des isothermes d'adsorption du phénol sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) et SnO<sub>2</sub>:F (8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) dans les mêmes électrolytes supports que ceux utilisés pour l'HEC (**figure 70**).



**Figure 70.** Isothermes d'adsorption du phénol sur : (A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et (B)  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , en fonction de la concentration initiale de phénol et de la solution aqueuse d'acide carboxylique,  $\text{pH} = 4$  : (■) glycolique, (x) malonique, (◆) acétique, (▲) lactique et (●) propionique.

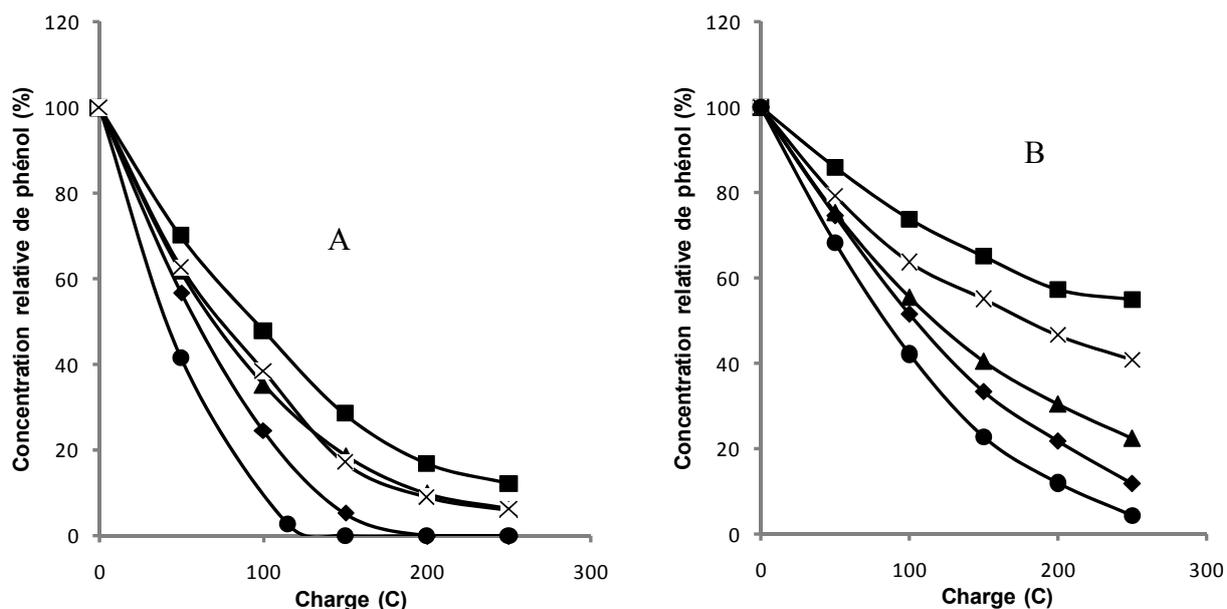
On constate que l'adsorption du phénol sur les deux supports est fonction de la solution aqueuse c'est-à-dire de l'électrolyte. De façon générale, pour les différents acides, l'adsorption du phénol est plus importante sur l'alumine que sur le dioxyde d'étain dopé au fluor. Cela provient de la capacité de ces deux supports à fixer les acides carboxyliques. Lorsqu'on compare la surface spécifique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) avec celle de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  ( $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), on n'a pas de différence énorme, alors que l'adsorption du phénol pour l'ensemble des acides est au moins 2 fois plus importante sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette différence entre les deux supports se trouve au niveau de leur structure électronique ; en effet, dans la structure de l'alumine,  $\text{Al}^{3+}$  possède une orbitale vide, ce qui fait de l'alumine un acide de Lewis, alors que toutes les orbitales électroniques sont remplies dans l'ion  $\text{Sn}^{4+}$ . A cause de cette acidité, l'alumine a de fortes interactions avec l'ion carboxylate des acides carboxyliques [171]. Ainsi, les chaînes organiques vont être plus denses sur l'alumine que sur le dioxyde d'étain dopé au fluor. L'ordre du pouvoir d'adsorption augmente dans le sens : glycolique < malonique < acétique < lactique < propionique sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et glycolique < malonique < lactique < acétique < propionique sur  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Dans les deux cas l'adsorption du phénol est plus faible en présence d'acide glycolique et plus grande en présence d'acide propionique. On constate que l'adsorption est fonction de la polarité du groupement qui pointe à la surface du support (**figure 48 et 49, schéma 9**), l'acide glycolique étant le plus hydrophile et l'acide propionique le plus hydrophobe. Si l'adsorption est plus importante quand l'hydrophobicité augmente, cela veut dire qu'elle met en jeu des interactions hydrophobes entre le phénol et les chaînes

organiques. Ces interactions sont moins importantes lorsque l'une des phases en interaction est hydrophile, comme c'est le cas de la surface fonctionnalisée avec l'acide glycolique.

En comparant les isothermes avec les résultats d'hydrogénation, on constate que la solution de l'acide glycolique est l'électrolyte le moins efficace, ce qui montre qu'il y a bien une corrélation entre l'adsorption du phénol et son HEC. Cependant, on remarque que la différence observée dans les isothermes entre les autres acides n'est pas répercutée en HEC. L'explication provient de la compréhension du phénomène d'adsorption qui est bien connu en chromatographie. L'adsorption traduit les forces intramoléculaires qu'impliquent les trois acteurs du processus de séparation, à savoir l'analyte, la phase mobile et la phase stationnaire. Si les polarités de l'analyte et de la phase stationnaire sont voisines et entièrement différentes de celle de la phase mobile, l'adsorption est trop forte. Aussi, comme l'eau est la phase mobile dans notre cas, solvant le plus polaire selon les indices de polarité de Snyder [216, 179], l'adsorption du phénol (analyte) est très importante sur les surfaces fonctionnalisées des catalyseurs (phases stationnaires) qui ont un caractère relativement hydrophobe, comme c'est le cas de l'acide acétique, propionique, lactique et malonique. Pour les surfaces fonctionnalisées avec ces acides, la concentration du phénol en surface est importante, et dans ce cas l'adsorption n'est plus un facteur limitant pour l'HEC. C'est pour cette raison qu'il devient difficile d'avoir une corrélation entre l'adsorption et l'HEC. Ce phénomène de forte adsorption est bien illustré lorsqu'on compare l'HEC du phénol sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub>:F (**figure 69**); comme l'adsorption est relativement moins forte sur SnO<sub>2</sub>:F, on observe une légère différence entre les quatre autres acides (acétique, malonique, lactique et propionique) en HEC. L'un des moyens utilisé en chromatographie lorsqu'il y a une grande affinité entre la phase stationnaire (surface fonctionnalisée) et l'analyte (phénol), est de jouer sur la polarité de la phase mobile (eau), en changeant sa composition. Ceci abaisse l'affinité de l'analyte avec le support c'est-à-dire son adsorption et produit une bonne séparation. C'est ce que nous avons fait en préparant des électrolytes acides carboxyliques dans 80/20 (v/v) H<sub>2</sub>O/MeOH, comme solvant.

## **1.2 HEC du phénol avec 80/20 (v/v) H<sub>2</sub>O/MeOH comme solvant**

Les résultats d'HEC obtenus avec 20% de méthanol comme solvant sont présentés dans la **figure 71**.



**Figure 71.** HEC du phénol sur : (A) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (B) Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction de la quantité de charge dans différents électrolytes d'acides carboxyliques (préparés dans 80/20 (v/v) H<sub>2</sub>O/MeOH), pH = 4 ; I = 20 mA : (◆) acide acétique, (●) acide propionique, (▲) acide lactique, (x) acide malonique et (■) acide glycolique.

Avec 20% de méthanol dans l'eau comme solvant, la différence entre les électrolytes est plus marquée. De façon générale, comme on l'a déjà souligné avec 100% d'eau comme solvant, les efficacités d'HEC sont plus importantes avec Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lorsque l'on compare ces résultats d'HEC avec ceux de 100% d'eau comme solvant (**figure 69**), la présence de méthanol réduit de façon générale l'efficacité de l'HEC pour tous les deux catalyseurs et pour chaque électrolyte. En effet, le but de l'ajout du méthanol est de diminuer l'adsorption du phénol, pour exalter les différences entre les électrolytes. Cette diminution générale de l'adsorption est donc à l'origine de la baisse générale d'efficacité. Lorsque des isothermes d'adsorption du phénol ont été réalisées avec Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un tampon acide acétique à pH 5, Cirtiu [73] a remarqué que l'adsorption diminue lorsque le pourcentage de méthanol augmente ; il a également montré que l'efficacité de l'HEC baisse dans le même ordre que la diminution de l'adsorption c'est-à-dire l'augmentation du taux de méthanol dans l'eau.

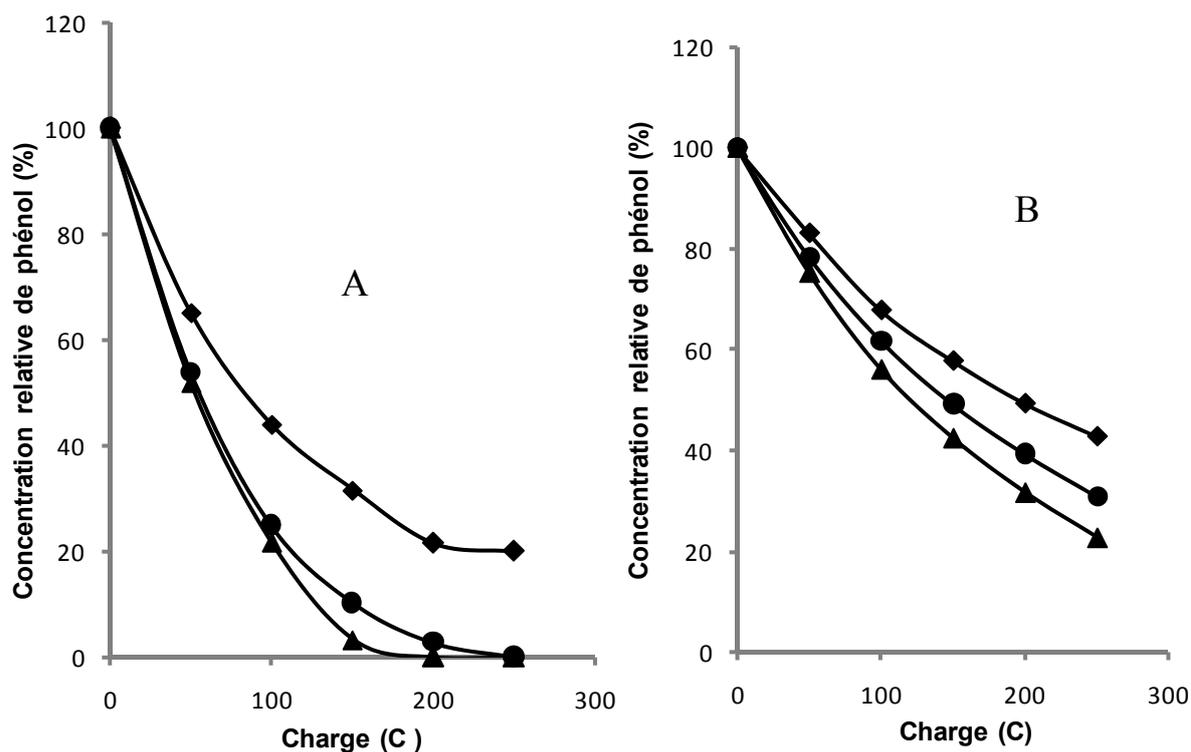
En dehors de cette baisse générale d'efficacité, on observe une nette différenciation de la vitesse d'hydrogénation en fonction de l'acide qui fonctionnalise le catalyseur. Seuls les acides malonique et lactique sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**figure 71A**) présentent la même tendance. En considérant par exemple l'HEC sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F, l'ordre d'efficacité est exactement le même que l'ordre d'hydrophobicité donné par la mesure des angles de contact (**tableaux 20 et 21**), et par la mesure des isothermes d'adsorption (**figure 70**). Ainsi, il devient clair que l'efficacité

de l'HEC est en corrélation directe avec le pouvoir d'adsorption de la phase greffée à la surface du catalyseur. Ce constat est très intéressant, car cela veut dire qu'on arrive à contrôler mais aussi à moduler l'étape d'adsorption du phénol dans le processus d'HEC. Ainsi, on est parvenu à obtenir des supports avec des polarités variables en changeant les chaînes organiques ou le groupement fonctionnel porté par l'acide carboxylique. L'hydrogénation du phénol est favorisée sur des surfaces non polaires obtenues par exemple, en fonctionnalisant la surface du catalyseur avec l'acide propionique avec lequel un groupement  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  pointe en surface, et défavorisée avec des surfaces polaires comme par exemple en présence d'acide glycolique qui présente un groupement  $\text{-OH}$  en surface (**schéma 9**).

En comparant les deux catalyseurs, l'ordre d'efficacité est pratiquement la même, ainsi, on constate que lorsque la fonctionnalisation du support est faite, l'HEC ne dépend plus du support mais des chaînes organiques utilisées pour fonctionnaliser la surface. La seule différence provient de la capacité des différents supports à fixer ou à se laisser fonctionnaliser par les chaînes organiques. Dans le cas présent, l'alumine est le support sur lequel la fonctionnalisation est la plus importante, par rapport au dioxyde d'étain dopé au fluor.

## **2 Effet de la longueur de la chaîne de l'acide carboxylique fonctionnalisant**

En travaillant toujours dans 20% de méthanol dans l'eau comme composition de solvant, nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne organique en comparant les résultats d'HEC obtenus en utilisant les acides acétique, propionique et butyrique comme électrolyte. Cette étude avait déjà été faite avec le catalyseur  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  [73], et il s'agissait pour nous de comparer ces résultats avec ceux obtenus sur le catalyseur conducteur  $\text{Pd/SnO}_2\text{:F}$  (**figure 72**).



**Figure 72.** HEC du phénol sur : (A) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (B) Pd/SnO<sub>2</sub>:F, en fonction de la quantité de charge dans différents électrolytes d'acides carboxyliques (préparés dans 80/20 (v/v) H<sub>2</sub>O/MeOH), pH 5 ; I = 20 mA : (◆) acide acétique, (●) acide propionique, (▲) acide butyrique.

Sur les deux catalyseurs, on observe que plus la chaîne organique est longue, plus l'HEC est efficace, c'est-à-dire dans l'ordre acide acétique < propionique < butyrique. Cela signifie que lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne latérale, on améliore l'affinité de la phase greffée pour le phénol. En effet, la mesure des angles de contact a montré que lorsque la longueur de la chaîne organique augmente, les surfaces des supports fonctionnalisés deviennent de plus en plus hydrophobes (**tableaux 20 et 21**), ainsi comme l'adsorption du phénol se fait par des interactions hydrophobes, elle se trouve améliorée. Les isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption du phénol augmente quand on passe de l'acide acétique à l'acide propionique (**figure 70**), ce qui veut dire qu'elle est encore plus grande sur l'acide butyrique [73] (non présenté), parce qu'il est le plus hydrophobe.

L'amélioration de l'efficacité avec la longueur de la chaîne s'explique par l'augmentation du pouvoir d'adsorption des chaînes organiques vis-à-vis du phénol ; d'où une corrélation directe entre l'HEC et l'adsorption. Cette amélioration d'efficacité est indépendante du support, elle a lieu aussi bien sur le catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur Pd/SnO<sub>2</sub>:F.

## Conclusion

Cette partie de notre travail a montré qu'il existe une corrélation directe entre l'adsorption du phénol et l'efficacité de l'HEC. La fonctionnalisation *in situ* à l'aide d'un électrolyte contenant un acide carboxylique permet de moduler l'étape d'adsorption de la molécule cible dans le processus d'HEC. En procédant à un choix judicieux de la nature des chaînes organiques ou de la nature des groupements fonctionnels que portent ces chaînes, on crée des surfaces avec différentes polarités. Les mesures des angles de contact de même que ceux des isothermes d'adsorption ont montré que l'adsorption du phénol augmente lorsqu'on augmente l'hydrophobicité de la surface fonctionnalisée. Pour des acides carboxyliques comportant les mêmes groupements fonctionnels, l'efficacité de l'HEC augmente avec la longueur de la chaîne organique.

L'effet des chaînes organiques est très marqué lorsque l'on utilise un solvant H<sub>2</sub>O/MeOH 80 :20. Cet effet de chaînes en surface est indépendant de la nature du support des particules métalliques. La différence d'efficacité entre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub>:F provient de la plus grande capacité de l'alumine à fixer les groupements carboxyles et carboxylates par rapport au dioxyde d'étain conducteur.

Il est donc important de relever qu'il est possible de fonctionnaliser *in situ* un électrocatalyseur conducteur (Pd/SnO<sub>2</sub>:F), et ainsi au-delà d'améliorer la production d'hydrogène chimisorbé (chapitre 4), de moduler l'adsorption de la molécule cible. Si l'adsorption du phénol est améliorée à l'aide d'une fonctionnalisation hydrophobe, ce travail montre qu'il serait possible, pour une molécule cible quelconque (polaire ou apolaire), d'adapter la surface du catalyseur pour améliorer son hydrogénation, mais aussi dans certains cas pour induire une sélectivité en choisissant judicieusement des chaînes organiques qui auront une affinité pour une partie de la molécule cible, c'est-à-dire de créer des sites spécifiques, comme c'est le cas dans la synthèse des molécules chirales. La simplicité de la modification *in situ* donne d'énormes possibilités de contrôler l'adsorption de molécules cibles, étape cinétiquement déterminante dans l'HEC, et également dans toutes les transformations où une sélectivité de produit est visée.

## **Conclusion générale**

L'HEC est un procédé d'hydrogénation qui implique des étapes de production d'hydrogène chimisorbé, d'adsorption de la molécule organique insaturée et de désorption de la molécule hydrogénée.

Le succès de ce processus passe par un contrôle de chacune de ces étapes. Pour se faire, il faut optimiser la nature du matériau d'électrode et les conditions de travail. Les différents aspects considérés pour atteindre cet objectif sont la synthèse des nouveaux électrocatalyseurs, l'étude de l'effet de la conductivité du support, l'influence du pH, la fonctionnalisation du support et l'effet de cette fonctionnalisation sur le processus.

Nous avons démontré à l'aide de ces électrocatalyseurs, dans l'HEC du phénol, en milieu acide acétique que la conductivité de la matrice qui supporte les nanoagrégats métalliques contribue à améliorer l'efficacité du processus d'HEC. L'origine de cette activité catalytique de l'électrocatalyseur conducteur se trouve dans l'étape de production d'hydrogène chimisorbé. Dans une matrice conductrice, la concentration d'hydrogène chimisorbé disponible sur l'électrode durant le processus est grande et suffisante pour réagir avec toutes les molécules adsorbées sur le support. Cette effective production d'hydrogène chimisorbé sur l'électrocatalyseur conducteur provient de la polarisation simultanée de toutes les nanoparticules métalliques. L'efficacité de l'HEC est dépendante de la méthode de synthèse de l'électrocatalyseur conducteur et la méthode sol-gel conduit à l'obtention des électrocatalyseurs les plus performants. Cette méthode de préparation favorise une répartition régulière des particules métalliques et permet ainsi la formation d'un grand nombre de points d'adliénation, ce qui permet à chaque molécule adsorbée d'être hydrogénée.

Dans tout ce travail, l'adsorption est l'étape cinétiquement déterminante, aussi le contrôle de cette étape est fondamental. Pour cela nous avons démontré qu'il est possible de modifier la surface d'un électrocatalyseur conducteur par une fonctionnalisation *in situ* et ainsi, arriver à contrôler cette étape d'adsorption. A l'aide de ce contrôle nous avons montré qu'il existe une corrélation directe entre l'adsorption de la molécule insaturée et l'HEC. Cette fonctionnalisation, faite à partir de solutions aqueuses d'acides carboxyliques nous a permis de démontrer qu'en plus du contrôle de l'adsorption, on peut s'affranchir de la nature de la matrice des nanoagrégats métalliques. La mesure des angles de contact, nouvelle méthode que nous avons introduit dans l'étude de l'HEC, nous a permis de montrer que l'adsorption de la molécule insaturée dépend du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface résultante de la fonctionnalisation et pas du support. Cette constatation valide davantage la méthode de fonctionnalisation *in situ*, car cela veut dire qu'elle peut s'appliquer à tout autre support pourvu que ce support soit fonctionnalisable.

En utilisant une nouvelle méthode de comparaison entre l'HC et l'HEC, nous avons démontré que l'HEC a un avantage fondamental par rapport à l'HC. Cet avantage de l'HEC se trouve dans la production systématique de l'hydrogène chimisorbé, alors que cette production est incertaine dans les conditions standard de l'HC. De cette façon, nous avons montré que l'on peut bien hydrogéner les alkyl cétones, comme la cyclohexanone sur le palladium. Cette hydrogénation devient facile lorsqu'on réunit les bonnes conditions expérimentales, comme le pH et la fonctionnalisation du support. Pour ce qui est du pH, nous avons montré que l'hydrogénation du phénol est favorisée en milieu acide alors que celle de la cyclohexanone se fait en milieu basique ; dans les deux cas, il faut au préalable fonctionnaliser la surface du support pour favoriser l'adsorption.

Le conditionnement de l'électrode est une phase importante ; c'est au cours de cette phase qu'est produit de l'hydrogène chimisorbé, mais également, il s'effectue la fonctionnalisation du catalyseur si l'on travaille en milieu acide. La quantité d'hydrogène chimisorbé disponible avant l'introduction de la molécule cible augmente avec la quantité de charge de conditionnement, et ceci se traduit par une augmentation de la vitesse d'hydrogénation de la cyclohexanone.

Notre contribution à l'avancement des connaissances de l'HEC ouvre une voie pour une hydrogénation effective (conductivité du support) et sélective (fonctionnalisation). La sélectivité ou même l'énantiosélectivité pouvant être guidées par le choix approprié de l'agent de fonctionnalisation. Ainsi, le développement de nouveaux électrocatalyseurs composites conducteurs possédant une aptitude à la fonctionnalisation revêt désormais une grande importance.

# **Bibliographie**

- 
- [1] J.M. Chapuzet, A. Lasia and J. Lessard. Dans *Electrocatalysis frontiers of electrochemistry series*, édité par J. Lipkowski and P.N. Ross, VCH Publishers Inc., New York, p. 155 (1998).
- [2] N.I. Kobosev and L.L. Klyachko-Gurvich, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 10, 1 (1939).
- [3] M.P. Breteau, *Bull. Soc. Chim. Fr, Sér.*, 4, 764 (1911).
- [4] F. Fichter and R. Stocker, *Chim., Ber.*, 47, 2015 (1914).
- [5] W.T. Grubb, *Nature*, 198, 883 (1963).
- [6] D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.* 14, 403 (1984).
- [7] J.C. Moutet, *Org. Prep. Proced. Int.* 24, 309 (1992).
- [8] D. Robin, M. Comtois, A. Martel, R. Lemieux, A. K. Cheong, G. Belot and J. Lessard, *Can. J. Chem.*, 68 1218 (1990).
- [9] R.L. Augustine, *Catalytic hydrogenation*, Marcel Dekker Inc., New York, Chap 3 (1965).
- [10] G.W. Gribble, B.M. Trost and I. Fleming, *Comprehensive organic synthesis*, Vol. 8, Pergamon press, Oxford, U.K. Chap 3 (1991).
- [11] V. Hada, A. Tungler and L. Szepesy, *Appl. Catal. A*, 210, 165 (2001).
- [12] M. Enyo. In *Comprehensive treatise of electrochemistry*. Vol. 7, Edited by B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan and R. E. White. Plenum Press, New York, pp. 241 (1983).
- [13] A.D. Seidel, *Solubility of inorganic and organic compounds*, Van Nostrand: New York, (1940).
- [14] N. Mahata and V. Vishwanathan, *Catal. Today*, 49, 65 (1999).
- [15] V.G. Kotova, D.Y. Murzin and N.V. Kul'Kova, *Russian chemical industry*, 26, 1(1994).
- [16] E. Breitner, E. Roginski and P.N. Rylander, *J. Org. Chem.*, 24, 1855 (1959).
- [17] A.I. Meyers, W.N. Beverung and R. Gault, *Organic Syntheses Coll.* 6, 371 (1988).
- [18] R. Jaganathan, V.G. Ghugiker, R.V. Gholap, R.V. Chaudhari and P.L. Mills, *Ind. Eng. Res.* 38, 4634 (1999).
- [19] S. Trasatti, in: H. Gerisher, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, VCH, Weinheim, (1991).
- [20] A. K. Cheong, A. Lasia and J. Lessard, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2721 (1993).
- [21] L. Miller and Lief Christensen, *J. Org. Chem.* 43, 2059 (1978).

- 
- [22] A. Cyr, F. Chiltz, P. Jeanson, A. Martel, L. Brossard, J. Lessard and H. Ménard, *Can. J. Chem.* 78, 307 (2000).
- [23] P. Dubé, F. Kerdouss, F. Laplante, P. Proux, L. Brossard and H. Ménard, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 541, (2003).
- [24] A. Vélin-Prinkidānovics and J. Lessard, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 527 (1990).
- [25] J. N. Pattison, and Ed. F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 611 (1951).
- [26] P. Chambrion, L. Roger, J. Lessard, V. Beraud, J. Mailhot and M. Thomalla, *Can. J. Chem.* 73, 804, (1995).
- [27] M.A. Casadei and D. Pletcher, *Electrochimica Acta*, 33, 117 (1988).
- [28] D.S. Santana, G.O.Melo, M.V.F. Lima, J.R.R. Daniel, M.C.C. Areias and M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.* 569, 71 (2004).
- [29] K. Amouzegar and O. Savadogo, *J. Appl. Electrochem.*, 27, 539 (1997).
- [30] P. Dabo, B. Mahdavi, H. Ménard and J. Lessard, *Electrochim. Acta*, 42, 1457 (1997).
- [31] A. Martel, B. Mahdavi, J. Lessard, L. Brossard and H. Ménard, *Can. J. Chem.*, 75, 1862 (1997).
- [32] H. Wendt, *Electrochemical Hydrogen Technologies* (Elsevier, Amsterdam), p. 18 (1990).
- [33] K. Sasaki, A. Kunai, J. Harada and S. Nakabori, *Electrochim. Acta*, 28, 671 (1983).
- [34] B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel and J. Lessard, *Can. J. Chem.* 73, 846 (1995).
- [35] R. M. Skomoroski and A. Schriesheim, *J. Phys. Chem.*, 65, 1340 (1961).
- [36] H. H. Kung, B. I. Brookes and R. L. Burwell Jr., *J. Phys. Chem.*, 78, 875 (1974).
- [37] Y. Huang and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A*, 182, 365 (1999).
- [38] M. A.. Vannice, *Catal. Today*, 12, 255 (1992).
- [39] A.. A. Wismeijer, A.. P. G. Kieboom and H. Van Bekkum, *Recl. Trav. Pays-Bas*, 105, 129 (1986).
- [40] J.B. Moffat, *Theoretical aspects of Heterogeneous Catalysis* (Van Nostrand Reinhold, New York, p. 360 (1990).
- [41] P.G.J. Koopman, H.M.A. Buurmans, A.P.G. Kieboom, and H. van Bekkum, *Recl. Chim. Pays-Bas*, 100, 156 (1981).
- [42] L.H. Slauch and J.A. Leonard, *J. Catal.*, 13, 385 (1969).
- [43] R. Burch and A.. R. Flambard, *J. Catal.*, 78, 389 (1982).
- [44] G. M. Schwab and E. Pietsch, *Z. Physik*, 35, 573 (1929).

- 
- [45] E. B. Maxted and S. Ali, *J. Chem. Soc.* 4137 (1961).
- [46] M. A. Vannice and C. Sudhakar, *J. Phys. Chem.*, 88, 2429 (1984).
- [47] G. Neri, A. M. Visco, A. Donato, C. Milone, M. Malentacchi and G. Guibitosa, *Appl. Catal. A: General*, 110, 49 (1994).
- [48] F. Laplante, L. Brossard and H. Ménard, *Can. J. Chem.*, 81, 258 (2003)
- [49] N. Mahata and V. Vishwanathan, *Catal. Today*, 49, 65 (1999).
- [50] R. Taylor and K.H. Lundlum, *J. Phys. Chem.*, 76, 2882 (1972).
- [51] K. Tanabe and T. Nishizaki, in G.C. Bond, P.B. Wells, and F.C. Tompkins ((Editors), *Proceedings 6<sup>th</sup> Congress on Catalysis*, Chemical Society Letchworth, p. 863 (1977).
- [52] A. Lasia, in *Current topics in electrochemistry. Research trends*, Trivandrum, India, Vol. 2, p. 239 (1993).
- [53] R. Menini, A. Martel, H. Ménard, J. Lessard and O. Vittori, *Electrochim. Acta*, 43, 1697 (1997).
- [54] V. Beraud, J. Lessard and M. Thomalla, *Can. J. Chem.*, 75, 1529 (1997).
- [55] E. Laiti, P. Persson and L. O. Öhman, *Langmuir*, 12, 2969 (1996).
- [56] P. Persson, E. Laiti and L. O. Öhman, *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 341 (1997).
- [57] Y. Men, H. Gnaser and C. Zeigler, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 912 (2003).
- [58] A. Solladié-Cavallo, C. Marsol, K. Azyat, M. Roje, C. Welch, J. Chilenski, P. Taillasson, and H. D'Orchymont, *Eur. J. Org. Chem.* 826 (2007).
- [59] T. Burgi and A. Baiker, *Acc. Chem. Res.*, 37, 909 (2004).
- [60] L. Horner, in *Organic Electrochemistry*, (Edition M. Baizer), M. Dekker, New York, p. 945 (1983).
- [61] D. Seebach and H.A. Oei, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 634 (1975).
- [62] S. Torii, P. Lin and H. Tanaka, *Chem. Lett.*, 24, 319, (1995).
- [63] B.F. Watkins, J.R. Behling, Esther kariv and Larry L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3549 (1975).
- [64] K. Kashiwagi, Y. Yanagisawa, N. Shibayama, K. Nakahara, F. Kurashima, J. Anzai and T. Osa, *Electrochim. Acta*, 42, 226 (1997).
- [65] T. Matsue, M. Fujihira and T. Osa, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1681 (1982).
- [66] S. Abe, T. Nonaka and T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3630 (1983).
- [67] T. Komori and T. Nonaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2656 (1984).
- [68] A. Yamagishi and A. Aramata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 452 (1984).

- 
- [69] J.-C. Moutet, C. Duboc-Toia, S. Ménage and S. Tingry, *Adv. Mat.*, 10, 665 (1998).
- [70] I.M.F. De Oliveira, J.-C. Moutet and N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.*, 291, 243 (1990).
- [71] S. Chardon-Noblat, Ione M.F. De Oliveira, J.-C. Moutet and S. Tingry, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 99, 13 (1995).
- [72] G. St-Pierre, A. Chagnes, N. A. Bouchard, P. D. Harvey, L. Brossard and H. Ménard, *Langmuir*, 20, 6365 (2004).
- [73] C.M. Cirtiu, H. Hassani-Oudghiri, N.A. Bouchard, P. Rowntree and H. Ménard, *Langmuir*, 22, 6414 (2006).
- [74] E. Potvin, H. Ménard, J. M. Lalancette and L. Brossard, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 252 (1990).
- [75] J. Fournier, H. Ménard and L. Brossard, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 923 (1995).
- [76] H. Ménard, P. Dabo, A. Cyr, L. Brossard and J. Lessard, *In situ* build-up electrode for electrolysis of organic compounds, Brevet depose au Canada le 4-6-1999, Demande 2, 273, 688.
- [77] P. Dabo, A. Cyr, J. Lessard, L. Brossard and H. Ménard, *Can. J. Chem.*, 77, 1225 (1999).
- [78] A. Alvarez-Gallegos and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 44, 2483 (1999).
- [79] A.. Czérwinski, M. Dmochowska, M. Grden, M. Kopczyk, G. Wojcik, G. Mlynarek, J. Kolata and J. M. Skowronski, *J. Power Sources*, 77,28 (1999).
- [80] P. Dubé, L. Brossard and H. Ménard, *Can. J. Chem.*, 80, 345 (2002).
- [81] F. Laplante, N.-B. Bouchard, P. Dubé, H. Ménard and L. Brossard, *Can. J. Chem.*, 81, 1039 (2003).
- [82] Reticulated Vitreous Carbon, Rapport technique ERG Materials and Aerospace Corporation, Californie, 2003, [www.ergaerospace.com/foamproperties/introduction.htm](http://www.ergaerospace.com/foamproperties/introduction.htm)
- [83] J. Wang, *Electrochim. Acta*, 26, 1721 (1981).
- [84] N.E. Norvell and G. Mamantov, *Analyst. Chem.*, 49, 1470 (1977).
- [85] A.N. Strohl and D.J. Curran, *Analyst. Chim. Acta*, 108,379 (1979).
- [86] K. Kinoshita, Dans *CARBON: Electrochemical and physicochemical properties*, Wiley, New York, p. 86 (1988).
- [87] Reticulated vitreous carbon (RVC), Bulletin 176, Chemometrics Internationa, Ann Arbor, MI, (1976).
- [88] J. Wang and H.D. Dewald, *J. Chromatogr.*, 285, 281 (1984).
- [89] W.J. Blaedel and J. Wang, *Analyst. Chem.*, 52, 1426 (1980).

- 
- [90] N. Pena, M. Romeo, F.J. Manuel de Villena, A. J. Reviejo and J.M. Pingarron, *Electroanal.*, 11, 85 (1999).
- [91] W.J. Blaedel and J. Wang, *Analyst. Chem.*, 52, 1697 (1980).
- [92] A. Czerwinski, R. Marassi and J. Sogkowski, *Anal. Chim.*, 74, 681 (1984).
- [93] A. Czerwinski and M. Zelazowska, *J. Power Sources*, 64, 29 (1997).
- [94] A. Czerwinski and M. Zelazowska, *J. Electroanal. Chem.*, 410, 55 (1996).
- [95] A. Czerwinski, M. Dmochowska, M. Grden, M. Kopezyk, G. Wojcik, G. Mlynarek, J. Kolata and J.M. Skoxronski, *J. Power Sources* 77, 28 (1999).
- [96] A. Huissoud and P. Tissot, *J. Appl. Electrochem.*, 28,653 (1998).
- [97] A. Alvarez-Gallegos and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 44, 853 (1998).
- [98] C. Ponce de Lion and D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 307 (1995).
- [99] R.C. Widner, M.F.B. Sousa and R. Bertazzoli, *J. Appl. Electrochem.*, 28, 201 (1998).
- [100] J. Tramontina, D.S. Azambuja and C.M.S. Piatnicki, *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 469 (2002).
- [101] S.V. Sasso, R.J. Pierce, R. Walla and A.M. Yacynych, *Anal. Chem.*, 62, 1111 (1990).
- [102] X.-J. Tang, B. Xie, P.-O. Larsson, B. Danielsson, M. Khayyami and G. Johansson, *Anal. Chim. Acta*, 374, 185 (1998).
- [103] S. Narayanan and K. Krishna, *Appl. Catal. A:Gen.*, 147,253 (1996).
- [104] R. Jaganathan, V.G. Ghugikar, R.V. Gholap and R.V. Chaudhari, *Ind. Chem. Res.*, 38, 4634 (1999).
- [105] S.J.C. Cleghorn and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 38, 425 (1993).
- [106] T. Osa, T. Matsue, A. Yokozawa and T. Yamada, *Denki Kagaku*, 54, 484 (1986).
- [107] M. Baldauf and D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 38, 2145 (1993).
- [108] J. Horkans, *J. Electroanal. Chem.*, 106, 245 (1980).
- [109] N. Tateishi, K. yahikozawa, K. Nishimura, M. Suzuki, Y. Iwanaga, M. Watanabe, E. Enami, Y. Matsuda and Y. Tasu, *Electrochim. Acta*, 36, 1235 (1991).
- [110] Le Page, J.F. *Applied Heterogenous Catalysis: Design Manufacture and Use of Solid Catalysts*, Gulf Pub. Co., Houston, TX, (1987).
- [111] H. Widjaja, K. Sekizawa and K. Eguchi, *B. Soc. Jpn.*, 72, 313 (1999).
- [112] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa and K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 200, 211 (2000).
- [113] F.M. Amanullah, M. S. Al-Mobarak, A.M. Al-Dhafiri and K.M. Al-Shibani, *Mat. Chem. and Phys.*, 59, 247 (1999).

- 
- [114] M.I.B. Bernardi, L.E. Soledade, I.A. Santos, E.R. Leite, E. Longo and J.A. Varela, *Thin Solid Films*, 405, 228 (2002).
- [115] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 199C (1976).
- [116] S. Samson and C.G. Fonstad, *J. APPL. Phys.*, 42, 2911 (1971).
- [117] H.W. Cheong, J.J. Choi, H.P. Kim and G.S. Churn, *Sensors Actuators B*, 9, 227 (1992).
- [118] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Mater. Sci.* 27, 963 (1992).
- [119] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, 3, 147 (1991).
- [120] W.C. Las, N. Dolet, P. Dorodor and J.P. Bonnet, *J. Appl. Phys.*, 74, 6191 (1993).
- [121] M.K. Paria and H.S. Maiti, *J. Mater. Sci.*, 18, 2101 (1983).
- [122] T. Karlsson, A. Roos and C.G. Ribbing, *Sol. Energy Mat.*, 11, 469 (1985).
- [123] M. Mwamburi, E. Wäckelgard and A. Roos, *Thin Solid Films*, 374, 1 (2000).
- [124] C. Longo, G. Abadal, F. Sanz and P. T. A.. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2169,(1999).
- [125] P.K. Nair, M.T. S. Nair and J. Campos, *J. Electrochem. Soc.*, 2, 539 (1993).
- [126] H. Cachet, M. Froment and F. Zenia, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 442, (1996).
- [127] H.A. Laitinen, C.A. Vincent and T.M. Bednarski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1024 (1968).
- [128] H. Feng, S. J. Laverty, P. Maguire, J. Molloy and B. J. Meenan, *J. electrochem. Soc.*, 143, 2048 (1996).
- [129] M. Székely, B. Eid, E. Callot, M. Herlem, A. Etcheberry, C. Mathieu and B. Fahys, *J. electroanal. Chem.*, 39, 69 (1995).
- [130] J. Wallinga, W. M. Arnoldbik, A. M. Vredenberg, R. E. I. Schropp and W. F. Van der Weg, *J. Phys. Chem. B*, 102, 6219 (1998).
- [131] E. Deltombe, N. Zoubov, C. Vanleughenaghe and M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", p. 475 (1963).
- [132] K. Liberkova and R. Touroude, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 180, 221 (2002).
- [133] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna and G. Strukul, *Appl. Catal. B: Env.*, 38, 91 (2002).
- [134] M. D'Arino, F. Pinna and G. Strukul, *Appl. Catal. B: Env.*, 53, 161 (2004).
- [135] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De and A. Licciulli, *Thin Solid Films*, 304, 339 (1997).
- [136] M. Bhagwat, P. Shah and V. Ramaswamy, *Mater. Lett.*, 57, 1604 (2003).
- [137] M.A. Dal, A.C. Antunes, C. Ribeiro, C.P.F. Borges, S.R.M. Antunes, A.J. Zara and S.A. Pianaro, *Mater. Lett.*, 57, 4378 (2003).

- 
- [138] A. L. Santos, D. Profeti and P. Olivi, *Electrochim. Acta*, 50, 2615 (2005).
- [139] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou and Q. Xin, *Electrochim. Acta*, 50, 5384 (2005).
- [140] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, *Appl. Catal. B: Env.*, 46, 273 (2003).
- [141] R. Kôtz, S. Stucki and B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 14 (1991).
- [142] B. D.-F. Zhang, L.-D. Sun, J.-L. Yin and C.-H. Yan, *Adv. Mater.*, 15, 1022 (2003).
- [143] C. Comninellis and G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 136 (1991).
- [144] P.A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68, 1002 (1989).
- [145] G. Zhang and M. Liu, *J. Mater. Sci.*, 34, 3213 (1999).
- [146] S. Capone, P. Siciliano, F. Quaeanta, R. Rella, M. Apifani and L. Vasanelli, *Sens. Actuators B*, 69, 230 (2000).
- [147] M. C. Esteves, D. Gouvêa and P.T.A. Sumodjo, *Appl. Surface Sci.* 229, 24 (2004).
- [148] E.C.P.E. Rodrigues and P. Olivi, *J. Phys. Chem. of Solids*, 64, 1105 (2003).
- [149] B. Thangaraju, *Thin Solid Films*, 402, 71 (2002).
- [150] S. Shanthi, H. Anuratha, C. Subramanian and P. Ramasamy, *J. Crystal Growth*, 194, 369 (1998).
- [151] M.A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Pütz and T. Krajewski, *J. Non-Cryst. Solids*, 218, 123 (1997).
- [152] M. Abid, G. Ehret and R. Touroude, *Appl. Catal. A: General*, 217, 219 (2001).
- [153] N. Barsan, A. Heilg, J. Kappler, U. Weimar and W. Göpel, *Conf. Proc. Eurosensors XIII, The Hague (The Netherlands)*, 9, 183 (1999).
- [154] S. Emiroghu, N. Bârsan, U. Weimar and V. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 391, 176 (2001).
- [155] Z.-F. Pei and V. Ponec, *Appl. Surf. Sci.*, 103, 171 (1996).
- [156] N.K. Sandle, *Dep. Chem., Gov. Coll., Faridabad, India. Fertilizer Technology*, 13, 19 (1976).
- [157] E.H. Losser, W.D. Harkins and S.B. Twiss, *Mol. Interaction of Metal Oxides and Adsorbed Vapors*, 57, 251 (1953).
- [158] K.J. Kuys and N.K. Roberts, *Coll. Surf.*, 24, 1 (1969).
- [159] J.B. Farrow and L.J. Warren, *Coll. Surf.*, 34, 255 (1988).
- [160] C. Carter, M. Brumbach, C. Donley, R.D. Hreha, S.R. Marder, B. Domercq, S.H. Yoo, B. Kippelen and N.R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B*, 110, 25191 (2006).

- 
- [161] C. Yan, M. Zharnikov, A. Götzhäuser and M. Grunze, *Langmuir*, 16, 6208 (2000).
- [162] H. Knozinger and P. Ratnasamy, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 17, 31 (1978).
- [163] J.E. Haky, S. Vemulapally and L.F. Weiserman, *J. Chromatogr.*, 505, 307 (1990).
- [164] A.C. Chatterji and G.S. Singhal, *J. Sci; Ind. Res.*, 19B, 298 (1960).
- [165] N.M.D. Brown, R.B. Floyd and D.G. Walmsley, *J. Chem. Soc. Farad. T. II*, 75, 261 (1979).
- [166] K.D. Dobson, and A.J. Mcquillan, *Spectrochim. Acta A*, 55, 1395 (1999).
- [167] L. Jiang, L. Gao and Y. Liu, *Coill. Surf. A*, 211, 165 (2002).
- [168] S.B. Johnson, T.H. Yoon, B.D. Kocar and G.E. Brown JR, *Langmuir*, 20, 4996 (2004).
- [169] Y. Mao and B.M. Fung, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 191,216 (1997).
- [170] K. Vermöhlen, H. lewandowski, H.-D. Narres and E. Koglin, *Coll. Surf. A*, 170, 181 (2000).
- [171] N.W. Alcock, V.M. Tracy and T.C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2243 (1976).
- [172] P. Jandera and D. Komers, *J. Chromatogr. A*, 762, 3 (1997).
- [173] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 136 (1918).
- [174] P.W. Atkins, *Dans Physical Chemistry 5<sup>th</sup> Ed.*, Edité par W.H. Freeman, New York, p. 987 (1994).
- [175] S.J. Gregg and R. Stock, in *Gas Chromatography*, Edited by D.H. Desty, Academic Press inc., New York, Chap. 6 (1958).
- [176] R. Chaplin, *J. Phys. Chem.*, 36, 909 (1932).
- [177] J.J. Kipling, in *Adsorption from solution of non-electrolytes*, Academic Press, New York, p. 27 (1965).
- [178] J.J. Kipling and D. Phil, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 5, 61 (1951).
- [179] D.A. Skoog, F.J. Holler and T.A. Nieman, *Dans Principes d'analyse instrumentale, 5<sup>e</sup> édition américaine*, par C. Buess-Herman, et F. Dumont, (2003).
- [180] B. Mahdavi, A. Lafrance, A. Martel, J. Lessard, H. Ménard and L. Brossard, *J. Appl. Electrochem.*, 27, 605 (1997).
- [181] I. Dodgson, K. Griffin, G. Barberis, F. Pignataro and G. Tauszik, *Chem. Ind.* 830 (1989).
- [182] D. Eckroth, in *Encyclopedia of chemical technology 3<sup>rd</sup> ed. Vol. 7*. Edited by M. Grayson, John Wiley, New York, 410 (1993).
- [183] A. Chagnes, F. Laplante, F. Kerdouss, P. Proulx and H. Ménard, *Can. J. Chem.*, 82, 641 (2004).

- 
- [184] G. Zhang and M. Liu, *J. Mater. Sci.*, 34, 3213 (1999).
- [185] P. Siciliano, *Sens. Actuators B*, 70, 153 (2000).
- [186] B. Thangaraju, *Thin Solid Films*, 402, 71 (2002).
- [187] F. Laplante, Thèse de doctoract, Université de Sherbrooke, Québec (2003).
- [188] H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe, *J. Appl. Phys.*, 53, 4448 (1982).
- [189] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert and R.Méallet-Renault, *Dans Electrochimie, des concepts aux applications*, Dunod, Paris, p. 120 (2005).
- [190] G. Buckton and J.M. Newton, *J. Phar. Pharmacol.*, 38, 329 (1986).
- [191] C.A. Prestidge and G. Tsatouhas, *Int. J. Pharm.*, 198, 201 (2000).
- [192] M.S. Angelo, B.E. McCandless, R.W. Birkmire, S.A. Rykov and J.G. Chen, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 15, 93 (2007).
- [193] A.M.P. McDonnell, D. Beving, A. Wang, W. Chen and Y. Yan, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 336 (2005).
- [194] A. Cyr, Thèse de doctoract, Université de sherbrooke, p. 29 (1991).
- [195] G.J. Pereira, R.H.R. Castro, P. Hidalgo and D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.*, 195, 277 (2002).
- [196] R.M. Mahfouz, S.M. Alshhri, M.A.S. Monshi and N.M.A.S. El-Salam, *Radiation Effects and Defects in solid*, 159,345 (2004).
- [197] G. Zhu, J. Han, D.Y. Zemlyanov and F.H. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* 109, 2331 (2005).
- [198] H. Luo, S. Park, H.Y.H. Chan and M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.. B*, 104, 8250 (2000).
- [199] J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta and A. Taha, *J. Mater. Sci.*, 9, 1383 (1990).
- [200] E. Shen, C. Wang, E. Wang, Z. Kang, L. Gao, C. Hu and L. Xu, *Mater. Lett.*, 58, 3761 (2004).
- [201] R.A. Nysquist, T.D. Clark and R. Streck, *Vib. Spectrosc.*, 7, 275 (1994).
- [202] A.L. Santos, D. Profeti and P. Olivi, *Electrochem. Acta*, 50, 2615 (2005).
- [203] T. Takeguchi, O. Takeoh, S. Aoyama, J. Ueda, R. Kikuchi and K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 252, 205 (2003).
- [204] B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglise and U. Schmatz, *Sens. Actuators B*, 16, 357 (1993).
- [205] D. Briand, M. Labeau, J.F. Currie and G. Delabouglise, *Sens. Actuators B*, 48, 395 (1998).
- [206] F. Rouessac, A. Rouessac, *Dans Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris (2004).

- 
- [207] S. Guruvenket, G.R.S. Iyer, L. Shestakova, P. Morgen, N.B. Larsen and G.M. Rao, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 5722 (2008).
- [208] H. Yasuda, H.K. Matsuzawa, S.R. Hanson and L.A. Harker, *Trans. Soc. Biomaterials*, 7, 338 (1984).
- [209] A.E. Feiring, *J. Org. Chem.*, 42, 3255 (1977).
- [210] I.L. Mador, A.M. Rosan and R.K. Crissey, *J. Catal.*, 87, 276 (1984).
- [211] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th ed., p. D-142 (1975-1976).
- [212] J.B.F.N. Engberts, G.R. Famini, A. Perjéssy and L.Y. Wilson, *J. Phys. Org. Chem.*, 11, 261 (1998).
- [213] D. Tountian, A. Brisach-Wittmeyer, P. Nkeng, G. Poillerat and H. Ménard, *Appl. Electrochem.*; 39, 411 (2008).
- [214] Z. Csuros and I. Sello, *Hung. Acta Chim.*, I, 27 (1949).
- [215] C.M. Cirtiu, A. Brisach-Wittmeyer and H. Ménard, *J. Catal.*, 245, 191 (2007).
- [216] L.R. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.*, 16, 223 (1978).