Jean-François Fauvarque

L'électrochimie et ses applications

Le présent texte reproduit l'essentiel de la leçon inaugurale donnée par J.-F. Fauvarque, professeur d'électrochimie industrielle au Conservatoire National des Arts et Métiers, le 22 décembre 1988, sous la présidence de J.-M. Lehn, prix Nobel de chimie, professeur au Collège de France.

Je voudrais d'abord montrer que l'électrochimie suppose une association intelligente de matériaux différents, conduisant à une organisation de leur interface à l'échelle moléculaire ou atomique, organisation contrôlable par une action extérieure de nature électrique *(figure 1)*.

En effet, l'interface entre deux matériaux est le lieu privilégié d'un phénomène particulier : il y existe *un champ électrique intense*.

Or toute l'électrochimie repose sur l'organisation de systèmes comportant deux électrodes, conducteurs électroniques et un électrolyte conducteur ionique, système tel qu'il est possible de modifier ou de contrôler les champs électriques aux interfaces *(figure 2)*.

Si, par exemple, l'électrode 2 est une électrode de référence, son potentiel U_2 par rapport à l'électrolyte est fixe et le contrôle extérieur de la différence de potentiel de $E = U_2 - U_1$ fixe le potentiel U_1 de l'électrode 1 et, par suite, la valeur du champ électrique à l'interface 1.

Les électrodes et l'électrolyte étant conducteurs, les variations de potentiel se produisent aux interfaces, seuls endroits où peuvent s'accumuler les charges électriques.

Les champs y sont considérables, car les tensions peuvent atteindre le volt, alors que les dimensions de l'interface sont du même ordre de grandeur que la taille des molécules soit de quelques nanomètres.

De tels champs de 10^9 volts/mètre organisent les atomes et les molécules à l'interface, et permettent les transferts électroniques, ce qui caractérise l'électrochimie.

Il est, je crois, bon d'insister sur cette dimension moléculaire de "la couche double" comme l'appellent les électrochimistes. Elle fixe en définitive la dimension minimale d'un dispositif électrochimique à une valeur de quelques nanomètres.

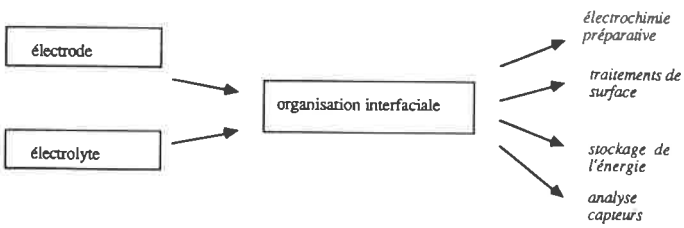


FIGURE 1. - *L'électrochimie ou l'organisation des interfaces.*

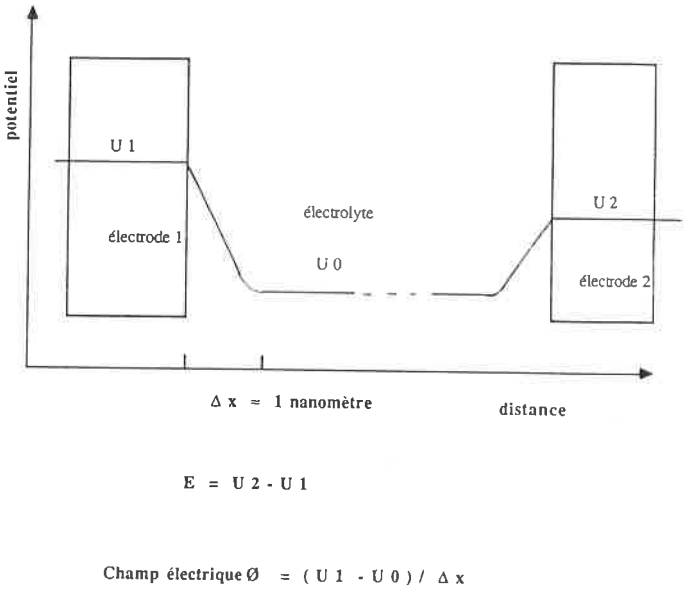


FIGURE 2. - *Répartition du potentiel électrique aux interfaces d'une cellule électrochimique.*

Nous en sommes loin en général avec nos cellules travaillant le plus souvent à l'échelle millimétrique, parfois micrométrique, mais souvenons-nous que les membranes des cellules nerveuses ont des dispositifs électrochimiques à cette dimension et que la nouvelle technique de microscopie à effet tunnel dépend de la réalisation par voie électrochimique d'électrode nanométrique.
Comme pour la chimie supramoléculaire, c'est en réfléchissant aux organisations possibles à cette échelle que seront demain réalisés les progrès de l'électrochimie.

Brefs rappels historiques

Le développement de l'électrochimie est inséparable de celui des autres sciences, la chimie, la physique, la biologie et la physicochimie notamment. Un aperçu historique nous en convaincra rapidement.

C'est le premier message que je voudrais transmettre.

La naissance de l'électrochimie remonte à 1786 lorsque Luigi Galvani, à Bologne, démontra qu'un muscle de grenouille se contracte au contact de deux métaux différents reliés par un conducteur électrique.
Galvani eut le génie d'associer ce phénomène à ceux récemment découverts de l'électrostatique. Il faut dire qu'on s'amusait beaucoup dans les salons du 18e siècle à découvrir les sensations fortes provoquées par les décharges électriques des bouteilles de Leyde, les premiers condensateurs.
Mais Galvani ne pouvait pas interpréter correctement les phénomènes biologiques liés à sa découverte et il s'enferma dans le concept, alors stérile, bien que partiellement exact, d'électricité animale.
Ne convient-il pas de rappeler ici que cette ancienne expérience est à la base d'une application médicale relativement récente de l'électrochimie, celle des stimulateurs cardiaques.

La découverte de la pile électrique décrite en 1800 par Volta résulte, elle aussi, d'une curieuse interaction entre la chimie et la biologie.

Histoire

1786	Galvani	2 métaux + muscle de grenouille = électricité
1800	Volta	La pile électrique L'électrolyse de l'eau
1807	Davy	Découverte du sodium
1808	Gay - Lussac	Lois des rapports volumiques simples
1812	Berzelius	Théorie électrochimique des réactions chimiques
1834	Faraday	Lois de l'électrolyse Transformations réciproques des "forces"
1836	Daniell	La pile impolarisable Le télégraphe
1859	Planté	L'accumulateur au plomb
1866	Leclanché	La pile saline Zn - MnO_2
1871	Gramme	La "dynamo"
1886	Moissan	Le fluor
1887	Arrhenius	La théorie de la dissociation ionique La théorie des acides et des bases
1901	Jungner Edison	Les accumulateurs alcalins

C'était une habitude courante au 18e siècle qu'un chimiste goûtât ses produits. Le terme acide fut d'abord culinaire avant de devenir chimique.
Volta goûtait les métaux.

Il reprit l'expérience de Galvani en utilisant cette fois sa langue comme détecteur. Il nota alors que l'un des métaux avait un goût acide et l'autre alcalin, et Volta classa les métaux selon qu'ils lui provoquaient un goût acide ou alcalin.
Volta eut alors le génie de comprendre que c'était l'association de 2 métaux différents et d'une solution aqueuse qui était à l'origine de l'électricité.
Il organisa donc le premier générateur en remplaçant sa langue par une rondelle de carton mouillé entre deux rondelles de métaux différents. Il eut de plus l'intuition de la notion de grandeur intensive et augmenta l'intensité du phénomène en empilant les générateurs élémentaires.

Dès lors, l'électricité, d'abord statique, devint dynamique, la pile de Volta permit l'évolution, indifférenciée à l'époque, de l'électricité de la chimie, de l'électrochimie et de la chimie physique.

L'électrolyse suivit immédiatement l'invention de la pile. Lavoisier avait montré que l'eau résultait de la combinaison d'un poids d'hydrogène pour huit poids d'oxygène. L'électrolyse de l'eau fournit exactement deux volumes d'hydrogène pour un d'oxygène et Gay-Lussac énonça, le 31 décembre 1808, la loi des rapports volumiques, ce qui entraîna ensuite Avogadro et Ampère à soutenir les hypothèses atomistes et molécularistes.
Davy démontra, en 1807, les potentialités extraordinaires de l'électrolyse en isolant le sodium, puis le potassium à partir de sels fondus.
La séparation évolutive des différentes sciences date pratiquement de Faraday qui formula les lois de l'électrolyse et créa le vocabulaire électrochimique ; il fut le dernier grand savant à effectuer des découvertes dans toutes les disciplines, n'écrivait-il pas en 1839, il y a juste 150 ans :

> "Nous connaissons beaucoup de processus au moyen desquels la forme d'une force peut être changée de façon qu'il se produise une conversion apparente de cette force en une autre. Ainsi nous pouvons changer une force chimique en un courant électrique, et le courant en force chimique. Les belles expériences de Seebeck et de Pelletier montrent que la chaleur et l'électricité peuvent se changer l'une dans l'autre ; d'autres expériences effectuées par Œrsted et par moi prouvent qu'il en est de même de l'électricité et du magnétisme. Mais nulle part, pas même chez le gymnote et la torpille, il n'y a création de force ; jamais une force n'est produite sans consommation de quelque chose qui l'alimente !"

C'était trois ans avant l'énoncé du principe de conservation de l'énergie.

La suite du 19e siècle vit l'éclosion de toutes sortes de piles électriques. Elles permirent le télégraphe, c'est-à-dire le début de l'ère des télécommunications, mais aussi la vérification expérimentale des lois déduites du deuxième principe de la thermodynamique, et notamment la vérification expérimentale de la différence entre enthalpie et enthalpie libre.
Notons encore, en 1859, l'invention par Planté de l'accumulateur plomb-acide solution anticipée d'un problème inexistant, il n'y avait pas encore d'électricité à stocker, car la dynamo de Gramme ne fut inventée qu'en 1871 !
En 1886, Moissan couronne les potentialités de l'électrolyse en isolant le fluor.
Puis naissent et se développent toutes les théories ioniques, atomiques et moléculaires modernes. Elles associent physiciens, chimistes, électrochimistes.

Les applications de l'électrochimie

Si l'électrochimie a permis le développement de l'électricité, l'électricité a permis, elle, le développement des applications de l'électrochimie ; elles méritent une présentation rapide en essayant d'en dégager leur spécifité et plus encore leurs importantes perspectives d'avenir.

Les préparations électrochimiques

Produit	Production française tonnes/an	Énergie nécessaire kWh/kg	Prix du marché FF/kg
Aluminium	300 000	13	14
Chlore - soude	1 200 000	3,5	2-3
Hydrogène	40 000	5 kWh/Nm³	
Sodium	10 000	10	12 à 100
Fluor	1 000	15	5
Adiponitrile		2,5	

Perspectives pour les préparations électrochimiques

Développement des procédés à membrane

Électrodes modifiées, électrocatalyse

Réacteurs économiques et versatiles

Catalyse enzymatique et régénération électrochimique des cofacteurs

Schématiquement, on peut distinguer 4 grands secteurs d'applications :

- Les préparations électrochimiques.
- Les traitements de surface.
- La génération et le stockage de l'électricité.
- Les méthodes électrochimiques de mesure et d'analyse.

Les préparations électrochimiques

Quelques productions électrochimiques typiques sont données en encadré.

L'électrochimie est la seule méthode efficace pour obtenir des métaux aussi réducteurs que le sodium ou l'aluminium ou des oxydants comme le chlore, le fluor et leurs dérivés. On le voit, ce sont de grosses productions.
La France consomme, actuellement, 700 000 t/an d'aluminium, mais n'en produit que 300 000 t/an. Pour les productions de gros tonnage, le prix du kWh va conditionner le lieu d'implantation. A cet égard, la disponibilité en France d'électricité bon marché d'origine hydraulique ou nucléaire, à proximité de ports importants, est essentielle pour notre industrie de l'aluminium et du chlore-soude. La décision récente d'implanter une usine à Dunkerque en est une démonstration évidente.
Pour d'autres produits, l'hydrogène, les composés organiques par exemple, la compétition est sévère entre les procédés chimiques et les procédés électrochimiques.

D'autres facteurs que le seul prix du kWh vont jouer, en particulier, le coût de l'investissement.
Ce coût est déterminant pour le développement de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ; le souci de le diminuer a conduit aux techniques avancées et économiques mises au point aux Laboratoires de Marcoussis, à l'EDF et actuellement développées par Alsthom, qui produiront par exemple l'hydrogène pur pour les fusées Ariane.
Le coût des investissements conditionnera également l'avenir des procédés à membrane et l'électrosynthèse organique.

Pour développer la gamme des productions par électrochimie, un vaste champ est encore ouvert aux recherches des chimistes : celui de la modification de la surface des électrodes pour rendre les réactions électrochimiques plus rapides et plus spécifiques.

On peut se réjouir de voir le PIRSEM, au CNRS, lancer une action de recherches coordonnées sur les électrodes modifiées. Il s'agit bien là d'un travail de conception à l'échelle moléculaire.
A plus long terme, l'électrochimie préparative peut pénétrer un champ nouveau de production : celui des biotechnologies. De nombreuses réactions enzymatiques sont des réactions d'oxydoréduction. On ne sait pas les mettre en œuvre actuellement, car elles consomment des cofacteurs coûteux. La régénération électrochimique efficace de ces cofacteurs, mise en évidence par Jacques Moiroux, à la Faculté de Pharmacie, ouvre la voie aux productions électrochimiques catalysées par des enzymes, fixées ou non à la surface des électrodes.
Je pense que les techniques correspondantes valent la peine d'être développées et elles font l'objet de recherches lancées au CNAM, grâce au soutien de l'EdF.

Traitements de surface

Les traitements de surface constituent un autre domaine important des applications de l'électrochimie (voir encadré).

Ces applications concernent directement le domaine des matériaux.
L'électrochimie ne couvre qu'une partie des méthodes de traitement de surface, mais elle offre au maître d'œuvre des moyens de contrôle aisés par la maîtrise de la tension et du courant.
L'application la plus importante concerne la protection des métaux. L'importance économique de la lutte contre la corrosion est évidemment considérable. Elle est particulièrement sensible dans l'industrie automobile.

Les traitements de surface ont toujours été une spécialité des enseignants de la chaire d'électrochimie du CNAM. Mes prédécesseurs dans la chaire, les professeurs Bonnemay et Royon y ont excellé.
N'oublions pas les dépôts de chrome, d'argent ou d'or. Ils sont une application "brillante" de l'électrochimie. Christofle dépose 15 tonnes d'argent par an sur ses couverts.

Il faut également mentionner le rôle de l'électrochimie en optique.
Le champ électrique intense à la surface d'une électrode peut être utilisé pour obtenir des effets en *optique non linéaire*. L'effet Raman exacerbé à la surface d'électrodes d'argent est bien connu des spécialistes.
A l'heure des télécommunications optiques, il faut se souvenir que l'électrochimie peut créer des champs intenses et commodément modulables à la surface des électrodes pour y produire des effets électro-optiques dans des matériaux adaptés. Les liens entre électrochimie et optique non linéaire sont encore ténus. Je pense et j'espère qu'ils vont se développer.

Les traitements de surface

Polissage et usinage électrochimiques

Protection des matériaux

Anodisation de l'aluminium, condensateurs électrochimiques

Parkérisation des tôles d'acier

Galvanisation électrochimique, dépôts protecteurs brillants

Peinture par électrophorèse

Inhibition de la corrosion

Perspectives

Effet Raman exacerbé, effets électro-optiques aux interfaces.

Les générateurs électrochimiques

Autonomie et disponibilité

Évolution vers l'étanche :

Les piles au lithium : > 1 kWh/litre

Les accumulateurs pour outils portables : > 1 kW/kg

Accumulateurs au lithium

Domaines prospectifs :

Microgénérateurs pour appareils électroniques

générateurs, tout solide, générateurs à polymères conducteurs, supercondensateurs.

Générateurs spéciaux pour les applications spatiales

piles à combustible

nickel-hydrogène

sodium-soufre

Piles et accumulateurs

Est-il besoin d'insister sur l'intérêt de l'électrochimie pour le stockage et la génération de l'électricité ?
C'est le troisième grand domaine des applications de l'électrochimie.
Les performances y sont conditionnées par la précision et la finesse de la technologie avec laquelle sont organisés les différents matériaux.

Piles et accumulateurs offrent aux utilisateurs deux qualités essentielles, autonomie, symbole de liberté et disponibilité (voir encadré).
Depuis cent ans (G. Planté est mort en 1889), l'évolution est rapide et incessante. Elle favorise les générateurs étanches ou sans entretien ; l'accumulateur au plomb a été très amélioré ces derniers temps. L'accumulateur étanche nickel-cadmium voit sa production croître très fortement pour son utilisation dans les outils portables. La capacité considérable et l'étanchéité sont des facteurs clés pour l'utilisation des piles et accumulateurs au lithium dans leurs usages militaires, civils et médicaux.

Deux domaines paraissent spécialement porteurs pour le futur, l'électronique et le spatial.
L'électronique demandera de plus en plus de microgénérateurs intégrés, voire intelligents, ce qui justifie les recherches en cours sur les générateurs minces tout solide, les recherches sur l'utilisation des polymères conducteurs et la mise au point de supercondensateurs performants.
Le domaine spatial est spécialement moteur du progrès par ces exigences : toujours plus de capacité, de puissance, de durée de vie, de fiabilité. C'est lui qui soutient principalement les recherches sur les piles à combustibles, les accumulateurs nickel-hydrogène et sodium-soufre, générateurs pour lesquels on pourra envisager également des applications terrestres quand les technologies auront progressé et les coûts suffisamment diminué.

Méthodes électrochimiques d'analyse et de mesure

Les méthodes électrochimiques d'analyse constituent la 4e grande catégorie d'applications de l'électrochimie et probablement une des plus connues (encadré).

Elles comprennent les méthodes potentiométriques, exemple : pH-métrie, les méthodes ampérométriques, exemple : polarographie, les méthodes conductimétriques et les méthodes séparatrices telles que l'électrophorèse.
Les méthodes conductimétriques sont peu sélectives mais robustes ; elles permettent la réalisation de détecteurs chromatographiques fiables. Certaines méthodes en cours de développement comme celles des impédances complexes fournissent encore parfois des résultats difficiles à interpréter.
Les méthodes potentiométriques donnent une réponse proportionnelle au log de concentration, elles sont donc bien adaptées à la mesure des faibles concentrations, elles supposent l'existence d'un équilibre thermodynamique, ce qui est réalisé pour un petit nombre d'électrodes sélectives, pH-métrie, Ag-AgCl,...
Les mesures ampérométriques fournissent un signal proportionnel aux concentrations, elles restent encore trop confinées dans le milieu électrochimique, car relativement délicates à mettre en œuvre.
Ces mesures, associées à des systèmes enzymatiques définis, fourniront la cellule de mesure de capteurs permettant la régulation de procédés biochimiques et le contrôle du fonctionnement de systèmes biologiques ou plus simplement la signalisation d'environnement toxique.

L'électrophorèse est très répandue dans tous les laboratoires de biologie. C'est une technique de base en constant progrès. Ici, au CNAM, une petite équipe dirigée par J.-C. Catonne a montré que les champs variaient au cours de l'électrophorèse et qu'il était possible de la contrôler ou de la modifier au cours du processus de séparation.

La réalisation d'électrodes à glucose oxidase fixée sur électrodes a valu, à Jean-Claude Renard et à Anne de Guibert des Laboratoires de Marcoussis, un prix capteur en 1986 qui montre l'intérêt que présente dans ce domaine la capacité de savoir modifier à volonté à l'échelle submicrométrique l'environnement immédiat de l'électrode, site de la réactivité électrochimique.
La mise au point de capteurs à électrode sélective ou de transistors à effet de champ sensibles à la modification du milieu extérieur ne fait que commencer et se heurte encore à de multiples difficultés.

A long terme, en électrochimie comme en chimie, les interactions avec la biologie seront une source de progrès constant.
On s'en souvient, c'est ainsi qu'est née l'électrochimie, grâce à Galvani.

Méthodes électrochimiques d'analyse et de mesure

Méthodes conductimétriques

rapides, simples et robustes, mais peu sélectives

Méthodes potentiométriques

sélectives et assez rapides, ex. : pH-métrie, adaptées aux faibles concentrations

Méthodes ampérométriques

linéaires en concentration, sélectives, sensibles mais délicates

Électrophorèse

Les capteurs électrochimiques

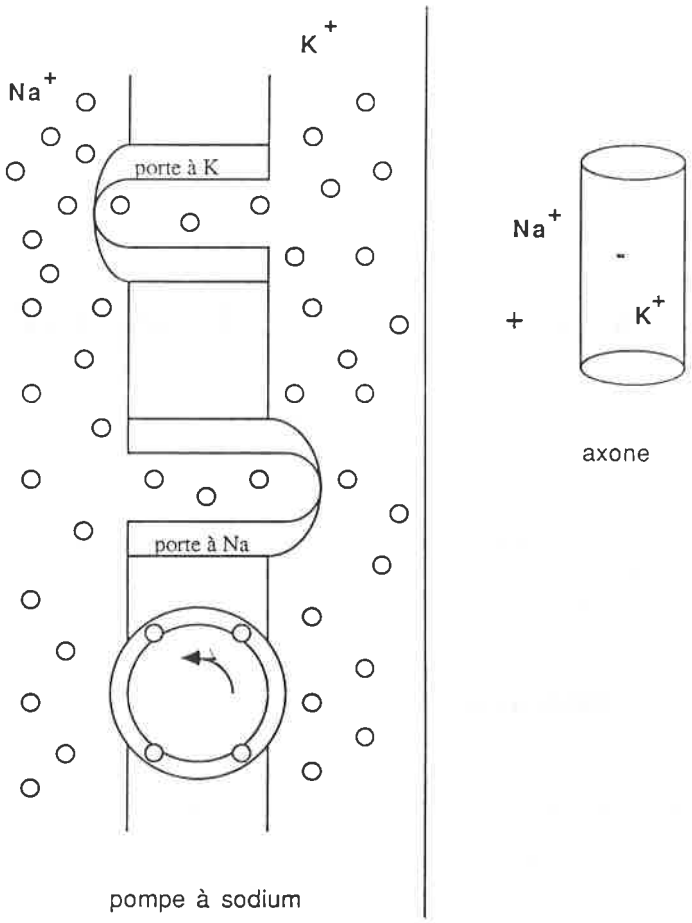
électrodes sélectives à enzymes

transistors à effet de champ

rendre les capteurs électrochimiques à la fois sélectifs et durables

Un modèle à méditer :
la transmission de l'influx nerveux

FIGURE 3.



Exemple de système électro-biologique

Je terminerai le chapitre des applications en revenant sur l'aspect biologique des exemples de Galvani.

La fibre nerveuse constitue un système électrochimique fonctionnant à l'échelle moléculaire, celle des épaisseurs de membranes. Son fonctionnement constitue un défi pour les scientifiques *(figure 3)*.
Une fibre nerveuse au repos présente une différence de potentiel de − 70 mV entre les deux côtés de la membrane. Le passage d'un signal se traduit par l'ouverture de la porte à Na^+, l'inversion du potentiel à une valeur de + 40 mV, puis l'ouverture de la porte à potassium, pour rétablir le potentiel initial et, enfin, la mise en fonctionnement de la pompe à sodium pour régénérer l'état initial au bout de 4 à 5 millisecondes.
Il importe que les électrochimistes, en association avec les neurobiologistes et les spécialistes de chimie supramoléculaire, réfléchissent aux moyens de réaliser des systèmes artificiels analogues et aux moyens d'interfacer ces dispositifs avec les fibres et les cellules nerveuses.
Il est sans doute trop tôt pour espérer pouvoir réaliser des prothèses complexes en liaison avec le système nerveux central, mais cela vaut sans nul doute la peine d'y songer.

Les applications de l'électrochimie sont variées et couvrent des domaines technologiques très différents. Elles nécessitent des systèmes d'électrodes allant de plusieurs centaines de m^2 en traitement de surface ou en chimie préparative, à des surfaces inférieures au micron carré, dans le cas des microélectrodes implantées dans les systèmes vivants.
Dans tous les cas, une clé du progrès futur réside dans la capacité des chimistes à modifier et à contrôler la zone d'espace d'une épaisseur de quelques nanomètres où se font les transferts électroniques. Il s'agit là véritablement d'une chimie supramoléculaire.