

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE SPECTROÉLECTROCHIMIQUE DE LA RÉACTION DE RÉDUCTION
DE L'OXYGÈNE SUR UNE ÉLECTRODE DE CARBONE MODIFIÉE AVEC
UNE PORPHYRINE DE COBALT (CoTPP)

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

HÉLOÏSE DE PAZ

MARS 2010

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

Vous savez ce que c'est la recherche : on part sur une question et on trouve en cours de route des faits qui vous en posent une autre.

Philippe Meyer, Extrait de *Les Progrès du progrès*

X

HDP

Héloïse De Paz

X

Mario Morin

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je voudrais sincèrement remercier mon directeur de recherche Mario Morin pour tout ce que j'ai appris en travaillant avec lui aussi bien d'un point de vue scientifique que de la gestion du temps et de l'espace. Il a toujours su m'encadrer, me conseiller et m'apporter de judicieux conseils même dans ses périodes les plus occupées. Merci de votre patience et aussi de vos petits pains au chocolat qui ont su nous remonter le moral et nous remotiver. Et enfin merci de m'avoir redonné goût à la chimie.

Je tiens aussi à remercier mes collègues et anciens collègues du laboratoire et du bureau, notamment Christelle Médard pour m'avoir encadré dans ce projet et m'avoir appris tout les « petits trucs » en plus qui font la différence, Mohamed Amine Mezour pour ses conseils et ses apports scientifiques, tous mes collègues de travail : Nicoleta Bogdan, Alina Maria Anghel, la petite équipe du troisième, les « biochimistes » et tous ceux que j'ai oubliés. Je remercie tout particulièrement ma collègue et amie, mon acolyte Maude Lechasseur pour toutes les discussions scientifiques et autres, les fous rires, les joies, les peines que nous avons partagés ensemble et que nous continuerons de partager.

Un tel travail n'aurait jamais pu être possible sans l'aide et l'encadrement du personnel technique du département de chimie : les magasiniers, les techniciennes, Gwenaël Chamouleaud. Merci beaucoup à vous tous.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans soutien financier alors je remercie grandement le département de chimie de l'UQÀM et le conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier.

Je souhaite aussi adresser de sincères remerciements à tous mes amis à Montréal pour avoir été là pour moi dans les bons et les moins bons moments. Merci Rebecca,

Stephen, Eve, Alex, Jeanne, Yoann, Noémie, Gilles, famille Robret, famille Nakache et tous les autres.

Enfin je ne peux clore ce chapitre sans remercier profondément ma famille: mes parents, mes sœurs et mon frère. Merci pour le support moral et financier ! Merci d'avoir approuvé mon choix même s'il se trouvait à 6000 km de la maison.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| LISTES DES FIGURES | vii |
| LISTE DES ABREVIATIONS..... | viii |
| RÉSUMÉ..... | x |
| CHAPITRE I: INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 Généralités..... | 1 |
| 1.1.1 La situation mondiale | 1 |
| 1.1.2 Le développement d'énergies alternatives | 2 |
| 1.1.3 Focus sur les piles à combustible..... | 3 |
| 1.2 La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) | 5 |
| 1.2.1 Généralités..... | 5 |
| 1.2.2 RRO sur les surfaces de carbone non modifiées..... | 7 |
| 1.2.3 Les métalloporphyrines..... | 9 |
| 1.3 Modification de surface de carbone | 13 |
| 1.3.1 Chimie de surface du carbone..... | 13 |
| 1.3.2 Polissage et prétraitement | 15 |
| 1.3.3 Greffage de molécules à la surface | 15 |
| 1.4 Recherche et application de la RRO par les porphyrines..... | 16 |
| 1.5 Objectifs de recherche de ce travail..... | 19 |
| CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE | 21 |
| 2.1 Synthèse des métalloporphyrines | 21 |
| 2.2 Préparation des électrodes | 21 |
| 2.2.1 Polissage et prétraitement de la surface de carbone..... | 21 |
| 2.2.2 Greffage de la porphyrine | 22 |

| | | |
|---|--|----|
| 2.3 | Détermination de la surface électroactive | 22 |
| 2.3.1 | Par chronocoulométrie | 22 |
| 2.3.2 | Détermination de la capacité de la double couche | 23 |
| CHAPITRE III: SPECTROELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE OXYGEN REDUCTION REACTION BY CoTPP COORDINATED VIA A THIOL MONOLAYER TO A GLASSY CARBON ELECTRODE | | |
| 3.1 | Résumé: | 25 |
| 3.2 | Article : (voir Annexe A) | 25 |
| CHAPITRE IV : CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS | | |
| 4.1 | Conclusions générales | 26 |
| 4.2 | Travaux futurs | 28 |

LISTES DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1: Représentation schématique du fonctionnement d'une pile à combustible (14)..... | 4 |
| Figure 2: Diagramme énergétique de la réaction ayant lieu dans une pile à combustible hydrogène-oxygène | 5 |
| Figure 3: Représentation de la molécule de porphyrine de base..... | 9 |
| Figure 4: Mécanisme de la RRO par une porphyrine de cobalt difaciale proposé par Anson et Collman en 1980 (27). | 12 |
| Figure 5: Mécanisme de la RRO par les métalloporphyrines établi à partir des modèles proposés par Anson et al. et Liu et al..... | 13 |
| Figure 6: a) Structure du carbone vitreux et b) représentation du carbone vitreux «plan de bordure » après oxydation de la surface (32). | 14 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|----------------------------|--|
| 4-ATP | 4-aminothiophénol |
| 4-ATP-CoTPP-O ₂ | Intermédiaire de CoTPP pentacoordonnée via une molécule de 4-ATP et oxygénée |
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| AIE | Agence internationale de l'Énergie |
| Au/4-ATP-CoTPP | CoTPP chimisorbée sur une électrode d'or via une monocouche de 4-ATP |
| Au/4-MPY-CoTPP | CoTPP chimisorbée sur une électrode d'or via une monocouche de 4-méthylpyridine |
| BAS | Bioanalytical system Inc |
| C ₁₆ CoTPyP | Cobalt tétrapyridineporphyrine attaché à une chaîne alkyl de 16 carbones |
| C _{dl} | Capacité de la double couche |
| CCM | chromatographie sur couche mince |
| CoTPP | Cobalt tétraphénylporphyrine |
| CoTPyP | Cobalt tétrapyridyldorphyrine |
| DMF | diméthylformamide |
| FR | Facteur de rugosité |
| GC | Carbone vitreux |
| GC/4-ATP-CoTPP | CoTPP chimisorbée sur une électrode de carbone vitreux via une monocouche de 4-ATP |
| GC/CoTPP | CoTPP physisorbée sur une électrode de carbone vitreux |

| | |
|-------------------------|--|
| GES | Gaz à Effet de Serre |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HOPG | Highly Oriented Pyrolytic Graphite |
| LCoTPP-O ₂ | Intermédiaire de CoTPP pentacoordonnée et oxygénée |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| mM | milliMolaire |
| MPorph | Métalloporphyrine |
| O ₂ - MPorph | Métalloporphyrine oxygénée |
| Mt | Mega tonnes |
| NASA | National Aeronautics and Space Administration |
| OM | Orbitale Moléculaire |
| OPEP | Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole |
| PAC | Pile À Combustible |
| RRO | Réaction de réduction de l'oxygène |
| SI | Spectroscopie d'Impédance |
| TMPP | Tétraméthylporphyrine |
| TPP | Tétraphénylporphyrine |
| UVDRS | UV-Visible Direct Reflectance Spectroscopy |
| XPS | Spectroscopie de photoélectrons X |

RÉSUMÉ

L'épuisement des combustibles fossiles et les problèmes environnementaux causés par la combustion de ceux-ci rendent urgent le développement de nouvelles énergies dites renouvelables. Dans le domaine des transports (autobus, automobiles...) la recherche porte notamment sur la pile à combustible. Un facteur limitant la commercialisation des piles à combustible est l'absence de catalyseurs efficaces et peu coûteux pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) qui a lieu à la cathode. L'utilisation de métaux non nobles comme catalyseur pour cette réaction est en forte expansion. Le carbone est l'un des supports les plus intéressants dans ce domaine du fait de son bas prix. Cependant, il doit être modifié afin d'en faire une surface catalytique. Le greffage de macrocycles tels que des porphyrines sur une surface d'or est bien connu. Il est possible de contrôler l'orientation, l'assemblage et le taux de recouvrement des porphyrines sur une telle surface notamment en attachant les porphyrines via des monocouches de thiols. Notre projet vise dans un premier temps à chimisorber une monocouche de porphyrine de cobalt (CoTPP) sur une électrode de carbone vitreux via une monocouche de 4-aminothiophénol (4-ATP) et d'utiliser cette électrode pour examiner la réduction de l'oxygène en peroxyde afin de mieux comprendre le mécanisme de réduction. La caractérisation de l'électrode par spectroscopie de photoélectron X (XPS) et par des méthodes électrochimiques a montré un fort taux de recouvrement des porphyrines à la surface du carbone. Les mesures de voltampérométrie cyclique et de chronocoulométrie ont démontré que l'électrode GC/4-ATP-CoTPP (chimisorbé) est un catalyseur aussi efficace que lorsqu'il est seulement physisorbé à la surface (GC/CoTPP) et que l'électrode Au/4-ATP-CoTPP. Lorsqu'elle est chimisorbée, la porphyrine donne des résultats beaucoup plus reproductibles et ne subit aucune désorption de la surface. Les spectres UV-visible montrent qu'une pentacoordination du cobalt et un état d'oxydation +II sont nécessaires pour une complexation avec l'oxygène. La présence d'un intermédiaire ($\text{LCo}^{\text{II}}\text{TPP-O}_2$) très stable a été identifiée à la fois en solution et lorsque la porphyrine est chimisorbée sur le support de carbone. La spectroscopie UV-visible par réflectance (UVDRS) en fonction du potentiel révèle la relation entre la formation de l'intermédiaire LCoTPP-O_2 et la réduction en peroxyde. Ces mesures donnent des informations sur les différentes constantes cinétiques et indiquent que la formation du complexe est plus rapide que sa réduction en peroxyde, le mécanisme n'est donc pas limité par la réaction avec l'oxygène mais par le transfert d'électrons. À partir de ces informations un mécanisme catalytique est proposé.

Mots clés: électroréduction de l'oxygène, catalyseur, modification de carbone, porphyrine

1. CHAPITRE I: INTRODUCTION

1.1 Généralités

1.1.1 *La situation mondiale*

De nos jours, la situation mondiale au niveau énergétique est préoccupante, il devient urgent de développer des alternatives aux combustibles fossiles. En effet, la forte consommation des pays développés et la croissance des pays en développement engendrent une demande croissante d'énergie. Depuis deux siècles, le développement énergétique est fondé principalement sur des énergies dites fossiles tel que le charbon, le pétrole et/ou les gaz naturels. Cependant les réserves s'épuisent face à une demande croissante.

Le premier choc pétrolier survenu à l'automne 1973 et qui durera jusqu'en 1978 a ouvert la porte à l'utilisation de nouvelles sources d'énergie. Cette crise a favorisé la création de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), organisation internationale chargée de régler la coordination des politiques énergétiques (1). Ce choc pétrolier a aussi permis le développement et la reprise de la recherche dans le domaine des énergies alternatives. En effet, la recherche dans le secteur des énergies renouvelables fait un bond vers la fin des années 1970 avec la prise de conscience de l'importance de diversifier les sources d'énergie par les pays consommateurs de pétrole (2,3).

De plus, l'utilisation du pétrole relâche une forte quantité de gaz à effet de serre tel que le CO₂ qui contribue au réchauffement climatique. La prise de conscience de l'effet de serre n'est pas récente et en 1898 déjà, un chercheur suédois Svante Arrhenius avait mis en garde contre les émissions de CO₂ pouvant créer un réchauffement de la planète. Pour faire face à de tels problèmes, des nouvelles

conventions comme celles de Rio de Janeiro, de Kyoto ou de Buenos Aires fixent des objectifs concernant l'émission de gaz à effets de serre (GES).

1.1.2 Le développement d'énergies alternatives

Tous ces enjeux poussent le développement de nouvelles énergies « propres ». Les énergies alternatives aussi appelées renouvelables sont divisées en plusieurs classes. Les plus importantes sont les énergies nucléaire, solaire, hydraulique et géothermique. Elles ont l'avantage de produire peu de gaz à effet de serre et n'utilisent pas de matériaux fossiles. Malgré un lent développement, ces types d'énergie constituent un outil de lutte contre le réchauffement climatique et amène les consommateurs d'énergie vers un développement plus durable. Une autre alternative intéressante est celle du développement de piles à combustible notamment dans le domaine des transports (automobiles, autobus, trains) (4).

Le Canada possède de nombreuses ressources naturelles telles que des hydrates de gaz naturels, des réserves de métaux et des ressources minières et pétrolières. Il est le troisième producteur mondial de gaz naturel. Cependant même si le Canada détient d'importantes ressources naturelles un effort est fait à l'échelle fédérale et provinciale pour développer les énergies renouvelables (5,6). Sa vaste superficie et sa géographie variée lui confèrent des atouts importants pour l'utilisation et le développement de nouvelles énergies. Pour le moment 16% de l'énergie primaire totale au Canada est fournie par des énergies renouvelables, notamment pour son programme d'hydroélectricité et son utilisation de la biomasse. Les énergies éoliennes et solaires commencent à se développer (7,8). Des moyens et des financements sont mis en place pour développer et améliorer ces nouvelles énergies. Dans le cadre de notre recherche, nous avons focalisé nos efforts sur le développement de pile à combustible. Le domaine du transport représente la majeure partie des émissions de gaz à effet de serre soit au Canada en 2004 cela a engendré 169 Mt ce qui représente environ 22% des émissions annuelles.

1.1.3 Focus sur les piles à combustible

Le développement des PAC (9-12) débute dans les années 1839 avec le premier modèle développé par William R. Grove. Mais c'est seulement dans les années 1960 que les piles à combustible commencent à se développer. La NASA sera la première à les utiliser pour ses engins spatiaux (Gemini 1963 et Apollo 1968). Puis vient le début du développement pour l'industrie automobile, en 1970 DuPont met au point une nouvelle membrane Nafion qui sert d'électrolyte pour les piles à électrolyte polymère. Des études sont menées pour utiliser d'autres combustibles et comburants que l'hydrogène et l'oxygène. Cependant dans les années 80, les PAC restent encore coûteuses, de faible durée de vie, volumineuses et lourdes. En 1987, la création de la firme canadienne Ballard amène la commercialisation de piles à électrolyte polymère. Dans les années 1990, les PAC connaissent un regain d'énergie notamment lié à la mise en garde du réchauffement climatique et de l'épuisement des combustibles fossiles. De nos jours, l'utilisation et la commercialisation de ce type de pile se fait progressivement et par étape malgré encore plusieurs difficultés techniques mais le principal handicap des piles à combustible demeure leur coût élevé. Récemment, une start-up californienne « Bloom energy » a sorti la « bloombox » qui est une pile à combustible à oxyde solide capable de générer jusqu'à 100 kW de puissance (13).

Le principe des PAC repose sur la conversion directe de l'énergie libérée lors d'une réaction chimique d'oxydoréduction en énergie électrique. Dans notre étude nous avons focalisé nos recherches autour de la pile à membrane électrolyte polymère utilisant l'hydrogène comme combustible et de l'oxygène comme comburant. La Figure 1 ci-dessous montre le fonctionnement et l'assemblage de ce type de pile.

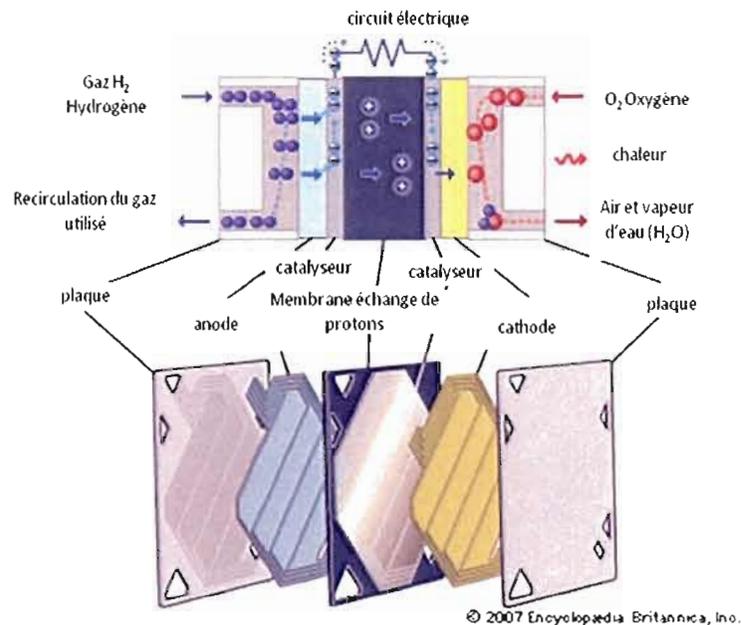
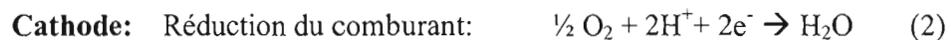
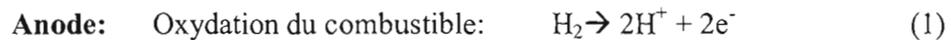


Figure 1: Représentation schématique du fonctionnement d'une pile à combustible (14)

En milieu acide :



À l'anode, le combustible libère des électrons qui vont circuler à travers un circuit externe et des protons qui vont migrer à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode où le comburant va être réduit. Une différence de potentiel existe entre les deux électrodes créant ainsi un courant électrique. L'électrolyte à travers lequel les ions H^+ vont circuler est une membrane polymère conductrice d'ion.

Cette réaction peut être résumée par un diagramme d'énergie classique d'une réaction exothermique simple. Une certaine énergie (énergie d'activation) est nécessaire pour

franchir la barrière énergétique, cette dernière peut être diminuée en utilisant des catalyseurs et/ou en augmentant la température. La Figure 2 représente le diagramme d'énergie de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO).

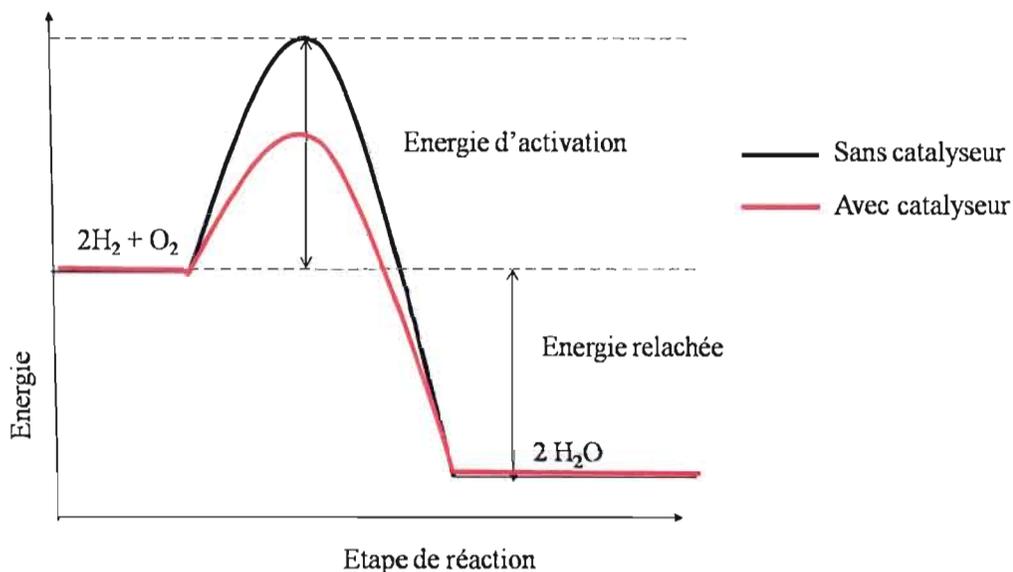


Figure 2: Diagramme énergétique de la réaction ayant lieu dans une pile à combustible hydrogène-oxygène

1.2 La réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

1.2.1 Généralités

La RRO est une des réactions les plus étudiées en électrochimie notamment en raison de sa complexité et de son importance dans de nombreux domaines. Il existe plusieurs revues de littérature sur le sujet (15-17). Cependant le(s) mécanisme(s) de la réaction sont toujours controversés. La cinétique et le mécanisme de la réaction dépendent de plusieurs facteurs notamment le milieu électrolytique, le pH et le type de support. La RRO a été fortement étudiée dans les années 1960-1970 surtout pour le développement des piles à combustible à basse température.

La molécule d'oxygène est relativement stable et donc la liaison entre les deux oxygènes est difficile à rompre (18). La structure électronique de l'oxygène est le suivant : $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^2$. La molécule peut accepter 1, 2 ou 4 électrons dans ses orbitales antiliantes vacantes et ainsi former respectivement l'ion superoxyde (O_2^-), l'ion peroxyde (O_2^{2-}) et l'espèce O^{2-} . La formation de ses intermédiaires affaiblit la liaison O-O et permet la réduction de l'oxygène. Principalement, deux mécanismes sont proposés pour la RRO, ces mécanismes diffèrent selon le support et le type de milieu (16).

En milieu acide

Passage direct à 4 électrons:



Passage par un peroxyde en 2 étapes :



En milieu basique

Passage direct à 4 électrons:



Passage par un peroxyde en 2 étapes :



Le passage direct ou par un peroxyde dépend du choix du catalyseur. Selon Yeager (15), le passage par 2 ou 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde. Ainsi si la vitesse de désorption est élevée la réduction se ferait en deux étapes avec un intermédiaire peroxydé présent en solution alors que si la vitesse est faible l'oxygène serait réduit en eau. Il existe deux grandes classes de catalyseurs. Le

Tableau 1, ci-dessous, donne un aperçu des différents catalyseurs utilisés et de leur efficacité (15).

Tableau 1: Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO

| Passage direct par 4 électrons | Passage par un peroxyde |
|--|--|
| Platine, alliage de platine et dérivé du platine | Graphite, plupart des carbones |
| Autres métaux : argent, palladium | Or, mercure |
| Oxydes : pérovskites, pyrochlores | Oxydes, oxydes de métaux de transition |
| Macrocycles avec des métaux de transition | Macrocycles avec des métaux de transition |

Le passage direct de la réduction de l'oxygène implique des espèces OH^- ou H_2O (selon le pH) mais les espèces peroxydées formées demeurent adsorbées sur la surface alors que lors du passage par un peroxyde, celles-ci désorbent de la surface pour se retrouver en solution ; cette étape peut être critique pour l'électrode. Jusqu'à présent la plupart des catalyseurs employés pour la réduction de l'oxygène en eau par un passage directe sont à base de platine ou d'alliages de platine. Il a été rapporté dans la littérature notamment dans la revue de 1984 par E. Yeager (15) que le platine réduisait l'oxygène en eau par un passage direct par 4 électrons en milieu acide et basique. Bien que très efficace pour la RRO le platine est très dispendieux ce qui retarde le développement et la commercialisation à large échelle de la pile à combustible.

1.2.2 RRO sur les surfaces de carbone non modifiées

Le carbone est très souvent utilisé dans les électrodes comme électrocatalyseur directement ou comme électrode support. Il a été rapporté en littérature que le plus généralement la RRO sur les supports de carbone et de graphite se fait par un passage

par un peroxyde et une cinétique de réaction beaucoup plus lente que sur les métaux actifs tels que le platine ou l'or (16, 17). Dans notre recherche, nous avons focalisé notre intérêt sur le carbone vitreux (GC). Le mécanisme suivant est proposé en littérature par Zhang et al. (19) pour de tels supports. Cependant un survol de la littérature précise qu'aucun consensus n'a été établi pour le détail du mécanisme et pour l'identité des espèces intermédiaires, le prétraitement de la surface impliquant de nombreux changements sur la surface du carbone.

Mécanisme proposé par Zhang et al.



Comme l'on peut le voir dans le mécanisme ci-dessus la réaction de réduction de l'oxygène est complexe. Cependant les surfaces de carbone sont très utilisées comme matériau d'électrodes.

De plus en plus, des molécules organométalliques sont utilisées pour modifier les substrats de carbone.

1.2.3 Les métalloporphyrines

a) Introduction sur les porphyrines et métalloporphyrines

Le mot porphyrine vient du grec « *porphura* » qui représente la couleur violette. En chimie, les porphyrines représentent une famille de composés intensément colorés. Ce sont des macromolécules organiques aromatiques (20-22). La présence de nombreuses liaisons π permet aux électrons de se délocaliser facilement autour de l'anneau de porphyrine, ce qui les rend intéressantes pour le transfert d'électrons.

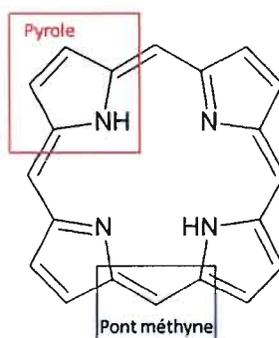


Figure 3: Représentation de la molécule de porphyrine de base.

La chimie bio-inorganique est un domaine de la chimie où de nombreuses macromolécules et métaux de transitions sont utilisés (23). En effet, beaucoup de métaux jouent un rôle essentiel dans la chimie de la vie notamment pour le transport de l'oxygène. Parmi les plus connues, nous retrouvons la chlorophylle et l'hémoglobine.

La structure électronique des porphyrines leur confère des propriétés spectroscopiques intéressantes. Le spectre UV-vis d'une porphyrine peut être divisé en deux régions distinctes, la première se situe dans le proche ultraviolet-visible entre 390 et 425 nm avec l'absorption intense de la bande de Soret (ou bande B) et la seconde région entre 480 et 700 nm où apparaissent 2 ou 4 bandes beaucoup moins intenses appelées bandes Q. Le nombre, l'intensité et la position de la bande de Soret

et des bandes Q fournissent des informations sur la nature et la structure de la porphyrine.

Le spectre électronique est dû à l'excitation des électrons de l'anneau de la porphyrine d'orbitales π vers π^* . La bande de Soret correspond à une transition entre l'état fondamental et le second état excité ($S_0 \rightarrow S_2$) aux environs de 400 nm et les transitions plus faibles, Q, correspondent à un saut d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité ($S_0 \rightarrow S_1$) aux environs de 500 nm. Le nombre de bandes Q varie selon la symétrie de la molécule. Ainsi une porphyrine libre (non métallé) a 4 bandes Q causées par la basse symétrie de la molécule, les 4 azotes n'ont pas le même environnement alors qu'un métalloporphyrine n'a que 2 bandes Q, les 4 azotes étant équivalents la molécule est donc plus symétrique. Dans les années 1960, Martin Gouterman est le premier à proposer un modèle de quatre orbitales frontières (HOMO et LUMO) pour expliquer le spectre d'absorption des porphyrines. Selon cette théorie, la nature du centre métallique et des substituants sur le cycle va jouer sur les niveaux d'énergies de ces transitions.

b) La RRO sur les complexes de métaux de transition (porphyrines)

En 1964, Jasinski et al (24) rapportent pour la première fois dans la littérature la réduction de l'oxygène avec une phtalocyanine de cobalt adsorbée sur des électrodes de carbone et de nickel. Depuis de nombreux travaux ont été réalisés avec des macrocycles de N_4 chélatés tels que les porphyrines. L'intérêt des porphyrines pour la réduction de l'oxygène réside dans leur métallation et dans la modification de leur structure de base (25,26). L'insertion d'un ion métallique cause la déprotonation des azotes et la formation d'un ligand dianionique. L'insertion au cœur de la porphyrine d'un métal de transition (Co, Fe, Mg...) confère à la molécule des propriétés très intéressantes. L'ion métallique central au cœur de la porphyrine va pouvoir réagir avec l'oxygène est causer sa réduction. Cette réaction peut être expliquée par la théorie des orbitales moléculaires (OM), lorsqu'un bon recouvrement existe entre les

OM de l'oxygène et celles du métal central le transfert d'électrons de ce dernier vers l'oxygène va être facilité et va permettre sa réduction en peroxyde et/ou en eau (18). D'autre part, l'ajout de groupements fonctionnels au cycle porphyrinique permet la modulation de ses propriétés. En effet la présence de groupement électro-attracteur ou électro-donneur va changer les propriétés du macrocycle. Un changement minime dans la structure de base de la porphyrine va avoir des répercussions importantes sur sa fonction catalytique (25).

Dans les années 1980, de nombreuses recherches (27,28) ont été entreprises sur les porphyrines difaciales c'est-à-dire une superposition de deux porphyrines où les deux centres métalliques (en général du cobalt) sont séparés par une distance d'environ 4 Å. Une telle configuration de la porphyrine permettrait à la molécule d'oxygène de venir se ponter avec chacun des centres métalliques et engendrerait un transfert de 2 électrons par chacun des centres menant ainsi à la réduction de l'oxygène en eau par un passage à 4 électrons. La figure 4 ci-dessous montre les différents mécanismes possibles proposés par Anson et Collman en 1980 pour ce type de structure (27).

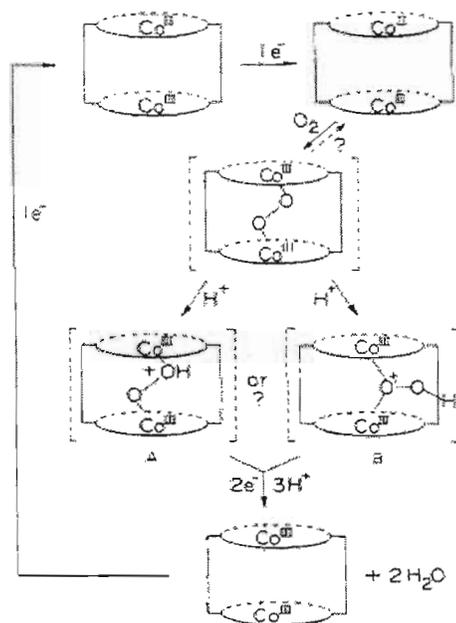


Figure 4: Mécanisme de la RRO par une porphyrine de cobalt difaciale proposé par Anson et Collman en 1980 (27).

Dans les années 2001, Anson et al.(29) proposent des mécanismes pour la réduction de l'oxygène par des porphyrines monomériques. Le choix de l'atome métallique central, des substituants sur le cycle et du support sur lequel est adsorbée la porphyrine vont être déterminant pour la réduction de l'oxygène en eau ou en peroxyde. Une revue de la littérature sur les différentes porphyrines utilisées et leur activité vis-à-vis de la RRO sera présentée dans la section 1.4. Le mécanisme de RRO « classique » proposé pour une métalloporphyrine peut être résumé de la façon suivante :

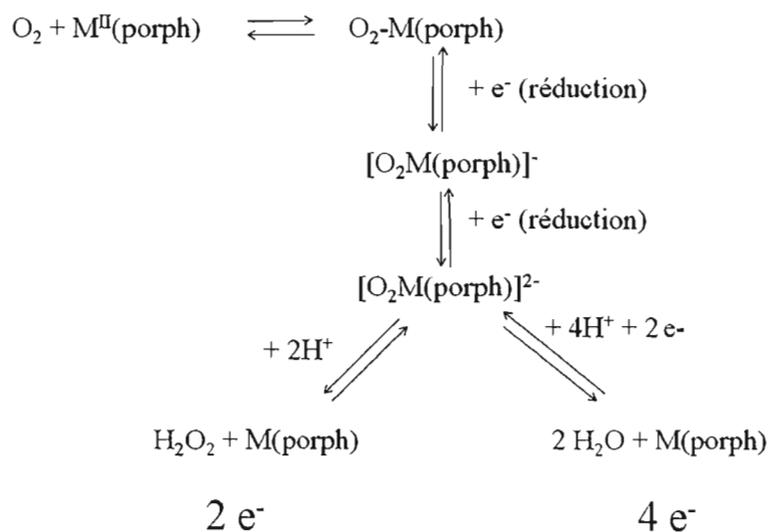


Figure 5: Mécanisme de la RRO par une métalloporphyrine établie à partir des modèles proposés par Anson et al.

Dans la figure 5 ci-dessus M désigne un métal de transition (Co, Fe, Mg...) et « porph » désigne une porphyrine (TPP, TMPP...). Le passage par 2 ou 4 électrons va dépendre principalement du « temps de fixation » de l'oxygène sur le métal central. Dans la littérature un des modèles les plus étudié est celui de la tétraphénylporphyrine de cobalt (CoTPP) notamment car il donne des résultats clairs et reproductibles.

1.3 Modification de surface de carbone

1.3.1 *Chimie de surface du carbone*

Le carbone constitue un support intéressant comme matériau d'électrode notamment car il est peu coûteux et possède une riche chimie de surface pouvant être exploitée pour influencer sa réactivité (30-32). De plus, sa large plage de potentiel permet une bonne étude d'un point de vue électrochimique. Il réagit peu avec des solvants aqueux ou organique. Il existe différents types de carbone avec des propriétés propres à chacun. Certains facteurs tels que la rugosité et le pourcentage d'espèces oxydées à

la surface vont avoir un impact important sur les propriétés du carbone. La rugosité va intervenir surtout au niveau de la couche de diffusion et donc influencer les résultats électroanalytiques alors que le pourcentage d'espèces oxygénées va surtout changer la cinétique de transfert des électrons.

Pour mieux comprendre la chimie du carbone il faut d'abord regarder sa structure. Les surfaces de carbone se résument en des cycles aromatiques à 6 atomes de carbone ayant une hybridation sp^2 . Le carbone vitreux et les poudres de carbone sont les types de carbone les plus souvent utilisés comme matériaux d'électrode. Leurs structures sous forme de feuillets de graphène leur confèrent des propriétés avantageuses. Le carbone vitreux présente surtout d'excellentes propriétés mécaniques et électriques. Sa structure est formée d'un enchevêtrement de feuillets de graphène comme le montre la Figure 7 ci-dessous (32).

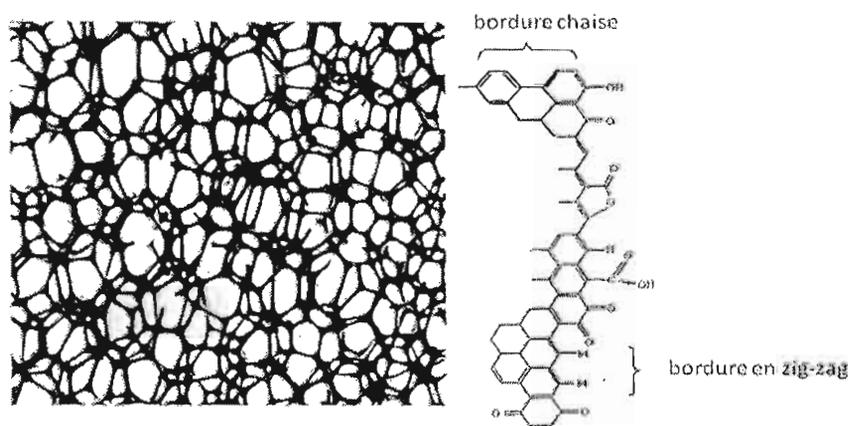


Figure 6: a) Structure du carbone vitreux et b) représentation du carbone vitreux « plan de bordure » après oxydation de la surface (32).

Les feuillets (Figure 6a) sont constitués de cycles aromatiques fusionnés ce qui apporte une forte densité d'électrons pouvant être fortement délocalisés. Sa structure est faite de pore de petite taille. Dans le même feuillet de graphène on distingue deux types de carbone le « plan de base » et le « plan de bordure ». Le premier est assez inactif alors que le second situé aux extrémités réagit avec de nombreuses espèces et peut s'oxyder facilement. La Figure 6b ci-dessus représente la structure en feuillet

« plan de bordure » du carbone avec les groupements oxydés présents en surface aux extrémités.

1.3.2 Polissage et prétraitement

La présence de groupes fonctionnels à la surface du carbone affecte sa réponse électrochimique. Un prétraitement de la surface est généralement utilisé afin d'assurer un meilleur contrôle de sa réactivité de surface. Il existe différentes techniques d'activation de la surface de carbone, généralement le polissage, l'activation thermique, l'oxydation chimique et le prétraitement électrochimique sont les plus utilisées. Le prétraitement se fait généralement en deux étapes. La première étape correspond au polissage de la surface, le plus généralement avec de la poudre d'alumine (Al_2O_3) ayant différentes tailles de grains allant de 1 à 0,05 μm . La seconde étape consiste à oxyder la surface de carbone pour y greffer des groupements oxygénés (quinones, alcool...). La présence de ces groupes oxygénés à la surface de l'électrode et la quantité d'espèces présentes va influencer la cinétique de la réaction. Après le prétraitement, les surfaces de carbone sont plus reproductibles et la réaction avec des molécules organiques est favorisée. La réaction de réduction de l'oxygène sur le carbone a été extensivement étudiée et différents modèles ont été proposés (voir section 1.2.2).

1.3.3 Greffage de molécules à la surface

La modification de surface de carbone par greffage de molécules à la surface est assez développée. Ces modifications permettent d'améliorer ses propriétés et de lui donner une meilleure activité catalytique notamment au niveau de la vitesse de transfert des électrons. Il existe différentes méthodes pour modifier la surface entre autres l'adsorption physique et la chimisorption spontanée d'espèces. L'hybridation sp^2 du carbone favorise l'adsorption de diverses espèces. Lorsqu'un lien covalent est formé spontanément entre la surface de carbone et une molécule il s'agit de

chimisorption, l'adsorption est alors forte et irréversible. S'il existe seulement des interactions faibles de type van der Waals l'espèce est physisorbée, la liaison est faible et peut être rompue facilement.

La modification de surface de carbone a progressé dans les années 1990 notamment avec le greffage de sel de diazonium, de nombreuses revues ont été faites sur le sujet (30). La cycloaddition et les réactions photochimiques ont aussi été utilisés pour modifier les surfaces de carbone. Parmi les plus populaires nous retrouvons notamment l'oxydation d'amines et de carboxylates à la surface.

1.4 Recherche et application de la RRO par les porphyrines

Van Galen et Majda en 1988 ont proposé l'adsorption de métalloporphyrines sur des substrats d'or (33). Puis dans les années 2000 à aujourd'hui de nombreuses recherches sur les substrats d'or ont été réalisées. Ce type de substrat est surtout employé parce qu'il permet d'obtenir des monocouches bien organisées par un processus d'auto-assemblage notamment lorsque la porphyrine est chimisorbée sur la surface via des pyridines, des disulfides où encore des chaînes alkyles; ainsi Van Galen et Majda rapportent l'adsorption de $C_{16}CoTPyP$ sur un substrat d'or, ils ont déterminé le taux de recouvrement, la réduction de l'oxygène en peroxyde et évalué la constante de vitesse $k=1.10^{-5} M^{-1}.s^{-1}$. Par la suite, plusieurs travaux (34-37) mettent l'accent sur l'importance de l'orientation de la porphyrine (parallèle ou perpendiculaire à la surface) et sur la formation de couches auto-assemblées. De telles structures faciliteraient le transfert d'électrons de la porphyrine à la molécule d'oxygène. La plupart des travaux porte sur des porphyrines de cobalt et démontre une bonne activité catalytique vis-à-vis de la RRO mais seulement selon un mécanisme à deux électrons avec production de peroxyde. Le groupe de recherche d'Itaya (38,39) a travaillé sur l'étude de surface d'or (111) modifiée avec des porphyrines et des phthalocyanines de zinc par microscopie à effet tunnel in situ. Ils observent des monocouches ordonnées et supposent que celles-ci ont un rôle

significatif dans les réactions redox. Cependant, en 2009, Wang et al. (40) suggèrent qu'une monocouche fortement orientée et trop densément paquetée nuirait au transfert d'électrons.

En parallèle de nombreuses recherches sur les supports de carbone pyrolytique et de carbone vitreux sont réalisées par Anson et al. dans les années 1980-2000. Au début des années 1980, Collman et Anson (27) focalisent leurs recherches sur des modèles de porphyrines de cobalt difaciales comme décrit dans la section 1.2.3. Ce type d'assemblage a l'avantage de réduire l'oxygène en eau par un processus à 4 électrons. Cependant vers la fin des années 1990, Anson et al. (29,41-44) publient une série de travaux sur des porphyrines de cobalt adsorbées sur des supports de carbone pyrolytiques. Ils étudient principalement l'effet des différents substituants sur le cycle. Ainsi ils découvrent qu'avec la porphyrine de cobalt la plus simple (sans substituant) ils sont capable de réduire l'oxygène en eau à des potentiels plus positifs que ceux observés pour d'autres porphyrines de cobalt (42). Ils expliquent ce phénomène par la capacité qu'aurait la porphyrine de cobalt de former des dimères grâce à une forte interaction de Van der Waals entre les porphyrines et l'absence de substituants sur l'anneau éviterait les répulsions dues à l'encombrement stérique. D'autres études complémentaires ont confirmé que la présence de substituants trop encombrants sur les positions meso de la porphyrine empêche la formation de dimères et donc la réduction de l'oxygène en eau. En 2007, Karami et al. (45) supposent que la présence de groupements électro-donneurs sur l'anneau de porphyrine favoriserait l'effet catalytique, l'oxygène resterait plus longtemps coordonné sur le centre de cobalt et l'oxygène pourrait donc être réduit en eau. La plupart des travaux sont réalisés avec des porphyrines de cobalt physisorbées sur des substrats de carbone. Jusqu'à présent, l'effet de l'ajout d'un ligand aminé a seulement été étudié en solution (43,44). À ma connaissance, aucun travail n'a été réalisé sur la chimisorption de porphyrines via des ligands aminés sur le carbone. La chimisorption de porphyrines sur des surfaces de carbone permettrait à la fois de profiter des

avantages du carbone notamment au niveau du transfert d'électrons et la monocouche de thiol serait avantageuse pour obtenir des résultats plus reproductibles. Il serait intéressant de comparer l'activité catalytique d'une porphyrine chimisorbée sur le carbone via une monocouche de thiol avec les résultats obtenus sur l'or.

Des porphyrines de fer et de zinc ont aussi été étudiées en littérature. Le fer est connu pour réduire l'oxygène en peroxyde et en eau mais selon un mécanisme complexe (6). Le zinc réduirait l'oxygène en eau mais aurait peu ou pas d'effet catalytique cependant ses propriétés pourraient être fortement modifiées sous illumination car il présente une forte activité photocatalytique. D'autres supports de carbone tels que des poudres de carbone black (46,47) ont été testés et de nos jours de plus en plus de travaux sont faits sur les nanotubes (48,49) en tant que substrats pour les porphyrines.

Dans le cadre d'une étude précédente menée par Christelle Médard, le greffage de molécule de CoTPP sur des substrats d'or via une monocouche de 4-aminothiophénol a été étudié et caractérisé en détail (50). Elle obtient une monocouche de CoTPP autoassemblée sur des substrats d'or. Le taux de recouvrement a été déterminé électrochimiquement et par XPS. Un système de particules d'or dispersées sur un substrat de carbone a aussi été étudié. Il a été constaté que le 4-aminothiophénol pouvait former une liaison chimique avec le support de carbone. Enfin une étude approfondie de la chimisorption des molécules de 4-ATP sur le carbone vitreux a été publiée par Christelle Médard (51). Nous avons basé notre étude sur ces précédents travaux.

1.5 Objectifs de recherche de ce travail

Une façon la plus directe de diminuer le coût des piles à combustible et donc de permettre leur commercialisation est de remplacer les catalyseurs de métaux nobles comme le platine ou l'or par des métaux non noble tel que des métalloporphyrines greffées sur des supports peu coûteux et efficaces comme le carbone. Une étude approfondie de la chimie de surface et du transfert d'électrons de ces nouveaux matériaux peu coûteux est nécessaire afin de déterminer leur efficacité et de mieux comprendre leurs limites d'utilisation.

Dans le cadre de notre projet, notre but était tout d'abord de concentrer nos efforts sur la préparation d'une nouvelle électrode où la porphyrine de cobalt (CoTPP) serait chimisorbée via une monocouche de thiol sur un support de carbone vitreux. Nous avons analysé sa surface et déterminer le taux de recouvrement de la porphyrine. Le rôle et la nature du cinquième ligand a été investigué afin de souligner l'importance de la pentacoordination de la porphyrine.

Dans un second temps, nous nous sommes concentrés sur l'étude du CoTPP afin de mieux comprendre le mécanisme de réduction de l'oxygène. Pour cela, nous avons utilisés des techniques électrochimiques et spectroscopiques afin de proposer un mécanisme catalytique. Ces méthodes apportent de nouvelles informations au niveau de la formation d'un intermédiaire d'un point de vue thermodynamique et cinétique.

Dans le cadre de notre publication, l'étude de la porphyrine de cobalt chimisorbée et physisorbée sur le substrat de carbone par des méthodes électrochimiques a été réalisée par moi-même. J'ai aussi effectué toutes les mesures d'UV-visible en solution et in situ. L'étude de la surface de carbone modifiée par la monocouche de thiol (4-ATP) a été réalisée dans un article précédent par Christelle Médard (51). Les mesures électrochimiques sur les surfaces d'or et la caractérisation par spectroscopie

des photoélectrons X ont été réalisées par Christelle Médard dans le cadre de sa thèse (50).

2 CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Synthèse des métalloporphyrines

La tétraphénylporphyrine de cobalt (CoTPP) a été synthétisée et caractérisée au laboratoire. Dans une solution de N,N diméthylformamide (DMF, Fischer), 1 équivalent de 5,10,15,20-meso-tétraphénylporphyrine (H₂TPP) (Sigma Aldrich) et 1,5 équivalent d'acétate de cobalt (Sigma Aldrich) ont été mélangés sous reflux pendant 2 heures. Le mélange a ensuite été refroidi dans un bain de glace pour 15 minutes et 50 ml d'eau nanopure ont été ajoutés afin d'obtenir un précipité. Le mélange a été filtré et lavé à l'eau afin d'enlever l'excès d'acétate de cobalt. Par spectroscopie UV-vis, nous avons vérifié la seule présence de la bande de Soret et des bandes Q correspondant au CoTPP. Une chromatographie sur couche mince (CCM) a aussi été réalisée afin de s'assurer de l'absence de porphyrine non métallé. L'éluant utilisé était 70% Hexane et 30% Dichlorométhane. La poudre récupérée après le séchage dans un dessiccateur a été gardée dans un réfrigérateur à l'abri de la lumière.

2.2 Préparation des électrodes

2.2.1 *Polissage et prétraitement de la surface de carbone*

Une électrode de carbone de 3 mm de diamètre de chez BAS (Bioanalytical System Inc.) a été utilisée. La surface géométrique est de 0,071 cm². Elle a été préparée comme décrit dans la thèse de Christelle Médard (50) et dans son article (51). Dans un premier temps, un polissage avec de la poudre d'alumine de 1,0 µm et de 0,5 µm est effectué avec entre chaque polissage un rinçage à l'eau nanopure et 10 minutes dans le bain ultrason. L'électrode de carbone a été par la suite activée électrochimiquement dans une solution de 0,5 M H₂SO₄ saturée en oxygène. Une série de 15 cycles à 100 mV/s entre -0,5V et 1,8V vs ECS a été réalisée.

Des plaques de carbone sont utilisées pour les mesures photoélectrochimiques, la même méthode de polissage et de prétraitement a été utilisée.

2.2.2 Greffage de la porphyrine

Après activation de la surface de carbone, l'électrode BAS a été trempée pendant 2 heures dans une solution de 10 mM de 4-aminothiophénol préparée dans l'éthanol absolue (Fisher). Puis l'électrode est rincée et trempée pendant 2 heures dans une solution de 1 mM de CoTPP préparée dans du chloroforme (Sigma Aldrich). Pour finir l'électrode est rincée et passée à l'ultrasonication pendant 10 minutes dans une solution de chloroforme. L'électrode physisorbée a été activée électrochimiquement et trempée pendant 2 heures dans la solution de 1mM de CoTPP seulement. Les mesures sont effectuées avant et après le passage au bain ultrason. Plus de détails sont donnés dans la thèse de Christelle Médard (50).

Les plaques de carbone sont trempées pendant 7 heures dans la solution de 10 mM de 4-ATP et 12 heures dans la solution de 1 mM de CoTPP.

2.3 Détermination de la surface électroactive

2.3.1 Par chronocoulométrie

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans un ballon à 3 voies. Une électrode BAS a été utilisée comme électrode de travail, une électrode au calomel saturée est prise comme référence et un fil d'or est employé comme contre électrode.

La surface électroactive et le facteur de rugosité de l'électrode de carbone BAS activée ont pu être déterminés à partir de l'équation de Cottrell suivante en traçant le graphe de la charge (Q) en fonction de la racine carrée du temps.

Équation de Cottrell :

$$Q = \frac{2nFA\sqrt{D}C}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}$$

Un saut de potentiel entre +0,5V et -0,5 V est effectué dans une solution contenant pour électrolyte 2,5 mM de K_4FeCN_6 dans 0,1 M KCl. Les potentiels ont été choisis de façon à ce que le transfert d'électrons ne soit limité que par la diffusion des espèces électroactives soit l'oxygène. Une série de 5 mesures a été prise afin de pouvoir calculer l'erreur relative. L'aire réelle de la surface est calculée à partir de la pente du graphique. Le nombre d'électron échangé n est égal à 1 pour la réduction du ferrihexacyanure en ferohexacyanure. F représente la constante de Faraday $F=96485C$. Le coefficient de diffusion D_0 du K_4FeCN_6 dans 0,1M KCl est de $D_0=6,5.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$ (52). Le facteur de rugosité (FR) a été calculé de la façon suivante:

$$FR = \frac{A_{\text{géométrique}}}{A_{\text{réelle}}}$$

2.3.2 Détermination de la capacité de la double couche

a) À partir du courant capacitif

Des cycles entre -0,24 et -0,14V (zone capacitive) ont été réalisés à des vitesses de balayage allant de 5 à 25 mV/s. La capacité de la double couche (C_{dl}) de l'électrode de carbone activée a été déterminée à partir de l'équation suivante:

$$i_{cap} = C_{dl} * v$$

Où i_{cap} représente le courant capacitif (A), C_{dl} la capacité de la double couche (F) et v la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$). La pente du graphique du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage donne la valeur de la capacité de la double couche.

Le facteur de rugosité peut être déterminé par l'équation suivante :

$$FR = \frac{C_{dl}}{70\mu F.cm^{-2} \times A_{\text{géométrique}}}$$

Pour les surfaces de carbones vitreux « miroirs » la valeur de la capacité de la double couche se situe en générale entre 24 et 36 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cependant cette valeur peut augmenter très fortement (jusqu'à 200 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour des surfaces extrêmement rugueuses (53). Des valeurs entre 60 et 70 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont des valeurs théoriques typiques pour les surfaces de carbone HOPG activées (54). La surface de carbone vitreux utilisée est rugueuse et activée nous avons pris une valeur type de 70 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il est certain qu'une forte incertitude existe mais celle-ci est reliée aux surfaces de carbone qui sont très aléatoires.

b) À partir de mesures d'impédance

La capacité de la double couche peut aussi être déterminée par spectroscopie d'impédance (SI). La méthode est décrite en détail avec de nombreuses explications sur le principe de l'impédance dans la thèse de Fabrice Courtel (55). En résumé, la capacité de la double couche peut être calculée avec l'équation suivante :

$$|Z| = \frac{1}{2\pi f C_{dl}}$$

que l'on peut écrire $\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}} - \log 2\pi f$

En traçant le diagramme de Bode, ($\log Z$ en fonction de \log de f) où Z représente l'impédance (Ω) et f la fréquence (Hz), il est possible de déterminer la capacité de la double couche.

3 CHAPITRE III: SPECTROELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE OXYGEN REDUCTION REACTION BY CoTPP COORDINATED VIA A THIOL MONOLAYER TO A GLASSY CARBON ELECTRODE

3.1 Résumé:

Une électrode de carbone vitreux modifiée avec une monocouche de tétraphénylporphyrine de cobalt (CoTPP) greffée sur une monocouche de 4-aminothiophénol (4-ATP) est utilisée pour étudier la réduction de l'oxygène en peroxyde. L'électrode est caractérisée par la spectroscopie de photoélectron X (XPS) et par des méthodes électrochimiques ; Cette caractérisation montre un fort taux de recouvrement des porphyrines de cobalt à la surface de l'électrode de carbone. Des résultats similaires à ceux obtenus avec du CoTPP physisorbé sur une surface de carbone ou encore chimisorbé sur une surface d'or ont été obtenues pour le CoTPP chimisorbé sur une surface de carbone via une monocouche de thiol.

Les spectres UV-visible montrent qu'une pentacoordination du CoTPP et un état d'oxydation +II sont nécessaires pour la formation d'un complexe oxygéné. Ce complexe 4-ATP-Co^(II)TPP-O₂ est stable aussi bien en solution que lorsqu'il est chimisorbé sur un substrat de carbone. Les spectres obtenus par UV-visible par réflectance aux différents potentiels soulignent une relation entre l'intermédiaire 4-ATP-Co^(II)TPP-O₂ et la production de peroxyde. Ces mesures indiquent que la formation du complexe oxygéné est plus rapide que sa réduction en peroxyde. A partir de ces résultats un mécanisme catalytique a été proposé.

3.2 Article : (voir Annexe A)

4 CHAPITRE IV : CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

4.1 Conclusions générales

Le but global du projet était de développer de nouveaux catalyseurs à base de métaux non noble pour la réduction de l'oxygène. Dans cette étude nous nous sommes concentrés sur la compréhension et l'explication de la chimie de surface plutôt que sur l'optimisation d'un catalyseur. Nous avons choisi un catalyseur déjà beaucoup étudié dans la littérature soit le CoTPP qui est connu pour réduire l'oxygène seulement en peroxyde sans se rendre jusqu'à l'eau. Le carbone a été choisi pour ses nombreux avantages concernant le transfert d'électrons, sa grande disponibilité et son faible coût. L'utilisation de porphyrines physisorbées sur un support de carbone a été extensivement étudiée par Anson et son équipe au cours des vingt dernières années, mais peu d'études ont été menées sur les porphyrines chimisorbées sur du carbone. Nous nous sommes interrogés sur le rôle et l'effet de la pentacoordination de la molécule. De plus, les études faites avec des porphyrines chimisorbées via des monocouches de thiol sur des surfaces d'or ont montré qu'il était possible de contrôler le taux de recouvrement et l'orientation de la porphyrine. Un plus grand contrôle de ces paramètres permet un meilleur transfert d'électrons.

Dans le cadre de notre travail de recherche, nous avons remarqué que l'électrode de carbone modifiée avec une monocouche de CoTPP greffée sur une monocouche de thiol donnait un taux de recouvrement comparable à ceux obtenus avec des porphyrines chimisorbées sur des surfaces d'or. Ces résultats suggèrent que l'électrode de carbone est entièrement recouverte par la porphyrine. Par voltampérométrie cyclique, un déplacement du pic de réduction de l'oxygène de environ 500 mV a été enregistré par rapport à l'électrode de carbone oxydée mais non modifiée avec des porphyrines. Les mesures faites avec seulement la monocouche de

thiol ne montrent pas de déplacement du pic de RRO, ce qui signifie que l'effet catalytique est bien dû à la présence des porphyrines. De plus, nous constatons que le catalyseur GC/4-ATP-CoTPP est aussi efficace vis-à-vis de la réduction de l'oxygène que le GC/CoTPP. Nous en déduisons que la monocouche de thiol ne nuit pas au transfert d'électrons du support vers la porphyrine puis vers la molécule de dioxygène. De plus, le passage par une monocouche de thiol permet d'immobiliser la porphyrine à la surface par un lien covalent, une meilleure reproductibilité est obtenue et la porphyrine ne désorbe pas de la surface. Des résultats similaires à ceux obtenus avec la porphyrine chimisorbée sur une surface d'or ont aussi été enregistrés. Les mesures par chronocoulométrie ont confirmé qu'avec une telle électrode, l'oxygène était réduit en peroxyde par échange de 2 électrons. L'utilisation de carbone comme support en remplacement de l'or permet de diminuer les coûts en ayant un catalyseur aussi efficace.

La spectroscopie UV-visible est un outil utile pour la caractérisation des porphyrines. Le déplacement de la bande de Soret est un bon marqueur de la complexation avec l'oxygène. Nous avons observé que la complexation avec l'oxygène ne se produisait que si le CoTPP était pentacoordonnée. La comparaison avec différents ligands a permis de déterminer que le 4-ATP est un bon ligand. Il permet à la fois une complexation rapide avec l'oxygène et le groupement thiol est capable de créer un lien covalent avec le support de carbone. La spectroscopie UV-visible par réflectance a démontré qu'un état d'oxydation +II du cobalt était nécessaire pour la formation d'un complexe oxygéné. Le complexe ainsi formé 4-ATP-Co^(II)TPP-O₂ est très stable autant en solution que lorsqu'il est greffé à la surface du carbone. L'illumination de la porphyrine ou encore un léger chauffage permet de diminuer la barrière d'activation et favorise la formation du complexe oxygéné. Sous illumination une plus importante quantité de peroxyde est formé lors de la réduction de l'oxygène. Le suivi spectroscopique en fonction du potentiel a apporté des informations importantes sur la cinétique de complexation avec l'oxygène. Ainsi il a été trouvé que la formation

du complexe 4-ATP-Co^(II)TPP-O₂ est plus rapide que la réduction de l'oxygène en peroxyde. Ceci souligne que le facteur limitant de la RRO est bien le transfert d'électrons. Enfin l'oxygène partiellement réduit désorbe du cœur de cobalt et le O₂²⁻ va se recombiner avec les ions H⁺ présents en solution pour produire du peroxyde.

En conclusion, l'étude du CoTPP a permis une meilleure compréhension de la chimie de surface et du transfert d'électrons. Le CoTPP présente une bonne activité catalytique avec un important déplacement vers des valeurs plus positives du potentiel de réduction de l'oxygène impliquant un besoin d'énergie moindre cependant il ne réduit l'oxygène qu' en peroxyde ce qui est nuisible pour son utilisation dans une pile à hydrogène. L'utilisation d'autres métaux de transition comme le zinc où le fer possédant une répartition des électrons dans la couche d différente pourrait avoir des propriétés plus intéressantes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en eau. Le choix d'un autre métal de transition ayant une plus grande affinité avec les ions peroxydes (O₂²⁻) permettrait aussi de ralentir la désorption.

4.2 Travaux futurs

Dans l'avenir, ce travail pourrait être complété par une analyse plus poussée de la surface de carbone modifiée. Des techniques d'analyses d'imagerie tel que AFM permettraient de mieux connaître l'organisation des molécules à la surface, la topographie et la conductivité. Une comparaison avec les travaux faits en littérature sur les surfaces d'or pourrait être faite. En effet, l'auto-assemblage des porphyrines sur des surfaces d'or leurs confèrent des propriétés au niveau du transfert d'électrons très intéressante. La chimie de surface du carbone étant très différente de celle de l'or et il serait intéressant d'en savoir d'avantage sur l'organisation des surfaces de carbones.

Nous avons vu que la porphyrine de cobalt n'était pas la meilleure en ce qui concerne la réduction de l'oxygène puisque le produit de la réaction donne seulement du peroxyde sans se rendre jusqu'à l'eau. Cependant il est proposé dans la littérature que

les propriétés des porphyrines pouvaient être modulées en fonction du type de métal qui se trouve au centre de la porphyrine. Dans le futur des essais avec différents métaux de transitions tel que le zinc, le fer et le magnésium sont envisagés. En effet, ces métaux confèreraient des propriétés catalytiques intéressantes à la porphyrine. Notamment le zinc qui est bien connu pour ses propriétés en tant que photocatalyseur.

Egalement, une étude plus approfondie de la cinétique est prévue à la fois par des méthodes classiques d'électrochimie tel que l'électrode tournante disque et anneau qui permet de déterminer le pourcentage de peroxyde produit et d'évaluer les constantes de vitesse de réaction et aussi par des techniques moins connues telle que la microscopie électrochimiques à balayage.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Page web de l'Agence Internationale de l'énergie consultée le 15 décembre 2009 <http://www.iea.org/about/index.asp>
- (2) Ayoub, A. *L'actualité économique* **1994**, 70, (4).
- (3) Diemer, A. **2007**. La question énergétique au cœur du développement durable. Colloque *Énergie et développement durable*, Clermont-Ferrand, France.
- (4) Bauquis, P.-R. **2004**. Quelles énergies pour les transports au XXIème siècle. *Les cahiers de l'économie*.
- (5) Page Web de gouvernement Canada consultée novembre 2009
http://investiraucanada.gc.ca/fra/secteurs-industriels/%C3%A9nergies_renouvelables.aspx
- (6) Page Web de gouvernement Canada consultée novembre 2009
http://canmetenergy-canmetenergie.nrcan-rncan.gc.ca/fra/energies_renouvelables/rescer.html
- (7) Perspectives énergétiques du Canada. **2006**, In Canada, R. n., Ed. Ottawa.
- (8) Dunsky, P.; Raphals, P. **1998**. Plan stratégique 1998-2002 d'HydroQuébec.
- (9) Prigent, M. **1999**. Les piles à combustible: état du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000.
- (10) Blomen, J. M. J. et Mugerwa, M. N. **1993**. *Fuel Cell Systems*. Plenum.
- (11) Kordesch, K.; Simarder, G., **1996**, *Fuel cells and their Applications*. VCH.
- (12) Larminie, J.; Dicks, a., **2003**, *Fuell Cells Systems Explained*. Wiley.
- (13) Page Web de la start-up consultée mars 2010
<http://www.bloomenergy.com/>
- (14) Image extraite de *Encyclopedia Britannica en ligne*
<http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/nmr/members/postgraduates/greg/pem.gif>
- (15) Yeager, E., *Electrochimica Acta* **1984**, 29, (11), 1527-1537.
- (16) Kinoshita, K. **1992**. *Electrochemical Oxygen Technology*. Wiley-Interscience: New York. p19-35.

- (17) Yang, H. H. et McCreery, R. L. 2000. *Journal of the Electrochemical society* **2000**, 147, (9), 8.
- (18) Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *Chemical Reviews* **1978**, 79, 139-179.
- (19) Zhang Z. W.; Tyrk D. A.; Yeager E. B. **1984**. In *Proceedings of the Workshop on the Electrochemistry of Carbon*. Sarangapani S., Akridge J.R., Schumm B., Editors, p 158, The Electrochemical Society, Pennington, NJ.
- (20) Gouterman, M. **1978**. *The Porphyrins*. Dolphin D: New York; Vol. III.
- (21) Milgrom, L. R. **1997**. *The colour of life*. Oxford University Press Inc: New York.
- (22) Buchler, J. W. **1978**. *The Porphyrins*. Dolphin D.: New York; Vol. I.
- (23) Purcell, K. F. et Kotz, J. C. **1977**. Biochemical applications. In *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Company; p 1064.
- (24) Jasinski R. *Journal of the Electrochemical Society* **1965**, 112, 526-528.
- (25) Wiesener, K. *Electrochimica Acta* **1986**, 31, 1073-1078.
- (26) Vasudevan, P.; Santosh; Mann, N.; Tyagi, S. *Transition Metal Chemistry* **1990**, 15, 81-90.
- (27) Collman, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Anson, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 6027-6036.
- (28) Geiger, T.; Anson, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 7489-7496.
- (29) Chung, T. D.; Anson, F. C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 508, 115-122.
- (30) McCreery, R. L. *Chemical Reviews*, **2008**, 108, (7), 2646-2687.
- (31) Murray, R. W. et Bard, A. J. **1984**. *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker: New York; Vol. 13.
- (32) Wang, J. **2000**. Practical consideration. In *Analytical Electrochemistry*, VCH, W. Ed. New York.
- (33) Van Galen, D. A.; Majda, M. *Analytical Chemistry* **1988**, 60, 1549-1553.

- (34) Kim, Y. T.; McCarley, R. L.; Bard, A. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 7416-7421.
- (35) Rosink, J. J. W. M.; Blauw, M. A.; Geerligs, L. J.; van der Drift, E.; Rousseeuw, B. A. C.; Radelaar, S.; Sloof, W. G.; Fakkeldij, E. J. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 4547-4553.
- (36) Imahori, H.; Hasobe, T.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Fukuzumi, S. *Langmuir* **2001**, *17*, 4925-4931.
- (37) Zuo, G.; Yuan, H.; Yang, J.; Zuo, R.; Lu, X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *269*, 46-52.
- (38) Yoshimoto, S.; Tsutsumi, E.; Suto, K.; Honda, Y.; Itaya, K. *Chemical Physics* **2005**, *319*, 147-158.
- (39) Yoshimoto, S.; Tada, A.; Suto, K.; Narita, R.; Itaya, K. *Langmuir* **2003**, *19*, 672-677.
- (40) Wang, Q.; Zhi, F.; Wang, W.; Xia, X.; Liu, X.; Meng, F.; Song, Y.; Yang, C.; Lu, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9359-9367.
- (41) Yuasa Makoto; Beat Steiger; Anson Fred, C. In *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1997**, p 181-188.
- (42) Shi, C.; Steiger, B.; Yuasa, M.; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 4294-4295.
- (43) Shi, C.; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1037-1043.
- (44) Song, E.; Shi, C.; Anson, F. C. *Langmuir* **1998**, *14*, 4315-4321.
- (45) Ardakani, M. M.; Rahimi, P.; Dehghani, H.; Karami, Payam E.; Zare, Hamid R.; Karami, S. *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2258-2263.
- (46) Gouérec P.; Bilou A.; Contamin O.; Scarbeck G.; Savy. M.; Barbe J.M.; Guillard R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, *398*, 67-75.
- (47) Yamazaki S.; Yamada Y.; Ioroi T.; Fujiwara N.; Siroma Z.; Yasuda K.; Miyazaki Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, *576*, 253-259.

- (48) Alexeyeva N.; Laaksonen T.; Konturri K.; Mirkhalaf F.; Schiffrin D.; Tammeveski K. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1475-1480.
- (49) Zhang, W.; Shaikh A. U.; Tsui E. Y.; Swager T. M., *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3234-3241.
- (50) Médard, C., Morin, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *632*, 120-126.
- (51) Médard, C. **2007**. Électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène dans la pile à combustible à électrolyte polymère. Thèse Université du Québec à Montréal, Québec, Canada.
- (52) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* 2001.
- (53) Rice, R. J.; Pontikos, N.; McCreery, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4617.
- (54) Rice, R. J.; McCreery, R. L. *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 1637.
- (55) Courtel, F. **2006**. Synthèses colloïdales de particules de CuInS₂ pour application en cellule photovoltaïque électrochimique. Thèse Varennes-Montréal, Québec, Canada.

[Article soumis dans Langmuir]
Annexe A

Spectroelectrochemical studies of the oxygen
reduction reaction by CoTPP coordinated via a
thiol monolayer to a glassy carbon electrode

*Héloïse H. De Paz, Christelle Médard, Mario Morin**

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888,
Succursale Centre-Ville, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8

morin.mario@uqam.ca

Abstract

A glassy carbon electrode (GCE) modified with a monolayer of 4-aminothiophenol (4-ATP) and cobalt tetraphenylporphyrin (CoTPP) was used to examine the reduction of molecular oxygen to peroxide. Electrochemical methods and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) suggest a high surface coverage onto the carbon substrate and a covalent bond between 4-ATP and CoTPP. It is found that CoTPP chemisorbed on carbon via a 4-ATP monolayer (GCE/4-ATP-CoTPP) is a catalyst as efficient as physisorbed CoTPP on a GCE (GCE/CoTPP) and as efficient as CoTPP chemisorbed on a gold substrate (Au/4-ATP-CoTPP). UV-visible spectra showed that pentacoordination of the cobalt and a cobalt oxidation state of +II are required for complexation with oxygen. A stable oxygenated intermediate (4-ATP-Co^(II)TPP-O₂)

1 Introduction

Metal porphyrins are used as catalysts for the electroreduction of oxygen to peroxide and/or water. Such macromolecules and transition metals are known in biology for their function in oxygen transfer and storage and could potentially be used for the substitution of platinum in fuel cell system (1-3). The direct water pathway ($4e^-$) or the intermediate peroxide pathway ($2e^-$) for the oxygen reduction depend on different factors such as the organisation of the catalyst at the electrode surface, the transition metal core of the porphyrin and the substituent group present on the porphyrin ring (3-8). Numerous studies (9-16) on self assembled monolayer (SAM) of porphyrins on gold substrate have been reported. They observed that such structures and organisations facilitate the electron transfer from the substrate to the porphyrin. Other substrates such as carbon could also be used. Anson et al.(17-23) made extensive studies of CoTPP and derivatives physisorbed on carbon substrates. But so far, there are only few reports of chemisorbed porphyrins on carbon substrates. Carbon is very attractive as a substrate (24-26) because of its low cost and good electrical conductivity. More specifically, glassy carbon is also interesting because of its surface chemistry and capacity to adsorb species. However, these surfaces are also well known for weak reproducibility and stability that make surface chemistry difficult to control.

Porphyrins are highly coloured molecules due to absorption within the porphyrin ring involving π to π^* transitions (27-29). Changes in the macrocycle electronic structure generate a shift of absorption bands. Thus, structural change in the molecule due to the formation of an oxygenated intermediate could be studied by UV-visible spectroscopy in solution and on thin films of porphyrins adsorbed on different substrates (30-33). UV-visible reflectance spectroscopy as a function of potential (34) has thus been used to follow the formation of this intermediate.

In this study, the deposition of a monolayer of CoTPP chemisorbed onto a glassy carbon electrode via a 4-aminothiophenol (4-ATP) monolayer is described. XPS and

cyclic voltammetry (CV) were used to characterize the electrode surface and electrochemical methods were used to examine oxygen reduction reaction (ORR). An oxygenated intermediate that is formed both in solution and onto carbon electrode was followed by UV-vis spectroscopy. These spectroscopic measurements provided information on the mechanism of the ORR.

2 Experimental section

2.1 Reagents

CoTPP was synthesized by reacting 1 equivalent of 5,10,15,20-meso-tetraphenylporphyrin (H₂TPP) (Sigma Aldrich) with 1.5 equivalent of cobalt acetate (Sigma Aldrich) in N,Ndimethylformamide (DMF, Fischer) under reflux. 4-ATP (Sigma Aldrich) was used as received. Solutions of 4-ATP were made with absolute ethanol (Fisher). Argon and oxygen from Praxair were used to saturate the electrolyte solution. They were of 99.6 % and extra dry (grade 2.6) purity respectively. The following values were taken from the literature (9, 35) at ambient temperature and pressure: [O₂]=1.2 mM in oxygen saturated aqueous solutions and diffusion coefficient (D) of O₂=1.7x10⁻⁵ cm².s⁻¹. UV-visible measurements in solution were made with a 1:1 molar ratio of CoTPP:4-ATP solution of 1.10⁻⁵ M concentration in chloroform. Solutions were degassed with argon before being exposed to air.

2.2 Substrate preparation and modification

The electrochemical and spectroscopic in situ data were obtained using a 3 mm electrode (GCE) (geometric area: 0.071 cm²) from BAS (Bioanalytical System Inc.). An estimated electroactive area of 0.107±0.006 cm² was found by chronocoulometry using Cottrell equation with a (diffusion coefficient (36) D=6.5 x 10⁻⁶ cm².s⁻¹). The electroactive surface was also estimated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and a value of 0.852±0.028 cm² was found. Impedance estimated electroactive surface area was used for XPS while chronocoulometry estimated electroactive

surface area was used for all the other surface concentration estimates. Photoelectrochemical measurements were done on glassy carbon plates (GCP) from Tokai™, Carbon USA (geometric area: 1.58 cm², electroactive area: 2.08 cm²). Both types of substrates were prepared as described previously (37). This method consisted in electrochemical oxidation of the carbon substrates in a 0.5 M H₂SO₄ solution saturated in oxygen. The BAS electrodes and glassy carbon plates were immersed for 2 or 7 hours respectively in a 10 mM 4-ATP ethanolic solution. The resulting surface modified with 4-ATP was rinsed with ethanol and then the BAS electrodes and the carbon plate were immersed for 2 or 12 hours in 1 mM CoTPP chloroform solution. Finally the modified electrodes were rinsed and ultrasonicated for 10 minutes in chloroform in order to remove non chemisorbed species (CoTPP and 4-ATP). Physisorbed layers were made as follow. The electrode was first polished and activated as described above and then the BAS electrodes and carbon plates were immersed for 2 or 12 hours in 1 mM CoTPP chloroform solution. For both substrates, electrochemical and spectroscopic measurements were made before and after ultrasonication (10 minutes).

2.3 Instrumentation and procedure

Electrochemistry

Electrochemical measurements were made in 3-electrode cells at ambient pressure and temperature. Potentials, E (V), were taken versus a saturated calomel electrode (SCE) used as reference. The electrolyte solution (0.5 M H₂SO₄), was saturated with oxygen or degassed with argon prior to electrochemical measurements. The counter electrode was a gold wire. A glassy carbon electrode modified with porphyrins was used as the working electrode (see above). All results were normalised to current density J (A.cm⁻²). Electrochemical data were recorded with a Solartron potentiostat SI 1287 and analyzed with Corrware 2.1a[®] and Corrview 2.70™ softwares from Scribner Associates, Inc. Chronoamperometry measurements were made in order to

determine the number of electrons exchanged during the ORR using Cottrell equation. For these measurements, potentials were chosen so that the electron transfer rate was limited by the diffusion of electroactive species (O_2). EIS measurements were made to determine the electrode's capacitance which was used to estimate the electroactive surface.

XPS

XPS measurements were made with an AXIS 165 spectrometer (Kratos Analytical). A monochromatic ray Al K α (1486.6 eV) was used as the X-ray source. Survey spectra between 0 and 1100 eV and core spectra for C1s, O1s, N1s, Co2p and S2p were recorded. Spectra deconvolution and analysis were done with Casa XPSTM. The C1s peak energy at 284.5 eV was taken for calibration of the binding energy.

UV-visible spectroscopy

UV-visible in solution and reflectance spectra were recorded with the AIS Model DT1000 light source with a Dual Fiber Optic UV/Vis Source wavelength range 190 to 850 nm. A monochromator from Ocean optics model HR2000 CG-UV-NIR was used. In situ spectra were recorded in high speed acquisition mode with SpectraSuite from OceanOptics and a spectrum was recorded every 50 mV.

Photoelectrochemistry

A 150 W Xenon arc source was used for illumination. The light intensity on the sample was 0.1 W cm^{-2} and photocurrents were measured with a multipotentiostat (Solartron 1470). Only one side of the substrate was directly exposed to illumination but both sides were chemically modified. Optical filters were used to determine the onset of the photoexcitation that causes the photoelectrochemical reduction of oxygen. $i_{cap} = C_H * v$

2.4 Monolayer characterization

Electrochemical and XPS measurements were made to estimate the GC/4-ATP-CoTPP coverage surface. The surface concentration (Γ) of GCE/4-ATP had been estimated at $26.4 \pm 2.1 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ in a previous work (37). This value was five times higher than that of a full monolayer of 4-ATP on gold. In our laboratory, we found for Au/4-ATP $\Gamma = 4.74 \pm 0.01 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (**supplementary material available Figure S1**) which was in agreement with a densely packed thiol monolayer on gold surface (10). The discrepancy between the carbon and the gold coverage could be due to an underestimation of the electrochemical area for the glassy carbon surface which had been determined by chronocoulometry with ferrihexacyanide. Perret and Ruland (38) estimated glassy carbon pore size around 8 to 12 Å by X-Ray small angle scattering and in the literature McCreery (24) and Wang (39) described GCE as a microporous material. The ferrihexacyanide molecule (6-7 Å) used to estimate the electroactive surface area by chronocoulometry is too large to get into all the carbon pores. Furthermore, it does not have strong interactions with carbon. 4-ATP (4.3 Å) is smaller and has stronger affinity for aromatic carbon and thus could enter more pores. Therefore the roughness factor found by chronocoulometry (1.5) was probably underestimated. In order to better estimate the electroactive surface including carbon pores EIS measurements were done. We estimated, using this method, a roughness factor around 10 for an oxidized glassy carbon. This result was in agreement with the literature (40) which report that polishing and anodic pretreatment of carbon substrate could increase the capacitance of material. XPS measurements probe depth is around 10 nm which includes carbon pores. So, the EIS surface area estimation is probably more appropriate for interpreting these results. If the EIS roughness factor is used, the estimated surface for 4-ATP monolayer on carbon would be $\Gamma = 3.95 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. This result is more realistic. According to this estimation, the 4-ATP monolayer on carbon is less densely packed than on gold. This could be related to different adsorption chemistry. On GC sulphur compounds react with defects containing an electron withdrawing element such as nitrogen or

oxygen (37) whereas on gold surfaces the thiols are more mobile and thus can form ordered monolayers (10, 11). Furthermore, on gold (111) there is one thiol per three gold atoms (10) whereas on carbon after anodic pretreatment around 1/5 atoms were modified with oxygenated species (24) where the reaction with sulphur compounds takes place. Our results are in agreement with those estimations.

The following modified electrodes, Au/4-ATP, GC/4-ATP and Au/4-ATP-CoTPP, were examined by XPS. GC/4-ATP has been studied in detail in a previous work (37) and gave a XPS spectrum similar to Au/4-ATP (**supplementary material available Figure S2A,B**). As carbon substrates were most difficult to analyse quantitatively, measurements were made on gold substrate which present less background interference. For the Au/4-ATP-CoTPP the following elements were analyzed in details; N1s, Co2p and S2p (**supplementary material available Figure S3A,B,C**). The XPS spectrum of N1s showed two distinct peaks suggesting two different environments, the four N of the porphyrin linked with the cobalt are equivalent and present a single peak at 398.4 eV and the N of the amino moiety of 4-ATP constitutes the second peak at 399.5 eV. A covalent bond between -NH_2 and the cobalt of the porphyrin was reported in the literature (30). This N had a very similar environment to the N of the porphyrin so its XPS peak was probably not resolved. In the literature (41) a single peak at 398.1 eV was found for CoTPP tetracoordinated and Da Cruz et al.(30) and Zeller et al.(42) observed a small shift to higher energy when CoTPP was bonded to amino ligand. The nitrogen of the porphyrin were always found at a lower energy than that of the 4-ATP. Our results thus agreed with literature. The XPS spectrum of cobalt showed two sets of doublets, one at 780.9 and 795.9 eV and a second set at 783.4 and 796.9 eV. Those peaks confirmed the presence of the porphyrin at electrode surface and of two types of cobalt. Da Cruz et al. observed a doublet of peaks at 780.8 and 795.9 eV for Co(II) (30). The other pair of peak could have been assigned to satellite cobalt peak. The atomic concentration of each element was also estimated by XPS. Ratios of N/S, Co/S and Co/N were used to evaluate the

stoichiometry between 4-ATP and CoTPP. The ratios were 1.5, 0.12 and 0.086, respectively (**supplementary material available Table S1**). If each 4-ATP was complexed with one CoTPP we should have had ratios of 5, 1 and 0.2. The molecular size and XPS ratio suggested that one CoTPP was covering more than one 4-ATP and that CoTPP adsorbed coplanarly on the surface. This agrees with the literature that proposed that CoTPP spontaneously adsorbed with a flat lying orientation onto gold surface (16). The CoTPP molecule (19Å) (43) is approximately four times larger than 4-ATP (4.3Å) so at least eight molecules of 4-ATP should have been covered by one CoTPP. The stoichiometry obtained with XPS measurements agreed and yielded a CoTPP-4-ATP average ratio of 1/8. In our laboratory we found for Au/4-ATP-CoTPP a coverage surface of $7.01 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ which agrees with surface concentration estimated by Zuo et al.(9) $\Gamma=6.15 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ for CoTPP-4MPY/Au. In the literature cited above there are reports of thiol derivatized porphyrins on gold substrate that showed that a well organized monolayer is formed. The similar XPS spectra for Au/4-ATP and GC/4-ATP suggest that a similar ratio for 4-ATP : CoTPP should be observed on GC. From these measurements and the surface coverage of 4-ATP on GC, the Γ of CoTPP was estimated to be $4.13 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. Da Cruz et al. (30) found for CoTPP/Pyridine an average ratio or 1/11 on silicon substrate. The surface coverage evaluated for GCE/4-ATP-CoTPP ($4.13 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) was lower than the one found for Au/4-ATP-CoTPP ($7.01 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) this could partly be explained by a lower coverage surface of 4-ATP, thus porphyrins are less densely packed than on gold. Van Galen and Majda (12) also found that adsorption of CoTPyP on carbon was two at three times lower than on gold. In addition, Wang et al.(14) recently suggested that a saturated packing of porphyrins at a gold surface impeded electron transfer due to lateral interactions between porphyrins. Such phenomenon should not occur on carbon since porphyrins were less densely packed. Electrochemical and XPS results described above show suggest that it is possible to form a monolayer of chemisorbed porphyrins onto a glassy carbon electrode.

3 Results and discussion

3.1 Cyclic voltammetry of modified carbon electrode

The oxygen reduction reaction (ORR) on different GC substrates was examined by cyclic voltammetry. Figure 1A show cyclic voltammograms (CV) recorded for GCE unmodified, oxidized and modified with 4-ATP in a 0.5 M H₂SO₄ solution saturated with oxygen. Figure 1B shows CVs of GCE modified with 4-ATP and 4-ATP-CoTPP under the same condition. The unmodified GCE shows an ORR peak near -0.410V and a broad set of reversible peaks between 0.2 and 0.6V that were assigned to the quinone/hydroquinone on the GCE (44, 45). The oxidized GCE was characterized by an increase of the current in the potential range corresponding to quinone/hydroquinone moieties electrochemical response. The GCE/4-ATP also shows reversible peaks around +0.5V but they were significantly larger. This increase was related to additional quinone/hydroquinone arising from the dimerization of 4-ATP and their subsequent oxidation (37, 46, 47). GCE oxidized and modified with 4-ATP both showed a small positive shift of the ORR peak of approximately 75 mV. This suggested that the presence of oxygenated species (quinone/hydroquinone) at the carbon surface facilitates the reduction of oxygen at carbon surface (48, 49).

When the GCE was chemically modified by 4-ATP-CoTPP, there was a decrease of the quinone's activity as shown by the decrease of the current between 0.1 to 0.8V displayed in Figure 1B. The cyclic voltammogram did not show reversible peaks for Co(III)/Co(II) but a positive displacement of ca. 500 mV of the ORR current peak was observed for the electrode modified with 4-ATP-CoTPP compared to the bare GCE. No such shift had been recorded with GCE/4-ATP thus this catalytic effect was due to the presence of the CoTPP at the carbon surface. After ultrasonication (10 minutes), a slight negative shift of the reduction peak was recorded but porphyrins were still present and active at carbon surface electrode (**supplementary material available Figure S4A**). This observation strengthened the fact suggested by XPS that CoTPP was covalently bonded to the carbon surface via a thiol monolayer.

However, no redox peaks related to Co(III)/Co(II) were observed. These oxydo-reduction peaks were reported previously but only with multilayers of CoTPP on a carbon electrode. Karami et al.(50) found a small and broad current peak near 0.405V that they assigned to Co(III)/Co(II) couple. Also, Anson et al.(18, 21, 22) did not clearly identify an oxidation/reduction peak for CoTPP physisorbed on a carbon surface. They reported that the weak voltammetric response was related to the need for axial ligation of the Co(III) oxidation state. In our case, only a monolayer of chemisorbed CoTPP was formed thus the Co(III)/Co(II) current peaks were very small. Furthermore, the cobalt oxydoreduction peaks occurred in the same potential range as that of the quinone/hydroquinone so they might be difficult. However, XPS data confirmed that Co was present at the 4-ATP surface.

In agreement with the literature,(22,50) a positive displacement of the ORR peak of 450-500 mV was recorded for CoTPP physisorbed onto a GCE which was similar to the shift obtained with chemisorbed CoTPP. Hence, 4-ATP works as a link between a carbon substrate and cobalt porphyrin and it does not impede the electron transfer. In absence of 4-ATP, CoTPP physisorbed onto a GCE displayed an important positive potential shift of the ORR but after ultrasonic bath the ORR peak was displaced to more negative potential that was almost the same as an oxidized GCE (**supplementary material available Figure S4B**). A smaller ORR current was also observed indicating significant desorption of the physisorbed porphyrins (51). Anson et al. (21) observed complete desorption of CoTPP when adding pyrazine to the supporting electrolyte due to stronger affinity of the porphyrin for pyrazine than the carbon surface. In this study, we observed that chemisorbed porphyrins gave more reproducible CVs for the ORR potential with a smaller standard deviation in comparison to physisorbed CoTPP as summarized in Table 1. Hence, the CoTPP chemisorbed onto a monolayer of 4-ATP was a more stable and efficient catalyst for the ORR. The presence of an axial ligation seemed to prevent multilayers formation and the 4-ATP stabilized the carbon surface. In order to make a comparison, a CV of

Au/4-ATP-CoTPP was also recorded under the same conditions (**supplementary material available Figure S5**). A ORR peak around +0.08V was found which was very close to results obtained with GCE/4-ATP-CoTPP. This confirmed that GCE/4-ATP-CoTPP is as efficient as Au/4-ATP-CoTPP.

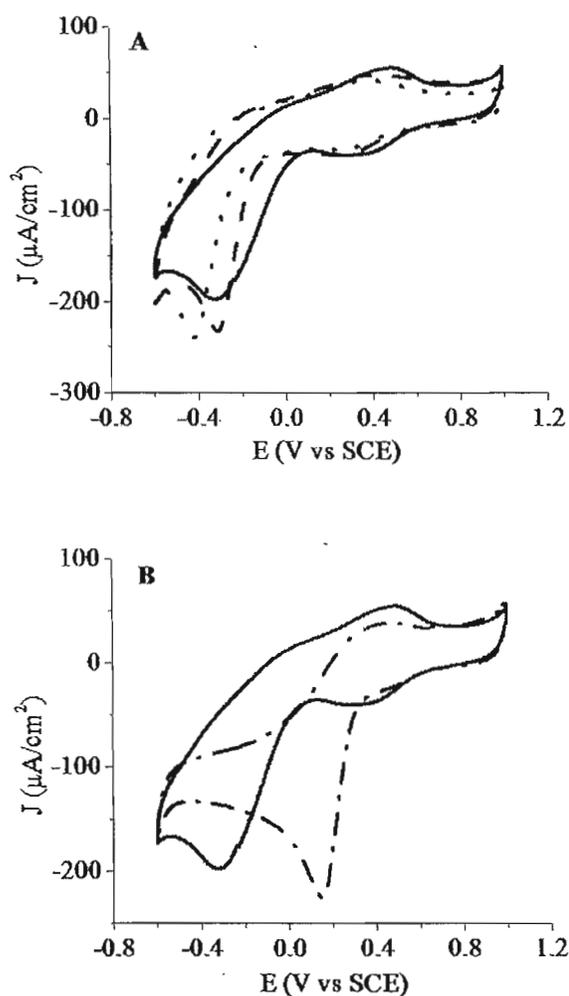


Figure 1 : **A)** Cyclic voltammograms of GCE (...) unmodified, (---) oxidized, and (—) modified with 4-ATP. **B)** (—) modified with 4-ATP, (-.-) modified with 4-ATP/CoTPP. Potential scan rate: 20 mV/s, supporting electrolyte: 0.5M H_2SO_4 . All solutions were saturated in oxygen.

CoTPP is well known in the literature to reduce oxygen to peroxide (18, 21, 50). In order to make a comparison, chronocoulometry measurements were made with physisorbed and chemisorbed CoTPP. **Table 1** gives a summary of the ORR potential and the number of electron(s) exchanged during oxygen reduction on various GCE and on gold.

Table 1: Oxygen reduction potential (E_{ORR}) and number of electron (n) exchanged at different carbon electrodes

| Electrodes | E_{ORR} (V vs SCE) | n (electrons) |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------|
| GCE polished | -0.41 ± 0.04 | 2.5 ± 0.1 |
| GCE polished and oxidised | -0.34 ± 0.02 | 2.7 ± 0.2 |
| GCE/4-ATP | -0.34 ± 0.05 | 2.5 ± 0.2 |
| GCE/4-ATP-CoTPP | $+0.12 \pm 0.03$ | 2.2 ± 0.05 |
| Au/4-ATP-CoTPP | $+0.08$ | 1.9 (9) |
| GCE/CoTPP | -0.04 ± 0.20 | 2.8 ± 0.6 |

Chronocoulometry results showed that oxygen was reduced to peroxide via a 2-electron process. Results obtained for the different electrodes are in agreement with the literature. Physisorbed films showed a larger dispersion that suggested that both water and peroxide were produced. This could have partly been explained by the formation of multilayers of CoTPP due to van der Waals interactions (20, 52, 53) between porphyrins so oxygen could have been linked with two cobalt centers instead of one. Anson et al. observed a water pathway due to multilayer with simpler cobalt porphyrin CoP (20), CoTMP (19) and with synthetic cobalt difacial porphyrins (17, 54). Anson et al. and Karami et al.(50) related also the relative amount of water and peroxide produced to the stability of the oxygen-cobalt intermediate. They suggested

that the more time oxygen stayed bonded to the cobalt center the more electrons could have been transferred to the porphyrin.

The ORR established that GCE/4-ATP-CoTPP was as efficient a catalyst for oxygen reduction as GCE/CoTPP and that it gave more reproducible results. GCE/4-ATP-CoTPP was also as efficient for oxygen reduction as Au/4-ATP-CoTPP. The characterization demonstrated that the 4-ATP monolayer stabilized the carbon surface and it did not significantly impeded the electron transfer from the electrode to the porphyrin. However, for chemisorbed cobalt porphyrin oxygen reduction was limited to peroxide formation.

3.2 UV visible spectroscopy in solution

In this section, UV-visible experiments for CoTPP in solution and chemisorbed on a GCE were made in order to follow the complexation between oxygen and CoTPP. UV-visible spectroscopy of porphyrins has been described in details (27-29, 33). An intense Soret band around 390-425 nm is characteristic of these coloured macrocycles. This electronic transition related to $\pi \rightarrow \pi^*$ interactions depend on the bond structure of the porphyrin. In our study (**supplementary material available Figure S6**) it is found that the spectrum of 4-ATP-CoTPP in absence of O₂ presents a Soret band at 411 nm whereas when oxygen was added in solution the band at 411 nm progressively decreased and a new band around 436 nm grew. A displacement of the so-called Q band from 529 nm to 550 nm was also observed upon exposure to oxygen. In the literature (30-32) a red shift of the Soret band was observed when CoTPP was complexed with an amino ligand (L-CoTPP) in presence of oxygen. This displacement was assigned to an oxygenated form of the porphyrin. Our observations are in agreement with those presented in the literature cited above. No such displacements were recorded with CoTPP tetra-coordinated under the same conditions. This observation supports the work done by Yang and Huang (32) who suggested that when CoTPP is pentacoordinated with an amino ligand and forms a square pyramid the unpaired electron occupied the d_z^2 orbital it facilitates the

complexation of oxygen to the cobalt center. The axial ligand thus played an important role in the complexation with oxygen.

In a previous study (37), it was shown that 4-ATP is an excellent nucleophile that reacts with a GC surface and forms a monolayer. Ligands that are Lewis bases, (electron donor) react with 3d and 4s levels of Co(II) porphyrin and form a covalent bond (55). In order to access the effect of the 4-ATP ligand, complexation between several L-CoTPP and oxygen was followed by UV-visible spectroscopy (**supplementary material available Figure S7**). UV-visible measurements showed that 4-ATP-CoTPP reacts with oxygen as fast as imidazole-CoTPP which had been reported in the literature (32). Thus 4-ATP is a good ligand for CoTPP that facilitated complexation with oxygen and also a good reagent for chemisorption on GC. In addition, 4-ATP-CoTPP was not deteriorated by complexation with oxygen. At room temperature, ambient pressure and under continuous illumination the complex was stable (see below). Even when solutions were subsequently degassed with argon the UV-visible spectra do not change.

Porphyrins are known to be efficient sensitizers and catalysts in chemical and photochemical processes (56, 57). In the next section, UV-visible measurements were done in solution and completed by photoelectrochemical measurements with 4-ATP-CoTPP grafted on GC. Figure 2 presents spectra of a 4-ATP-CoTPP solution exposed to air for 30 minutes with and without continuous illumination.

Solutions of 4-ATP-CoTPP were prepared under an argon atmosphere and then exposed to air. Spectra in the dark and under illumination were recorded after 30 minutes exposition to air. In order to eliminate diffusion limitation, solutions were stirred during measurements. We observed that when CoTPP-4-ATP was not exposed to continuous light (solid line) the oxygenated form of the complex was almost not present whereas under continuous illumination (dashed line) both oxygenated and deoxygenated forms were observed after a 30 minutes exposition to air. These results

suggested that light has an effect on oxygen complexation with cobalt center. Further experiments were made to better understand this phenomenon. CoTPP-4-ATP was first exposed to air under stirring and illumination for 30 minutes, the two forms were obtained, then the light was switched off for 10 minutes and a spectrum was recorded, the oxygenated form almost disappeared whereas the deoxygenated one reappeared. After 5 minutes under illumination the two forms were still presents (**Supplementary material available Figure S8**). These results suggest that complexation between the cobalt porphyrin and oxygen was activated by light and that this process was reversible under some conditions. Hence, the complexation between cobalt and oxygen needs an activation energy which could be supplied by light. Similar results were obtained when the solution was slightly heated (50°C).

Chen et al. (58) used a metalloporphyrin as photocatalyst for the oxidation of aromatic aldehydes and found that light facilitate the first oxidation step due to destruction of the porphyrin ring which could form some catalytic species. In our case, illumination did not seem to deteriorate porphyrin ring, after several hours of illumination 4-ATP-CoTPP was completely oxygenated and no spectroscopic changes occurred.

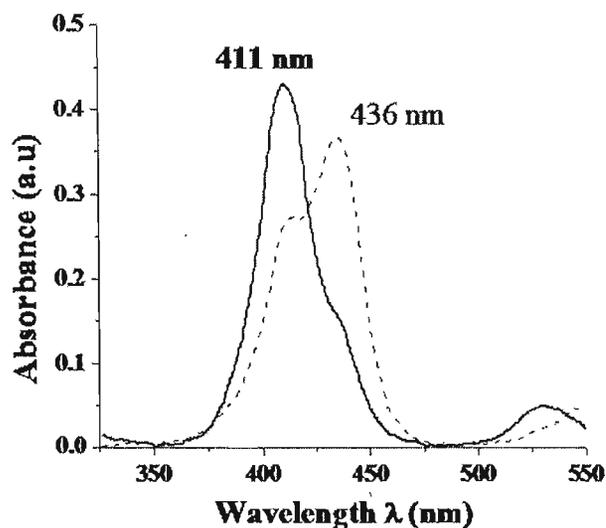


Figure 2: UV/vis spectra of CoTPP complexed with 4-ATP in chloroform solution (—) in the dark and (---) under continuous illumination, under stirring and air atmosphere for 30 min. Ratio of CoTPP/4-ATP was 1:1 and solution concentration was 1.10^{-5} M in chloroform.

We studied the effect of light exposure on the ORR. Figure 3 show CVs of a glassy carbon plate (GCP) modified with 4-ATP-CoTPP in a 0.5M H_2SO_4 solution saturated with oxygen in the dark and under illumination. No change in the current under illumination between 0.8V and 0.2V in the quinones area were observed but there was an important increase of current from 0.2 to -0.4V when GCP/4-ATP-CoTPP was illuminated. This increase is most likely related to an increase of peroxide formation. Potentiostatic measurements were made at different potentials, alternating dark and illumination. The resulting photocurrent obtained at 0V is shown in the insert in Figure 3. The increased photocurrents were compatible with the increased complexation with oxygen under illumination. In the literature, photoelectrochemical properties of metalloporphyrins have also been reported. Jimbo et al. (59) suggested that for ZnTPP that the charge transfer is increased by the photoexcitation of the porphyrin. Schettwein and al. (60) observed a significant cathodic current under

illumination for zinc phthalocyanines and zinc porphyrins in the presence of oxygen. As zinc and cobalt have different molecular orbital structure we made further experiments to understand the increase of the ORR. Different low pass optical filters ranging from 380 to 780 nm were tested to determine the threshold needed to excite the porphyrin. No change in the CV between illuminated and illuminated with a filter was observed. The important increase of current obtained with GCP could have partly been explained by an increase in temperature. Carbon plates are dark and absorb at all wavelengths, we supposed that the energy received was converted to heat and that it favoured oxygen complexation with porphyrin similarly to what was observed in solution.

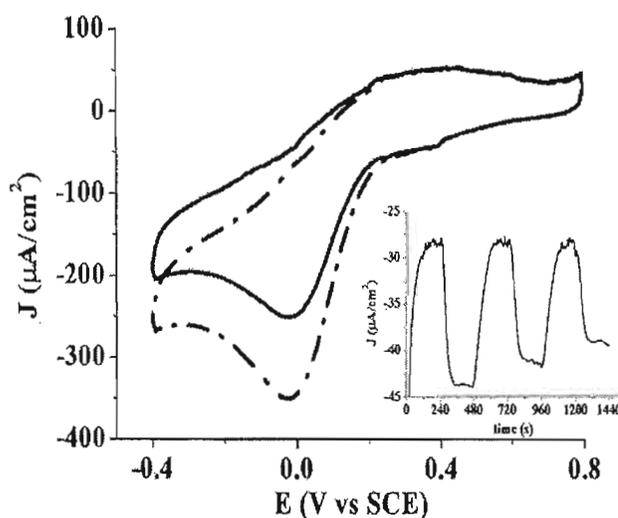


Figure 3: Cyclic voltammogram of GCP modified with 4-ATP/CoTPP, (—) in the dark and (---) under illumination, Potential scan rate: 20 mV/s, supporting electrolyte: 0.5M H₂SO₄. All solutions were saturated in oxygen. Insert: Photocurrents obtained with GCP/4-ATP/CoTPP at 0V versus SCE alternating dark and illumination.

UV-visible measurements highlighted the changes in the porphyrin when complexed with oxygen which is characterized by a shift of the Soret band. A stable 4-ATP-CoTPP-O₂ intermediate activated by light and/or heat was found. Photoelectrochemical measurements confirmed an increase of peroxide production under illumination in agreement with observations made in solution.

3.3 UV-visible Reflectance spectroscopy of the modified GCE

In situ measurements were made with UV-visible reflectance spectroscopy in order to follow the complexation of oxygen with the chemisorbed CoTPP during the ORR. A cyclic voltammogram was recorded from +0.8V to -0.4V in 0.5M H₂SO₄ saturated in oxygen at a potential scan rate of 5 mV/s. Simultaneously UV-visible spectra were recorded over a potential range of 50 mV. The potential was first set at +0.8V for 60s prior to the cyclic voltammogram in order to insure that all the cobalt were in +III oxidation state. Then a reference UV-visible spectrum was recorded at this potential. UV-vis reflectance spectra were then recorded as a function of potential (**supplementary material available Figure S9**). Figure 4 shows in gray the relative cathodic current (I_{rel}) and in black the relative absorbance of the oxygenated form (A_{rel}) as a function of potential. I_{rel} were calculated by fixing the highest current at 100% which corresponds to ORR peak. The cathodic currents are negative and anodic currents positive. Cathodic currents were extracted from the CV every 100 mV. A_{rel} were estimated by integrating the area under the absorbance peak around 430 nm. The maximum absorbance was set at 100% and it was assumed that this corresponds to a state where all the CoTPP are in an oxygenated form.

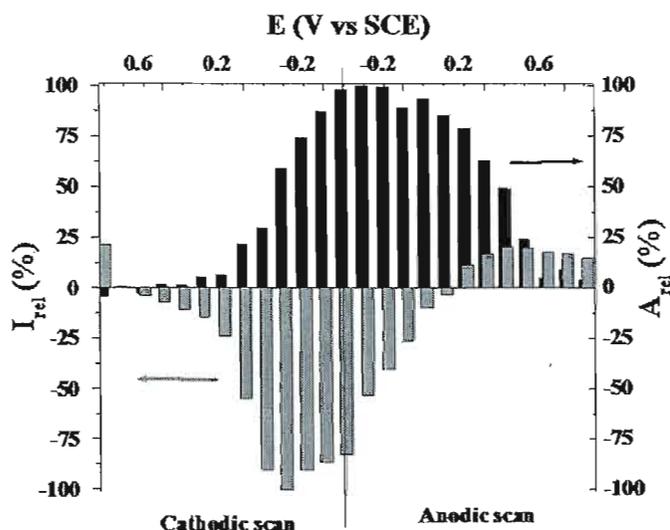


Figure 4 : I_{rel} (grey) and A_{rel} (dark) versus potential. I_{rel} were extracted from CV in 0.5M H_2SO_4 , 5 mV/s. A_{rel} were obtained from in situ UV-vis.

Figure 4 shows an increase of I_{rel} (grey) from 0.7 to 0.2V during cathodic scan which corresponds to the reduction of quinone moieties. In this potential range, A_{rel} (black) was less than 10% suggesting that the complexation between oxygen and cobalt was limited. From 0.2V to -0.4V, a strong increase of A_{rel} was observed corresponding to the formation of an oxygenated intermediate. Simultaneously, from 0.2V an important increase of cathodic current was recorded which is related to an increase of peroxide production. Moreover, it is observed that even if an important amount of peroxide was produced, the oxygen complex formation kept increasing. This suggested that oxygen complexation with cobalt occurred at a faster rate than its reduction to peroxide.

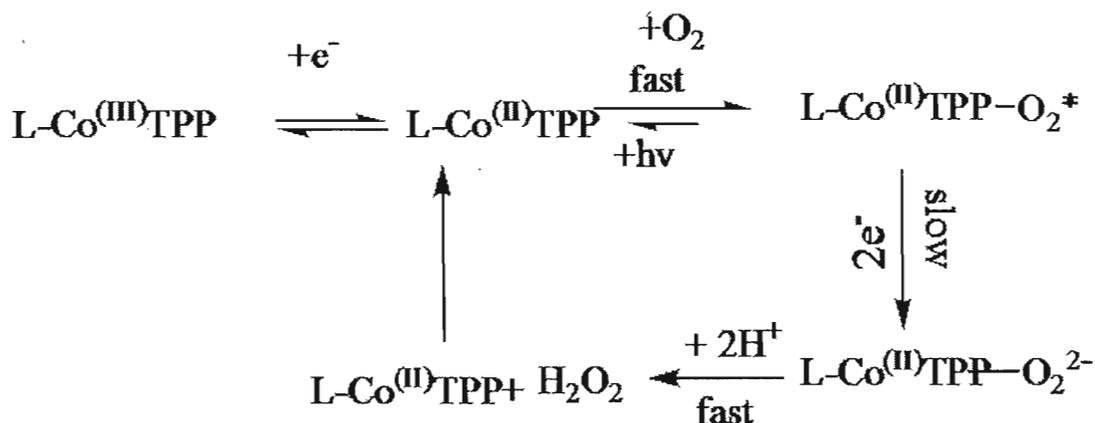
On the anodic scan from -0.4V to 0.2V there was a rapid decrease of I_{rel} to only 5% whereas A_{rel} only decreased to 75%. Hence, oxygen reduction did not occur anymore due to an absence of electron transferred but the oxygenated intermediate was still present in important amount. At potentials more positive than 0.2V I_{rel} was now

positive due to the oxidation of hydroquinone moieties and the percentage of cobalt oxygenated (A_{rel}) was down to 10%. This result correlates with the observation made during cathodic scan that at potentials more positive than 0.2V no complexation between oxygen and cobalt occurred. The variations of A_{rel} and I_{rel} during the anodic scan differ greatly which was not so much the case during the cathodic scan.

In conclusion, an oxygenated intermediate was observed over a large potential range whereas oxygen reduction was occurring only between 0.2 V and -0.4 V during cathodic scan. In situ spectroscopic experiments confirmed the observations that CoTPPL-O₂ intermediate was stable as long as cobalt is in a +II oxidation state. Finally, the results showed that oxygen complexation with cobalt was faster than the oxygen reduction process. Although no oxydo-reduction peaks for Co(III)/Co(II) were observed, UV-visible reflectance spectra showed that oxygen starts binding with CoTPP around 0.3/0.2V suggesting that the Co(III) reduction occurs in this potential range. These observations are in agreement with Karami et al. (50) who observed oxydo-reduction peaks around +0.4V for Co(III)/Co(II) and Anson et al. (19) who suggested a slight negative shift around 70 mV from this value when cobalt was bonded to an amino ligand (pyridine). Hence, oxydo-reduction of Co(III) to Co(II) for CoTPP-4-ATP is likely to occur around 0.2V. At potentials more positive than 0.2 V cobalt is in +III oxidation state and thus would not form a complex with oxygen due to the absence of an unpaired electron (5).

3.4 Catalytic mechanism for oxygen reduction to peroxide

All the above observations can be summarized by the catalytic mechanism presented in Scheme 1.



Scheme 1: Catalytic mechanism proposed for oxygen reduction to peroxide with a glassy carbon electrode modified with 4-ATP = (L) and CoTPP

The relation between the ORR and the oxidation state of the cobalt is first described. At the start of the ORR process, at potentials more positive than 0.3V, the cobalt is in an oxidation state of +III ($\text{L-Co}^{(\text{III})}\text{TPP}$) and it did not have an unpaired electron. So, in this state it did not interact with oxygen as confirmed by the absence of bands at 430 nm in UV-visible spectra showed in Figure 4. Then, when the cobalt was reduced around 0.2V to an oxidation state +II ($\text{L-Co}^{(\text{II})}\text{TPP}$) a complexation with oxygen occurred. In this case, a band grew in the UV-visible spectrum. $\text{L-Co}^{(\text{II})}\text{TPP-O}_2^*$ was stable as long as cobalt was in an oxidation state +II and it was also facilitated by the presence of light. In addition, UV-visible reflectance spectroscopy showed that $\text{L-Co}^{(\text{II})}\text{TPP-O}_2^*$ was observed over a large range of potentials. When the potential became sufficiently negative (around 0.2/0.1V), two electrons were transferred to the oxygenated intermediate and peroxide was produced. The simultaneous measurements of currents and UV-visible spectra indicated that oxygen complexation with $\text{L-Co}^{(\text{II})}\text{TPP}$ was faster than the electron transfer and the production of peroxide since the number of oxygenated cobalt porphyrins increased even as the production of peroxide increased. As soon as oxygen was reduced to O_2^{2-} it desorbed from the cobalt center and it became protonated in acidic media and peroxide was rapidly

formed. At potential more positive than 0.2V, Co(II) is oxidized back to Co(III) and no more interaction with oxygen occurs.

Summary

GCE modified with a monolayer of 4-ATP-CoTPP has been prepared with a surface coverage as similar to that observed on a gold substrate. This modified carbon substrate was stable, and is as efficient a catalyst as physisorbed CoTPP and also gave more reproducible results for the ORR to peroxide. Pentacoordination of the cobalt and oxidation state +II were required for complexation with oxygen to occur. The oxygenated intermediate ($L-Co^{(II)}TPP-O_2^*$) was stable both in solution and chemisorbed on carbon substrate. Exposure to light or heat facilitated oxygen complexation to cobalt. On the modified GCE oxygen complexation with cobalt was found to be faster than its reduction, suggesting that the limiting step of the ORR was the electron transfer to the porphyrin.

Acknowledgments

The authors are thankful to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support of this research.

Supporting Information Available

The following supplementary material is available: Figure S1 presents the reductive desorption of 4-ATP from gold. Figure S2 and S3 present XPS spectra of N1s and S2p for Au/4-ATP and spectra of N1s, S2p and Co2p for Au/4-ATP-CoTPP. CVs of CoTPP chemisorbed and physisorbed on GCE before and after ultrasonication are shown in Figure S4 and CV of chemisorbed CoTPP on Au electrode is presented in Figure S5. More UV-visible spectra are available in Figure S6, S7 and S8. And finally, UVDRS spectra are presented in Figure S9. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Dodelet, J.-P. In *N4-Macrocyclic Metal Complexes: Electrocatalysis, Electrophotochemistry, and Biomimetic Electroanalysis*; Springer Science and Business Media Inc.: New York, 2006.
- (2) Jaouen, F. d. r.; Dodelet, J.-P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15422-15432.
- (3) Kiros, Y. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 285-300.
- (4) Yeager, E. *Electrochimica Acta* **1984**, *29*, 1527-1537.
- (5) Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *Chemical Reviews* **1978**, *79*, 139-179.
- (6) Vasudevan, P.; Santosh; Mann, N.; Tyagi, S. *Transition Metal Chemistry* **1990**, *15*, 81-90.
- (7) Alt, H.; Binder, H.; Sandstede, G. *Journal of Catalysis* **1973**, *28*, 8-19.
- (8) Wiesener, K. *Electrochimica Acta* **1986**, *31*, 1073-1078.
- (9) Zuo, G.; Yuan, H.; Yang, J.; Zuo, R.; Lu, X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *269*, 46-52.
- (10) Kim, Y. T.; McCarley, R. L.; Bard, A. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 7416-7421.
- (11) Rosink, J. J. W. M.; Blauw, M. A.; Geerligs, L. J.; van der Drift, E.; Rousseeuw, B. A. C.; Radelaar, S.; Sloof, W. G.; Fakkeldij, E. J. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 4547-4553.
- (12) Van Galen, D. A.; Majda, M. *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1549-1553.
- (13) Imahori, H.; Hasobe, T.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Fukuzumi, S. *Langmuir* **2001**, *17*, 4925-4931.
- (14) Wang, Q.; Zhi, F.; Wang, W.; Xia, X.; Liu, X.; Meng, F.; Song, Y.; Yang, C.; Lu, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9359-9367.

- (15) Yoshimoto, S.; Tsutsumi, E.; Suto, K.; Honda, Y.; Itaya, K. *Chemical Physics* **2005**, *319*, 147-158.
- (16) Yoshimoto, S.; Tada, A.; Suto, K.; Narita, R.; Itaya, K. *Langmuir* **2003**, *19*, 672-677.
- (17) Collman, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Anson, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 6027-6036.
- (18) Yuasa Makoto; Beat Steiger; Anson Fred, C. In *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1997**, p 181-188.
- (19) Shi, C.; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1037-1043.
- (20) Shi, C.; Steiger, B.; Yuasa, M.; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 4294-4295.
- (21) Song, E.; Shi, C.; Anson, F. C. *Langmuir* **1998**, *14*, 4315-4321.
- (22) Chung, T. D.; Anson, F. C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *508*, 115-122.
- (23) Geiger, T.; Anson, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 7489-7496.
- (24) McCreery, R. L. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2646-2687.
- (25) Murray, R. W.; Bard, A. J. *Electroanalytical Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1984; Vol. 13.
- (26) Kinoshita, K. *Electrochemical Oxygen Technology*; Wiley-Interscience: New York, 1992.
- (27) Milgrom, L. R. *The colour of life*; Oxford University Press Inc: New York, 1997.
- (28) Gouterman, M. *The Porphyrins*; Dolphin D: New York, 1978; Vol. III.
- (29) Buchler, J. W. *The Porphyrins*; Dolphin D.: New York, 1978; Vol. I.
- (30) Da Cruz, F.; Driaf, K.; Berthier, C.; Lameille, J. M.; Armand, F. *Thin Solid Films* **1999**, *349*, 155-161.
- (31) Kalyuzhny, G.; Vaskevich, A.; Ashkenasy, G.; Shanzer, A.; Rubinstein, I. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 8238-8244.

- (32) Yang, J.; Huang, P. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2693-2697.
- (33) Diane F. Marsh, L. M. M. *Journal of chemical Education* **1996**, *73*, 1188.
- (34) El Mouahid, O.; Rakotondrainibe, A.; Crouigneau, P.; Léger, J. M.; Lamy, C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *455*, 209-222.
- (35) Choi, A.; Jeong, H.; Kim, S.; Jo, S.; Jeon, S. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 2579-2584.
- (36) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* 2001.
- (37) Médard, C.; Morin, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *632*, 120-126.
- (38) Perret, R.; Ruland, W. *Journal of Applied Crystallography* **1972**, *5*, 183-187.
- (39) Wang, J. In *Analytical Electrochemistry*; VCH, W., Ed. New York, 2000.
- (40) Kelly, R. S.; Weiss, D. J.; Chong, S. H.; Kuwana, T. *Analytical Chemistry* **1998**, *71*, 413-418.
- (41) Karweik, D. H.; Winograd, N. *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 2336-2342.
- (42) Zeller, M. V.; Hayes, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 3855-3860.
- (43) Scudiero, L.; Barlow, D. E.; Mazur, U.; Hipps, K. W. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4073-4080.
- (44) Barbero, C.; Silber, J. J.; Sereno, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *248*, 321-340.
- (45) Engstrom, R. C. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 2310-2314.
- (46) Hayes, W. A.; Shannon, C. *Langmuir* **1996**, *12*, 3688-3694.
- (47) Lukkari, J.; Kleemola, K.; Meretoja, M.; Ollonqvist, T.; Kankare, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 1705-1715.
- (48) Golabi, S. M.; Raoof, J. B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *416*, 75-82.
- (49) Abdollah Salimi, H. E., Hashem Sharghi, Sayed Mehdi Golabi, Mojtaba Shamsipur, *Electroanalysis* **1999**, *11*, 114-119.

- (50) Ardakani, M. M.; Rahimi, P.; Dehghani, H.; Karami, Payam E.; Zare, Hamid R.; Karami, S. *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2258-2263.
- (51) Yamazaki, S.-i.; Yamada, Y.; Ioroi, T.; Fujiwara, N.; Siroma, Z.; Yasuda, K.; Miyazaki, Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *576*, 253-259.
- (52) Webb, L. E.; Fleischer, E. B. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 3100-3111.
- (53) Jentzen, W.; Turowska-Tyrk, I.; Scheidt, W. R.; Shelnutt, J. A. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 3559-3567.
- (54) Hutchison, J. E.; Postlethwaite, T. A.; Chen, C.-h.; Hathcock, K. W.; Ingram, R. S.; Ou, W.; Linton, R. W.; Murray, R. W.; Tyvoll, D. A.; Chng, L. L.; Collman, J. P. *Langmuir* **1997**, *13*, 2143-2148.
- (55) Sanders, J. K. M. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, 2000; Vol. 3, p 23-24.
- (56) Karmann, E.; Schlettwein, D.; Jaeger, N. I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *405*, 149-158.
- (57) Premkumar, J.; Ramaraj, R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *142*, 153-162.
- (58) Chen, H.; An, T.; Fang, Y.; Zhu, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *147*, 165-172.
- (59) Hiroyuki Jimbo, H. Y., Hideo Tamura, *Photochemistry and Photobiology* **1980**, *32*, 319-326.
- (60) Schlettwein, D.; Kaneko, M.; Yamada, A.; Woehrle, D.; Jaeger, N. I. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 1748-1755

Supporting Information

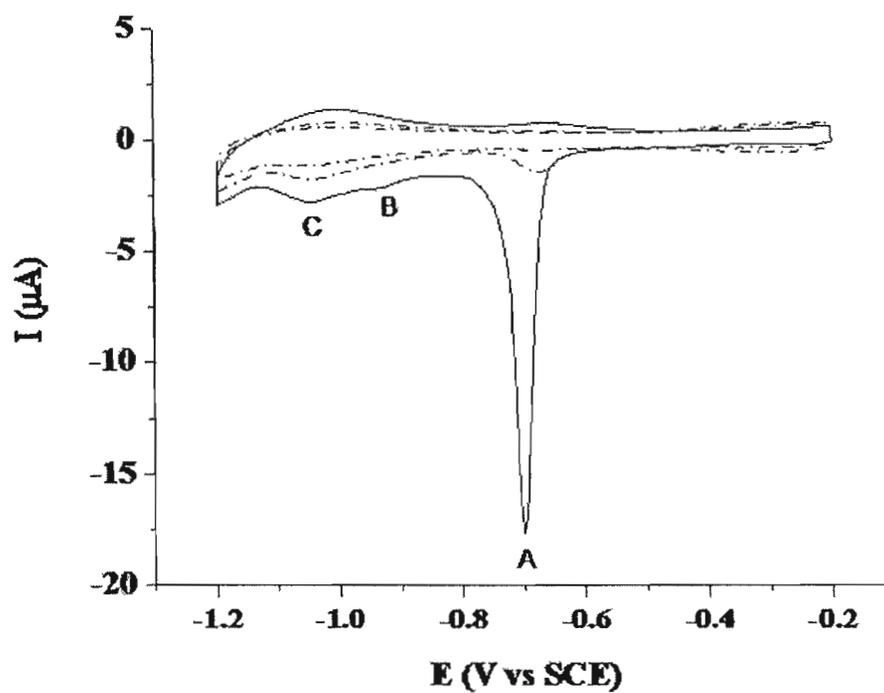


Figure S1: Cyclic voltammograms of the reductive desorption of 4-ATP (10 mM) chemically adsorbed on gold monocrystal (111) in a 0.1M KOH solution, scan rate 20 mV/s, immersion time: 30 min. The integration of the current peak yield the charge associated with the one electron reductive desorption of 4-ATP. This value is then used with the electroactive area to determine the surface concentration of 4-ATP.

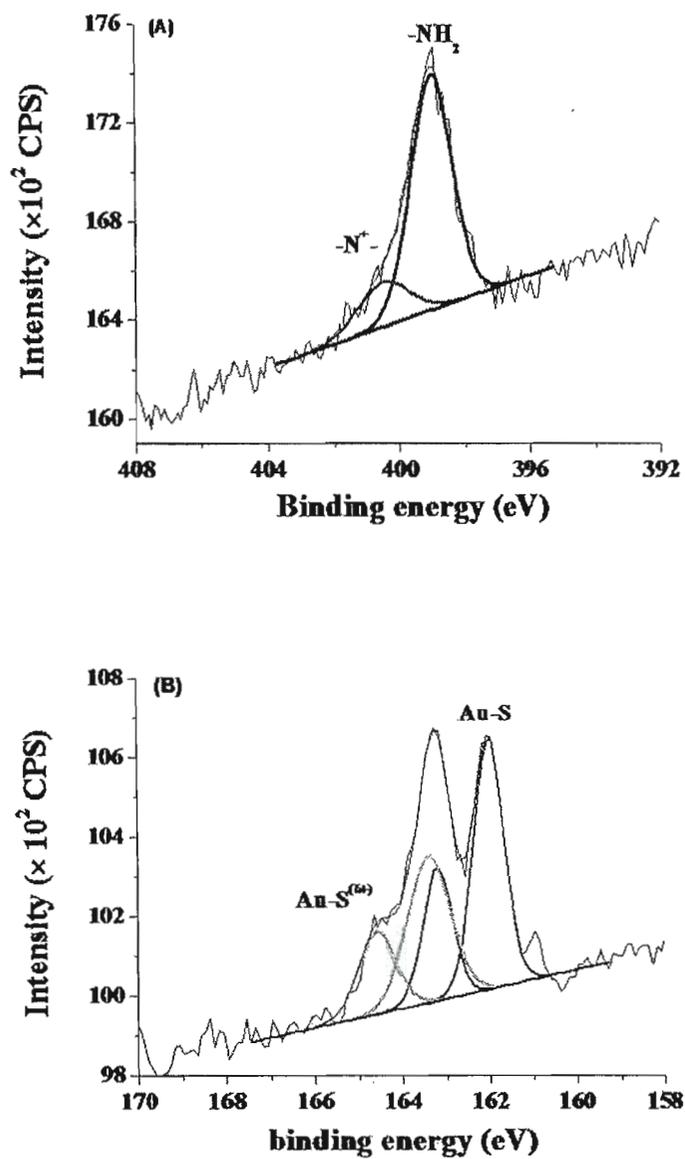
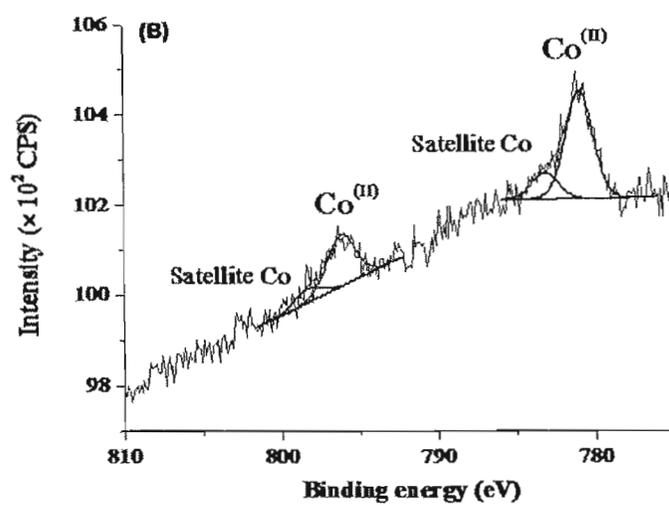
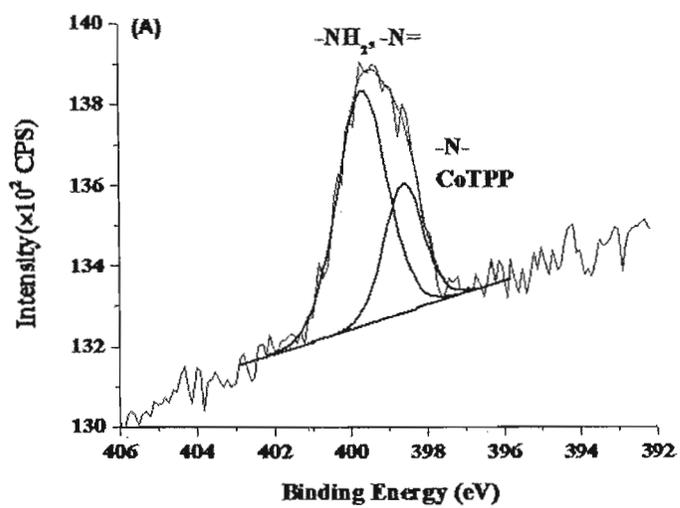


Figure S2: High resolution XPS spectra of elements (A) N1s, (B) S2p present in Au/4-ATP



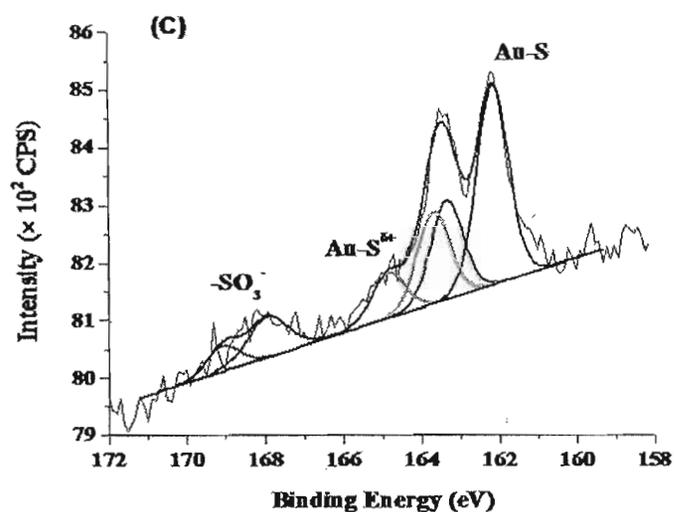


Figure S3: High resolution XPS spectra of elements (A) N1s, (B) Co2p and (C) S2p present in Au/4-ATP-CoTPP

Table S1: Surface elemental composition of modified gold electrode obtained from XPS measurements.

| Element | Atomic concentration (%) | | | | Ratio | | |
|-------------------------------|--------------------------|------|------|------|-------|-------|-----|
| | N1s | Co2p | S2p | O2p | Co/S | Co/N | N/S |
| Au/4-ATP-CoTPP (predicted) | --- | | | | 1 | 0.2 | 5 |
| Au/4-ATP-CoTPP (observed) | 26.3 | 2.3 | 18.0 | 53.4 | 0.12 | 0.086 | 1.5 |

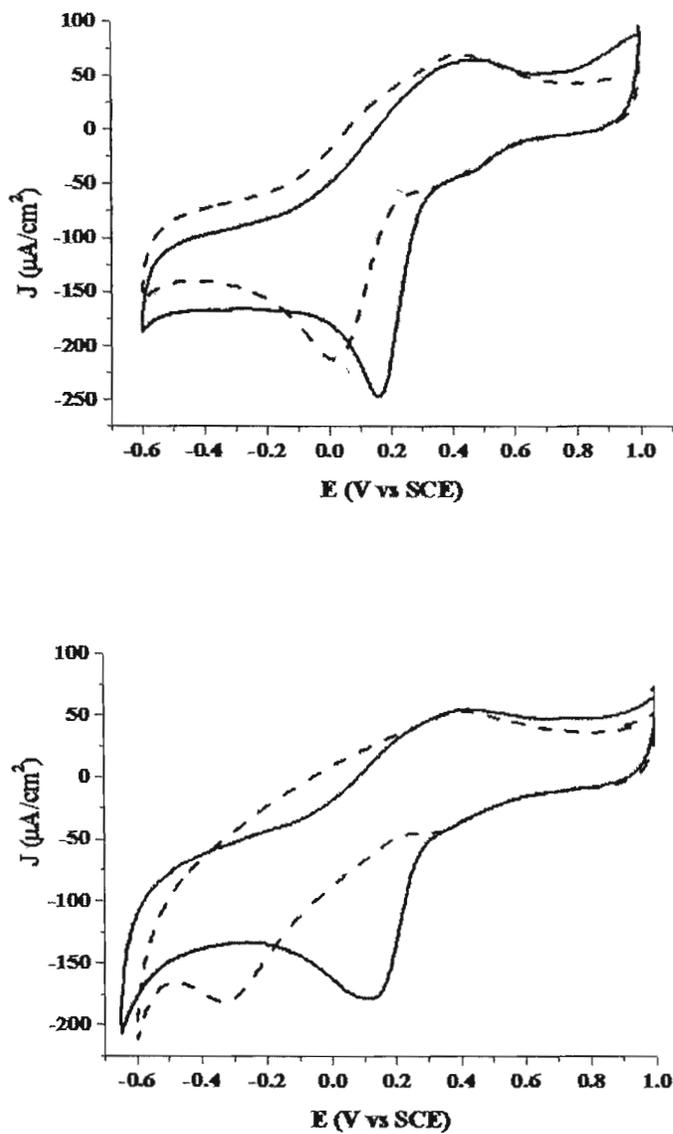


Figure S4: A) Cyclic voltammograms of GCE modified with 4-ATP/CoTPP (—) before and (----) after ultrasonic bath (10 minutes) B) Cyclic voltammograms of GCE modified with CoTPP (—) before and (----) after ultrasonic bath (10 minutes). Potential scan rate: 20 mV/s, supporting electrolyte: 0.5M H₂SO₄. All solutions were saturated in oxygen.

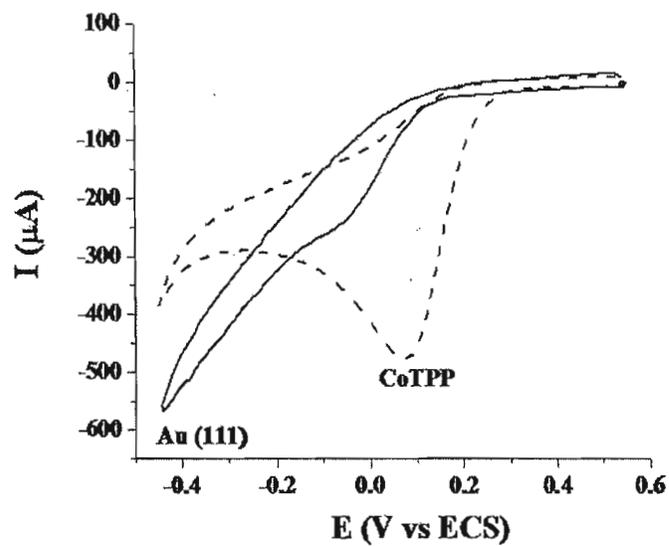


Figure S5: Cyclic voltammograms of Au (—) unmodified and (---)modified with 4-ATP/CoTPP. Potential scan rate: 100 mV/s, supporting electrolyte: 0.5M H_2SO_4 . All solutions were saturated in oxygen.

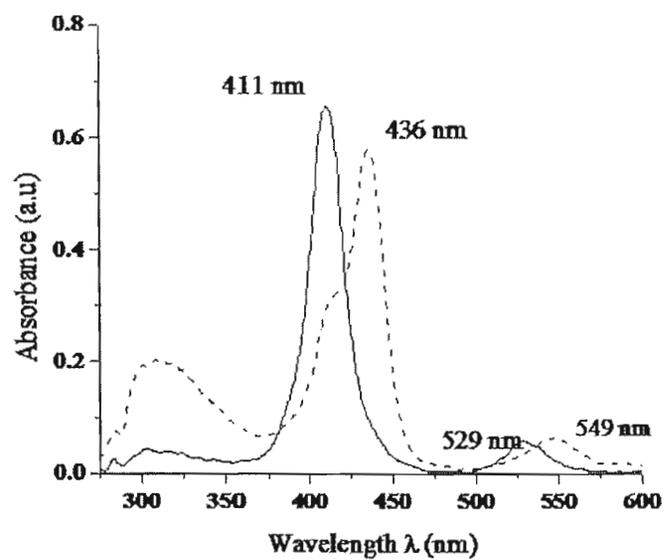


Figure S6: UV-vis spectra of CoTPP complexed with 4-ATP in chloroform solution after (—) 1 min and (---) after (---) 60 min exposure to air. The ratio of CoTPP/4-ATP is 1:1 and solution concentration is 1.10^{-5} M in chloroform.

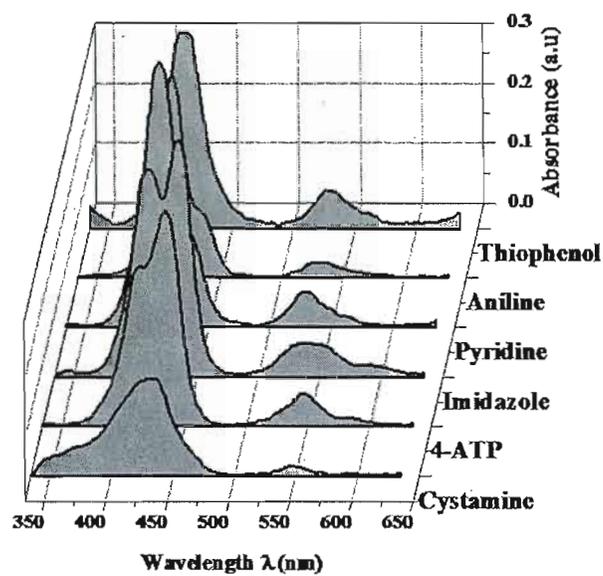


Figure S7: UV-vis spectra of $1 \cdot 10^{-5}$ M solutions of 1:1 CoTPP:L after 30 min exposure to air, under continuous illumination. The ligands L are respectively cystamine, 4-ATP, imidazole, pyridine, aniline and thiophenol.

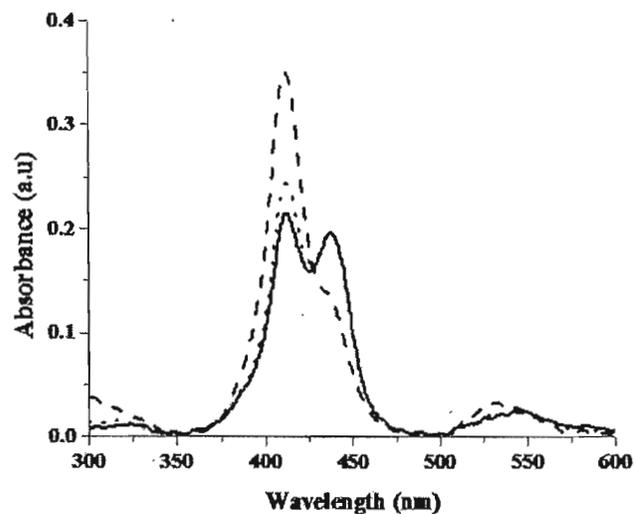


Figure S8: UV-vis spectra of CoTPP complexed with 4-ATP in chloroform solution exposed to air: Ratio of CoTPP/4-ATP is 1:1 and solution concentration is 1.10^{-5} M in chloroform. (—) after 30 min under continuous illumination, (---) after 30 min under continuous illumination + 10 min in the dark (.....) after 30 min under continuous illumination + 10 min in the dark + 5 min under continuous illumination

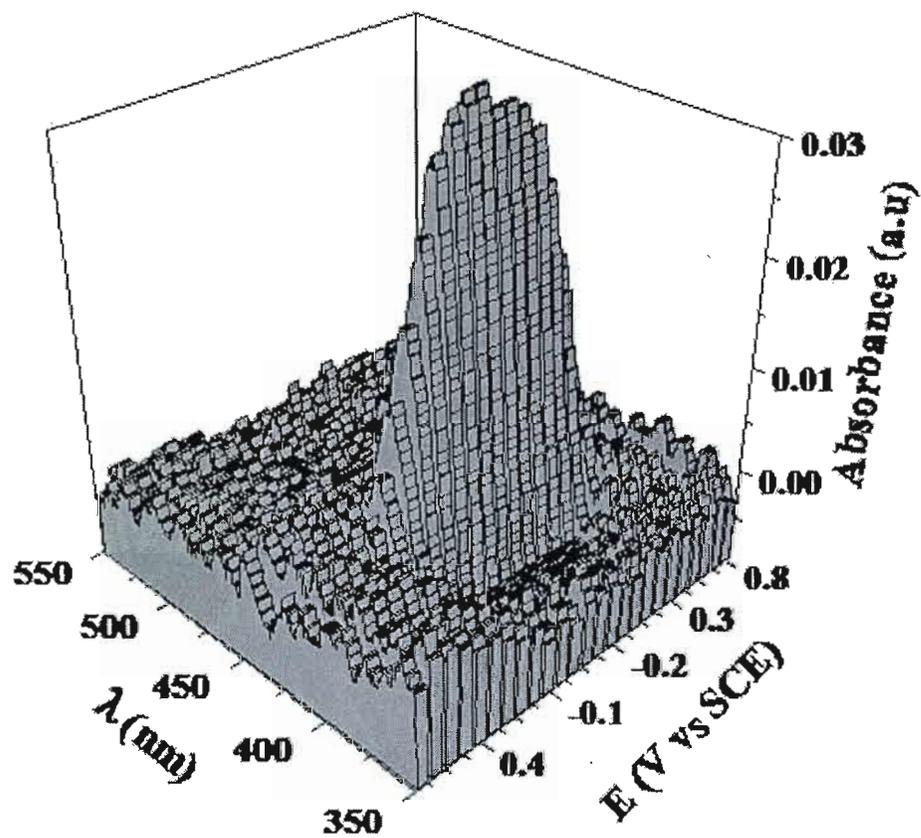


Figure S9: UVDRS spectra of GCE/4-ATP/CoTPP in a 0.5M H₂SO₄, saturated with O₂.